

## 온도와 광도가 톨루엔-NO<sub>x</sub>-공기 혼합물의 광산화 반응에 미치는 영향의 비교

### Comparison of Temperature and Light Intensity Effects on the Photooxidation of Toluene-NO<sub>x</sub>-Air Mixture

주옥정<sup>1)</sup> · 배귀남\* · 최지은<sup>1)</sup> · 이승복  
김영성<sup>2)</sup> · 문길주 · 윤순창<sup>1)</sup>

한국과학기술연구원 환경기술연구단,

<sup>1)</sup>서울대학교 지구환경과학부, <sup>2)</sup>한국외국어대학교 환경학과

(2007년 3월 8일 접수, 2007년 6월 21일 채택)

Ok-Jung Ju<sup>1)</sup>, Gwi-Nam Bae\*, Ji-Eun Choi<sup>1)</sup>, Seung-Bok Lee,  
Young Sung Ghim<sup>2)</sup>, Kil-Choo Moon and Soon-Chang Yoon<sup>1)</sup>

*Center for Environmental Technology Research, Korea Institute of Science and Technology*

<sup>1)</sup>*School of Earth and Environmental Science, Seoul National University*

<sup>2)</sup>*Department of Environmental Science, Hankuk University of Foreign Studies*

(Received 8 March 2007, accepted 21 June 2007)

#### Abstract

To differentiate temperature effect from the light intensity effect on the formation of secondary products during the photooxidation of toluene-NO<sub>x</sub>-air mixtures, steady-state air temperature was changed from 20°C to 33°C at the same light intensity of 0.39 min<sup>-1</sup> in an indoor smog chamber. Smog chamber consisted of 64 blacklights and a 5.8-m<sup>3</sup> reaction bag made of Teflon film. Air temperature was controlled by an air-conditioning system. The starting time for rapid conversion of NO to NO<sub>2</sub> was slightly delayed with decreasing air temperature. In contrast to light intensity effect, the ozone formation time and the ozone production rate were insensitive to air temperature. Although the formation time for secondary organic aerosols was not changed, the particle number concentration increased with temperature. However, the newly formed secondary organic aerosol mass at lower temperature was higher than that at higher temperature. Since light intensity significantly affected the starting time and quantity of ozone and aerosol formation, it is considered that the temperature could contribute partly the quantity of aerosol formation during the photooxidation of toluene-NO<sub>x</sub>-air mixtures.

**Key words :** Smog chamber, Photooxidation, Toluene, Secondary organic aerosols, Temperature, Light intensity

\*Corresponding author.

Tel : +82-(0)2-958-5676, E-mail : gnbac@kist.re.kr

## 1. 서 론

태양광의 세기, 즉 광도(light intensity)는 지역, 계절, 시간에 따라 다르고, 구름 등과 같은 기상조건에 따라 수시로 변한다. 높은 위도의 도시, 겨울철, 해질 무렵 또는 구름이 많은 날에는 광도가 상대적으로 낮기 때문에 광화학 스모그를 발생시킬 수 있는 잠재력이 높은 대기질 상태에서도 광화학 반응이 활발하지 않아 스모그로 진전되지 못할 수 있다. 광도가 변하면 NO<sub>2</sub>의 광분해 상수(NO<sub>2</sub> photolysis rate,  $k_1$ )가 변하여 광화학 반응의 정도가 달라져 기체상 및 입자상 물질의 반응에도 영향을 미치게 된다. 광도가 광화학 반응에 직접적으로 영향을 미치는 것은 NO<sub>2</sub>, HCHO, HONO 등과 같이 태양광, 특히 자외선에 의해 빠르게 분해되는 물질들 때문이다. 예를 들면, 톨루엔-NO<sub>x</sub>-공기 혼합물의 광산화 반응에서 NO<sub>2</sub> 농도의 변화는 광도에 따라 크게 달라졌다(최지은 등, 2006).

온도는 광화학 반응에 의한 오존 생성에 영향을 미치는 가장 중요한 기상 인자 중의 하나이며, 오존 생성과 기온의 관계는 빈번하게 검토되어 왔다(NRC, 1991; Carter *et al.*, 1979). 온도는 가스 분자들의 반응속도에 영향을 미치는데, 일반적으로 온도가 높을 때 오존이 활발하게 생성되어 축적됨으로써 농도가 높아진다. Carter *et al.* (1979)은 다양한 탄화수소, NO<sub>x</sub> 및 공기 혼합물의 광화학 반응에서 온도가 증가함에 따라 탄화수소가 더 많이 줄어들고, NO가 NO<sub>2</sub>로 더 많이 변환된다고 보고하였다. Hatakeyama *et al.* (1991)은 온도가 높을수록 오존이 더 빠르게 생성되며, 높은 농도가 더 오래 지속되는 것을 보고하였다. Takekawa *et al.* (2003)은 온도가 이차 유기 에어로졸(secondary organic aerosols, SOA) 생성의 중요한 요소 중 하나이며, 낮은 온도에서 RCO<sub>3</sub>NO<sub>2</sub>, RO<sub>2</sub>NO<sub>2</sub>와 같은 혼합물의 열분해율이 낮고 NO<sub>2</sub>의 재생성이 억제되어 NO<sub>2</sub>의 광분해로 인한 NO 생성도 억제되며, 이로 인해 이차 유기 에어로졸을 더 많이 생성시키는 반응이 일어나 낮은 온도에서 SOA 생성량이 더 많다고 주장하였다.

환경부에서는 오존 생성에 기여하는 휘발성 유기 화합물(volatile organic compounds, VOCs) 중 56종의 광화학 오염물질을 선정하여 측정하고 있는데, 이

중 톨루엔의 오존 생성 기여율이 가장 큰 것으로 나타났다(환경부, 2004). 또한, 톨루엔은 광화학 반응을 통해 SOA를 생성하는 능력도 매우 뛰어난 방향족 화합물이다(이영미 등, 2005a). 주로 도시지역에 대한 것이나 기체 반응에 대한 윤곽이 어느 정도 파악된 1990년 이후 톨루엔을 비롯한 방향족 탄화수소(aromatic hydrocarbons)의 SOA 생성에 관한 연구가 스모그 챔버 실험을 통해 많이 수행되었다(Hurley *et al.*, 2001; Atkinson, 2000; Dodge, 2000; Forstner *et al.*, 1997; Odum *et al.*, 1997a, b; Izumi and Fukuyama, 1990; Jennifer *et al.*, 1987). 국내에서도 이영미 등(2005a, b)은 챔버 실험을 통해 초기 톨루엔 농도와 초기 톨루엔/NO<sub>x</sub> 농도비(ppbC/ppb)가 톨루엔의 광산화 반응에 미치는 영향을 조사하였다. 최지은 등(2006)은 광도가 톨루엔의 광산화 반응에 미치는 영향을 조사하였다. 그런데 광도를 다르게 하면 온도가 달라지므로, 광도 영향에는 온도 영향도 포함되어 있다.

따라서 본 연구에서는 광도에 포함되어 있는 온도의 영향을 파악하기 위하여 광도가 일정한 조건(NO<sub>2</sub> photolysis rate,  $k_1=0.39 \text{ min}^{-1}$ )에서 정상상태의 온도를 4가지(20, 25, 28, 33°C)로 조절하여 온도가 톨루엔-NO<sub>x</sub>-공기 혼합물의 광산화 반응에 미치는 영향을 살펴보았다. 이때 초기 톨루엔/NO<sub>x</sub> 농도비(ppbC/ppb)는 약 22로 비슷하였다. 이 연구결과를 최지은 등(2006)의 결과와 비교하여 톨루엔의 광산화 반응에 의한 오존 및 이차 유기 에어로졸의 생성에서 광도와 온도의 역할을 살펴보았다.

## 2. 챔버 실험

### 2.1 실험장치

그림 1에 나타난 바와 같이 스모그 챔버는 본체(housing), 광원, 반응용 테플론 백(Teflon bag), 샘플링 및 주입 포트 등으로 구성되어 있다. 본체의 프레임은 알루미늄 프로파일로 제작하였고, 광원이 설치된 캐비닛을 본체의 양 옆면으로 사용하였다. 광원으로 가격이 저렴하고 사용이 간편하며 광화학 반응이 일어나는 290~400 nm 영역의 파장이 태양광과 유사한 blacklight을 선정하여 챔버 양측면에 총 64개를 설치하여 안정기 1대에 2개의 blacklight을 연결

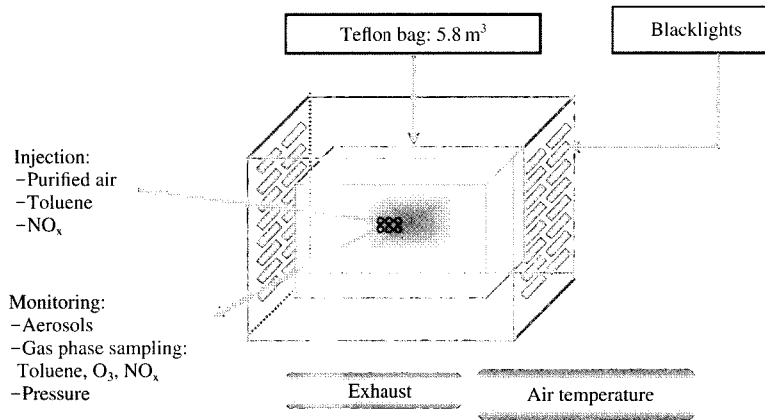


Fig. 1. Schematic diagram of the experimental system.

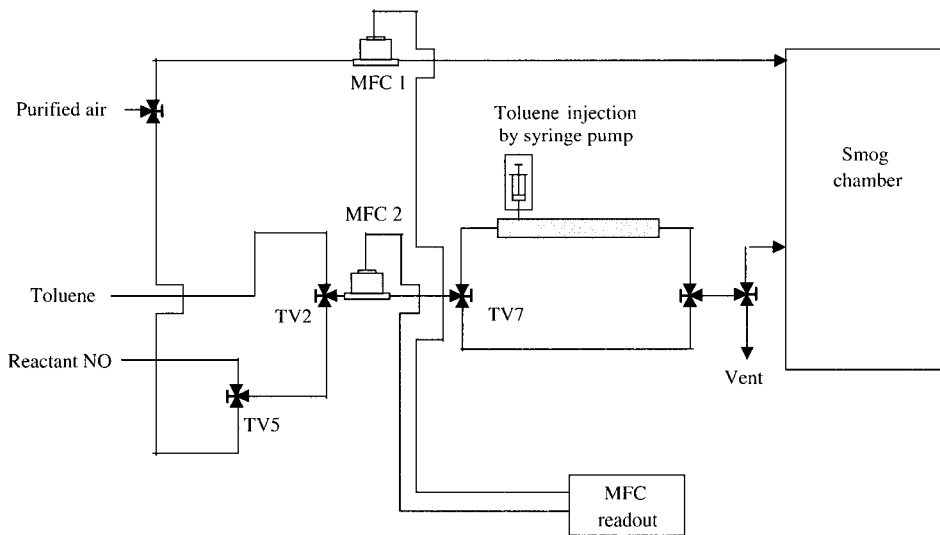


Fig. 2. Schematic diagram of the gas flow control unit.

한 후 개별적으로 스위치를 만들어 광도를 조절하였다(배귀남 등, 2003).

반응용 백으로는 빛이 잘 투과되고 화학적으로 불활성이며, 공기의 양에 따라 수축 및 팽창이 용이한 두께가 2 mil (약 51 μm)인 테플론 필름을 사용하였다. 부피가 약 5.8 m<sup>3</sup> (1.8 × 1.8 × 1.8 m)인 정육면체 모양의 반응백을 제작하였고, 테플론 백의 단위 체적당 표면적의 비는 약 3.3 m<sup>-1</sup>이었다. 정전기로 인해 입자가 테플론 백의 표면에 침착되어 에어로졸이 손

실되므로, 에어로졸 측정값에 벽면손실을 보정하였다(Lee et al., 2004).

테플론 백 앞면에는 오염물질을 제거시킨 청정공기 주입용, 톨루엔과 NO 주입용, 기체상 물질 측정용, 톨루엔 측정용, 에어로졸 측정용, 챔버 압력 측정용으로 총 6개의 포트를 만들었으며, 바닥면에는 펌프를 연결하여 백 내부의 공기를 배출시킬 수 있도록 하였다.

NO, 톨루엔 및 청정공기를 주입하기 위해 사용한

가스유량 제어부분의 개략도를 그림 2에 나타냈다. 테플론 백을 청정공기로 채울 경우 MFC1 (mass flow controller 1, 질량유량 제어기)을 이용하였고, 톨루엔을 액상으로 주입할 경우 MFC2를 이용하여 청정공기를 운반기체로 사용하였다. 이때 MFC2로부터 TV7 (three-way valve 7)을 지난 튜브 하나를 약 100°C까지 가열하여 액상의 톨루엔이 주입되면서 바로 기화되도록 하였고, 마이크로 주사기 펌프 (micro-syringe pump)를 이용해 톨루엔이 일정 속도로 서서히 백 내부로 주입되도록 하였다. 기상의 NO를 주입할 경우 TV5와 TV2를 교대로 전환하여 MFC2를 이용해 챔버 내에 NO를 주입하였으며, 가스를 공급하기 전후에 청정공기를 흘려보내 튜브 내 잔류 가스의 영향을 배제하고자 하였다.

O<sub>3</sub>과 NO-NO<sub>2</sub>-NO<sub>x</sub>는 각각 O<sub>3</sub> 분석기 (U.V. photometric O<sub>3</sub> analyzer, Thermo Environmental Instruments model 49C)와 NO-NO<sub>2</sub>-NO<sub>x</sub> 분석기 (chemiluminescence NO-NO<sub>2</sub>-NO<sub>x</sub> analyzer, Thermo Environmental Instruments model 42C)로 측정하였다. 또한, 온습도 센서에 의한 챔버 내 오염을 예방하기 위하여 테플론 백 바닥면 근처에 온습도 센서 (Sato Keiryoki model SK-L200Th)를 설치하여 백 주위의 기온을 측정하였다.

톨루엔은 기체 크로마토그래피/불꽃이온화 검출기 (GC/FID, Agilent Technologies model 6890N)로 분석하였다. 채취된 시료의 농도가 낮아 0.15 L/min으로 3.3분 동안 채취한 시료 500 cm<sup>3</sup>를 전처리기 (pre-concentrator, Entech model 7100)로 농축시킨 후 주입하였으며, 칼럼으로는 HP-5 (Agilent, 0.32 mm × 30 m × 0.25 μm)를 사용하였다. 표준 BTEX 가스 (Scott Specialty Gases, 벤젠 10.5 ppm, 톨루엔 10.6 ppm, 에틸벤젠 9.82 ppm, *m*-자일렌 9.63 ppm, *o*-자일렌 9.53 ppm, *p*-자일렌 9.63 ppm)를 99.9999% N<sub>2</sub>로 희석하여 0~1 ppm 범위의 6가지 농도를 만든 후 시료와 동일하게 전처리기로 농축하여 분석한 결과로부터 검량선을 작성하여 농도 산출에 이용하였다. 톨루엔 표준 기체의 경우 농도가 225.9 ppb일 때 표준 불확도는 2.65 ppb, 검출한계 (LOD)는 8.12 ppb이었다. 톨루엔 시료의 경우 농도가 1051.9 ppb일 때 표준 불확도는 6.13 ppb이었다.

에어로졸의 입경별 수 농도 분포는 SMPS (scanning mobility particle sizer, TSI model 3934U)로 측정

하였다. 사용된 SMPS는 입경을 분류하는 EC (electrostatic classifier, TSI model 3071)와 입자의 수 농도를 측정하는 CPC (condensation particle counter, TSI model 3010)로 구성하였다. EC는 에어로졸 유량 (aerosol flow)이 0.3 L/min, 보호공기 유량 (sheath flow)이 3 L/min인 조건에서 사용하였으며, 이 때 측정 입경 범위는 16.5~626 nm이었다. 톨루엔의 광산화 반응에 의해 생성된 이차 유기 에어로졸은 모두 구형이고 대부분 단일 입자로 존재하므로 (이영미 등, 2005b), 측정된 수 농도를 질량 농도로 변환할 때 에어로졸을 밀도가 1 g/cm<sup>3</sup>인 구로 가정하였다.

## 2.2 실험방법

온도가 톨루엔-NO<sub>x</sub>-공기 혼합물의 광산화 반응에 미치는 영향을 살펴보기 위하여 먼저 기체상 및 입자상 오염물질을 제거시킨 청정공기를 챔버 내부에 주입하였다. 그리고 톨루엔/NO<sub>x</sub> 농도비 (ppbC/ppb)가 약 22가 되도록 일정한 농도의 톨루엔 (581~597 ppb)과 NO<sub>x</sub> (186~195 ppb)를 주입하였다. 공조기를 사용하여 실내 온도와 상대습도를 일정하게 유지시키는 클린룸의 내부에 챔버를 설치하였으며, 실내 온도를 다르게 설정하여 챔버의 정상상태 온도를 4가지 (20, 25, 28, 33°C)로 변화시켰다. 실험에 사용한 청정공기의 노점온도는 -15°C 이하이며, 이것은 기온이 18°C일 때 상대습도가 8% 이하인 것을 의미한다 (배귀남 등, 2003). 인공광을 모두 켜고 실험하였으며, 이 때 NO<sub>2</sub>의 광분해 상수 (k<sub>1</sub>)는 0.39 min<sup>-1</sup>이었다.

다음과 같은 순서로 광화학 반응 실험을 수행하였다. ① 테플론 백 내부에 잔존하는 오염물질을 제거하기 위해 청정공기로 2번 테플론 백 내부의 공기를 교체하였다. 이때 기체상 물질의 농도는 1 ppb 이하이었다. ② 인공광을 켜고 테플론 백 내부의 압력을 주위 압력보다 약 0.8 mmH<sub>2</sub>O 높게 유지한 상태에서 일정량의 청정공기를 주입하면서 동시에 배출시키는 작업을 24시간 이상 실시하였다. ③ 인공광을 끈 상태에서 다시 1시간 이상 연속적으로 백 내부의 공기를 교체하면서 기체상 물질 및 에어로졸 농도를 측정하여 테플론 백 내 초기 NO<sub>x</sub>, O<sub>3</sub> 농도는 각각 3 ppb, 1 ppb 이하, 초기 입자의 수 농도는 20개/cm<sup>3</sup> 이하가 되도록 만들었다. ④ 일정량의 NO와 톨루엔을 질량 유량 조절기를 이용하여 주입하였다. ⑤ 톨루엔

과 NO 농도가 평형상태에 도달하면 인공광을 켜고 4~7시간 동안 기체상 물질과 에어로졸의 농도를 측정하였다. 즉, 1분 간격으로 기체상 물질, 5분 간격으로 에어로졸, 25~30분 간격으로 톨루엔을 측정하였다.

광산화 반응에 의해 생성된 에어로졸은 정전기, 대류확산, 중력침강 등에 의해 테플론 백 벽면에 침착되어 실험하는 동안 자연스럽게 감소하게 된다 (Crump and Seinfeld, 1981). Lee *et al.* (2004)은 본 실험에 사용한 챔버와 동일한 크기의 5.8 m<sup>3</sup> 챔버에 대기를 채워 벽면 손실률을 실험적으로 구하였다. 각 입경에 따라 벽면 손실률을 다르게 하여 보정한 것과 평균값을 사용하여 보정한 것의 차이가 크지 않아 본 실험에서는 20~300 nm 범위인 입자의 평균 벽면 손실률인 6.9 × 10<sup>-5</sup> sec<sup>-1</sup>을 사용하여 입자의 수 농도와 질량 농도를 보정하였다 (주옥정, 2006; Lee *et al.*, 2004).

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1 기체 농도의 변화

본 연구에서는 톨루엔-NO<sub>x</sub>-공기 혼합물을 챔버에 주입하여 인공광을 조사하면서 광산화 반응을 관찰하였다. 각 실험의 초기 조건 (톨루엔 농도, NO<sub>x</sub> 농도, 톨루엔/NO<sub>x</sub> 농도비, 기온)과 정상상태 온도, 인공광의 조사시간 (irradiation time)을 정리하여 표 1에 나타냈다.

인공광을 켜면 열에 의해 챔버 내부의 온도가 상승하게 되는데, 실험하는 동안 챔버 주위의 온도 변

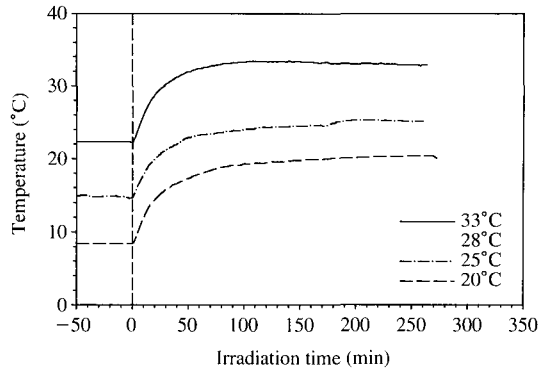


Fig. 3. Variation of air temperature outside of the Teflon bag during the irradiation.

화를 측정하여 그림 3에 나타냈다. 인공광을 켜면 초기에 온도가 빠르게 상승하여 30~40분이 지나면 정상상태 온도의 80%에 이르렀고, 주위와의 열평형에 의해 약 100~200분 사이에 0.8°C 이내의 온도 편차를 보이며 거의 일정한 온도를 유지하였다. 본 연구에서는 이 시간대의 평균 온도를 정상상태 온도로 간주하였다. 4가지 실험 조건에서 정상상태 온도는 각각 19.8, 24.6, 27.9, 33.3°C이었다 (표 1).

인공광을 조사하면 시간경과에 따라 NO 농도는 감소하고 NO<sub>2</sub> 농도는 증가하는데, 조사시간 동안 NO와 NO<sub>2</sub>의 농도 변화를 나타낸 그림 4를 보면, 온도가 높을수록 NO와 NO<sub>2</sub> 농도가 급격하게 변하는 시간이 약간 빨라진다. 주입된 NO가 약 반으로 줄어들어 100 ppb가 되는 시간은 각각 81분 (20°C), 76분 (25°C), 74분 (28°C), 71분 (33°C)이었으며, NO가 NO<sub>2</sub>로 산화되어 생성된 NO<sub>2</sub> 농도가 100 ppb로 되는 시간은 83분 (20°C), 80분 (25°C), 80분 (28°C), 74분 (33°C)이었다. Hatakeyama *et al.* (1991)도 온도가 낮을 때 NO의 감소와 NO<sub>x</sub>-NO-PAN(초기 단계에서는 주로 NO<sub>2</sub>)의 생성이 지연된다고 보고하였다.

NO의 농도 변화에서 초기의 시간지체 (time lag)는 인공광을 조사하면서 온도가 정상상태에 도달하는 시간과 유사하였다. NO<sub>2</sub>, 오존과 같은 광산화물이 본격적으로 생성되기에 앞서 연쇄 반응이 진행되는 시기일 뿐 온도 변화가 주요 인자는 아니라고 생각된다. NO가 본격적으로 감소하는 시기는 NO<sub>2</sub>가 생성되기 시작하는 시기와 같다. 그러나 NO<sub>2</sub> 농도의 증가는 광정상 상태 (photostationary state)에서 오존 농

Table 1. Experimental conditions for the photooxidation of toluene-NO<sub>x</sub>-air mixture experiments.

Steady state temperature (°C)*	19.8	24.6	27.9	33.3
Initial concentrations				
Toluene (ppb)	581.8	590.0	581.5	597.4
NO (ppb)	191.9	188.0	184.3	184.9
NO <sub>2</sub> (ppb)	2.5	0.9	1.8	5.3
NO <sub>x</sub> (ppb)	194.4	188.9	186.1	190.2
Toluene/NO <sub>x</sub> (ppbC/ppb)	20.9	21.9	21.9	22.0
Air temperature (°C)	8.4	14.7	16.6	22.6
Irradiation time (min)	275	260	323	264

\* Mean temperature for 100~200 min.

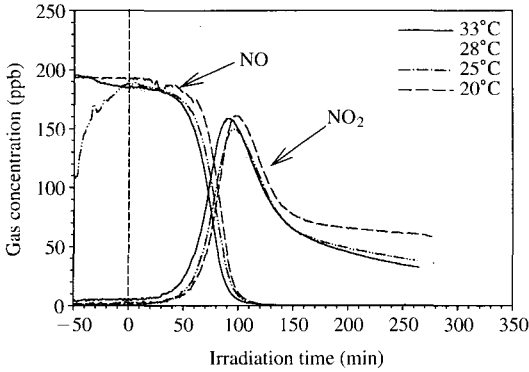


Fig. 4. Change in NO and NO<sub>2</sub> concentrations during the irradiation.

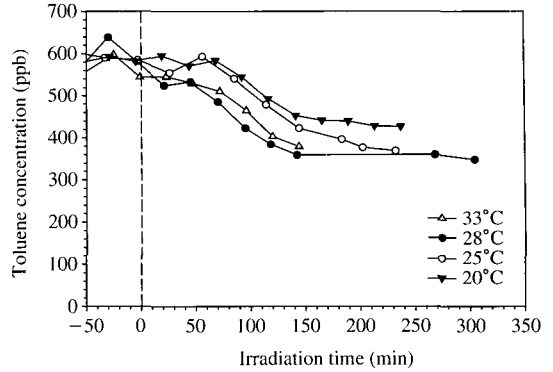
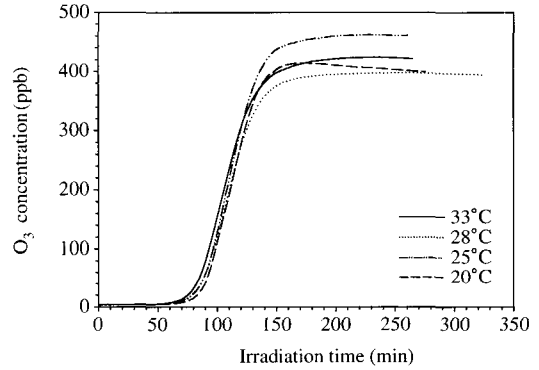


Fig. 5. Change in toluene concentration during the irradiation.

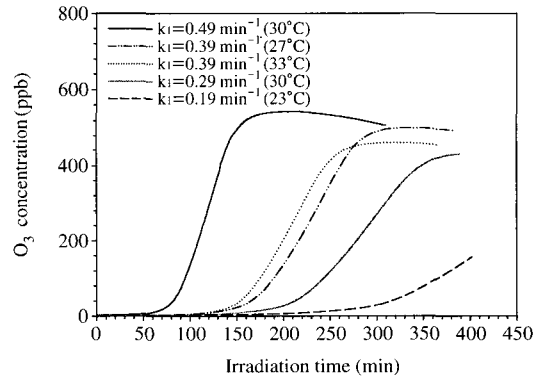
도가 NO<sub>2</sub>/NO에 비례하는 것과 같이 곧바로 오존 생성으로 이어지면서 감소하기 시작하고 NO<sub>2</sub> 농도의 감소에 반비례하여 오존 농도가 높아진다. NO에 뒤이은 NO<sub>2</sub> 감소는 질소분이 제3의 물질로 전환됨을 의미하는데, 뒤에서 살펴보겠지만 NO<sub>2</sub>가 감소되기 시작하면서 입자수가 급격히 증가한다는 점에서 입자로의 전환을 추정할 수 있다.

이전 연구에서 593~647 ppb의 톨루엔과 370~423 ppb의 NO<sub>x</sub>를 챔버에 주입하여 톨루엔/NO<sub>x</sub> 농도비 (ppbC/ppb)가 약 11인 조건에서 광도의 영향을 살펴보았다(최지은 등, 2006). 비록 톨루엔/NO<sub>x</sub> 농도비 (ppbC/ppb)가 본 연구의 농도비와 달라 직접적인 비교는 어렵지만, NO<sub>2</sub>의 광분해 상수가 0.19~0.49 min<sup>-1</sup> 범위로 달라질 때 NO의 감소와 NO<sub>2</sub>의 생성 시기가 크게 달라졌다. 또한, 동일한 광도(0.39 min<sup>-1</sup>)에서 정상상태 온도가 33°C에 비해 27°C로 낮은 경우 NO의 감소와 NO<sub>2</sub>의 생성 시기가 약간 지연되었으나, 그 차이는 광도 영향에 비해 매우 적었다.

톨루엔의 농도 변화를 나타낸 그림 5를 보면, 톨루엔이 감소하기 시작하는 시각은 대체로 NO가 NO<sub>2</sub>로 급격히 산화되는 시각과 비슷하였다(최지은 등, 2006). 톨루엔/NO<sub>x</sub> 농도비 (ppbC/ppb)가 약 10~11인 경우 톨루엔 농도가 감소하기 시작하면 거의 비슷한 비율로 조사시간 동안 감소하는데(최지은 등, 2006; 이영미 등, 2005a), 본 연구에서 톨루엔 농도는 처음에 빠르게 감소하다가 최고 오존 농도 근처에서 천천히 감소하는 추세를 나타냈다. 이영미 등(2005a)의 연구에서 톨루엔/NO<sub>x</sub> 농도비 (ppbC/ppb)가 약 20인



(a) Effect of temperature. Toluene/NO<sub>x</sub> ratio is about 22, and k<sub>1</sub> is 0.39 min<sup>-1</sup>.



(b) Effect of light intensity. Toluene/NO<sub>x</sub> ratio is about 11, and steady-state temperature ranges from 23°C to 33°C (Choi et al., 2006).

Fig. 6. Change in O<sub>3</sub> concentration during the irradiation.

경우에도 이러한 경향이 나타났다.

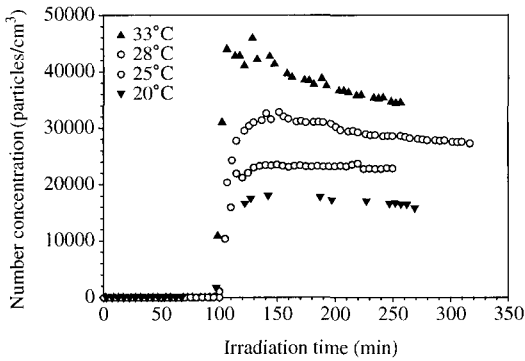
인공광을 조사한 후 NO와 NO<sub>2</sub> 농도가 급격히 변할 때 톨루엔 농도가 감소하기 시작하고 오존이 서서히 생성되기 시작한다. 톨루엔이 NO<sub>3</sub> 라디칼, OH 라디칼과 광화학 반응을 하여 생성된 중간 생성물(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>2</sub>·, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>2</sub>OO·, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>2</sub>O·)이 오존 대신 NO를 산화시킴으로써 오존 농도가 증가한다(이영미 등, 2005a; Tuazon *et al.*, 1986; Leone *et al.*, 1985). 톨루엔의 광산화 반응에 의해 생성된 오존의 농도 변화를 나타낸 그림 6(a)를 보면, 오존은 초기에 서서히 생성되고 농도가 약 20 ppb에 이르러 급격히 생성되어 거의 선형적으로 증가하여 최고 오존 농도에 도달하였다. 20 ppb의 오존이 생성되는 시기는 83분(20°C), 82분(25°C), 79분(28°C), 76분(33°C)으로 크게 다르지 않지만, 정상상태의 온도가 가장 높을 때 가장 빨랐다.

광도 영향에 관한 이전 연구결과를 나타낸 그림 6(b)를 보면, 오존 생성 시기 및 오존 생성량은 광도에 따라 크게 달라졌으며, 동일한 광도(0.39 min<sup>-1</sup>)에서 정상상태 온도가 33°C에 비해 27°C로 낮은 경우 20 ppb의 오존이 생성되는 시기가 약 8분 늦었다(최지은 등, 2006).

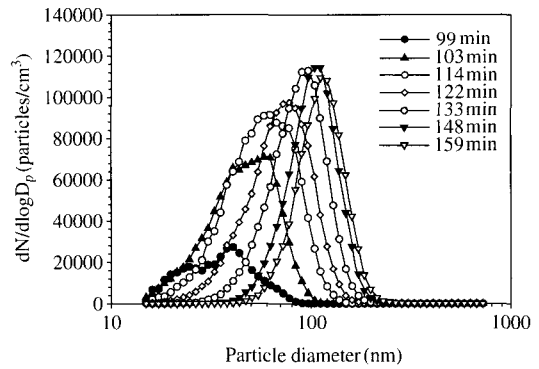
이러한 비교로부터 광도가 달라지면 열평형에 의해 정상상태 온도가 달라져 광도 영향에 온도 영향도 포함되지만, 톨루엔-NO<sub>x</sub>-공기 혼합물의 광산화 반응에서 온도가 NO, NO<sub>2</sub>, O<sub>3</sub> 등의 기체상 물질의 농도 변화에 미치는 영향은 광도에 비해 매우 적은 것으로 판단된다.

### 3.2 에어로졸의 생성 및 성장

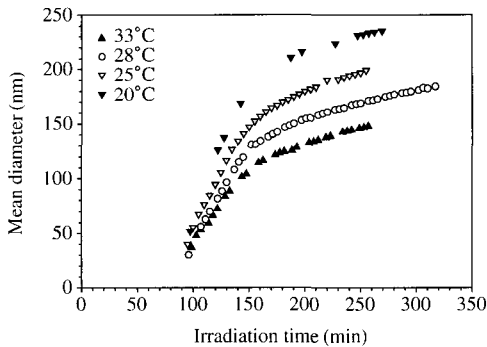
일반적으로 톨루엔의 광산화 반응에 의해 오존이 먼저 생성된 후 뒤이어 에어로졸이 생성되기 시작한



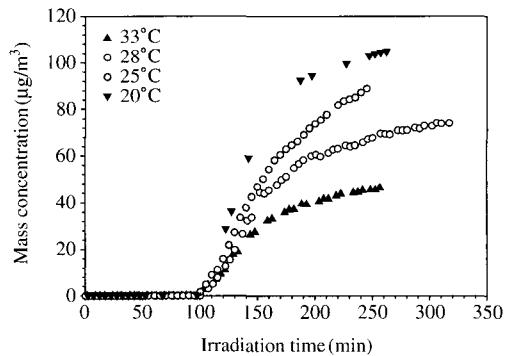
(a) Number concentration



(b) Size distribution at 33°C



(c) Mean diameter



(d) Mass concentration

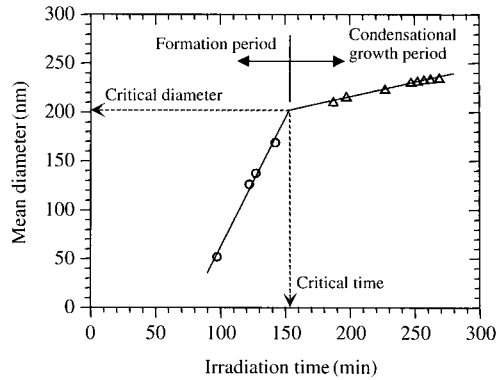
Fig. 7. Effect of steady-state temperature on the aerosol formation and condensational growth.

다(이영미 등, 2005b). 톨루엔의 광산화 반응에서 조사시간에 따른 에어로졸의 수 농도 변화를 나타낸 그림 7(a)를 보면, 에어로졸이 생성되는 시기는 온도에 무관하게 거의 비슷하지만, 온도가 높을수록 초기에 생성된 입자 수가 뚜렷하게 많음을 알 수 있다. 130분 이내에 초기 핵 생성에 의해 입자 수가 급격히 증가하여 최고 수 농도를 나타낸 후, 대부분의 가스 증기가 이미 생성된 에어로졸에 응축되어 성장하면서 거의 비슷한 수 농도를 유지한다. 정상상태 온도가 33°C인 경우 최고 수 농도가 높아 응집에 의해 수 농도가 감소하는 경향을 나타낸다.

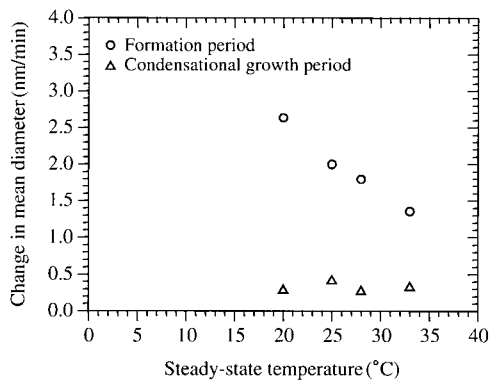
그림 7(b)는 정상상태 온도가 33°C인 경우 입자가 생성되는 초기 입경분포의 변화를 나타낸 것이다. 인공광을 조사하여 133분이 경과한 후부터 피크 농도는 더 이상 증가하지 않고 입경분포가 서서히 오른쪽으로 이동하여 모드 입경이 증가하였다. 조사시간 동안 평균 입경의 변화를 나타낸 그림 7(c)를 보면, 평균 입경의 변화율은 뚜렷하게 2가지 영역으로 구분된다. 즉, 초기 핵 생성에 의해 수 농도가 급격하게 증가하는 시기 (formation period)에 평균 입경도 빠르게 커지고, 최고 수 농도를 나타낸 이후 생성보다 성장이 주도하는 시기 (condensational growth period)에도 평균 입경은 계속 증가하는데 평균 입경의 변화율은 둔화된다. 그림 5에 나타낸 톨루엔 농도를 보면, 입자의 생성 시기에는 톨루엔의 농도가 빠르게 감소하지만, 입자의 응축 성장 시기에는 톨루엔 농도의 감소율이 뚜렷하게 낮아졌다. 즉, 입자의 생성 및 성장 메커니즘은 톨루엔의 반응성과 밀접하게 관련되어 있음을 알 수 있다.

그림 7(c)의 평균 입경 변화를 생성과 성장 시기로 구분하고 시기가 변하는 임계점을 그림 8(a)에 정의하였다. 그림 8(b)에 나타낸 바와 같이 입자 생성 시기의 평균 입경의 변화율은 정상상태 온도가 낮을수록 컸지만, 응축 성장 시기에는 변화율이 상대적으로 적고 온도에 무관하게 거의 비슷하였다. 그림 8(c)에 나타낸 바와 같이 평균 입경의 변화율이 달라지는 임계 평균 입경 (critical mean diameter)은 온도가 낮을수록 컸지만, 임계 조사시간 (critical irradiation time)은 거의 비슷하였다.

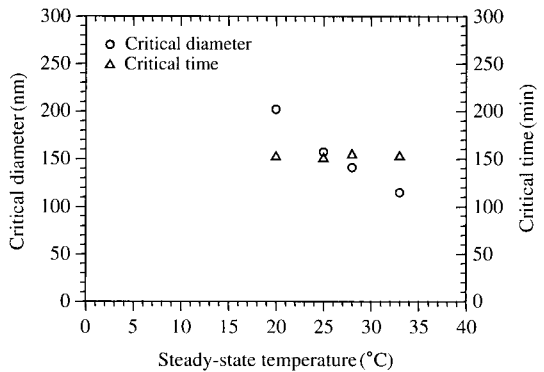
앞에서 언급한 바와 같이 생성된 에어로졸은 모두 구형이고 대부분 단일 입자로 존재하므로(이영미 등, 2005b), 에어로졸을 밀도가 1 g/cm<sup>3</sup>인 구로 가정



(a) Definition of particle growth used in this study at 20°C



(b) Change in mean diameter



(c) Critical mean diameter and critical irradiation time

**Fig. 8. Dependency of particle growth on the steady-state temperature.**

하여 측정된 수 농도를 질량 농도로 변환하여 그림 7(d)에 나타냈다. 정상상태 온도가 낮을수록 수 농도



가 낮았지만, 평균 입경이 커서 질량 농도가 더 높았다. 즉, 온도가 낮을수록 톨루엔이 에어로졸로 변환되는 양이 더 많았다. 이러한 경향은 온도가 낮을수록

이차 유기 에어로졸의 생성량이 많다는 Takekawa *et al.* (2003)의 연구결과와 일치한다.

광도 영향에 대한 이전 연구결과를 나타낸 그림 9

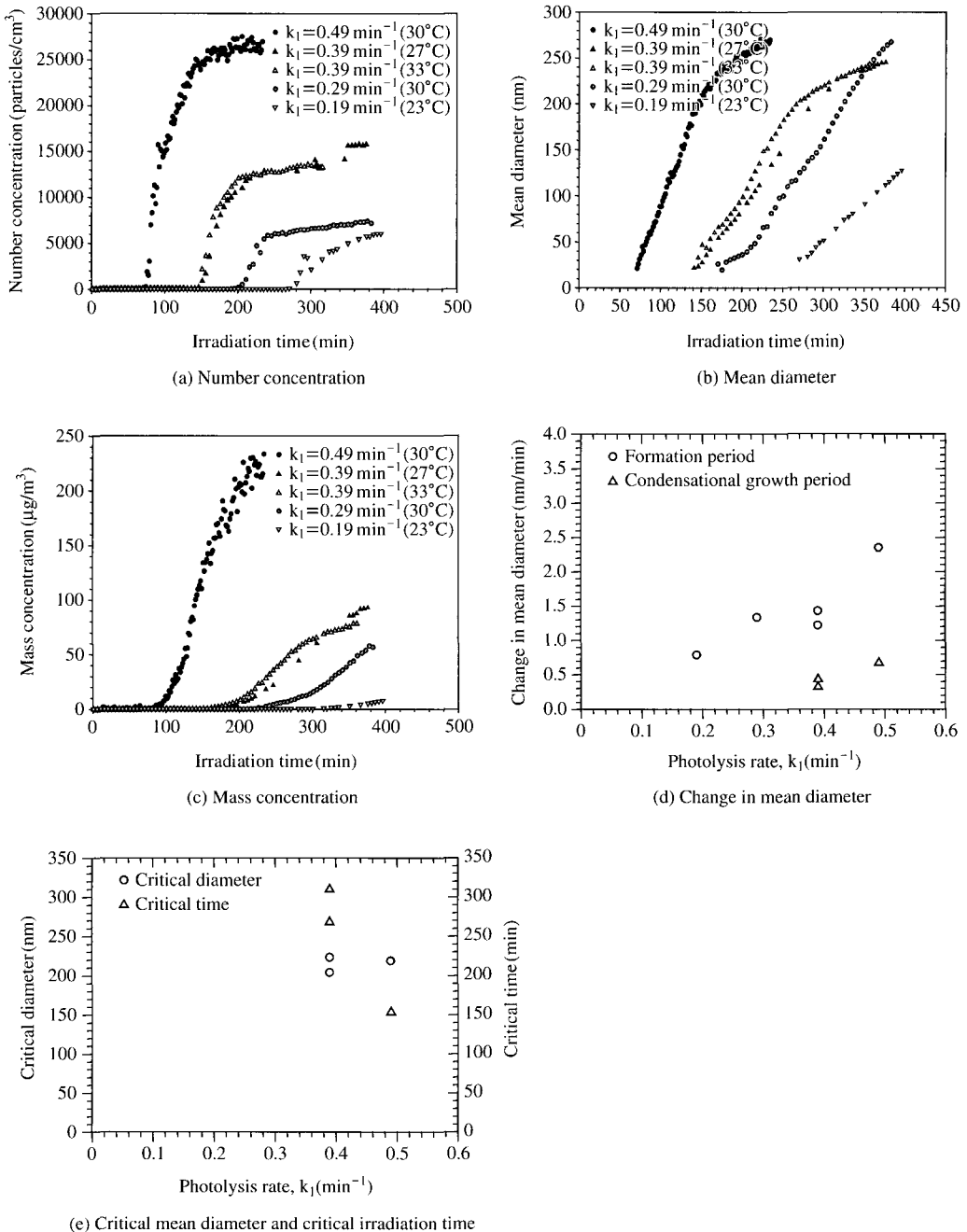


Fig. 9. Effect of light intensity on the aerosol formation and condensational growth (Choi *et al.*, 2006).

를 보면, 광도는 이차 유기 에어로졸의 생성 시기, 입경의 변화율 및 생성량에 크게 영향을 미치고 있다(최지은 등, 2006). 이차 유기 에어로졸의 생성 시기는 광도가 높을수록 빨라지고, 초기에 생성되는 입자수는 온도가 높을수록 많아짐을 알 수 있다. 입자의 초기 생성 시기와 응축 성장 시기를 구분하는 임계 평균 입경은 온도가 낮을수록 커지고, 그림 9에 명확히 나타나지 않았지만 광도에 무관한 것으로 추정된다. 초기 생성 시기의 경우 입경의 변화율은 광도가 높을수록 커지고, 온도는 낮을수록 커지는 것으로 나타났다. 이차 유기 에어로졸의 생성량은 광도가 높을수록 크게 증가하고, 온도가 낮을수록 증가한다. 일반적으로 광도가 높을수록 온도가 높아지므로, 이차 유기 에어로졸의 생성량은 주로 광도의 영향을 받을 것으로 판단된다.

#### 4. 결 론

본 연구에서는 챔버 실험을 통하여 온도가 톨루엔-NO<sub>x</sub>-공기 혼합물의 광산화 반응에 미치는 영향을 살펴보고, 광도 영향에 관한 이전 연구결과(최지은 등, 2006)와 비교하여 광산화 반응에서 광도와 온도의 영향을 구분하고자 하였다.

광도( $k_1=0.39 \text{ min}^{-1}$ )와 초기 톨루엔/NO<sub>x</sub> 농도비(약 22)가 일정한 조건에서 정상상태의 온도를 20~33°C 범위로 변화시켜 광산화 반응에 의하여 생성되는 오존과 이차 유기 에어로졸의 차이를 조사하였다. 온도가 높을수록 NO와 NO<sub>2</sub> 농도가 급격하게 변하는 시간이 약간 빨라졌고, 20 ppb의 오존이 생성되는 시기의 차이는 7분 이내로 크게 다르지 않았지만, 정상상태의 온도가 가장 높을 때 가장 빨랐다. 반면에 최지은 등(2006)의 연구에서는 광도가 0.19~0.49  $\text{min}^{-1}$  범위로 변할 때 NO의 감소와 NO<sub>2</sub>의 생성 시기가 크게 달라졌고, 오존 생성 시기 및 오존 생성량도 광도에 따라 크게 달라졌다. 이러한 비교로부터 광도가 달라지면 열평형에 의해 정상상태 온도가 달라져 광도 영향에 온도 영향도 포함되지만, 톨루엔-NO<sub>x</sub>-공기 혼합물의 광산화 반응에서 온도가 NO, NO<sub>2</sub>, O<sub>3</sub> 등 기체상 물질의 농도 변화에 미치는 영향은 광도에 비해 매우 적은 것으로 판단된다.

본 연구에서 이차 유기 에어로졸이 생성되는 시기

는 온도에 무관하게 거의 비슷하였지만, 온도가 높을수록 초기에 생성된 입자 수가 뚜렷하게 많았다. 평균 입경의 증가율은 온도에 무관하게 거의 비슷하였지만, 평균 입경의 증가율이 달라지는 임계 평균 입경은 온도가 낮을수록 커졌다. 정상상태 온도가 낮을수록 수 농도는 낮았지만, 평균 입경이 커서 질량 농도가 더 높았다. 최지은 등(2006)의 연구에서 광도는 이차 유기 에어로졸의 생성 시기, 입경의 증가율 및 생성량에 크게 영향을 미쳤다.

광도와 온도의 영향을 종합하면, 광도가 높을수록 평균 입경의 증가율은 커지고, 온도는 낮을수록 커진다. 광도가 높을수록 이차 유기 에어로졸의 생성량은 크게 증가하고, 온도가 낮을수록 많아진다. 일반적으로 광도가 높을수록 온도가 높아지므로, 이차 유기 에어로졸의 생성량은 주로 광도의 영향을 받을 것으로 판단된다. 본 연구를 통하여 톨루엔-NO<sub>x</sub>-공기 혼합물의 광산화 반응에서 광도는 오존 및 이차 유기 에어로졸의 생성에 크게 영향을 미치는데 비하여, 온도는 오존 생성에 미약하게 영향을 미치고 이차 유기 에어로졸의 생성에 약간 영향을 미치는 것으로 밝혀졌다.

#### 감사의 글

본 연구는 과학기술부 국가지정연구실사업(과제번호 M1-0204-00-0049)과 한국과학기술연구원 기관고유사업(과제번호 2V00710)의 지원으로 수행되었으며, 이에 관계자 여러분께 감사를 드린다.

#### 참 고 문 헌

- 배귀남, 김민철, 이승복, 송기범, 진현철, 문길주(2003) 실내 스모그 챔버의 설계 및 성능평가, 한국대기환경학회지, 19(4), 437-449.
- 이영미, 배귀남, 이승복, 김민철, 문길주(2005a) 초기 톨루엔 농도가 톨루엔-NO<sub>x</sub>-공기 혼합물의 광산화 반응에 미치는 영향-I. 가스상 물질의 변화, 한국대기환경학회지, 21(1), 15-26.
- 이영미, 배귀남, 이승복, 김민철, 문길주(2005b) 초기 톨루엔 농도가 톨루엔-NO<sub>x</sub>-공기 혼합물의 광산화 반응에 미치는 영향-II. 입자상 물질의 생성 및 성장, 한국대기환경학회지, 21(1), 27-38.

- 주옥정 (2006) 온도가 톨루엔-NO<sub>x</sub>-공기 혼합물의 광화학 반응에 미치는 영향, 서울대학교 지구환경과학부 석사학위논문.
- 최지은, 배귀남, 주옥정, 이승복, 문길주, 윤순창 (2006) 광도가 톨루엔-NO<sub>x</sub>-공기 혼합물의 광산화 반응에 미치는 영향, *Particle and Aerosol Research*, 2(1), 35-43.
- 환경부 (2004) 대기환경월보 8월호
- Atkinson, R. (2000) Atmospheric chemistry of VOCs and NO<sub>x</sub>, *Atmospheric Environment*, 34, 2063-2101.
- Carter, W.P.L., A.M. Winer, K.R. Darnall, and J.N. Pitts, Jr. (1979) Smog chamber studies of temperature effects in photochemical smog, *Environmental Science and Technology*, 13(9), 1094-1100.
- Crump, J.G. and J.H. Seinfeld (1981) Turbulent deposition and gravitational sedimentation of an aerosol in a vessel of arbitrary shape, *Journal of Aerosol Science*, 12, 405-415.
- Dodge, M.C. (2000) Chemical oxidant mechanism for air quality modeling: Critical review, *Atmospheric Environment*, 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, *Environmental Science and Technology*, 31, 1345-1358.
- Hatakeyama, S., H. Akimoto, and N. Washida (1991) Effect of temperature on the formation of photochemical ozone in a propene-NO<sub>x</sub>-air-irradiation system, *Environmental Science and Technology*, 25, 1884-1890.
- Hurley, M.D., H. Takekawa, and B. Kotlz (2001) Organic aerosol formation during the atmospheric degradation toluene, *Environmental Science and Technology*, 35, 1358-1366.
- Izumi, K. and T. Fukuyama (1990) Photochemical aerosol formation from aromatic hydrocarbons in the presence of NO<sub>x</sub>, *Atmospheric Environment*, 24A, 1433-1441.
- Jennifer, E.S., C.F. Richard, G. Danlel, and J.H. Seinfeld (1987) Aerosol formation and growth in atmospheric aromatic hydrocarbon photooxidation, *Environmental Science and Technology*, 21, 1224-1231.
- Lee, S.B., G.N. Bae, and K.-C. Moon (2004) Aerosol wall loss in Teflon film chambers filled with ambient air, *Journal of Korean Society for Atmospheric Environment*, 20(E1), 35-41.
- Leone, J.A., R.C. Flagan, D.Grosjean, and J.H. Seinfeld (1985) An outdoor smog chamber and modeling study of toluene-NO<sub>x</sub> photooxidation, *Int. J. of Chemical Kinetics*, 17, 177-216.
- NRC (National Research Council) (1991) Rethinking the Ozone Problem in Urban and Regional Air Pollution, National Academic Press, Washington, D.C.
- Odum, J.R., T.P.W. Jungkamp, R.J. Griffin, R.C. Flagan, and J.H. Seinfeld (1997a) The atmospheric aerosol-forming potential of whole gasoline vapor, *Science*, 276, 96-99.
- Odum, J.R., T.P.W. Jungkamp, R.J. Griffin, H.J.L. Forstner, R.C. Flagan, and J.H. Seinfeld (1997b) Aromatic, reformulated gasoline, and atmospheric organic aerosol formation, *Environmental Science and Technology*, 31, 1890-1897.
- Takekawa, H., H. Minoura, and S. Yamazaki (2003) Temperature dependence of secondary organic aerosol formation by photo-oxidation of hydrocarbons, *Atmospheric Environment*, 37, 3413-3424.
- Tuazon, E.C., H.M. Leod, R. Atkinson, and W.P.L. Carter (1986)  $\alpha$ -dicarbonyl yields from the NO<sub>x</sub>-air photooxidations of a series of aromatic hydrocarbons in air, *Environmental Science and Technology*, 20(4), 383-387.