

초기 톨루엔 농도가 톨루엔-NO_x-공기 혼합물의
광산화 반응에 미치는 영향
- I. 가스상 물질의 변화

Effect of Initial Toluene Concentration on the
Photooxidation of Toluene-NO_x-Air Mixture
- I. Change of Gaseous Species

이영미 · 배귀남* · 이승복 · 김민철 · 문길주
한국과학기술연구원 대기자원연구센터
(2004년 2월 26일 접수, 2005년 1월 31일 채택)

Young-Mee Lee, Gwi-Nam Bae*, Seung-Bok Lee,
Min-Cheol Kim and Kil-Choo Moon
Air Resources Research Center, Korea Institute of Science and Technology
(Received 26 February 2004, accepted 31 January 2005)

Abstract

An experimental investigation of the gas-phase photooxidation of toluene-NO_x-air mixtures at sub-ppm concentrations has been carried out in a 6.9 m³, indoor smog chamber irradiated by blacklights. Measured parameters in the toluene-NO_x experiments included O₃, NO, NO₂, NO_x, CO, SO₂, toluene, and air temperature. The initial toluene concentration ranged from 225 ppb to 991 ppb and the initial concentration ratio of toluene/NO_x in ppbC/ppb was in the range of 5~20. It was found that the variation of gaseous species with irradiation time caused by the photooxidation of toluene-NO_x-air mixtures depended on the initial toluene concentration for similar concentration ratio of toluene/NO_x. The dependency of initial toluene concentration on the photooxidation of toluene-NO_x-air mixtures for toluene/NO_x = 5~6 seemed to be opposite to that for toluene/NO_x = 10~11. The arriving time at maximum ozone concentration depended on both initial toluene concentration and initial concentration ratio of toluene/NO_x. However, the maximum concentration of ozone formed by photooxidation depended only on the initial toluene concentration.

Key words : Photooxidation, Toluene, NO_x, Ozone, Smog chamber

1. 서 론

광화학 스모그는 대기 중으로 배출된 일차 오염물
질인 NO_x와 휘발성 유기화합물 (volatile organic

* Corresponding author
Tel : +82-(0)2-958-5676, E-mail: gnbae@kist.re.kr

compounds, VOCs)이 햇빛에 의해 반응하여 오존과 다른 광산화 물질들(photochemical oxidants)을 생성시키는 현상이다. 서울의 경우 이런 VOCs 중에서 톨루엔의 농도가 가장 높으며(Na and Kim, 2001), 톨루엔은 광산화 반응을 통해 이차 유기 에어로졸(secondary organic aerosols)을 생성하는 능력이 매우 뛰어난 방향족 화합물이다. 또한, 톨루엔은 OH 라디칼과 반응하여 오존을 잘 생성하므로 서울 대기질에 많은 영향을 미칠 수 있다(박주연과 김용표, 2002).

대기 중에서 VOCs와 NO_x는 OH 라디칼과 서로 경쟁적으로 반응하는데, 일반적으로 VOC/NO_x 농도비가 높은 경우 OH 라디칼은 주로 VOCs와 반응하고, VOC/NO_x 농도비가 낮은 경우 OH 라디칼은 NO_x와 우세하게 반응한다. 특정 VOC/NO_x 농도비에서 VOCs와 NO_x는 OH 라디칼과 비슷한 속도로 반응한다. 예를 들면, 대기 중에서 질산 생성 반응인 OH 라디칼과 NO₂ 반응의 2차 속도 상수는 약 $1.7 \times 10^4 \text{ ppm}^{-1} \text{ min}^{-1}$ 이고, 도시의 평균 VOC 농도를 고려하여 VOC-OH 반응 속도 상수를 계산하면 약 $3.1 \times 10^3 \text{ ppmC}^{-1} \text{ min}^{-1}$ 이므로, OH-NO₂와 OH-VOC 속도 상수비는 약 5.5 : 1이다. 즉, VOC/NO_x 농도비(ppmC/ppm)가 약 5.5일 때 VOC와 NO_x는 OH 라디칼과 같은 속도로 반응한다. 농도비가 5.5 이하인 경우 OH-NO₂ 반응이 우세하며 VOC 산화과정(oxidation cycle)에서 OH 라디칼을 제거하여 오존의 생성이 지연되고, 반대로 농도비가 5.5 이상인 경우 OH 라디칼은 VOCs와 더 잘 반응한다. 라디칼-라디칼 반응, VOC-OH 반응, NO_x-OH 반응 등 복잡한 경로를 통하여 오존이 생성되므로, VOC 농도가 증가할 때 오존 농도는 선형적으로 증가하지 않고 주어진 VOC 농도에 대하여 오존이 최대 생성되는 특정 NO_x 농도가 존재한다(Seinfeld and Pandis, 1998).

지금까지 톨루엔을 비롯한 방향족 탄화수소의 이차 유기 에어로졸 생성에 관한 연구가 스모그 챔버 실험을 통해 많이 이루어져 왔다(Atkinson, 2000; Dodge, 2000; Forstner *et al.*, 1997; Odum *et al.*, 1997). Jang and Kamens (2001)는 1-propene과 NO_x가 존재할 때 초기 톨루엔 농도가 14.8 ppm이고, 초기 톨루엔/NO_x 농도비가 18.8 ppmC/ppm인 조건에서 톨루엔의 광산화 반응에 의해 생성되는 이차 유기 에어로졸과 가스상 생성물을 정성하였다. Hurley *et al.*

(2001)은 톨루엔의 광산화 반응을 일으키는 라디칼의 종류(OH, NO₃, O₃)에 따른 이차 유기 에어로졸의 생성에 대해 연구하여 초기 톨루엔 농도, 톨루엔 소모량, 오존의 존재가 이차 유기 에어로졸의 생성에 영향을 미치는 중요한 인자임을 밝혀냈다. 이들은 초기 톨루엔 농도가 0.8~13.2 ppm이고 초기 톨루엔/NO_x 농도비가 1.4~17.8 ppmC/ppm인 조건에서 실험하였다. Odum *et al.* (1997)은 초기 톨루엔 농도가 0.692~0.839 ppm이고, 초기 톨루엔/NO_x 농도비가 6.5~23.2 ppmC/ppm인 조건에서 실험하였다. Izumi and Fukuyama (1990)는 초기 톨루엔 농도가 0.89 ppm이고, 초기 톨루엔/NO_x 농도비가 31.15 ppmC/ppm인 조건에서 연구하였다. Gery *et al.* (1985)은 초기 톨루엔 농도가 12.6~24.1 ppm이고, 초기 톨루엔/NO_x 농도비가 11.1~19.6 ppmC/ppm인 조건에서 실험하였다.

지금까지 톨루엔의 이차 유기 에어로졸 생성에 관한 실험적인 연구는 대부분 초기 톨루엔 농도가 1 ppm 이상인 조건에서 수행되었고, 초기 톨루엔/NO_x 농도비가 달라질 때 초기 톨루엔 농도가 오존 생성 등의 광산화 반응에 미치는 영향에 대해서는 잘 알려져 있지 않다.

따라서 본 연구에서는 초기 톨루엔 농도가 1 ppm 이하로 낮을 때 실내 스모그 챔버를 이용하여 톨루엔의 광산화 반응시 초기 톨루엔 농도와 초기 톨루엔/NO_x 농도비(ppbC/ppb)가 가스상 물질의 농도 변화 및 오존의 생성 현상에 미치는 영향을 살펴보았다. 즉, 1998년과 1999년의 서울시 연평균 농도(6.4 ppb)의 약 100배인 600 ppb를 초기 톨루엔 농도의 기준으로 설정하고(Na and Kim, 2001), 초기 톨루엔/NO_x 농도비를 4가지(5~6, 8, 10~11, 20)로 설정한 후 톨루엔 농도가 약 200, 600, 900 ppb로 다를 때 톨루엔의 광산화 반응의 특징을 조사하였다. 특히, 생성되는 오존의 최대 농도 및 최대 농도의 도달 시간에 미치는 영향을 규명한 후 기존 연구결과와 비교하였다. 실험은 인공광을 25% (D06R20), 100% (A02R05, A06R06, A02R08, A10R08, A06R11, A09R10, A09R20) 켜었을 때 각각 1회, 7회 수행하였다. 본 연구를 통하여 함께 얻은 이차 유기 에어로졸의 생성 및 성장 현상에 대한 연구결과는 별도의 논문에 기술하였다(이영미 등, 2005).

2. 챔버 실험

2.1 실험장치

본 연구에 사용된 스모그 챔버는 부피가 약 6.9 m³ (1.9 × 1.9 × 1.9 m)인 테플론 필름으로 제작하였고, 테플론 백의 표면적/부피의 비는 3.2 m⁻¹이다. 온·습도 조절이 가능한 클린룸 내에 스모그 챔버를 설치하였으며, 전체적인 실험장치의 개략도를 그림 1에 나타내었다. 테플론 백 전면에는 오염물질을 제거시킨 청정공기 주입용, 톨루엔 주입용, NO_x 주입용, 가스상 물질 측정용, 에어로졸 측정용, 챔버내 압력 측정용으로 총 6개의 포트를 만들었다. 광원으로는 290~400 nm 영역의 파장이 태양광과 비슷한 인공광(blacklight, Sylvania F40/350BL, 40W)을 총 64개 설치하였고, 안정기 1대에 2개의 인공광을 연결한 후 개별적으로 스위치를 만들어 광도를 조절하였다. 스모그 챔버의 중앙에 석영관을 설치하여 측정된 NO₂의 광분해 상수(k_1)는 인공광을 25%, 100% 켜었을 때 각각 0.13, 0.49 min⁻¹이었다(문길주 등, 2004). 입자와 가스상 오염물질을 제거한 청정공기를 주입하기 위해 스모그 챔버의 외부에 청정공기 공급설비를 설치하였다. 이 설비는 건조한 압축공기를 만들고, 압축공기 중에 포함된 입자상 물질을 제거하기 위한 에어 필터, 선택적 흡착 및 촉매 반응을 이용하여 황화합물, 유기화합물 등의 가스상 물질을 순차적으로 제거하기 위한 유닛으로 구성된다. 이 설비로 제조된 청정공기의 순도는 O₃, SO₂, NO_x 등의 농도가 1 ppb 이하, HC, CH₄, CO 등의 농도가 5 ppb 이하이고, 입자의 농도는 0.2개/cm³ 이하이며, 노점 온도는 -15°C 이하로 매우 건조하다(배귀남 등, 2003).

NO_x, 톨루엔 및 청정공기를 주입하기 위해 사용한 가스 유량 제어 유닛을 그림 2에 나타내었다. 용도에 따라 3개의 질량 유량 조절기(mass flow controller, MFC)를 별도로 사용하였다. 즉, 테플론 백을 청정공기로 채울 경우 최대 유량이 50 L/min인 MFC1(MKS type 1159A)을 이용하였고, 톨루엔을 주입할 경우 최대 유량이 50 L/min인 MFC2(MKS type 1159A)를 이용하여 청정공기를 운반기체로 사용하였다. 이때 MFC2로부터 TV6까지의 튜브를 약 100°C로 가열하여 액상의 톨루엔이 주입되면서 바로 기화되도록 하였고, 마이크로 주사기 펌프를 이용해 톨루엔이 일정

속도로 서서히 백 내부로 주입되도록 하였다. NO_x를 주입할 경우 최대 유량이 10 L/min인 MFC3(MKS type 1179A)를 이용하였는데, NO_x를 공급하기 전후에 N₂를 흘려 튜브내 잔류 가스의 영향을 배제하고자 하였다.

실험하는 동안 O₃, NO-NO₂-NO_x, SO₂, CO를 측정하기 위해 U.V. photometric O₃ analyzer (Thermo Environmental Instruments model 49C), chemiluminescence NO-NO₂-NO_x analyzer (Thermo Environmental Instruments model 42C), trace level gas filter correlation CO analyzer (Thermo Environmental Instruments model 48C), trace level pulsed fluorescent SO₂ analyzer (Thermo Environmental Instruments model 43C)를 사용하였다. 또한, 온습도 센서에 의한 챔버내 오염을 예방하기 위하여 테플론 백 바닥면 근처에 온습도 센서(Sata Keiryoki model SK-L200Th)를 설치하여 백 주위의 기온을 측정하였다. 톨루엔 농도를 측정하기 위하여 기체 크로마토그래피/불꽃이온화 검출기(GC/FID, Agilent Technologies model 6890N)를 사용하였고, 컬럼으로 HP-5(Agilent, 0.32 mm × 30 m × 0.25 μm)를 사용하였다. 본 연구에서는 흡착관이나 캐니스터(canister)를 사용하지 않고, 테플론 튜브를 챔버에 직접 연결하여 시료를 채취하였다. 저농도 톨루엔을 측정하기 위하여 0.15 L/min으로 3.3분간 채취한 시료 500 cm³를 전처리기(pre-concentrator, Entech model 7100)로 농축시켰다. 표준 BTEX 가스(Scott Specialty Gases, Inc.; 벤젠 10.5 ppm, 에틸벤젠 9.82 ppm, 톨루엔 10.6 ppm, m-크실렌 9.63 ppm, o-크실렌 9.53 ppm, p-크실렌 9.63 ppm)를 N₂(99.9999%)로 희석하여 0~1 ppm 범위의 6가지 농도를 만든 후 시료와 동일하게 전처리기로 농축하여 분석한 결과로부터 검량선을 구하여 농도 산출에 사용하였다.

2.2 실험방법

광산화 반응 실험은 다음과 같은 순서로 수행하였다. ① 테플론 백 내부에 잔존하는 오염물질을 제거하기 위해 청정공기로 2번 테플론 백 내부의 공기를 교체하였다. ② 인공광을 켜고 테플론 백 내부의 압력을 주위 압력보다 약 1 mmH₂O 높게 유지한 상태에서 일정량의 청정공기를 주입하면서 동시에 배출시키는 작업을 24시간 이상 실시하였다. ③ 인공광

을 끈 상태에서 다시 1시간 이상 연속적으로 백 내부의 공기를 교체하면서 가스상 물질, 톨루엔 및 에어로졸 농도를 측정하여 테플론 백내 초기 NO_x , O_3 농도는 각각 3 ppb, 1 ppb 이하, 초기 입자의 수 농도는 $20\text{개}/\text{cm}^3$ 이하가 되도록 만들었다. 이때 입자의 수 농도는 ultrafine condensation particle counter (UCPC, TSI model 3025)로 측정하였다. ④ 일정량의 NO_x 와 톨루엔을 MFC를 이용하여 주입하였다. ⑤ 주입한 지 약 1시간 후 평형 상태에 도달하면 인공광을 켜고 5~7시간 동안 가스상 물질의 농도를 측정하였다. O_3 , $\text{NO}-\text{NO}_2-\text{NO}_x$, SO_2 , CO 농도는 30초

간격으로, 톨루엔은 약 25분 간격으로 측정하였다.

각 실험의 초기 조건(NO_2 의 광분해 상수, 톨루엔과 NO_x 농도, 톨루엔/ NO_x 농도비, SO_2 와 CO 농도, 기온)과 인공광의 조사 시간 (irradiation time), 최대 오존 농도, 최종 SO_2 와 CO 농도 등을 정리하여 표 1에 나타내었다. 초기에 주입한 NO_x 농도에서 NO 와 NO_2 가 각각 94%, 6%를 차지하였다.

테플론 필름으로 제작된 스모그 챔버 내의 오염물질은 에어로졸이든 가스상 물질이든 테플론 백의 벽면 효과에 의해 손실된다. Grosjean (1985)은 테플론 백의 크기가 약 $4,80\text{ m}^3$ 인 2개의 실외 챔버를 대상

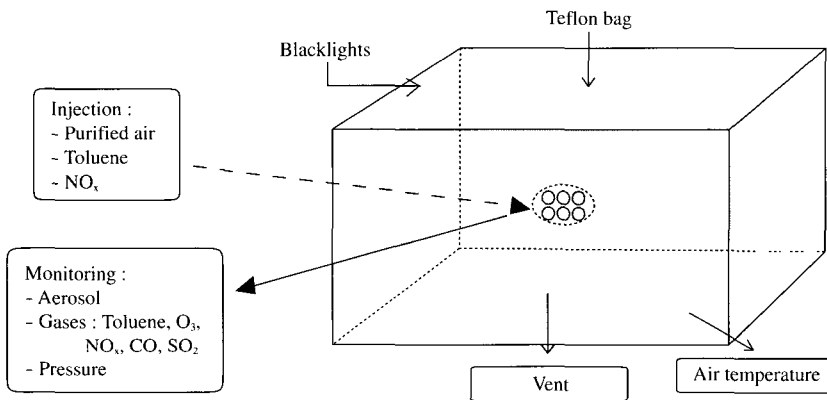


Fig. 1. Schematic diagram of the experimental system.

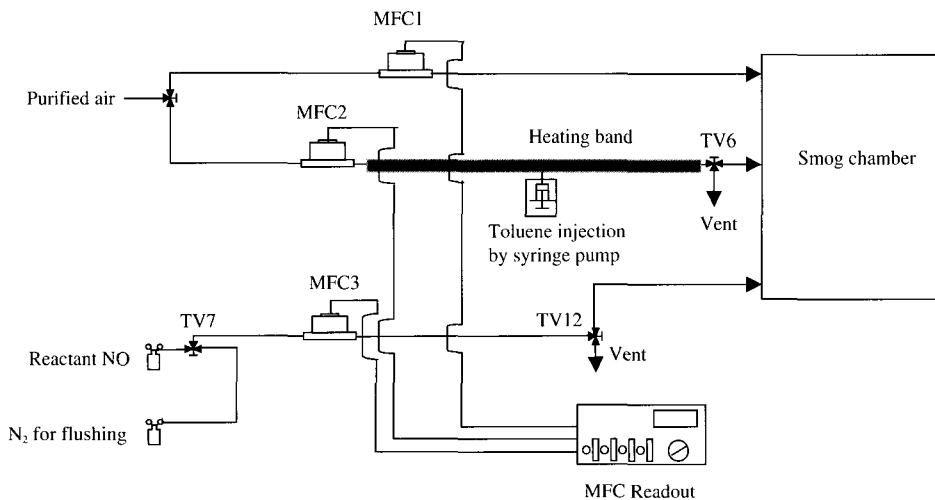


Fig. 2. Schematic diagram of the gas flow control unit.

Table 1. Experimental conditions for the photooxidation in the toluene-NO_x-air mixture experiments.

Run number	A02R05	A06R06	A02R08	A10R08	A06R11	A09R10	D06R20	A09R20
Photolysis rate of NO ₂ (k_1 , min ⁻¹)	0.49	0.49	0.49	0.49	0.49	0.49	0.13	0.49
Initial conditions								
Toluene (ppb)	224.5	556.7	243.8	990.6	612.7	943.5	556.7	872.2
NO (ppb)	302.7	624.7	215.3	878.2	342.1	614.9	171.4	312.3
NO ₂ (ppb)	0.1	66.3	1.8	19.4	57.3	66.7	27.8	1.0
NO _x (ppb)	303.8	691.0	217.1	897.6	399.4	681.6	199.2	313.3
Tol/NO _x (ppbC/ppb)	5.2	5.6	7.9	7.7	10.7	9.7	19.6	19.5
SO ₂ (ppb)	17.3	23.1	14.3	62.0	27.2	43.6	23.1	28.4
CO (ppm)	<0.04	<0.04	0.06	0.05	<0.04	<0.04	<0.04	<0.04
Air temperature (°C)	21.6	NM ¹⁾	22.3	21.8	NM	22.9	21.6	24.8
Irradiation time (min)	420	400	438	336	313	450	380	367
Maximum O ₃ (ppb)	153 ²⁾	718	387	436 ²⁾	543	773	217 ²⁾	491
Final SO ₂ (ppb)	1.3	3.5	1.5	12.0	6.7	5.0	12.3	7.5
Final CO (ppm)	0.18	0.92	0.48	0.55	0.72	0.94	0.15	0.71

¹⁾ not measured, ²⁾ final O₃ concentration

으로 청정공기와 함께 단일 가스상 물질을 챔버에 주입하여 다양한 가스상 물질의 벽면 손실율을 측정하였다. NO의 벽면 손실율은 약 $0.4 \times 10^{-4} \text{ min}^{-1}$ 인데, 본 실험에서 최대 NO 농도는 약 880 ppb이고 이때 조사 시간은 336분이므로, 실험하는 동안 NO 농도는 최대 12 ppb 가량 자연적으로 감소될 수 있다. 톨루엔의 벽면 손실율은 $2.5 \times 10^{-4} \text{ min}^{-1}$ 이하인데, 본 실험에서 최대 톨루엔 농도는 약 991 ppb이고 이때 조사 시간은 336분이므로, 실험하는 동안 톨루엔 농도는 최대 83 ppb 가량 자연적으로 감소될 수 있다. 그런데 실험하는 동안 광산화 반응에 의해 NO와 톨루엔 농도가 계속 감소하므로 이러한 영향은 줄어들 것이고, 테플론 벽에 의한 손실이 본 실험결과의 해석에 큰 영향을 미치지 않을 것으로 판단되어 본 연구에서는 벽면 손실율을 고려하지 않았다.

3. 결과 및 고찰

3.1 톨루엔-NO_x-공기 혼합물 광산화 반응의 일반적 특징

본 연구에서는 톨루엔-NO_x-공기 혼합물을 스모그 챔버에 주입하여 인공광을 조사하면서 광산화 반응 현상을 관찰하였다. 인공광을 켜면 발생하는 열에 의해 챔버내 온도가 상승하게 되는데, 실험하는 동안

챔버 주위의 온도 변화를 측정하여 그림 3에 나타내었다. 인공광을 켜면 초기에 챔버 주위의 온도가 빠르게 증가한 후 일정 온도를 유지하거나 서서히 감소한다. 인공광을 켜기 직전의 초기 온도는 21.6~24.8°C 범위이었고, 인공광을 50%, 100% 켜 경우 최고 온도는 각각 25.9°C, 30.5~34.4°C 범위이었다. 인공광을 켜 후 30분 경과시 온도는 최고 온도의 88% 이상 도달하였다. 온도 센서가 테플론 백 내부가 아닌 바닥면 근처의 외부에 있었기 때문에 실제 테플론 백 내부의 온도와 약간 다를 수 있지만, 전체적인 온도 변화 경향은 유사할 것으로 생각된다. A06R06과 A06R11인 경우 조사 시간의 경과에 따른 온도의 변화 경향은 다른 실험결과와 비슷하였으나, 절대값이 크게 달라 그림 3에 온도 데이터를 제시하지 않았다.

톨루엔의 대기중 주된 광산화 반응은 OH 라디칼과의 반응이며, 이러한 반응은 크게 2가지 경로를 통해 이루어진다. 즉, 그림 4에 나타낸 바와 같이 메틸기에서 수소 원자가 제거되는 반응과 방향족 고리(aromatic ring)에 OH 라디칼이 첨가되는 반응으로 나뉘는데, 대기압에서 수소 원자 제거 반응은 OH 라디칼과의 전체 반응 중 10% 미만이고, 주로 benzaldehyde가 생성되며 benzyl nitrate가 10~12% 정도 생성된다 (Atkinson, 1994; Markert and Pagsberg, 1993). OH 라디칼과의 전체 반응 중 약 90%를 차지

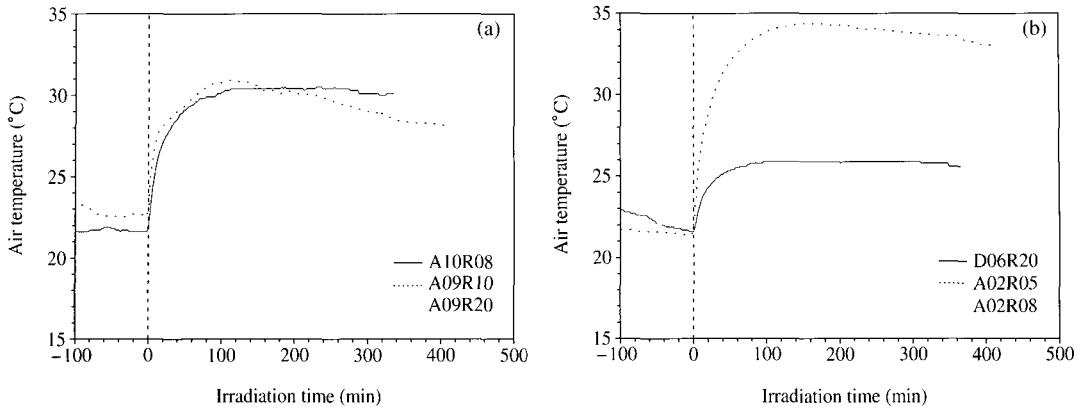


Fig. 3. Variation of air temperature outside the teflon bag during the irradiation.

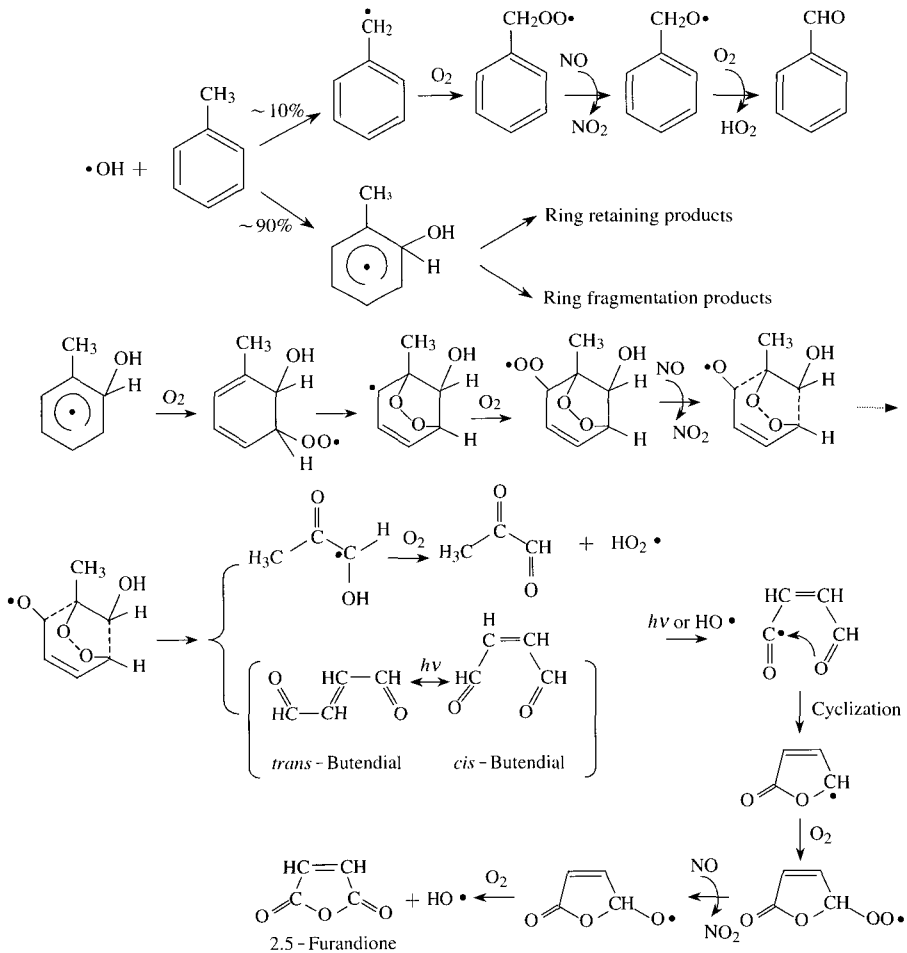


Fig. 4. Possible mechanisms for the reaction of OH radical with toluene (Forstner *et al.*, 1997).

하는 주된 반응은 OH 라디칼 첨가 반응으로 OH-톨루엔 첨가 생성물로 유기 과산화(organic peroxy) 라디칼이 생성되고, 이것은 다시 O₂ 및 NO₂ 반응 경로에 따라 고리 구조 화합물 (ring retaining product)과 고리 분리 생성물 (ring fragmentation product)이 생성된다. Cresol, benzyl nitrate 등이 고리 구조 화합물로, glyoxal (24%), methyl glyoxal (12%), methyl butenedial 등이 고리 분리 생성물로 알려져 있다 (Seinfeld and Pandis, 1998; Forstner *et al.*, 1997).

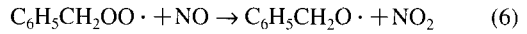
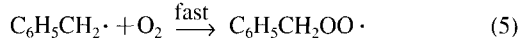
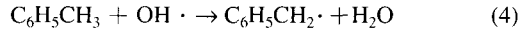
톨루엔-NO_x-공기 혼합물의 광산화 반응의 일반적인 특징을 살펴보기 위하여 초기 툴루엔과 NO_x 농도가 각각 944 ppb, 682 ppb이고, 툴루엔/NO_x 농도비가 약 10인 경우 (A09R10) 시간 경과에 따른 가스상 물질들의 농도 변화를 측정하여 그림 5에 나타내었다. 인공광을 조사하면 시간 경과에 따라 NO 농도는 감소하고 NO₂ 농도는 증가하는데, 약 70분부터 NO와 NO₂ 농도가 급격히 변한다. 이때 툴루엔 농도가 감소하기 시작하고 오존이 서서히 생성되기 시작한다. NO₂ 농도가 최대가 되는 시각부터 오존 농도가 급격히 증가하며, NO가 거의 모두 소모될 때 최대 오존 농도를 나타낸다.

반응 초기에는 NO가 NO₂로 산화되고, 식 (1)~(3)에 나타낸 바와 같이 NO₂ 광분해 반응을 거쳐 생성된 오존이 NO를 산화시켜 NO₂와 O₂로 변하는 생성과 소멸의 순환 반응을 하므로, 오존 농도는 증가하지 않는다.

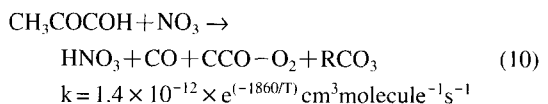
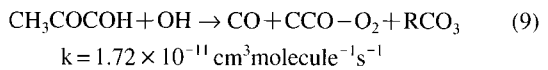
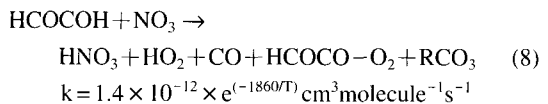
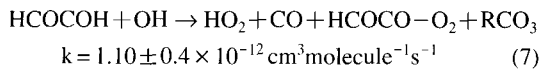


그러나 툴루엔이 NO₃ 라디칼, 산소 원자, 특히 식 (4)~(6)에서와 같이 OH 라디칼과 광화학 반응을 하여 생성된 중간 생성물 (C₆H₅CH₂·, C₆H₅CH₂OO·, C₆H₅CH₂O·)이 오존 대신 NO를 산화시킴으로써 점차 오존 농도가 증가된다 (Tuazon *et al.*, 1986; Leone *et al.*, 1985; Killus and Whitten, 1982). NO가 NO₂로 변환되면 테플론 백 내부에 오존 및 NO₃ 라디칼이 생성되고, 인공광을 조사하는 동안 이들 농도가 증가된다. 오존은 툴루엔 광화학 반응에 의해 만들어진 불포화 생성물과 반응하고, NO₃ 라디칼은 페놀 화합물과 반응하며, NO₂는 툴루엔-OH 첨가 생성물과 반

응한다고 알려져 있다 (Jeffries, 1995; Carter *et al.*, 1981).

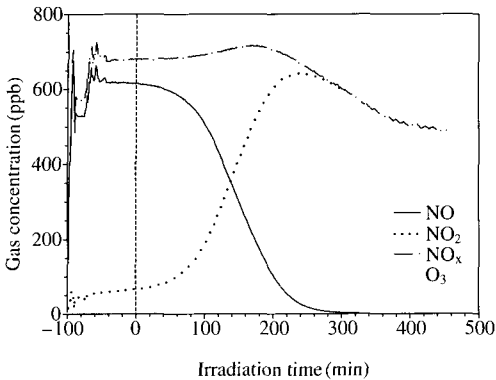


SO₂는 초기에 주입한 NO 가스의 불순물로 존재했는데, A09R10인 경우 초기 농도 (44 ppb)가 인공광을 조사한 후 약 60분까지는 거의 감소하지 않다가 그 후 약 200분까지 급격히 감소하였다. 향후 이러한 SO₂의 영향에 대한 연구도 필요하다. CO는 툴루엔과 OH 라디칼 등의 광화학 반응 생성물 중 고리 분리 생성물로 알려진 glyoxal, methylglyoxal의 광분해 반응이나 (Besemer, 1982), 식 (7)~(10)과 같이 OH, NO₃ 라디칼과의 광화학 반응에 의해 생성된다. A09R10인 경우 인공광을 조사한 후 약 110분부터 CO가 생성되어 실험 종료시 CO 농도가 0.94 ppm까지 상승하였다.

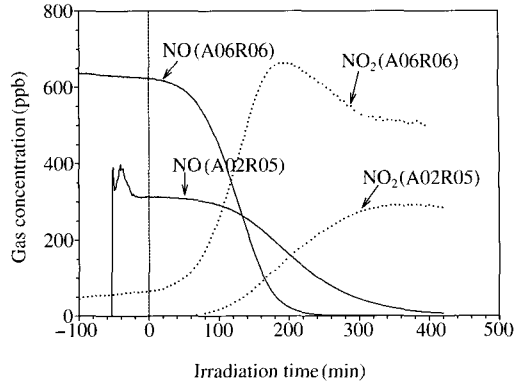


3.2 초기 툴루엔 농도의 영향

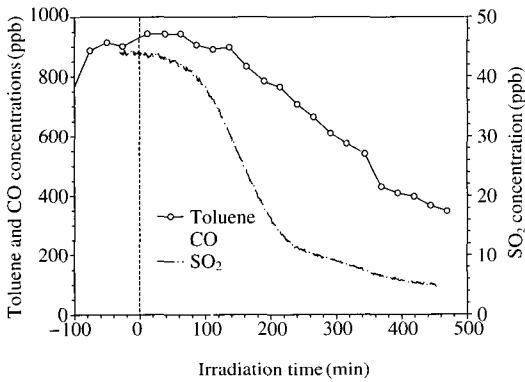
초기 툴루엔/NO_x 농도비가 5~6일 때 초기 툴루엔 농도가 225 ppb (A02R05)와 557 ppb (A06R06)로 다른 경우 시간 경과에 따른 NO, NO₂, 오존 및 툴루엔의 농도 변화를 측정하여 그림 6에 나타내었다. 그림 6(a)를 보면, 초기 툴루엔 농도가 225 ppb에 비해 557 ppb로 약 2.5배 높은 경우 툴루엔과 OH 라디칼의 반응이 더 활발하게 이루어져 가스상 물질의 농도가 더 빨리 변한다. 즉, A06R06인 경우 NO가 급격하게 감소하여 NO₂로 변하지만, A02R05인 경우



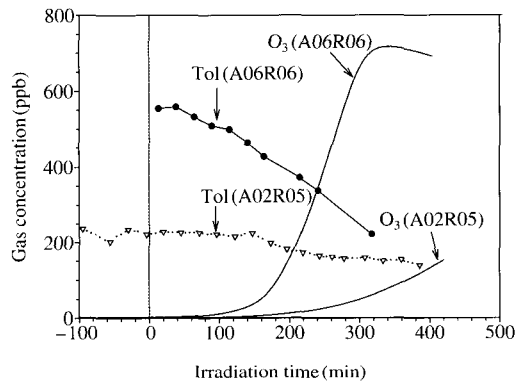
(a) NO, NO₂, NO_x, and O₃



(a) NO and NO₂



(b) SO₂, CO, and toluene



(b) O₃ and toluene

Fig. 5. Change of gaseous species concentrations during the irradiation for A09R10.

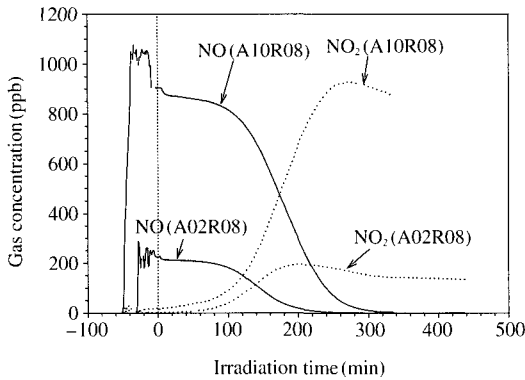
Fig. 6. Effect of initial toluene concentration for Tol/NO_x = 5 ~ 6.

NO가 상대적으로 늦게 서서히 감소하여 NO₂로 변한다.

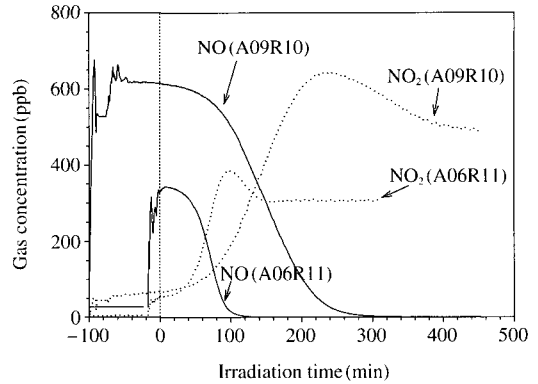
그림 6(b)를 보면, 초기 톨루엔 농도가 높을 때 톨루엔이 더 빠르게 소모되는데, A02R05와 A06R06인 경우 인공광을 조사하여 약 310분 경과할 때 톨루엔 농도는 각각 초기 농도의 68%, 40%로 감소한다. A06R06인 경우 인공광을 조사하여 약 60분이 경과하면 오존이 생성되기 시작하고 오존 농도가 빠르게 증가하여 344분경 최대 오존 농도(718 ppb)에 도달한다. 그런데 A02R05인 경우 약 130분이 경과하여야 오존이 생성되기 시작하고, 오존 농도도 서서히 증가하여 400분이 경과하여도 최대 오존 농도가 나타나지 않는다. 톨루엔 농도가 높은 경우 더 빨리 생성된 톨루엔-OH 중간 생성물이 오존 대신 NO를 산화시켜 오존이 더 빨리 생성되었을 것이다.

초기 톨루엔/NO_x 농도비가 약 8일 때 초기 톨루엔 농도가 244 ppb (A02R08)와 991 ppb (A10R08)로 다른 경우 시간 경과에 따른 NO, NO₂, 오존 및 톨루엔의 농도 변화를 측정하여 그림 7에 나타내었다. 그림 7(a)를 보면, 두 경우 모두 거의 비슷한 시간에 NO가 NO₂로 급격히 변하기 시작하는데, NO가 급격하게 감소하는 기울기(반응 속도)는 A10R08이 A02R08에 비해 약 2배 크다. 그런데 NO 농도가 약 1/4로 낮으므로 A02R08의 NO가 더 빨리 소모된다.

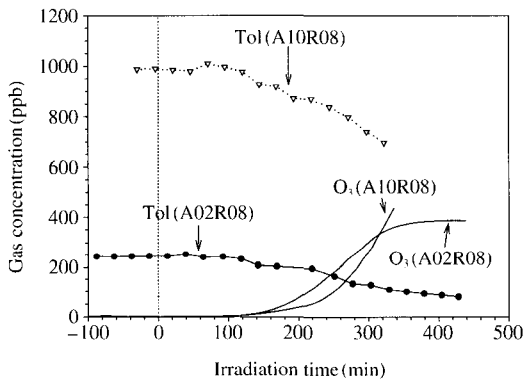
그림 7(b)를 보면, 초기 톨루엔 농도가 약 4배 높을 때 톨루엔이 2배 정도 더 빠르게 소모되지만, 초기 톨루엔 농도가 약 4배 높으므로 인공광을 조사하여 약 330분 경과할 때 A10R08인 경우의 톨루엔 농도는 초기 농도의 70% (690 ppb)로 A02R08인 경우 (44%, 108 ppb)보다 높다. 두 경우 비슷하게 인공광



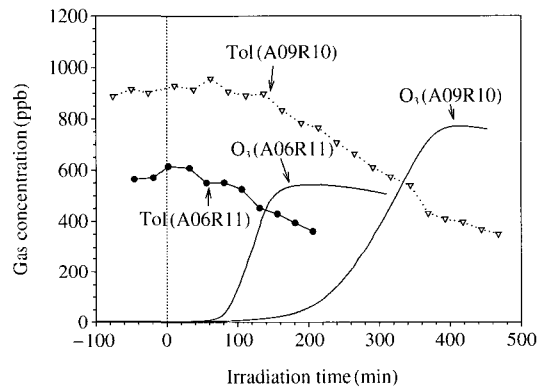
(a) NO and NO₂



(a) NO and NO₂



(b) O₃ and toluene



(b) O₃ and toluene

Fig. 7. Effect of initial toluene concentration for Tol/NO_x = 8.

Fig. 8. Effect of initial toluene concentration for Tol/NO_x = 10~11.

을 조사한 지 약 100분부터 오존이 생성되기 시작하고, A02R08인 경우 상대적으로 빠르게 오존 농도가 증가하여 414분경 최대 오존 농도(387 ppb)를 나타내지만, A10R08인 경우 늦게 오존 농도가 급격하게 증가하는 경향을 나타내는데, 실험 시간이 충분하지 못하여 최대 오존 농도가 관찰되지 않았다.

초기 톨루엔/NO_x 농도비가 약 10~11일 때 초기 톨루엔 농도가 613 ppb (A06R11), 944 ppb (A09R10)로 다른 경우 시간 경과에 따른 NO, NO₂, 오존 및 톨루엔의 농도 변화를 측정하여 그림 8에 나타내었다. 그림 8(a)를 보면, 초기 톨루엔 농도가 613 ppb에 비해 944 ppb로 약 1.5배 높은 경우 더 늦게 NO가 NO₂로 급격히 변하기 시작하고, NO가 급격하게 감소하는 기울기는 A06R11이 A09R10에 비해 약 1.5배 크다. 상대적으로 초기 NO 농도가 낮고 반응속도

도 빠르므로, A06R11인 경우 NO가 소모되는데 약 120분 걸리는 반면에 A09R10인 경우 약 300분 걸린다.

그림 8(b)를 보면, 초기 톨루엔 농도가 약 1.5배 높은 경우 더 늦게 톨루엔 농도가 감소하기 시작한다. 초기 톨루엔 농도가 낮은 A06R11인 경우 오존이 더 빨리 생성된 후 급격하게 증가하여 217분경 최대 오존 농도(543 ppb)에 도달하는데, A09R10인 경우 반응이 늦어 410분경 최대 오존 농도에 도달하지만 초기 톨루엔 농도가 약 1.5배 높아 최대 오존 농도(773 ppb)는 약 1.4배 높다.

초기 톨루엔/NO_x 농도비가 약 20일 때 초기 톨루엔 농도가 557 ppb (D06R20), 872 ppb (A09R20)로 다른 경우 시간 경과에 따른 NO, NO₂, 오존 및 톨루엔의 농도 변화를 그림 9에 나타내었다. 그림 9(a)를

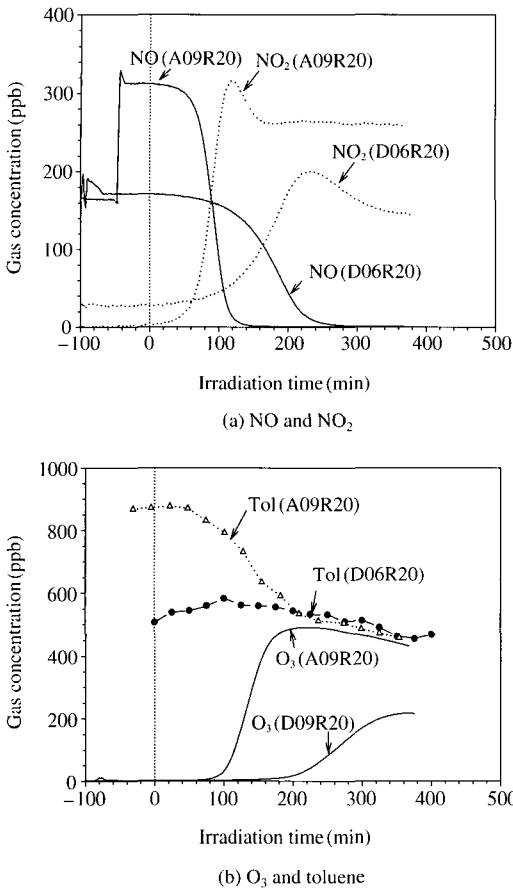


Fig. 9. Effect of initial toluene concentration and light intensity for Tol/NO_x = 20.

보면, 초기 톨루엔 농도가 557 ppb에 비해 872 ppb로 약 1.6배 높은 경우 더 빨리 NO가 NO₂로 급격히 변하기 시작하고, NO가 급격하게 감소하는 기울기도 더 크다. 이러한 경향은 초기 톨루엔/NO_x 농도비가 10~11일 때의 실험결과와 크게 다르다(그림 8 참조). D06R20인 경우 실험시 인공광의 NO₂ 광분해 상수(k₁)는 0.13 min⁻¹로 A09R20의 0.49 min⁻¹에 비해 1/4 정도로 낮았으므로, 초기 톨루엔 농도보다 광도가 광산화 반응에 더 큰 영향을 미쳤을 것으로 추정된다. A09R20인 경우 219분경 최대 오존 농도(491 ppb)에 도달한다.

앞에서 언급한 초기 톨루엔 농도의 영향을 종합하면, NO가 급격하게 감소하는 시기의 경우 톨루엔/NO_x 농도비가 5~6에서 초기 톨루엔 농도가 상대적

으로 낮을 때 더 늦게 나타나지만, 농도비가 8로 증가하면 서로 비슷해지고, 농도비가 10~11로 더 증가하면 톨루엔 농도가 상대적으로 낮을 때 오히려 더 빨라진다. NO 감소 속도의 경우 톨루엔/NO_x 농도비가 5~6과 8에서 초기 톨루엔 농도가 상대적으로 낮을 때 더 작게 나타나지만, 농도비가 10~11로 증가하면 톨루엔 농도가 상대적으로 낮을 때 오히려 더 크다. NO 소모 시기의 경우 톨루엔/NO_x 농도비가 5~6에서 초기 톨루엔 농도가 상대적으로 낮을 때 더 늦게 나타나지만, 농도비가 8과 10~11로 증가하면 톨루엔 농도가 상대적으로 낮을 때 오히려 더 빨라진다. 최대 오존 농도에 도달하는 시기의 경우 NO 소모 시기의 경향과 비슷하다. 이것으로부터 톨루엔/NO_x 농도비가 5~6인 경우와 10~11인 경우 초기 톨루엔 농도의 변화가 광산화 반응에 미치는 영향이 서로 상반되는 것으로 생각되고, 농도비가 8인 경우는 천이 영역(transition region)에 해당되는 것으로 추정된다.

3.3 최대 오존 농도

초기 톨루엔 농도와 톨루엔/NO_x 농도비가 오존 생성에 미치는 영향을 살펴보기 위하여 초기 톨루엔 농도에 따라 생성되는 오존의 최대 농도를 구하여 표 2와 그림 10에 나타내었다. 실험방법은 다르지만 Izumi and Fukuyama (1990)와 Leone *et al.* (1985)의

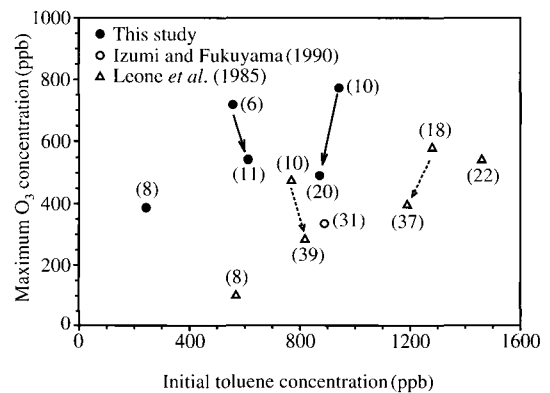


Fig. 10. Effect of initial toluene concentration and concentration ratio of toluene/NO_x on the maximum ozone concentration. The number in parenthesis indicates concentration ratio of toluene/NO_x in ppbC/ppb.

Table 2. Experimental results for the photooxidation in the toluene-NO_x-air mixture experiments.

Tol/NO _x (ppbC/ppb)	5~6		8		10~11		20	
Toluene (ppb)	224.5	556.7	243.8	990.6	612.7	943.5	556.7 ¹⁾	872.2
Maximum O ₃ (ppb)	153 ²⁾	718	387	436 ²⁾	543	773	217 ²⁾	491

¹⁾ k₁=0.13 min⁻¹, ²⁾ final O₃ concentration

실험결과를 그림 10에 함께 나타내었고, 각 실험 데이터의 괄호에 표기된 수는 톨루엔/NO_x 농도비를 의미한다. 그림 10을 보면, 톨루엔/NO_x 농도비가 비슷할 때 초기 톨루엔 농도가 증가하면 최대 오존 농도도 증가하는 것으로 추정된다. 비슷한 초기 톨루엔 농도에서 톨루엔/NO_x 농도비가 증가하면 (NO_x 농도가 감소하면) 최대 오존 농도가 감소하는 경향을 나타낸다. 이러한 경향은 그림 10에 나타낸 Leone *et al.* (1985)의 실험 데이터에서도 발견되고, 초기 톨루엔 농도가 900 ppb 근처일 때 Izumi and Fukuyama (1990)의 실험 데이터도 이러한 경향에 부합된다. 이것으로부터 광산화 반응에 의해 생성되는 오존의 최대 농도는 초기 톨루엔 농도뿐만 아니라 톨루엔/NO_x 농도비의 영향을 받는다는 것을 알 수 있다.

4. 결 론

본 연구에서는 부피가 약 6.9m³인 실내 스모그 챔버를 이용하여 톨루엔-NO_x-공기 혼합물의 광산화 반응 현상을 규명하기 위하여 초기 톨루엔 농도와 초기 톨루엔/NO_x 농도비 (ppbC/ppb)에 따른 가스상 물질의 농도 변화를 살펴보았다.

톨루엔-NO_x-공기 혼합물의 광산화 반응의 일반적인 특징은 다음과 같다. 테플론 백에 인공광을 조사하면 시간 경과에 따라 NO 농도는 감소하고 NO₂ 농도는 증가하는데, NO와 NO₂ 농도가 급격히 변할 때 톨루엔 농도가 감소하기 시작하고 오존이 서서히 생성되기 시작한다. NO₂ 농도가 최대가 되는 시각부터 오존 농도가 급격히 증가하며, NO가 거의 모두 소모될 때 최대 오존 농도를 나타낸다. 즉, 반응 초기에는 NO가 NO₂로 산화되고, NO₂ 광분해 반응을 거쳐 생성된 오존이 NO를 산화시켜 NO₂와 O₂로 변하는 생성과 소멸의 순환 반응을 하므로, 오존 농도는 증가하지 않는다.

시간 경과에 따른 가스상 물질의 변화를 나타내는

실험 데이터에서 NO가 급격하게 감소하는 시기, NO 감소 속도, NO 소모 시기 및 최대 오존 농도에 도달하는 시기를 분석한 결과에 의하면, 톨루엔/NO_x 농도비가 5~6인 경우와 10~11인 경우 초기 톨루엔 농도의 변화가 광산화 반응에 미치는 영향이 서로 상반되는 것으로 판단되고, 농도비가 8인 경우는 천이 영역에 해당되는 것으로 추정된다.

본 실험조건의 범위에서 광산화 반응에 의해 생성되는 오존의 최대 농도는 초기 톨루엔 농도뿐만 아니라 톨루엔/NO_x 농도비의 영향을 받는다. 즉, 톨루엔/NO_x 농도비가 비슷할 때 초기 톨루엔 농도가 증가하면 최대 오존 농도도 증가하는 것으로 추정되고, 비슷한 초기 톨루엔 농도에서 톨루엔/NO_x 농도비가 증가하면 (NO_x 농도가 감소하면) 최대 오존 농도는 감소한다.

대기에 존재하는 대표적인 휘발성 유기화합물인 톨루엔의 광산화 반응 메커니즘을 규명하기 위한 모델링 연구가 활발하게 수행되고 있는데, 본 실험결과를 이러한 모델링 연구결과를 검증하는 자료로 활용될 수 있을 것이다.

감사의 글

본 연구는 과학기술부 국가지정연구실사업 (과제번호 : M1-0204-00-0049)의 지원으로 수행되었으며, 이에 관계자 여러분께 감사의 말씀을 드린다.

참고 문헌

문길주 등 (2004) 스모그 챔버를 이용한 스모그 생성 메커니즘 규명, 한국과학기술연구원 보고서, M1-0204-00-0049 (UCN2595-7550-9).
 박주연, 김용표 (2002) 서울시에서의 최적 오존 저감 대책: OZIPR을 이용한 사례 연구, 한국대기환경학회지, 18(5), 427-433.

- 배귀남, 김민철, 이승복, 송기범, 진현철, 문길주 (2003) 실내 스모그 챔버의 설계 및 성능평가, 한국대기환경학회지, 19(4), 437-449.
- 이영미, 배귀남, 이승복, 김민철, 문길주 (2005) 초기 톨루엔 농도가 톨루엔-NO_x-공기 혼합물의 광산화 반응에 미치는 영향 - II. 입자상 물질의 생성 및 성장, 한국대기환경학회지, 21(1), 27-38.
- Atkinson, R. (1994) Gas-phase tropospheric chemistry of organic compounds, J. of Physical and Chemical Reference Data, Monograph, 2, 1-216.
- Atkinson, R. (2000) Atmospheric chemistry of VOCs and NO_x, Atmospheric Environment, 34, 2063-2101.
- Besemer, A.C. (1982) Formation of chemical compounds from irradiated mixtures of aromatic hydrocarbons and nitrogen oxides, Atmospheric Environment, 16(6), 1599-1602.
- Carter, W.P.L., A.M. Winer, and J.N. Pitts (1981) Major atmospheric sink for phenol and the cresols. Reaction with the nitrate radical, Environ. Sci. and Technol., 15, 829-831.
- Dodge, M.C. (2000) Chemical oxidant mechanisms for air quality modeling: Critical review, Environ. Sci. and Technol., 34, 2103-2130.
- Forstner, H.J., R.C. Flagan, and J.H. Seinfeld (1997) Secondary organic aerosol from the photooxidation of aromatic hydrocarbons: Molecular composition, Environ. Sci. and Technol., 31, 1345-1358.
- Grosjean, D. (1985) Wall loss of gaseous pollutants in outdoor teflon chambers, Environ. Sci. and Technol., 19, 1059-1065.
- Hurley, M.D., O. Sokolov, T.J. Wallington, H. Takekawa, M. Karasawa, B. Klotz, I. Barnes, and K.H. Becker (2001) Organic aerosol formation during the atmospheric degradation of toluene, Environ. Sci. and Technol., 35(7), 1358-1366.
- Izumi, K. and T. Fukuyama (1990) Photochemical aerosol formation from aromatic hydrocarbons in the presence of NO_x, Atmospheric Environment, 24A(6), 1433-1441.
- Jang, M. and R.M. Kamens (2001) Characterization of secondary aerosol from the photooxidation of toluene in the presence of NO_x and 1-propene, Environ. Sci. and Technol., 35, 3626-3639.
- Jeffries, H.E. (1995) Composition Chemistry, and Climate of the Atmosphere, Van Nostrand Reinhold.
- Killus, J.P. and G.Z. Whitten (1982) A mechanism describing the photochemical oxidation of toluene in smog, Atmospheric Environment, 16(8), 1973-1988.
- Leone, J.A., R.C. Flagan, D. Grosjean, and J.H. Seinfeld (1985) An outdoor smog chamber and modeling study of toluene-NO_x photooxidation, Int. J. of Chemical Kinetics, 17, 177-216.
- Makert, F. and P. Pagsberg (1993) UV spectra and kinetics of radicals produced in the gas phase reactions of Cl, F and OH with toluene, Chemical Physics Letters, 209, 445-454.
- Na, K.S. and Y. Kim (2001) Seasonal characteristics of ambient volatile organic compounds in Seoul, Korea, Atmospheric Environment, 35, 2603-2614.
- Odum, J.R., T.P.W. Junkamp, R.J. Griffin, H.J.L. Forstner, R.C. Flagan, and J.H. Seinfeld (1997) Aromatics, reformulated gasoline, and atmospheric organic aerosol formation, Environ. Sci. and Technol., 31, 1890-1897.
- Seinfeld, J.H. and S.N. Pandis (1998) Atmospheric Chemistry and Physics: From Air Pollution to Climate Change, John Wiley & Sons, Inc., pp.235-313.
- Tuazon, E.C., H.M. Leod, R. Atkinson, and W.P.L. Carter (1986) α -dicarbonyl yields from the NO_x-air photooxidations of a series of aromatic hydrocarbons in air, Environ. Sci. and Technol., 20(4), 383-387.