

실내/외 스모그 챔버에서의 방향족계 탄화수소의 광화학 반응 비교 연구

동종인·안흥순
서울시립대학교 환경공학부
(2004년 12월 24일 접수; 2005년 2월 15일 채택)

Comparative Study on Photochemical Reactions of Aromatic Hydrocarbons in Indoor and Outdoor Smog Chambers

Jong-In Dong and Heung-Soon Ahn

Department of Environmental Engineering, University of Seoul, Seoul 130-743, Korea
(Manuscript received 24 December, 2004; accepted 15 February, 2005)

The number of cases exceeding environmental standards of atmospheric ozone in the major cities in Korea has steadily increased during the past decades. In order to understand and analyze the atmospheric reactions in the atmosphere, especially the secondary photochemical reactions, smog chambers studies have been performed very actively by many research groups worldwide. However, these studies have focused on the mechanism of photochemical reactions in high concentration conditions, not at the ambient levels. Therefore, in-depth studies in these conditions are essentially needed to realize exact mechanism in the atmosphere near the earth surface, especially at Korean atmospheric conditions.

In this experiment, the mechanism of photochemical smog was examined through a comparative experiment of smog chambers under sun light and black light conditions.

The results of our study indicated that concentrations of ozone, aldehyde, and PAN increased as the radiation of light source increases. Photochemical reaction patterns can be considered quite similar for both black light and sun light experiments.

Based on our experiments using toluene as a reactant which is present at significant high levels in ambient air relative to other VOCs, it was found that toluene could contribute notably to oxidize NO to NO₂, this reaction can eventually generate some other photochemical oxidants such as ozone, aldehyde, and PAN.

The results of simulation and experiments generally showed a good agreement quite well except for the case of O₃. The restriction of oxidization of NO to NO₂ seems to cause this difference, which is mainly from the reaction of peroxy radical itself and other reactants in the real gas.

Key Words :Ozone, Photochemical reaction, Smog chamber, Toluene, Photochemical oxidants

1. 서론

최근 들어 여러 나라에서 각종 환경인자의 영향으로 인한 건강상의 피해에 관한 직접 혹은 간접적인 증가가 늘어감에 따라, 대기환경에서 검출되는

여러 가지 오염물질에 대한 관심이 모아지고 있다. 특히, 우리 나라는 자동차의 급격한 증가 및 산업활동의 증가에 따라, 대도시의 대기오염물질 총 배출량의 상당한 부분을 차지하는 질소산화물(NO_x), 휘발성유기화합물(VOCs) 및 미세먼지의 오염도는 매년 증가하고 있는 실정이다. 자동차와 같은 배출원을 직접 규제하면 되는 다른 오염물질과는 달리 상대적으로 관리가 취약한 오염원 특성, 다수의 원인 물질이 관여하고 있는 반응 메카니즘의 복잡성, 이

Corresponding Author : Jong-In Dong, Department of Environmental Engineering, University of Seoul, Seoul 130-743, Korea
Phone: +82-2-2210-2530
E-mail: jidong@uos.ac.kr

차오염에 따른 분석된 원인과 현상의 불일치 등으로 선진국에서도 그 관리가 매우 어려운 실정이라고 할 수 있다. 광화학 스모그의 주요 산물인 오존(O₃)은 질소산화물(NO_x)과 휘발성유기화합물질(VOCs)이 광화학 반응을 일으켜 공기 중에서 2차적으로 생성된다. 이와 같은 생성과정에는 광도, 온도, 습도, 풍속 등 다양한 요소가 관련된다¹⁾. 이러한 대기중의 2차 오염물질을 생성하는 광화학 반응을 이해하고 해석하기 위하여 스모그 챔버를 이용한 대기 중 광화학 반응연구가 활발히 진행 중에 있다. 이러한 스모그 챔버 실험을 통해, 대기 중의 광화학 반응의 세부적인 이해와 수학적 모델에 필요한 화학반응들의 변수를 제공하는 등 포괄적이고 종합적인 연구를 수행할 수 있다²⁾. 현재까지 국내에서는 모사광원을 이용한 스모그 챔버 실험 위주로 연구를 하였고, 고농도 수준에서 광화학반응 메커니즘에 중점을 두고 있는 상황이다. 따라서 실제 대기의 농도수준에서 광화학반응에 관한 연구자료는 미흡한 실정이며 또한 실제광원과 모사광원에 따른 차이에 대한 실질적인 연구자료 또한 없는 상태이다.

이에 본 연구에서는 실내/외 스모그 챔버를 이용한 비교실험을 통해 실제 광원과 모사광원의 차이에 따른 광화학 반응을 모사하고, 저농도 수준에서의 방향족 탄화수소의 농도에 따른 광화학 스모그 반응을 규명하고자 한다. 또한 광화학반응 메커니즘을 이용해 컴퓨터 모사한 결과와 비교하여 그러한 차이에 대한 원인을 파악하고자 하였다.

2. 실험 장치 및 방법

2.1. 스모그 챔버

실험장치로 사용된 스모그 챔버는 대기오염물질의 광화학적 변환을 연구하는 장치로서 현재까지 (1) 대기화학 메커니즘의 규명, (2) 휘발성 유기화합물이 오존 형성에 미치는 영향, (3) 이차오염물질의 생성, (4) 반응속도론적 고찰, (5) 대기질 모니터링 및 컴퓨터 모델링 등 다음과 같은 포괄적이고도 종합적인 연구를 통해 지속적으로 활용되어 왔다. 자연 상태에서 대기오염 물질의 배출과 대기질에 대한 관계의 규명은 가능하나, 다양한 배출원이나 변화가 많은 기상 조건, 대기오염 물질의 이동으로 인하여 대기오염 물질과 대기질의 관계를 밝히는 것은 매우 어려운 일이다. 따라서 제반 조건을 제어할 수 있는 스모그 챔버를 설치하여, 대기 중에서 일어나는 대기오염 물질의 변환 과정을 모사함으로써 많은 정보를 얻을 수 있다. 또한 스모그 챔버내에서의 반응결과들은 기존의 모델에서 사용되는 화학모델의 평가와 개선에 있어 귀중한 자료로 사용될 수 있다. 대기오염물질을 공급하는 장치를 통하여 농도

를 미리 알고 있는 대기오염 물질을 공급하게 되며 태양광 또는 태양광을 대신할 수 있는 광원을 공급하여 대기오염 물질의 변환을 연구하게 되어, 농도의 변환을 분석, 측정할 수 있다.

초기의 스모그 챔버 연구에서는 반응기를 유리로 만든 스모그 챔버가 사용되었으나 취급상 어려움과 유리가 빛의 일부를 흡수하는 문제, 표면에서의 화학 물질 흡수 문제 등이 있어서 현재에는 사용이 되지 않고 있다. 이러한 문제를 해결하기 위해서 FEP(Tetrafluoroethylenehexafluoropropylene) 테프론 백을 반응기로 사용하고 있다¹⁾. 스모그 챔버는 실외용과 실내용 두 가지가 있는데, 실외용 스모그 챔버는 천연 태양광을 이용하며, 실내용은 태양광을 모사한 광원을 사용한다. 태양광을 모사하는 광원으로는 흑색램프(Black Lamp), 태양램프(Sun Lamp), 크세논램프(Xenon Lamp) 등이 사용되고 있다¹⁾.

스모그 챔버를 이용한 연구에서 광화학스모그 형성과정에서 일어나는 개별적인 반응의 역학적 데이터와 반응메커니즘의 정보를 얻을 수 있으나 반응기의 오염이나, 벽면효과 등의 문제가 그 한계점으로 지적되고 있다¹⁾. 국외의 스모그 챔버 연구 현황에 대해 알아보면 다음과 같이 정리할 수 있다³⁾.

2.1.1. UNC 스모그 챔버

North Carolina 대학이 1977년에 제작한 것으로 A-Frame 구조에 테프론 필름으로 만들어진 챔버이다. 야외용 챔버로서 두 부분으로 나누어져 있고, 각 부분의 용량은 150m³이다. 실험은 천연태양광을 광원으로 사용하며, 일반 대기중의 온도와 습도 조건 하에서 이루어진다.

2.1.2. UCR 스모그 챔버

UCR(University of California at Riverside)는 1975년부터 화학반응 메커니즘을 규명하기 위해 스모그 챔버 실험 관련 데이터를 수집 중에 있다. 현재 7개의 각기 다른 특성을 가진 챔버가 이러한 목적을 위해서 개발되었다. 최근에 개발된 챔버는 테프론으로 코팅된 알루미늄으로 제작되었으나 나머지는 모두 테프론 백을 사용하였으며, 7개의 챔버 중 현재 2개만이 가동중에 있다. 이들중 1개는 야외용으로 제작되었으며, 나머지는 모두 실내용으로 제작되었다. 광원으로 각각 크세논아크(Xenon Arc)와 흑색램프를 사용하였으며, 실내용 챔버 용량은 3.5~6m³으로 야외용 50m³에 비해 훨씬 작다.

2.1.3. EPA 챔버

EPA 챔버시설은 자동차 배출가스의 반응성을 시험하기 위해 고안되었다. 이 장비는 두 개의 9m³의 사각 챔버들로 구성되어 있다. 차대동역계를 이용한

여 실험용 자동차로부터 배출된 가스는 테프론 백에 수집되어지고, 챔버로 주입된다.

그의 TVA 챔버, CSIRO 챔버, GM 챔버, 유럽형 스모그 챔버가 설치되어 스모그 챔버와 관련된 연구가 진행중에 있으며, 국내에서는 서울시립대학교 외에 국립환경연구원, 한국과학기술연구원에서 챔버를 제작하여 연구를 하고 있는 실정이다.

실내 스모그 챔버는 흑색램프를 사용하여 모의 태양광을 조사하고 FEP 테프론 백 150ℓ 두개를 사용하여 수행하였다. 사용된 FEP 테프론 백은 가로·세로가 700×1200mm, 두께가 2mm이었으며, 외부의 빛을 차단하기 위하여 알루미늄 외벽내에 설치하였다. 알루미늄 챔버내의 온도 경사를 줄이기 위해 fan을 사용하여 챔버 내의 공기를 순환시켰다. 본 실험에 사용한 광원은 40W 흑색램프 10개로 챔버 상단에 설치하여 사용하였다.

실외 스모그 챔버는 태양광을 조사하도록 하고, 실내 스모그 챔버와 같은 FEP 테프론 백 150ℓ를 지탱할 수 있도록 틀을 제작하여 설치하였다. 사용된 챔버의 모식도를 Fig. 1, 2에 나타내었다.

2.2. 모델 모사

대기 중에서 일어날 수 있는 화학반응에는 여러 가지가 있으나, 그 중에서도 중요하다고 생각되는 몇 가지를 선택하여 하나의 반응식계를 구성한 것이

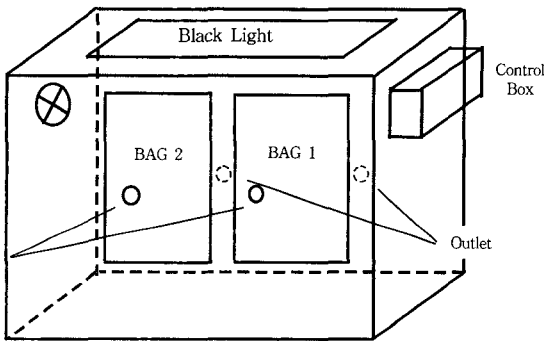


Fig. 1. Diagram of the indoor smog chamber.

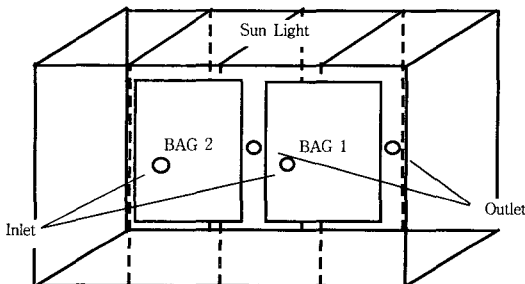


Fig. 2. Diagram of the outdoor smog chamber.

광화학반응 모델이다. 광화학 반응모델의 목적은 모델내의 수학적 형식에 의해 발생, 변형, 소멸되는 반응들 간의 균형을 가정하여 반응 생성물의 농도 예측에 있다. 즉 개개의 반응에 대한 동역학적 추론을 통하여 자연현상을 표현하는 것이다. 또한 이는 농도를 예측할 물질이 무엇인가 하는 것과 관련하여 반응식의 수를 결정하고 각 반응의 중요성을 검토하는 동시에 일부 스모그 챔버 실험에 의해 구해진 반응과정을 기초모델로 이용한다. 반응 모델은 현상을 잘 표현하는 범위 내에서 가능한 한 간단하게 제시하는 것이 바람직하다.

대류권내 대기오염을 주도하는 화학과정에 OH 라디칼이 매우 중요한 존재라는 가설이 여러 학자들에 의하여 제안되었고, 스모그 챔버를 이용한 모사실험 등을 통하여 그러한 가능성이 어느 정도 확인되었다. 스모그 챔버를 이용한 실험은 태양빛의 세기와 온도의 증감, 수분, 입자물질들의 수준변화 등의 조건들이 직·간접적으로 간여하는 화학과정을 간과함으로써 광화학적인 분해, OH·과의 반응 침착, 열분해 등의 과정을 통해 제거가 이루어지는 실제 대기조건에서의 변화를 확인하기에 오차를 유발할 수 있다⁴⁾. 그러나 스모그 챔버를 이용한 실험 조건에서 오존(O₃)이나 PAN등을 포함한 미량기체들이 생성되었고, 이들 미량성분들의 존재가 환경대기중에서도 확인됨으로써, 모사 실험의 유효성을 확인할 수 있었다.

PC-PKSS는 North Carolina 대학의 실외 챔버의 kinetics mechanics를 시험하기 위한 프로그램이다. 이 프로그램은 광화학 반응과 관련된 여러 종들의 시간에 따른 농도를 계산할 수 있으며, 여러 가지 반응메카니즘에 대한 모사가 가능하다. 본 실험에서는 SAPRC90 메카니즘을 사용하였다. 아래 Fig. 3에 PC-PKSS 구성요소를 순서대로 나타내었다⁵⁾.

2.3. 실험방법

본 연구에서 사용한 실내/외 스모그 챔버의 온라인 분석시스템에 사용된 분석기기, 분석방법을 Table 1에 나타내었다. FEP 테프론 백 - 즉, 실내/실외 스모그 챔버에 기체를 주입시키고 광원을 조사하여 반응시킨 후, 반응한 물질을 온라인 시스템으로 각 측정기 및 분석기기로 보내어 측정 및 분석을 하였다. 실제가스의 경우 입구 부분에 먼지 및 수분의 영향을 피하기 위해, 필터를 설치하였다. 먼지 제거용 필터는 934-AHTM (47mm Ø, pore size 1.5µm) Whatman 필터이며, 수분제거용으로 실리카겔을 사용하였다. 실제가스 채취 전후의 먼지 및 수분 필터의 무게를 측정하여 먼지, 수분의 제거 상태를 확인하였다.

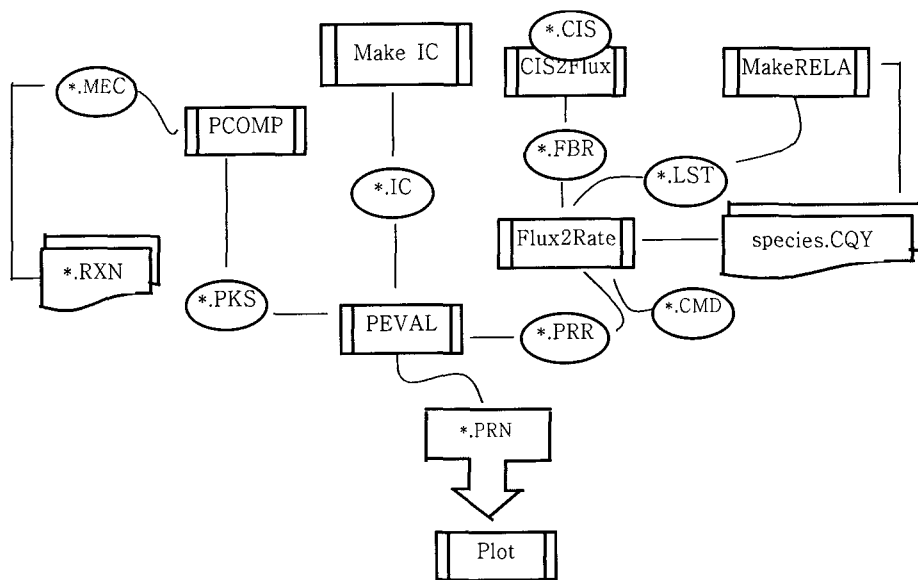


Fig. 3. Flow diagram of PC-PKSS components.

Table 1. List of instruments utilized in this study

Species	Instrument	Method	Precision (%)	Accuracy
NOx	Dasibi model 2108	Chemiluminescence	± 1%	< 1ppb
O ₃	Dasibi model 18000-RS	UV	± 10%	1ppb
VOC	Varian GC 3400 with FID	Adsorption Tube		R ² = 0.98
Aldehyde	Waters HPLC	DNPH Cartridge		
PAN	Varian GC 3400 with ECD	Tedlar Bag		R ² = 0.99
Water	Thermo Recoder	On-Line		±5%RH
Radiation	Licor 1800	Spectroradiometer		
Particle	Dusttrak(TSI)			

2.3.1. VOCs의 분석방법

VOCs의 시료채취방법은 현장에서 (1) 시료의 포집과 분석을 동시에 병행하여 수행하는 방법인 온라인 측정법, (2) 캐니스터와 같은 적정용기를 사용하여 VOC 함유공기를 직접 포집하는 용기포집법, (3) 흡착제나 흡수액 등의 포집매체를 이용하는 방법 등을 포함하는 세 가지로 나눌 수 있다. 본 실험에서는 가스 타이트 실린지를 이용한 온라인 측정법을 사용하였고, GC-FID로 분석을 하였다.

사용된 GC-FID의 운전조건은 Table 2와 같다.

2.3.2. NOx, HCs, aldehyde, PAN 분석방법

실험에 앞서 백 내의 잔류오염물을 제거하였고, NOx, 오존은 NOx 분석기(Dasibi model 2108)와 오존 분석기(Dasibi model 1800-RS)를 사용하여 측정하였다. 알데하이드의 경우 LpDNPH 카트리지와 KI가 채워진 오존 스크러버를 이용하여 포집하였

다. 오존 스크러버는 알데히드 측정시, DNPH 유도체를 감소시키는 것을 방지하고, DNPH가 오존과 반응하여 인위적인 불순물을 형성하는 등 방해물질로 존재하는 오존의 방해를 최소화하기 위해 DNPH 카트리지 전단부에 설치하였다. 또한 빛의 방해를 방지하기 위하여 DNPH 겔표면을 알루미늄 호일로 감싼 후, 4℃의 냉장고에 보관하였다. 추출장치를 이용하여 추출한 후, HPLC(Waters HPLC)를 이용하여 분석하였다. 시료채취 유속은 2.5 l/min으로 5분간 채취하였다. HPLC의 분석조건은 Table 3에 나타내었다.

PAN의 경우 테프론 백으로 포집한 후 GC-ECD를 이용하여 온라인 분석하였다. GC-ECD의 분석조건을 Table 2에 나타내었다. 챔버 내 과장별 빛의 강도는 Licor 1800을 사용하여 1nm의 간격으로 3회 측정하였다.

Table 2. Specification of GC System

GC-FID		GC-ECD	
Column	VOCOL™ Capillary Column 60×0.25×1.5μm	Column	2m×3mm Teflon-coated stainless steel
Column Temp.	35℃	Loop	5ml stainless steel loop 6 port valve
Detector Temp.	200℃	Column Temp.	35℃
		Detector Temp.	60℃

Table 3. Specification of HPLC System

HPLC	
Detector	UV/vis. 360nm
Column	Nova-park C18(3.9×300mm)
Operation Method	Conditions
Mobile Phases	Water/Acetonitrile(45/55 V/V)
Injection Volume	20μl
Column Temperature	35℃
Flow Rate	1.0 mL/min
Data System	PC-based data acquisition system

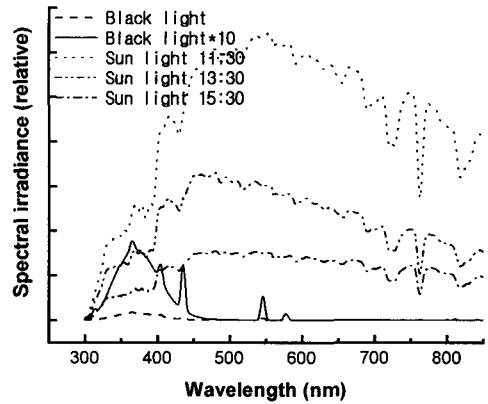


Fig. 4. Smog chamber light spectrum compared with solar spectrum.

3. 결과 및 고찰

3.1. 광도 측정

Fig. 4에 흑색램프의 파장 증가에 따른 강도를 LI-1800(Li-Cor Inc. USA)을 이용하여 파장별로 측정하여 나타내었다. 측정단위는 No-Quantum (Watt/m²sec)이며, 1nm간격으로 3회 측정된 평균값을 나타내었다. 그래프를 보면 광화학 반응이 잘 일어나는 영역인 430nm이하의 파장범위에서 태양광과 흑색램프의 스펙트럼 분포는 비슷한 경향을 나타내는 것을 확인할 수 있다⁶⁾.

3.2. NO₂ 일사량 측정 (NO₂ actinometry) 실험결과
대부분의 챔버 실험에서 NO₂의 광분해 속도는 NO₂ 일사량 측정을 이용해 결정되어진다. 이를 수행하기 위한 표준적인 방법은 전체 광 강도의 상대적인 측정으로서 NO₂의 광분해 반응속도를 측정하는 것이다. 대부분의 중요한 대기화학반응이 발생하는 430 nm이하의 파장에 대하여 특히 중요하다. 여기서 구해진 k값이 절대적 빛의 강도는 아니지만, 대기 화학에서 중요시되는 파장영역에서의 강도와 비교할 수 있게 해준다.

또한 NO₂ 광분해 상수는 뒤에 일어나는 과정의 결과에 결정적인 영향을 미치기 때문에 스모그 챔버 실험에서 모델 모사에서 광화학반응을 평가하는 매우 중요한 요소이다.

광화학 스모그 연구에서 가장 넓게 사용되는 자

외선 복사의 강도를 측정하는 방법은 질소상태에서 NO₂를 조사한 후 얻어진 결과를 통해 광분해 속도 k₁를 구하는 것이다⁷⁾. 다음 Fig. 5~6에 실내/외 스모그 챔버에서의 실험 결과를 나타내었다. 백1, 백2는 같은 조건에서 NO₂의 농도에 따라 구분한 결과이다.

일반적으로, NO₂ 광분해상수 k₁의 측정은 NO₂-시간 데이터로부터 정확히 계산된 방정식에 의해 얻을 수 있다.

$$k_1 = \frac{1}{2\Delta t} \left[(1 + R_1 - R_2) \ln \frac{[NO_2]_0}{[NO_2]} + R_2 \left(\frac{[NO_2]_0}{[NO_2]} - 1 \right) \right] \quad (1)$$

여기서, $R_1 = \frac{k_3[M]}{k_2}$ 이고, $R_2 = \frac{k_4[M]}{k_2}$ 이다.

다음의 Table 4에서는 1atm의 N₂하에서의 반응식과 광분해 속도상수를 나타내었다.

여기서 얻어진 NO₂의 초기농도와 NO₂의 시간별 농도변화 데이터로부터 식(1)을 사용하여 k₁값을 구하였다. 실험결과 얻어진 NO₂의 광분해 속도 상수 값은 흑색램프의 경우 0.0030min⁻¹이며, 태양광의

경우 0.0086min^{-1} 이다.

결과적으로 태양광의 광분해상수 k_1 이 인공광원인 흑색램프일 경우 보다 2배이상 높게 나타났다. 이는 실제 광원이 인공광원보다 큰 광원의 세기를

Table 4. Rate constants of related reactions

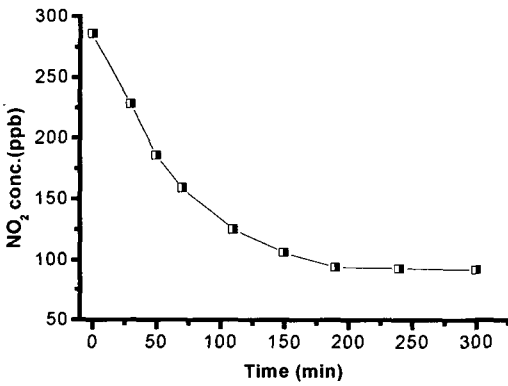
Reaction	Rate constant
$\text{NO}_2 + h\nu \xrightarrow{k_1} \text{O}(^3P) + \text{NO}$	the data from experiment
$\text{O} + \text{NO}_2 \xrightarrow{k_2} \text{NO} + \text{O}_2$	$1.38 \times 10^4 \text{ppm}^{-1} \text{min}^{-1}$ ¹⁾
$\text{O} + \text{NO}_2 + \text{M} \xrightarrow{k_3} \text{NO}_3 + \text{M}$	$4.5 \times 10^{-3} \text{ppm}^{-2} \text{min}^{-1}$ ¹⁾
$\text{O} + \text{NO} + \text{M} \xrightarrow{k_4} \text{NO}_2 + \text{M}$	$2.34 \times 10^{-3} \text{ppm}^{-2} \text{min}^{-1}$ ²⁾

Reference: ¹⁾Schuck et. al, ²⁾Kaufman

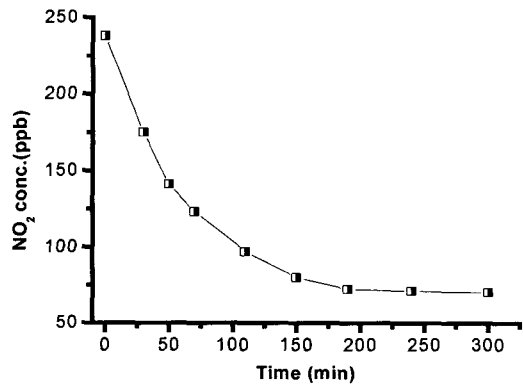
갖고 있다는 것이고, 실험결과 해석에 있어 이를 반영하여 평가하여야 할 것이다.

3.3. NOx - Air (Background Organics) Test

챔버 표면에서 비균일 반응 또는 벽면효과와 같은 반응이 발생할 수 있다⁸⁾. 주 메카니즘은 모든 챔버 내에서 비균일 기상 화학을 포함하고 있다. 따라서 개별적으로 챔버에 의존적인 물질에 대해서는 아직까지 불확실하나, 현재로서는 모든 주 메카니즘에서 일어나고 있는 주요한 라디칼인 OH를 생성하는 HONO가 관심의 대상이 되고 있다. HONO의 경우 반응기에서 사용되어진 NOx의 일부분이 반응기 벽 내에 침착되어진 후, 장시간의 반응 동안, 반응기내로 HONO를 방출한다. 이렇게 방출된 HONO가 광분해에 의해, OH를 생성함으로써 반응기내의 OH 라디칼의 양을 증가시키는 것이다. 이런 HONO

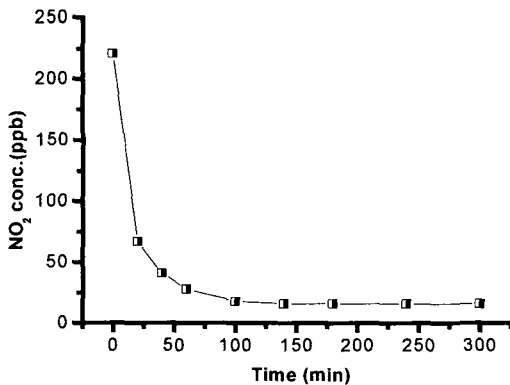


(Bag1)

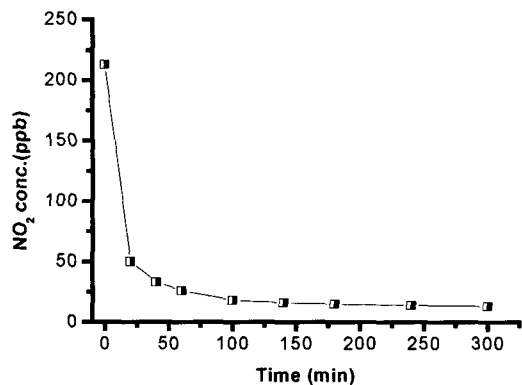


(Bag2)

Fig. 5. NO₂ actinometry experimental results in indoor chamber.



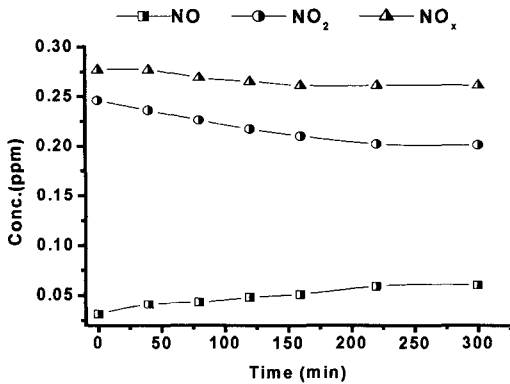
(Bag1)



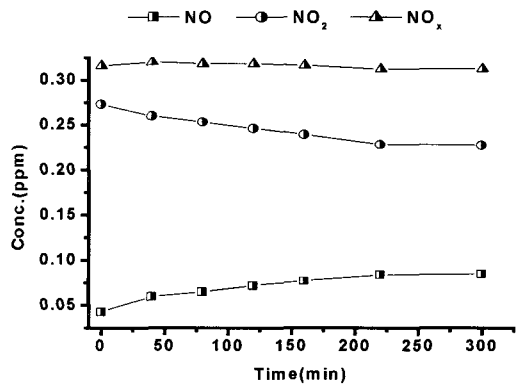
(Bag2)

Fig. 6. NO₂ actinometry experimental results in outdoor chamber.

실내/외 스모그 챔버에서의 방향족계 탄화수소의 광화학 반응 비교 연구

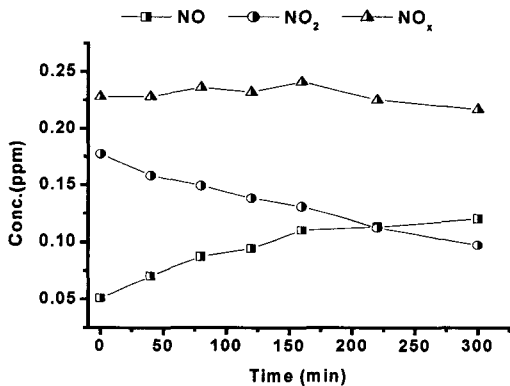


(Bag1)

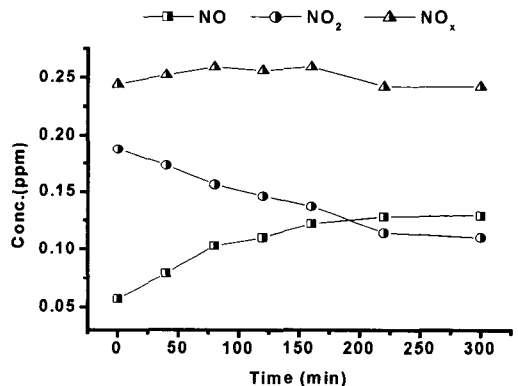


(Bag2)

Fig. 7. Background organic test at indoor chamber.



(Bag1)



(Bag2)

Fig. 8. Background organic test at outdoor chamber.

의 양을 측정할 수 있는 방법으로, 잘 알려진 반응 메커니즘을 사용하여 실험을 통해서 얻어진 실험치와 모델 예측치를 비교함으로써, 간접적으로 구할 수 있다. 이에 따라 전구물질에 대한 영향을 알아보기 위해서 NOx와 Air를 혼합한 상태에서 광조사를 함으로써, 일련의 반응에 의해 생성되는 포름알데하이드, PAN, NO, NO₂, O₃의 농도를 측정하였다. 다음 Fig. 7~8에 실험결과를 나타내었다.

실험결과 실내 챔버(모사광원사용)의 경우 백1, 2 모두 전구물질의 부산물인 포름알데하이드, O₃ 및 PAN이 거의 발생하지 않았다. 그림에서 나타난 것처럼 250분이 넘는 시간동안 NOx의 농도변화도 크게 관측되지 않았다. 반면 실외 챔버(실제광원사용)의 경우 백1, 2 모두 실내 챔버의 경우와 다르게, 상

당량의 NO₂가 200분 전후에서 NO로 전환되는 것을 알 수 있다. 이는 광원의 세기가 실내 챔버의 경우보다 강한데 기인한 것으로 보인다.

3.4. Toluene의 반응 실험결과

3.4.1. 실내 챔버의 실험결과

3.4.1.1 VOC/NOx = 3의 경우 (백1)

먼지 및 수분의 영향을 배제하기 위하여 먼지 및 수분 필터를 이용하여 수분과 먼지를 제거한 상태의 실제가스를 이용하여 실험하였다. 초기농도는 톨루엔 0.125 ppm, NO 0.036 ppm, NO₂ 0.005 ppm, HCHO 0.001 ppm, CH₃CHO 0.001 ppm의 조건에서 실험을 수행하였다. 대기 중 습도는 65%였으며, 백에 공급된 가스의 습도는 2%, 먼지는 2 μg/m³이었다.

Fig. 9에서 보는 바와 같이 톨루엔이 광분해되어짐에 따라 NO가 NO₂로 산화되어지고, 이에 따라 O₃의 농도가 증가한다. O₃ 농도는 NO₂가 최고농도에 도달하기 직전인 150min부터 본격적으로 증가하기 시작하고, HCHO, CH₃CHO 및 PAN의 농도는 반응 후반으로 갈수록 증가하고 있음을 알 수 있다.

Fig. 10은 모사를 통한 예측값과 실측값을 비교하여 나타낸 것이다. 기호는 실측값을, 실선은 예측값을 나타낸다. 보는 바와 같이 톨루엔의 경우 모델에서 계산된 값보다 실험에서 약간 더 많은 분해가 일어나고 있다. 반응초기의 반응물 및 생성물의 농도는 거의 일치하고 있으나, 후반으로 갈수록 차이를 나타내고 있다. NO₂의 경우 실측값이 예측 값보다 낮게 나타남으로써 O₃의 농도 또한 예측값과 약간의 차이가 있음을 알 수 있다. 그러나, 전반적으로 좋은 경향성의 일치를 나타내고 있음을 알 수 있다.

3.4.1.2. VOC/NO_x = 6의 경우 (백2)

다음으로 톨루엔의 증가에 따른 영향을 알아보고 자 톨루엔을 추가로 주입하여 실험하였다. 초기농도는 톨루엔 0.257 ppm, NO 0.038 ppm, NO₂ 0.004

ppm, HCHO 0.001 ppm, CH₃CHO 0.001 ppm의 조건에서 실험을 수행하였다. 백 1의 실험과 동시에 이루어져서 대기 중 습도 및 온도는 일치하고, 백에 채취된 가스의 습도 및 먼지도 같은 수준을 유지하였다.

Fig. 11에서 보는 바와 같이 톨루엔이 증가함에 따라 NO₂가 NO로 산화되어지는 시간이 감소됨을 알 수 있고, 따라서 O₃의 농도가 증가한다. 또한 HCHO, CH₃CHO 및 PAN의 농도 생성 및 증가속도가 빨라짐을 알 수 있다. O₃의 경우 실측값과 예측값의 간격이 약간 더 커짐을 알 수 있다.

3.4.2. 실외 챔버의 실험결과

실외 챔버의 경우에도(Fig. 12, 13) 마찬가지로 태양광에서 톨루엔의 농도가 증가함에 따른 실험을 실행하였다. 백1의 초기조건은 톨루엔 0.124 ppm, NO 0.036 ppm, NO₂ 0.005 ppm, HCHO 0.001 ppm, CH₃CHO 0.001 ppm이다. 그리고 대기 중 습도는 60%였으며, 백에 공급된 가스의 습도는 2%, 먼지는 2 μg/m³였다. 백2의 초기조건은 톨루엔 0.256 ppm, NO 0.038 ppm, NO₂ 0.004 ppm, HCHO 0.001 ppm, CH₃CHO 0.001 ppm이었다.

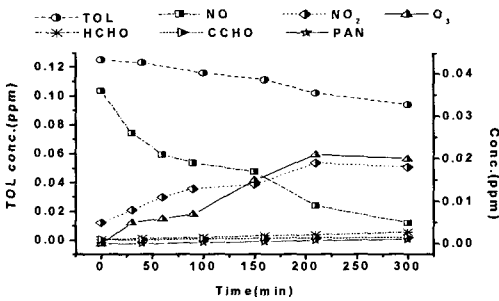


Fig. 9. Toluene photooxidation experimental results in indoor chamber (Bag1).

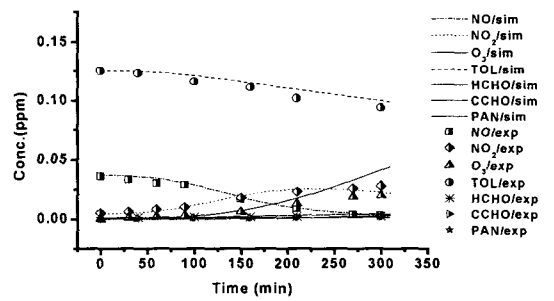


Fig. 10. Simulation and experimental results in indoor chamber (Bag1).

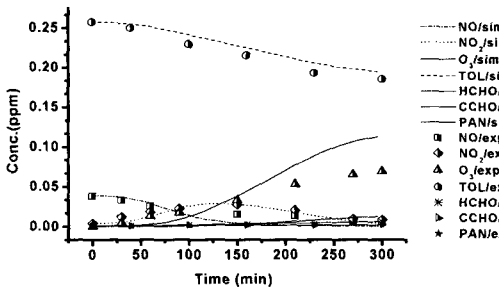


Fig. 11. Simulation and experimental results in indoor chamber (Bag2).

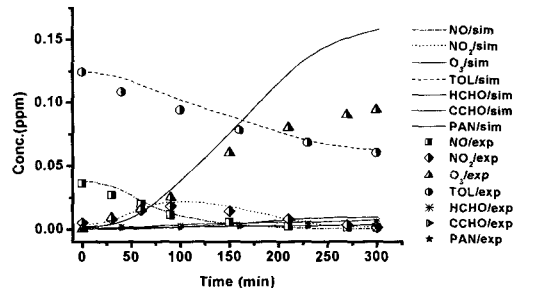


Fig. 12. Simulation and experimental results in outdoor chamber (Bag1).

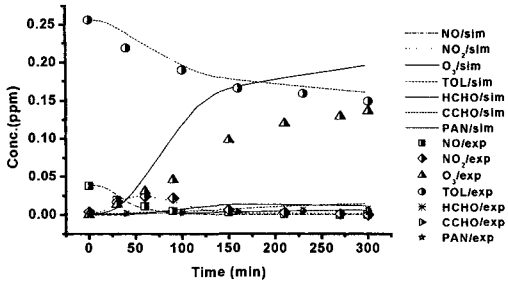
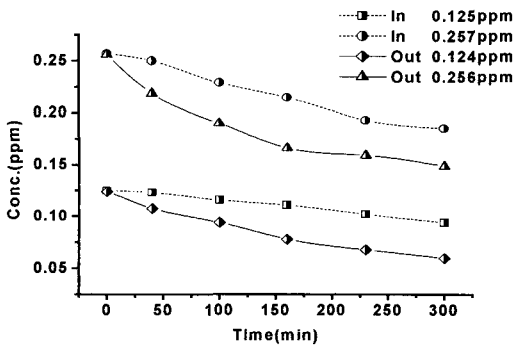
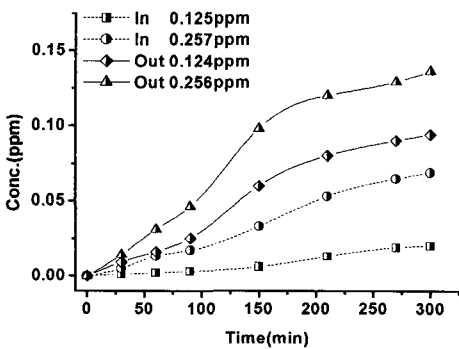


Fig. 13. Simulation and experimental results in outdoor chamber (Bag2).



(Toluene)



(Ozone)

Fig. 14. Toluene level trend and ozone generation trend for both indoor and outdoor chamber tests.

광원의 세기가 증가함에 따라 톨루엔이 광분해되는 속도가 매우 빨랐으며, NO가 NO₂로 산화되어지는 속도 및 O₃의 증가 속도가 매우 빠르게 진행되어졌다. 실내에서 모사광원을 이용한 실험보다 확실히 HCHO, CH₃CHO 및 PAN의 생성이 증가하고

있음을 알 수 있다. 또한 오존의 경우 예측치가 과잉 예측되었는데, 이는 실제적인 반응에서 생성된 과산화기(RO₂·)가 다른 과산화기와 반응하거나, NO가 다른 물질과 반응하여 NO₂의 산화가 제한되어 오존의 생성이 적게 생성된 것으로 판단된다.

다음의 Fig. 14는 톨루엔과 오존의 실내/외 챔버의 실험 결과를 비교하여 나타낸 것이다. 실외 챔버의 경우 실외 챔버보다 광원의 세기가 강하여 톨루엔의 광분해 속도가 빠른 것을 알 수 있다. 또한 고농도일수록 즉 VOC/NO_x의 비가 클수록 광분해가 더 잘 일어남을 알 수 있다. 오존의 경우에도 실외 챔버일수록, 톨루엔의 농도가 고농도 일수록 오존의 증가 속도가 빠른 것을 알 수 있다.

4. 결론

본 연구에서는 실제 대기의 농도수준에서 실외/외 스모그 챔버의 광화학 반응 메커니즘을 규명하기 위한 실험을 수행하였다. 이를 파악하기 위하여 오존, 알데히드, PAN 등의 2차 광화학 오염물질을 측정, 분석하였다. 또한 방향족계 탄화수소중 많은 비율을 차지하고 있는 톨루엔이 광화학 반응에 미치는 영향을 알아보기 위하여 수분 및 먼지를 제거한 상태에서 2차 광화학 오염물질의 농도변화를 알아보았으며 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) 실외스모그 챔버와 실외스모그 챔버의 광분해 상수를 구한 결과, 실측치와 계산치는 비슷한 결과를 나타내었으며, 실외 스모그 챔버의 흑색램프의 경우보다 실외 스모그 챔버의 태양광의 경우에 광분해 상수가 2배이상 높게 나왔다. 실질적으로 광분해되는 시간도 실외스모그 챔버의 경우 광도의 세기에 비례하여 빠르게 NO₂가 단 시간에 NO로 전환되었다.
- 2) 챔버내의 전구물질의 방해로 인한 반응물의 손실을 측정하기 위한 NO_x/Air의 실험에서는 전구물질에 의해 생성되어질 수 있는 2차 오염물질인 O₃, aldehyde, PAN이 거의 검출되지 않았고, 실외 스모그 챔버의 경우에는 200분 전후로 해서 NO₂가 NO로 전환되었으나 전체 NO_x에는 변화가 일어나지 않았다.
- 3) 방향족 탄화수소계 중의 톨루엔의 농도가 광분해 반응에 미치는 영향을 실험한 결과, 광 조사 시 VOCs가 분해되면서 NO가 NO₂로 산화되고, 이에 따라 2차오염물질인 오존(O₃), PAN, 알데하이드 등의 농도가 증가하였다. 모사를 통해 평가된 값과 실측값에 있어서 전반적으로 좋은 일치를 보이기도 하지만 오존(O₃)의 농도에 있어서 약간의 값의 차이를 보이기도 하였다. 이것은 대

기 중에 존재하는 peroxy 라디칼과 peroxy 라디칼 자신과의 반응, 대기중에 존재하는 다른 물질들의 반응 등에 의해 NO에서 NO₂로의 산화가 제한되어진 것으로 추측된다.

감사의 글

이 논문은 2002년도 서울시립대학교 학술연구조성비로 연구되었으며, 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

- 1) Seinfeld, J. H. and S. N. Pandis, 1998, Atmospheric Chemistry and Physics, John-Wiley, 140-152pp.
- 2) Carter, W. P. L., 1993, Environmental Chamber Studies of Maximum Incremental Reactivities of Volatile Organic Compounds, Report to Coordination Research Council.
- 3) Carter, W. P. L., 1996, The University of California, Riverside, Environmental Chamber Database for Evaluating Oxidant Mechanisms: Indoor Chamber Experiments through 1993, U.S. Environmental Protection Agency (EPA-600/R-96-078a,b)
- 4) Chang, T. Y., B. I. Nance. and N. A. Kelly, 1999, Modeling Smog Chamber Measurements of Incremental Reactivities of Volatile Organic Compounds, Atmospheric Environment, 33, 4571-4577.
- 5) Jeffries, H. E., 1995, A Microcomputer System for Testing Kinetics Mechanisms with Chamber Data, U.S.EPA, 1/2, 13-14.
- 6) Carter, W. P. L. and J. A. Pierce, 1995, Environmental Chamber Studies of Atmospheric Reactivities of Volatile Organic Compounds: Effects of Varying Chamber and Light Source, Coordinating Research Council.
- 7) Holmes, John. R., 1973, Measurement of Ultraviolet Radiation Intensity in Photochemical Smog Studies, Environmental Science & Technology, 7, 6.
- 8) Carter, W. P. L., 2001, Development of a Next-Generation Environmental Chamber Facility for Chemical Mechanism and VOC Reactivity Research, U.S. Environmental Protection Agency, 2-4pp.