

광도가 서울 대기의 오존 생성 및 에어로졸 수 농도에 미치는 영향

배귀남* · 박주연¹⁾ · 김민철²⁾ · 이승복 · 문길주 · 김용표³⁾

한국과학기술연구원 환경기술연구원, ¹⁾한국수력원자력(주) 고리본부 2발전소 계통기술부

²⁾삼양화학공업(주) 분석기기연구소, ³⁾이화여자대학교 환경학과

(2008년 3월 19일 접수, 2008년 5월 7일 채택)

Effect of light intensity on the ozone formation and the aerosol number concentration of ambient air in Seoul

Gwi-Nam Bae*, Ju-Yeon Park¹⁾, Min Cheol Kim²⁾, Seung-Bok Lee,
Kil-Choo Moon and Yong Pyo Kim³⁾

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

¹⁾*Korea Hydro & Nuclear Power Co., Ltd.*

²⁾*Analytical Instrumentation Research Institute, Samyang Chemical Co., Ltd.*

³⁾*Department of Environmental Science and Engineering, Ewha Womans University*

(Received 19 March 2008, accepted 7 May 2008)

Abstract

The effect of light intensity on the ozone formation and the aerosol number concentration during the photochemical reactions of ambient air was investigated in an indoor smog chamber. The smog chamber consists of a housing, 64 blacklights, and a 2.5-m³ reaction bag made of Teflon film. The bag was filled with the unfiltered ambient air in Seoul from January 10 to March 18, 2002. In this work, the photolysis rate of NO₂, k_1 was used as an index of light intensity. Three levels of light intensity were controlled by changing the number of blacklights turned on among 64 blacklights: 0.29 min⁻¹ (50%), 0.44 min⁻¹ (75%), 0.57 min⁻¹ (100%). The ozone concentration increased rapidly within 10 minutes after irradiation irrespective of light intensity, thereafter it increased linearly during the irradiation. The ozone production rate seems to be dependent on both the light intensity and the quality of ambient air introduced into the reaction bag. The change in aerosol number concentration also depended on both the light intensity and the ambient air quality, especially aerosol size distribution. Based on the initial ambient aerosol size distributions, the photochemical potential for aerosol formation and growth is classified into two cases. One is the case showing aerosol formation and growth processes, and the other is the case showing no apparent change in particle size distribution.

Key words : Aerosol, Ambient air, Ozone, Light intensity, Smog chamber

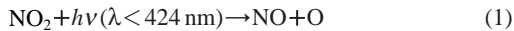
*Corresponding author.

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

1. 서 론

서울을 비롯한 대도시에서는 고농도 오존 및 시정 장애 현상이 빈번히 발생되고 있다. 이러한 대기오염 문제는 주로 자동차와 같은 오염원으로부터 배출된 질소산화물(NO_x)과 휘발성 유기화합물(volatile organic compounds, VOCs)이 태양광에 의해 광화학 반응을 일으켜 오존(O_3)을 비롯한 광화학 산화물(photochemical oxidants)과 2차 에어로졸(secondary ambient aerosol)을 생성시키는 광화학 스모그에 기인된다.

지표면에 가까운 대기에서 오존은 태양광이 강하고 공기의 이동이 적을 때 많이 발생되며, 주로 NO_2 의 광분해 순환에 의해 식(1)~(3)의 반응을 거쳐 생성되고 파괴된다(NRC, 1991; Seinfeld and Pandis, 1998).



여기서, M은 N_2 , O_2 또는 과잉 진동 에너지를 흡수할 수 있는 다른 분자이다. 그런데 대기에 기체 상태인 휘발성 유기화합물이 존재하면, 식(4)와 같이 OH, NO_3 등의 라디칼(X)과 반응하여 중간 반응물을 생성시킨다.



이 중간 반응물이 식(3)의 반응에서 오존 대신 NO 를 NO_2 로 산화시킴으로써 오존의 생성 반응과 소멸 반응의 순환 고리를 끊어 오존 농도를 증가시키는 역할을 한다. 즉, 강한 태양광, NO_x , VOCs가 함께 존재하면, 오존은 축적되어 증가하게 된다. 그러므로 광화학 스모그의 지표로 오존 농도가 사용되고 있다(Yun *et al.*, 1993). 최근 서울에서 고농도 오존 현상이 자주 발생되고, 고농도 오존을 발생시키는 원인물질인 NO_x 와 VOCs의 배출량을 줄일 수 있는 방안이 논의되고 있다(Park and Kim, 2002).

대기 중에는 오염원으로부터 직접 배출된 1차 에어로졸과 광화학 반응에 의해 가스가 입자로 변환되어 생긴 2차 에어로졸이 존재한다. 2차 에어로졸의

생성과정을 규명하기 위하여 스모그 챔버 연구가 많이 수행되고 있다(Dodge, 2000; Bae *et al.*, 2003a). 지금까지의 연구는 주로 실내 챔버 또는 실외 챔버에 청정 공기를 주입하고, 추가로 대기 상태보다 훨씬 높은 농도의 특정 휘발성 유기화합물을 첨가하여 이들의 광화학 반응 메커니즘을 규명하고자 하였다(Izumi and Fukuyama, 1990; Wang *et al.*, 1992; Odum *et al.*, 1996; Hurley *et al.*, 2001). 실제 대기를 챔버에 직접 도입한 후 고농도의 특정 휘발성 유기화합물을 첨가하여 광화학 반응 현상을 규명하는 연구는 매우 드물게 수행되었다. Roberts and Friedlander (1976)는 크기가 96 m^3 인 테플론 백에 대기를 도입하고, 추가로 미량의 SO_2 , 1-heptene, NO_x 를 주입한 후 태양광을 조사(irradiation)하여 광화학 반응에 의한 에어로졸 생성에 대하여 연구하였다. 특히, 특정 오염물질을 추가로 주입하지 않은 상태에서 대도시의 오염된 대기를 이용한 광화학 반응 현상에 대한 연구결과는 거의 알려져 있지 않다.

국내에서는 서울시립대학교에서 약 150 L의 작은 테플론 백을 사용하여 대기를 도입하여 광화학 반응에 의한 가스상 물질의 변화를 측정하였다(Kim, 2002). 본 연구팀에서도 2.5 m^3 또는 5.8 m^3 인 테플론 백의 내부에 대기를 도입하여 상대습도가 에어로졸의 생성과 성장에 미치는 영향을 조사하였다(Kim *et al.*, 2004; Lee *et al.*, 2006). Oh and Yeo (1998)는 기존 스모그 챔버 측정자료를 이용하여 프로펜- NO_x -습한 혼합 공기에서 광화학 반응에 의한 오존 생성량을 모델링을 통해 예측하는 연구를 수행하였다.

우리나라 스모그 현상은 광화학 반응뿐만 아니라 상대습도의 영향도 크게 받는 것으로 알려져 있으나(Ghim *et al.*, 2002), 스모그 현상의 정확한 원인이 아직 밝혀지지 않은 상태이다. 본 연구에서는 광도(light intensity)가 대도시 스모그 현상에 미치는 영향을 밝혀내기 위하여 기존 연구와 달리 청정 공기를 사용하지 않고, 특정 오염물질도 추가로 주입하지 않은 자연적으로 오염된 상태의 대도시 대기를 실내 스모그 챔버에 채워 광화학 반응에 의한 오존 생성과 에어로졸의 수 농도 변화를 관찰하였다. 즉, 2002년 1월 10일부터 3월 18일 사이에 스모그 챔버가 설치된 건물의 외부에서 오염된 서울 대기를 약 2.5 m^3 인 테플론 백에 도입한 후 인공광(blacklight)으로 태양광을 모사하여 3가지 광도 상태(0.29, 0.44, 0.57

min^{-1})에서 시간경과에 따른 에어로졸의 농도 및 입경분포, 오존 농도, 온도 등을 측정하였다(Bae *et al.*, 2003a, b). 시간경과에 따라 에어로졸의 생성과 성장 현상이 뚜렷이 관찰되었던 경우와 그렇지 않았던 경우로 분류하여 초기 대기 에어로졸의 입경분포가 2 차 에어로졸의 생성과 성장에 미치는 영향도 분석하였다.

2. 챔버 실험

본 연구에서는 체적이 약 2.5 m^3 ($1.35 \times 1.35 \times 1.35 \text{ m}$)인 정육면체 모양의 테플론 백을 제작하여 실내 스모그 챔버에 설치하여 광화학 반응 실험을 수행하였다. 이 경우 단위 체적당 표면적의 비(surface-to-volume ratio)는 약 4.4 m^{-1} 이다. 전체적인 실험장치의 개략도를 그림 1에 나타냈다. 실험장치는 크게 본체(housing), 광원, 반응용 테플론 백, 샘플링 포트, 대기 도입 설비로 구성되어 있다. 이전 연구에 광원의 스펙트럼을 포함한 이들 구성 요소에 대하여 상세하게 기술되어 있다(Bae *et al.*, 2003a). 광원으로는 $290 \sim 400 \text{ nm}$ 영역의 파장이 태양광과 비슷한 blacklight (Sylvania F40/350BL, 40 W)를 사용하였고, 챔버에는 총 64개의 blacklight를 설치하여 안정기 1대에 2개의 blacklight를 연결한 후 개별적으로 스위치를 만들어 광도를 다양하게 조절하였다. 스모그 챔버의 중앙에 석영관을 설치하여 측정된 NO_2 의 광분

해 상수(k_1)는 인공광을 50%, 75%, 100% 켜었을 때 각각 $0.29, 0.44, 0.57 \text{ min}^{-1}$ 이었다(Bae *et al.*, 2003a).

실험은 먼저 대기를 도입하여 3번 정도 테플론 백 내부의 공기를 교체한 후 시험용 대기를 다시 테플론 백에 도입하고, 초기 입자와 가스 농도를 측정 후 인공광을 켜었다. 인공광이 켜 있는 동안 약 10~15분 간격으로 입자와 가스 농도를 측정하였다. 에어로졸의 입경별 수 농도를 측정하기 위하여 scanning mobility particle sizer (SMPS, TSI model 3934U)를 사용하였다. 실험에 사용된 SMPS는 입경을 분류하는 electrostatic classifier (EC, TSI model 3071)와 입자의 수 농도를 측정하는 ultrafine condensation particle counter (UCPC, TSI model 3025)로 구성되어 있다. EC는 에어로졸 유량(aerosol flow)이 0.3 L/min , 보호공기 유량(sheath flow)이 3 L/min 인 조건에서 사용하였으며, 이때 측정 입경 범위는 $0.0168 \sim 0.615 \mu\text{m}$ 이었다. 또한, 오존 농도와 $\text{NO-NO}_2\text{-NO}_x$ 농도를 측정하기 위하여 U.V. photometric O_3 analyzer (Thermo Environmental Instruments model 49)와 chemiluminescence $\text{NO-NO}_2\text{-NO}_x$ analyzer (Thermo Environmental Instruments model 42C)를 사용하였다. 또한, 대기와 테플론 백 내부의 온도 및 상대습도를 측정하기 위하여 2개의 온습도 센서(Sato Keiryoki model SK-L200Th)를 사용하였다.

대기를 이용하여 광화학 반응 현상을 규명하기 위하여 실시한 실험의 대기조건(기온, 상대습도, 일사량), 초기조건(기온, 상대습도, O_3 , NO_x 및 입자의 농

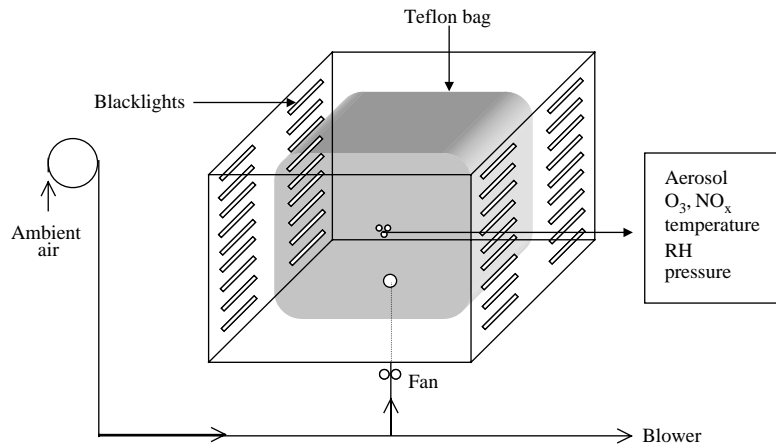


Figure 1. Schematic diagram of the experimental system.

Table 1. Experimental conditions for photochemical reaction in ambient air.

| Run number | | 100A | 100B | 100C | 75A | 50A | 50B | 50C |
|--|-------------|----------|----------|----------|----------|------------------|----------|----------|
| Case | | II | II | I | I | II | II | II |
| Photolysis rate of NO ₂ (k ₁ , min ⁻¹) | | | 0.57 | | 0.44 | | 0.29 | |
| Experimental date | | 01/25/02 | 01/29/02 | 01/30/02 | 03/18/02 | 01/10/02 | 03/06/02 | 03/12/02 |
| Outdoor conditions | | | | | | | | |
| Air temperature (°C) | | 5.7 | 7.5 | 7.8 | 13.9 | 4.0 | 5.3 | 19.3 |
| Relative humidity (%) | | 28 | 29 | 26 | 54 | 67 | 74 | 37 |
| Irradiation (MJ/m ²) | | 1.61 | 1.79 | 1.77 | 2.47 | 0.13 | 0.34 | 2.41 |
| Initial conditions | | | | | | | | |
| Starting time (hour:min) | | 13:59 | 14:33 | 14:03 | 15:09 | 15:03 | 14:05 | 14:24 |
| Air temperature (°C) | | 19.2 | 19.9 | 19.4 | 18.9 | NM ¹⁾ | 14.6 | 17.6 |
| Relative humidity (%) | | <20 | <20 | <20 | 20 | NM | 38 | 35 |
| O ₃ concentration (ppb) | | 10.5 | 17.1 | 18.6 | 21.3 | 4.9 | 6.8 | 2.2 |
| NO concentration (ppb) | | NM | 0.8 | 1.0 | 1.0 | 65.1 | 3.4 | 24.1 |
| NO ₂ concentration (ppb) | | NM | 19.4 | 16.8 | 19.8 | 43.9 | 23.8 | 48.6 |
| Particle number concentration (particles/cm ³) | 0.02~0.1 μm | 1519 | 398 | 1190 | 2877 | 683 | 463 | 2675 |
| | 0.1~0.3 μm | 1007 | 812 | 333 | 610 | 1120 | 457 | 2736 |
| Particle mass concentration (μg/m ³) | 0.02~0.1 μm | 0.27 | 0.11 | 0.10 | 0.25 | 0.21 | 0.11 | 0.41 |
| | 0.1~0.3 μm | 2.68 | 2.01 | 1.19 | 1.31 | 2.47 | 2.19 | 8.53 |
| Irradiation time (min) | | 102 | 115 | 124 | 137 | 100 | 173 | 187 |
| Test conditions at 100 min. | | | | | | | | |
| Air temperature (°C) | | 34.4 | 34.8 | 32.8 | 30.3 | NM | 21.2 | 23.9 |
| Relative humidity (%) | | <20 | <20 | <20 | <20 | NM | 25 | 20 |
| Ozone production rate (ppb/min) | | 0.329 | 0.464 | 0.682 | 0.317 | 0.126 | 0.191 | 0.119 |

¹⁾Not measured

도), 인공광의 조사시간 (irradiation time) 등을 정리하여 표 1에 나타냈다. 실험은 2002년 1월 10일부터 3월 18일 사이에 실시하였고, 인공광을 50% (50A, 50B, 50C), 75% (75A), 100% (100A, 100B, 100C) 컷을 때 각각 3회, 1회, 3회의 실험을 수행하였다. 모든 실험은 오후에 실시하였고, 인공광의 조사시간은 100~187분으로 측정일에 따라 달랐다.

이전 연구에서 대기를 도입하여 실험에 사용한 테플론 백의 벽면손실율을 측정하였는데, 테플론 백이 약 2.5 m³으로 작아 기존 연구결과에 비해 가스상 및 입자상 물질의 벽면손실율이 약간 큰 것으로 평가되었다 (Bae *et al.*, 2003a). 즉, 오존의 벽면손실율은 1.2~2.4 × 10⁻³ min⁻¹이었고, 0.05~0.2 μm 범위인 입자의 벽면손실율은 1.8~5.4 × 10⁻³ min⁻¹이었다. 그러나 다양한 오염물질이 혼합되어 있는 대기에서 특정 성

분의 벽면손실율을 정확히 측정하는 것은 매우 어렵고, 대기에서 광화학 반응 현상에 대하여 잘 알려져 있지 않으므로, 벽면손실율을 정확하게 고려하여 실험결과를 해석하는 것은 매우 어렵다.

3. 결과 및 고찰

3.1 오존 생성

본 연구에서는 서울 대기를 실내 스모그 챔버에 도입하여 인공광을 조사하면서 광화학 반응 현상을 관찰하였다. 광원으로는 태양광 대신 자외선을 방출하는 인공광을 사용하였으며, 인공광을 켜면 발생하는 열에 의해 챔버내 온도가 상승하게 된다.

인공광을 100% 컷을 때 (k₁=0.57 min⁻¹) 3가지 측

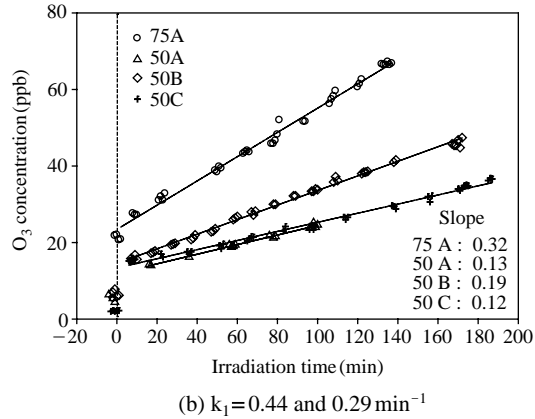
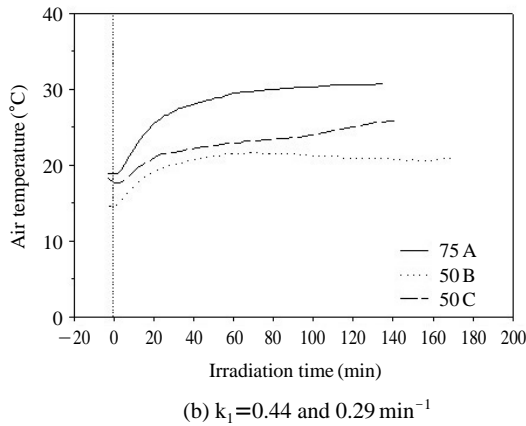
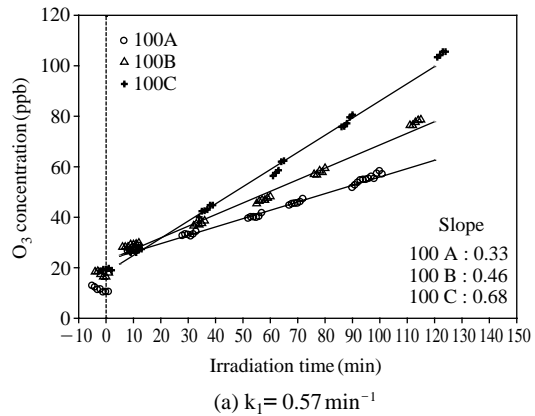
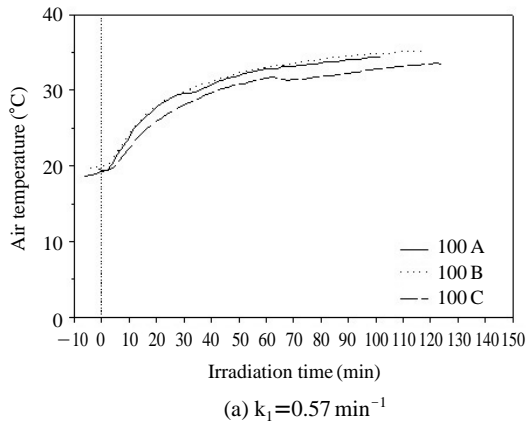


Figure 2. Variation of air temperature in a Teflon bag during the irradiation.

Figure 3. Variation of ozone concentration in a Teflon bag during the irradiation.

정일(100A, 100B, 100C)에 대하여 실험하는 동안 챔버내 온도 변화를 측정하여 그림 2(a)에 나타냈다. 실험시 챔버내 초기 온도는 19~20°C이었는데(표 1 참조), 인공광을 켜면 초기에 온도가 급격히 상승한 후 서서히 계속하여 증가하였다. 100분 경과시 인공광으로 인해 상승된 온도는 13.4~15.2°C이었고, 3가지 경우 모두 40분 경과시 100분 동안 상승된 온도의 약 76%까지 도달하였다.

급격히 상승한 후 서서히 계속하여 증가하였다. 75A의 경우 100분 경과시 인공광으로 인해 상승된 온도는 11.4°C이었고, 40분 경과시 100분 동안 상승된 온도의 약 80%까지 도달하였다. 50B의 경우 100분 경과시 인공광으로 인해 상승된 온도는 6.6°C이었고, 40분 경과시 100분 동안 상승된 온도의 약 92%까지 도달하였다. 50C의 경우 온도가 약 80분까지 50B의 경우와 유사하게 안정되다가 그 이후에 서서히 증가하였는데, 이것은 공조 시스템의 오작동에 기인된 것으로 추정된다.

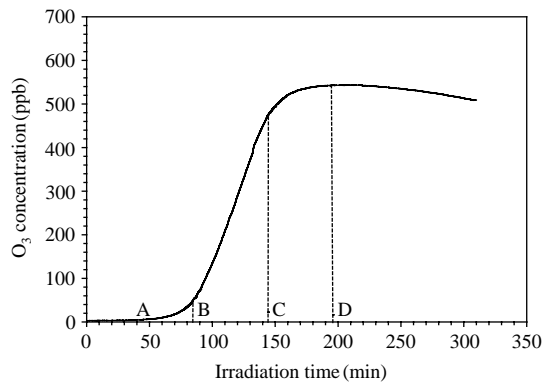
광도가 광화학 반응에 미치는 영향을 살펴보기 위하여 인공광을 75%, 50% 켜었을 때 ($k_1 = 0.44, 0.29 \text{ min}^{-1}$) 3가지 측정일(75A, 50B, 50C)에 대하여 실험하는 동안 챔버내 온도 변화를 측정하여 그림 2(b)에 나타냈다. 실험시 챔버내 초기 온도는 14~19°C이었는데(표 1 참조), 인공광을 켜면 초기에 온도가

챔버내 온도에 따라 2차 유기 에어로졸의 생성량이 2배까지 달라질 수 있는데, 이러한 온도의 영향은 휘발성 유기화합물의 성분에 따라 다르다(Takekawa *et al.*, 2003). 톨루엔-NO_x-공기 혼합물의 광화학 반응

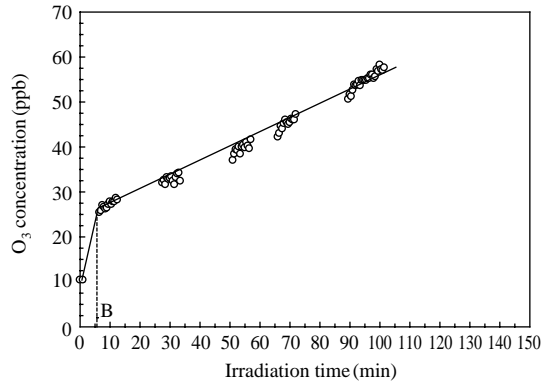
실험결과에 의하면, 온도는 오존 생성에 거의 영향을 미치지 않고, 온도가 높을수록 초기 입자 생성은 급격히 일어나지만, 입자로 변환되는 질량은 온도가 낮을수록 더 많다 (Ju *et al.*, 2007). 본 실험에서 광화학 반응에 의해 생성되는 에어로졸의 양은 온도의 영향을 받았을 수 있는데, 챔버로 도입된 대기에 다양한 휘발성 유기화합물이 포함되어 있으므로, 온도 변화가 에어로졸의 생성에 미치는 영향을 고려하지 못하였다.

앞에서 설명한 바와 같이 일반적으로 광화학 반응이 일어나면 오존 농도가 증가한다. 인공광을 100% 켜었을 때 3가지 측정일에 대하여 실험하는 동안 챔버내 오존 농도의 변화를 측정하여 그림 3(a)에 나타냈다. 실험시 챔버내 초기 오존 농도는 10~19 ppb이었는데 (표 1 참조), 인공광을 켜면 10분 이내의 초기에 오존 농도가 급격히 증가한 후 실험하는 동안 시간에 따라 거의 일정한 비율로 계속하여 증가하였다. 이때 증가하는 비율(기울기, 오존 생성률)은 측정일에 따라 달랐다. 즉, 오존 생성률은 100A의 경우 0.329 ppb/min, 100B의 경우 0.464 ppb/min, 100C의 경우 0.682 ppb/min이었다. 이것은 광화학 반응이 일어난 정도가 측정일의 대기질에 따라 달랐음을 의미하며, 이로 인해 생성된 에어로졸의 양도 달라졌다 (그림 7 참조). 그런데 초기 약 7분 동안 증가한 오존 농도는 100A, 100B, 100C의 경우 각각 약 15, 11, 4 ppb로 기울기가 작을수록 초기에 오존 농도가 크게 증가하였다. 본 연구에서는 오존 농도를 연속적으로 측정하지 않아 초기 오존 농도의 증가 경향을 알 수 없었으므로, 향후 연속 측정을 실시하여 오존 농도의 초기 변화를 상세하게 파악할 필요가 있다.

인공광을 75%, 50% 켜었을 때 4가지 측정일에 대하여 실험하는 동안 챔버내 오존 농도의 변화를 측정하여 그림 3(b)에 나타냈다. 실험시 챔버내 초기 오존 농도는 광도가 75%인 경우 21 ppb, 50%인 경우 2~7 ppb이었는데 (표 1 참조), 광도가 100%인 경우와 비슷하게 인공광을 켜면 초기에 오존 농도가 급격히 증가한 후 실험하는 동안 시간에 따라 거의 일정한 비율로 계속하여 증가하였다. 이때 증가하는 비율(오존 생성률)은 측정일에 따라 달랐다. 즉, 오존 생성률은 75A의 경우 0.317 ppb/min으로 100A의 경우와 비슷하였고, 50A, 50B, 50C의 경우 각각 0.126, 0.191, 0.119 ppb/min으로 광도가 75%, 100%인 경우



(a) Toluene-NO_x-air mixture



(b) Ambient air

Figure 4. Comparison of ozone formation patterns in smog chamber experiments.

에 비해 낮았다. 이것으로부터 광화학 반응이 일어난 정도는 광도뿐만 아니라 측정일의 대기질에 따라 달라짐을 알 수 있다.

톨루엔의 광화학 반응 현상을 규명하기 위한 스모그 챔버 실험에서는 반응 백에 청정 공기를 주입한 후 적절한 농도의 톨루엔과 NO_x를 추가로 주입한다 (Lee *et al.*, 2005; Choi *et al.*, 2006; Ju *et al.*, 2007). 이러한 톨루엔-NO_x-공기 혼합물의 광화학 반응에서 오존이 생성되는 경향을 개략적으로 그림 4(a)에 나타냈다 (Choi *et al.*, 2006). 청정 공기에는 중간 반응물이 없으므로 인공광을 켜 후 상당한 시간(A)이 경과하여야 오존이 생성된다. 오존은 서서히 생성된 후 급격한 생성 시기(B~C)를 거쳐 최고 농도(D)에 도

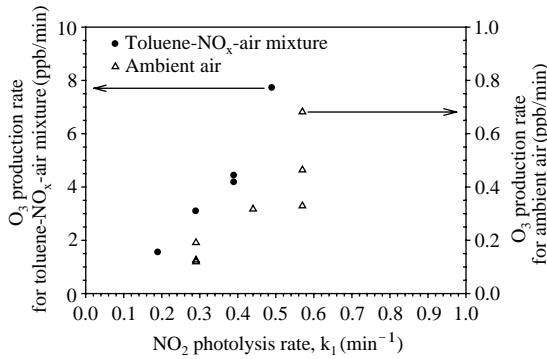


Figure 5. Comparison of ozone production rates in smog chamber experiments.

달한 후 서서히 감소하는 경향을 나타낸다. 광도가 높을수록 오존이 생성되는 시기 (A)가 빨라지고, 오존 농도가 거의 선형적으로 급격히 증가하는 구간 (B~C)의 기울기가 거의 광도에 비례한다 (Choi *et al.*, 2006).

실제 대기에는 다양한 가스상 물질 및 중간 반응물이 존재하므로, 톨루엔의 광화학 반응 현상과 달리 그림 4(b)에 나타난 바와 같이 인공광을 켜면 오존이 짧은 시간에 급격히 생성되고, 그 이후에는 거의 선형적으로 오존 농도가 증가한다. 즉, 대기의 광화학 반응에서는 초기의 시간 지체 (time lag, O~A) 없이 바로 광화학 반응에 의해 2차 생성물인 오존이 생기고, 오존 농도가 선형적으로 증가하는 시기 (B 이후)가 그림 4(a)에서 B~C 구간에 해당하는 것으로 판단된다.

스모그 챔버를 이용한 광화학 반응 실험에서 톨루엔-NO_x-공기 혼합물과 서울 대기의 광도에 따른 오존 생성률을 비교하여 그림 5에 나타냈다. 톨루엔-NO_x-공기 혼합물 실험은 톨루엔 농도가 593~647 ppb, NO_x 농도가 370~423 ppb 범위로 톨루엔/NO_x 농도비는 10.6~11.3 ppbC/ppb인 조건에서 수행되었다 (Choi *et al.*, 2006). 비슷한 조건에서 광도만 변화시킨 경우로 오존 생성률이 거의 광도(k_1)에 비례하여 증가하는 경향을 나타낸다. 서울 대기 실험에서도 대체로 광도가 증가함에 따라 오존 생성률이 증가하는 경향을 나타내지만, 동일한 광도에서 편차가 있다. 서울 대기의 경우 낮은 농도이지만 다양한 휘발성 유기화합물이 존재하므로, 실험일의 대기질 상태

도 광화학 반응에 영향을 미치는 중요한 요인으로 작용하는 것으로 판단된다. 서울 대기 실험의 경우 오존 생성률이 톨루엔-NO_x-공기 혼합물 실험의 1/10 정도로 낮은 수준이다. 광도(k_1)가 0.57 min⁻¹인 경우 본 실험에서 얻은 최고 오존 생성률이 약 0.7 ppb/min이므로, 동일한 광도에서 4시간 동안 광화학 반응이 지속된다면 오존 농도가 170 ppb 가량 증가될 것으로 추정된다.

3. 2 에어로졸의 수 농도 변화

본 실험결과를 분석하면, 입자의 수 농도 및 입경 분포의 변화가 2가지 경우로 구분된다. 즉, 시간경과에 따라 광화학 반응에 의해 생긴 에어로졸의 입경 분포 변화를 보면, 주로 초기에 입자가 생성 (nucleation)된 후 응축에 의해 성장 (condensational growth) 하는 현상이 뚜렷이 관찰되는 경우 (Case I)와 입자의 생성 및 성장 현상이 미약하여 수 농도 및 입경 분포의 변화가 크지 않은 경우 (Case II)로 나눌 수 있다. 이러한 광화학 반응의 차이는 초기 대기 에어로졸의 입경 분포와 밀접한 관련이 있는 것으로 생각된다. 그러므로 인공광을 100%, 75% 켜었을 때 에어로졸의 측정결과를 2가지 경우로 구분하여 설명하였다. 이때 SMPS로 측정되지 않는 약 0.02 μm 이하의 초미세 입자는 초기에 테플론 백 내부에 존재하지 않은 것으로 간주하였고, 이들 입자가 가스 증기 (gas vapor)의 응축에 의해 0.02 μm 이상의 크기로 성장하는 것도 생성으로 해석하였다.

그림 6(a)와 6(b)는 인공광을 각각 100%, 75% 켜었을 때 Case I의 반응을 나타내는 측정일 (100C, 75A)의 시간경과에 따른 입경 분포의 변화를 나타낸 것이다. 그림 6에서 조사시간이 -3~-1분일 때의 입경 분포는 초기 대기 에어로졸의 입경 분포 (대기를 챔버 내부로 도입한 후 인공광을 켜기 바로 전에 챔버내 에어로졸의 입경 분포를 측정된 것)이다. Case I의 초기 대기 에어로졸의 입경 분포의 경우 수 농도의 차이는 있지만 주로 0.04 μm 근처의 농도가 가장 높고 0.1 μm 근처의 농도는 상대적으로 낮았다. 그림 6(a)에 나타난 100C 실험에서 시간이 경과함에 따라 입자의 수 농도가 증가하고 입경도 커짐을 알 수 있다. 초기에는 광화학 반응에 의해 생성된 가스 증기가 입자로 변환되어 작은 새로운 입자가 생성되고, 이와 함께 기존 입자에 가스 증기가 응축되어 입경이 커

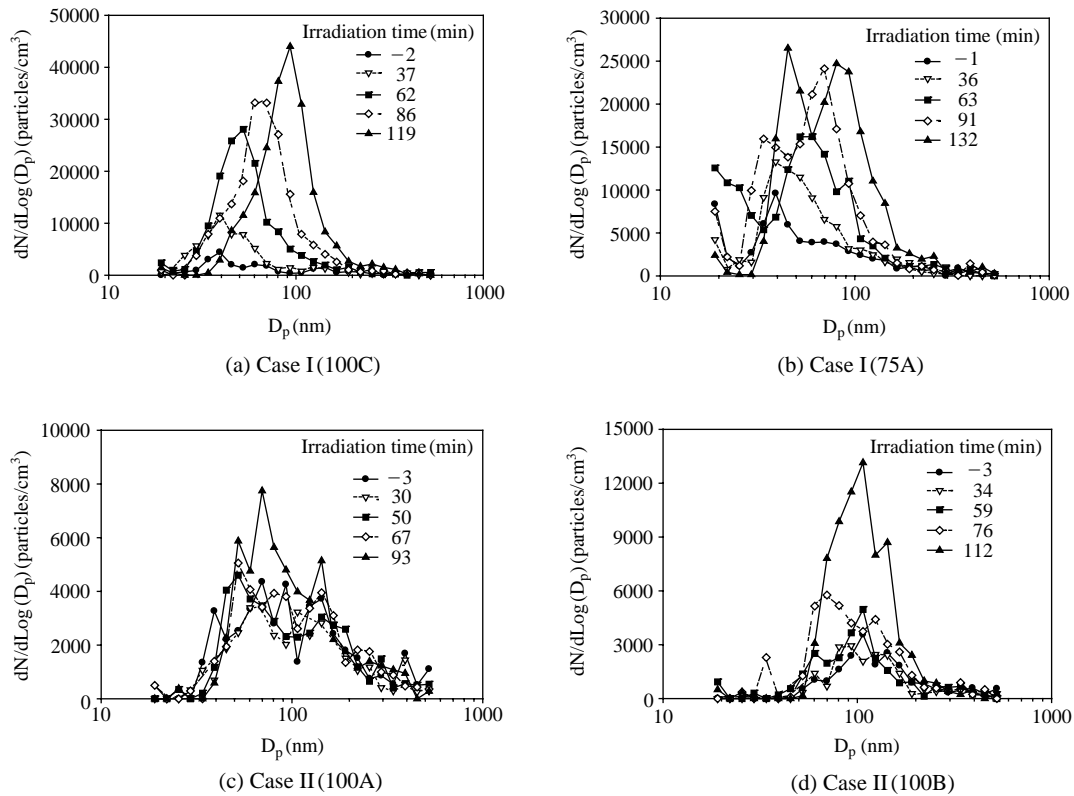


Figure 6. Change in particle size distribution with the irradiation time at $k_1=0.57$ and 0.44 min^{-1} .

진 것으로 생각된다. 광화학 반응이 일어나면 핵화 (nucleation)에 의해 순간적으로 고농도의 입자가 생성되며, 이러한 현상은 불규칙적으로 발생된다(Wang *et al.*, 1992; Kim *et al.*, 2002). 본 연구에서는 이러한 현상을 직접 측정하지 못하여 작은 크기의 입자가 없는 것처럼 보이지만, 핵화에 의해 생성된 입자가 성장하여 챔버 내 입자의 수 농도가 증가한 것으로 생각된다. 86분 이후에는 전체적인 입경분포가 입자가 큰 쪽으로 약간씩 이동하여 최고 농도를 나타내는 대표 입경 (mode diameter)이 증가하였고, 119분경에는 대표 입경이 $0.1 \mu\text{m}$ 까지 증가하였다. 이것은 챔버 내에 존재하는 입자가 많아져 광화학 반응에 의해 생성된 가스 증기가 주로 기존 입자에 응축되어 입자를 성장시키는 데 기여하였기 때문이라고 생각된다. 테플론 백이 작아 더 이상 실험을 진행하지 않았는데, $0.02 \sim 0.1 \mu\text{m}$ 범위인 입자의 수 농도는 감소

하고 $0.1 \sim 0.3 \mu\text{m}$ 범위인 입자의 수 농도는 증가하는 추세이므로(그림 7 참조), 대표 입경이 $0.1 \mu\text{m}$ 보다 더 커질 것으로 예상된다.

그림 6(b)에서 보듯이, 75A는 100C의 경우에 비해 상대적으로 광도가 낮고 초기 에어로졸의 농도가 높았으므로, 초기에 가스 증기가 기존 입자에 응축하는 비율도 상대적으로 높아 시간경과에 따른 입경분포의 변화가 천천히 일어났다고 생각된다. 그러나 대체로 100C의 경우와 비슷하게 초기에는 작은 입자의 농도가 증가하고, 시간이 지남에 따라 큰 입자의 농도가 증가하는 경향을 나타냈다.

그림 6(c)와 6(d)는 인공광을 100% 켜고 있을 때 입자의 생성 및 성장 현상이 뚜렷하게 나타나지 않은 Case II에 해당하는 측정일(100A, 100B)의 시간경과에 따른 입경분포의 변화를 나타낸 것이다. Case II의 초기 대기 에어로졸의 입경분포를 살펴보면, Case I

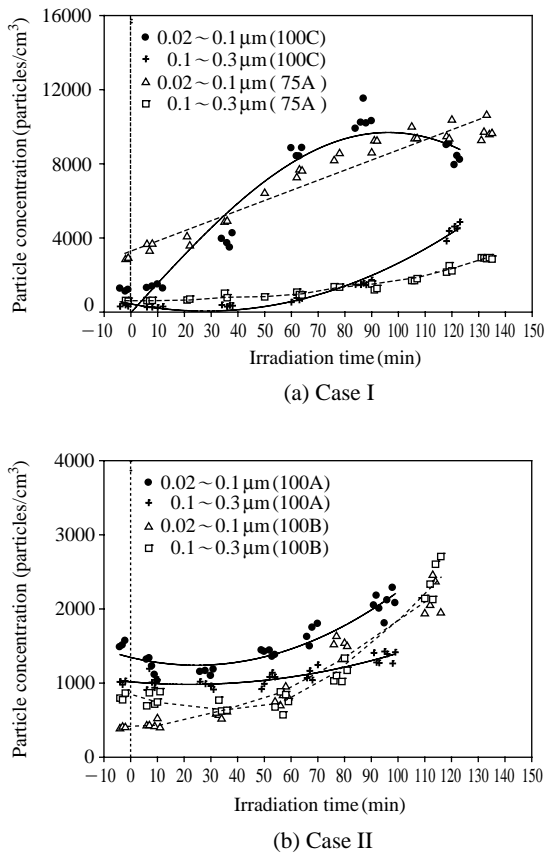


Figure 7. Variation of particle number concentration in a Teflon bag during the irradiation at $k_1=0.57$ and 0.44 min^{-1} .

과 달리 $0.1 \mu\text{m}$ 근처의 농도가 높고 이보다 크거나 작은 입자의 농도가 비슷하게 감소하는 분포를 나타냈다. 즉, Case I과 Case II의 경우 초기 대기 에어로졸의 입경분포는 상당히 다르다고 판단된다. 그림 6에 나타난 초기 에어로졸의 입경분포는 대기를 스모그 챔버로 도입하는 데 사용된 대기 도입 설비의 내부 벽면이나 테플론 재질의 샘플링 튜브에서 정전기에 의해 입자가 손실되어 실제 대기 에어로졸의 입경분포와 약간 다를 수 있다(Bae *et al.*, 2003a, b). 또한, $0.05 \mu\text{m}$ 이하의 작은 입자는 브라운 확산에 의해 SMPS 측정기 내부에서 손실되어 수 농도가 낮게 측정되었을 수도 있다. $0.05 \mu\text{m}$ 이하의 작은 입자를 정확히 측정하기 위하여 nano-DMA (nanometer aerosol differential mobility analyzer)가 사용되고 있다(Woo *et al.*, 2001).

Case II에 속하는 100A의 시간경과에 따른 입경분포의 변화를 나타낸 그림 6(c)에서 보듯이 약 67분까지는 입경분포가 거의 비슷하였지만, 93분에 이르면 대표 입경 근처의 농도가 증가하였다. Case II에 해당하는 100B의 시간경과에 따른 입경분포의 변화를 나타낸 그림 6(d)를 보면, 시간이 경과함에 따라 입자의 수 농도는 증가하나 입경은 거의 변하지 않았다. 100A의 경우에 비해 초기 입자의 농도가 낮아 시간경과에 따른 변화가 비교적 컸다. Case II의 경우 대표 입경은 거의 변하지 않으면서 대부분의 입경에서 농도가 증가한 것은 초기 입자의 표면적이 충분히 넓어 광화학 반응에 의해 생성된 가스 증기가 주로 기존 입자에 응축되어 성장하는 데 기여하였기 때문인 것으로 추정된다(Stern *et al.*, 1987; Wang *et al.*, 1992). 즉, Case II의 경우 Case I과 달리 가스 증기가 바로 입자로 변환되는 현상은 매우 서서히 일어나서 외형적으로 거의 나타나지 않았다고 추정된다.

일반적으로 광화학 반응이 일어나면 오존 농도가 증가하며, 공기 중에 존재하는 휘발성 유기화합물이 OH, NO_3 라디칼 등과 반응하여 2차 유기 에어로졸 (secondary organic aerosol)을 생성시키는 것으로 알려져 있다(Calvert *et al.*, 2002). 일반적으로 $0.1 \sim 1 \mu\text{m}$ 범위인 입자가 빛을 잘 산란시켜 시정에 영향을 미치는 것으로 알려져 있고, 그림 6에서 보는 바와 같이 광화학 반응에 의해 성장한 입자의 크기가 대부분 $0.3 \mu\text{m}$ 이하이며, SMPS의 경우 $0.05 \mu\text{m}$ 이하의 작은 입자는 브라운 확산의 영향으로 수 농도가 낮게 측정될 수 있다. 따라서 본 연구에서는 광화학 반응이 일어나는 동안 입자의 농도 변화를 살펴보기 위하여 입자를 크게 2가지 입경 범위 ($0.02 \sim 0.1 \mu\text{m}$, $0.1 \sim 0.3 \mu\text{m}$)로 구분하여 실험하는 동안 챔버내 입자의 수 농도 변화를 구하여 그림 7에 나타냈다.

Case I의 경우를 나타낸 그림 7(a)를 보면, 100C의 경우 $0.02 \sim 0.1 \mu\text{m}$ 범위인 입자의 수 농도는 초기에 급격히 증가하여 약 90분 이후에는 더 이상 증가하지 않았으며, $0.1 \sim 0.3 \mu\text{m}$ 범위인 입자의 수 농도는 약 60분 이후부터 증가하기 시작하며 시간이 경과함에 따라 급격히 증가하는 경향을 나타냈다. 광도가 상대적으로 낮은 75A의 경우에도 대체로 100C의 경우와 비슷한 경향을 나타냈지만, $0.02 \sim 0.1 \mu\text{m}$ 범위와 $0.1 \sim 0.3 \mu\text{m}$ 범위인 입자의 수 농도가 상대적으로

로 서서히 증가하였으며, 0.02~0.1 μm 범위인 입자의 수 농도도 더 증가할 것으로 추정된다. Case I의 경우 광화학 반응에 의한 가스-입자 변환과정에서 초기에는 주로 0.1 μm 이하인 입자에 가스 증기가 응축되어 입자가 성장하기 때문에 0.02~0.1 μm 범위인 입자의 수 농도가 급격히 증가한 것으로 생각된다. 이때 챔버 내에 존재하는 0.02 μm 이하인 입자가 성장하여 새로운 입자로 측정(인지)되어 전체적인 수 농도가 증가한 것으로 판단된다.

Case II의 경우를 나타낸 그림 7(b)를 보면, 100A의 경우 초기 70분 정도까지는 입자의 수 농도가 거의 변하지 않고 그 이후에 서서히 증가하였는데, 0.1~0.3 μm 범위인 입자에 비해 0.02~0.1 μm 범위인 입자의 수 농도가 약간 빠르게 증가하였다. 100B의 경우 초기 농도가 상대적으로 낮아 0.02~0.1 μm 범위인 입자의 수 농도가 처음부터 빠르게 증가하였고, 0.1~0.3 μm 범위인 입자의 수 농도는 약 60분 이후에 0.02~0.1 μm 범위인 입자와 비슷한 정도로 빠르게 증가하였다. 그러나 절대적인 수 농도의 증가량은 Case I의 100C에 비해 낮았다. 그림 3(a)에서 오존 생성률은 100C > 100B > 100A이었는데, 오존 생성률이 클수록 입자의 수 농도도 빠르게 증가함을 알 수 있다. 이것으로부터 광화학 반응에서 오존 생성률과 에어로졸 수 농도의 증가율이 서로 상관관계가 있다고 판단된다.

0.02~0.3 μm 범위인 입자의 벽면손실율을 $4 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ 으로 가정하여 측정할 수 농도를 보정하면 (Bae *et al.*, 2003a), 그림 7에 나타낸 입자의 수 농도에 비해 100A와 100B의 경우 30%, 100C와 75A의 경우 20% 가량 더 증가하였을 것으로 추정된다.

그림 8은 인공광을 50% 켜었을 때인 50C의 시간경과에 따른 입경분포의 변화를 나타낸 것이다. 여기서 조사시간이 -2분일 때의 입경분포는 초기 대기 에어로졸의 입경분포이다. 초기 대기 에어로졸의 입경분포를 살펴보면, 수 농도의 차이는 있지만 0.1~0.2 μm 근처의 농도가 가장 높고 이보다 크거나 작은 입자가 비슷하게 분포하였다. 즉, 입자의 수 농도 및 입경분포의 변화가 크지 않았던 Case II의 경우에 해당되는 초기 대기 에어로졸의 입경분포를 나타내었다. 광도가 상대적으로 낮아 광화학 반응이 활발하지 않았던 것도 인공광을 50% 켜던 세 실험 모두에서 입자의 수 농도가 Case I만큼 크게 증가하지 않은 원인

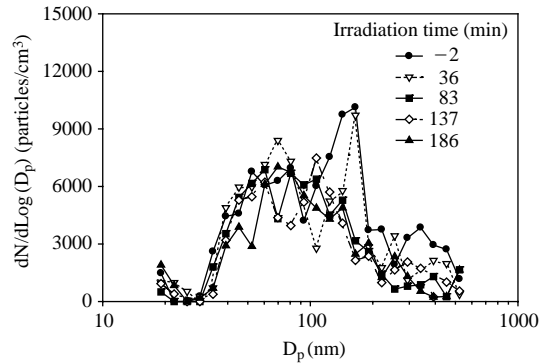


Figure 8. Change in particle size distribution with the irradiation time for 50C experiment ($k_1=0.29 \text{ min}^{-1}$).

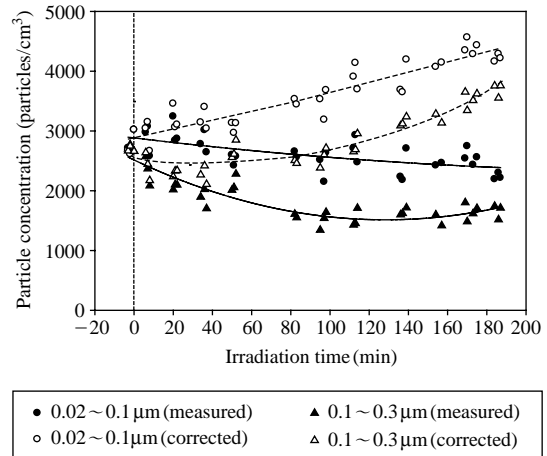


Figure 9. Variation of particle number concentration in a Teflon bag during the irradiation for 50C experiment ($k_1=0.29 \text{ min}^{-1}$).

중의 하나로 생각한다.

광도가 50%일 때 광화학 반응이 일어나는 동안 입자의 수 농도 변화를 살펴보기 위하여 50C인 경우에 대하여 입자를 2가지 입경 범위(0.02~0.1 μm, 0.1~0.3 μm)로 구분하여 실험하는 동안 챔버내 입자의 수 농도 변화를 구하여 그림 9에 나타냈다. 광도가 50%인 경우 광도가 상대적으로 낮아 광화학 반응에 의한 에어로졸의 생성 현상이 두드러지게 나타나지 않아 테플론백의 벽면손실이 실험결과에 큰 영향을 미칠 수 있다. 그러므로 본 연구에서는 0.02~0.3 μm 범위인 입자의 벽면손실율을 $4 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$

으로 가정하여 측정된 수 농도를 보정하여 그림 9에 함께 나타냈다 (Bae *et al.*, 2003a). 초기 농도가 상대적으로 높아 0.02~0.1 μm 범위와 0.1~0.3 μm 범위인 입자 모두 초기에 농도가 감소하고 약 100분 이후에는 거의 일정한 농도를 나타냈다. 그런데 테플론 벽면에서의 손실을 고려하면 0.02~0.1 μm 범위와 0.1~0.3 μm 범위인 입자 모두 수 농도가 100분 이후부터 서서히 증가한 것으로 추정된다. 50A와 50B인 경우에도 벽면손실을 고려하면 입자의 수 농도가 증가한 것으로 추정된다.

4. 결 론

본 연구에서는 대도시 스모그 현상을 규명하기 위하여 겨울철 서울 대기를 실내 스모그 챔버에 도입하여 광화학 반응 현상을 실험적으로 관찰하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

(1) 실제 대기조건에서 인공광 (blacklight)에 의해 광화학 반응이 생겨 시간경과에 따라 오존 농도가 증가하고, 2차 에어로졸이 생성되어 시정에 영향을 미칠 수 있는 0.1 μm 이상의 크기로 성장하는 것을 확인하였다. 이때, 오존 농도는 초기에 급격히 증가한 후 거의 선형적으로 증가하였으며, 오존 생성률이 클수록 에어로졸의 생성량도 많았다.

(2) 광화학 반응에 의한 에어로졸의 생성과 성장 과정은 초기 에어로졸의 입경분포에 따라 확연히 다른 2가지로 구분되었다. 주로 초기에 입자가 생성 (nucleation)된 후 응축에 의해 성장 (condensational growth)하는 경우 (Case I)와 입자의 생성 및 성장 현상이 미약하여 수 농도의 증가 및 입경분포의 변화가 크지 않은 경우 (Case II)로 나뉘었다.

(3) 일반적으로 광도가 높을수록 광화학 반응이 잘 일어나 오존 생성률도 커지고, 에어로졸의 생성량도 많아졌다. 그러나 동일한 광도에서도 초기 대기질에 따라 차이가 컸다.

본 연구를 통하여 실제 대기 수준의 낮은 농도에서 광도가 광화학 반응에 의한 오존 생성 및 에어로졸의 수 농도에 미치는 영향을 정량적으로 관찰하였는데, 이러한 이차오염 현상은 초기 대기질의 특성에 따라 크게 달라질 수 있다. 향후 초기 대기질의 특성 (가스 성분에 따른 농도, 에어로졸의 입경분포 및 농

도 등)을 분류하여 광화학 반응에 의한 오존 생성 및 에어로졸의 수 농도 변화 현상을 체계적으로 규명할 필요가 있다.

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

Bae, G.N., Kim, M.C., Lee, S.B., Song, K.B., Jin, H.C., and Moon, K.C. (2003a). Design and performance evaluation of the KIST indoor smog chamber, *Journal of Korean Society for Atmospheric Environment*, 19(4), 437-449.

Bae, G.N., Kim, M.C., Lim, D.Y., Moon, K.C., and Baik, N. J. (2003b). Characteristics of urban aerosol number size distribution in Seoul during the winter season of 2001, *Journal of Korean Society for Atmospheric Environment*, 19(2), 167-177.

Calvert, J.G., Atkinson, R., Becker, K.H., Kamens, R.M., Seinfeld, J.H., Wallington, T.J., and Yarwood, G. (2002). *The mechanism of atmospheric oxidation of aromatic hydrocarbons*, Oxford University Press, Inc., New York, USA.

Choi, J.E., Bae, G.N., Ju, O.J., Lee, S.B., Moon, K.C., and Yoon, S.C. (2006). Effect of light intensity on the photooxidation of toluene-NO_x-air mixture, *Particle and Aerosol Research*, 2(1), 35-43.

Dodge, M.C. (2000). Chemical oxidant mechanisms for air quality modeling: critical review, *Atmospheric Environment*, 34, 2103-2130.

Ghim, Y.S., Lee, S.H., Kim, J.Y., Moon, K.C., and Kim, Y.P. (2002). Visibility variations in Korea in the 1980s and 1990s, *Journal of Korean Society for Atmospheric Environment*, 18(6), 503-514.

Hurley, M.D., Sokolov, O., and Wallington, T.J. (2001). Organic aerosol formation during the atmospheric degradation of toluene, *Environmental Science & Technology*, 35(7), 1358-1366.

Izumi, K., and Fukuyama, T. (1990). Photochemical aerosol

- formation from aromatic hydrocarbons in the presence of NO_x , *Atmospheric Environment*, 24A(6), 1433-1441.
- Ju, O.J., Bae, G.N., Choi, J.E., Lee, S.B., Ghim, Y.S., Moon, K.C., and Yoon, S.C. (2007). Comparison of temperature and light intensity effects on the photooxidation of toluene- NO_x -air mixture, *Journal of Korean Society for Atmospheric Environment*, 23(3), 353-363.
- Kim, J.Y. (2002). Photochemical reactions of real gas in an indoor smog chamber, Department of Environmental Engineering, The University of Seoul, M.S. Thesis.
- Kim, M.C., Bae, G.N., Moon, K.C., and Park, J.Y. (2004). Formation and growth of atmospheric aerosols by water vapor reactions in an indoor smog chamber, *Journal of Korean Society for Atmospheric Environment*, 20(2), 161-174.
- Lee, S.B., Bae, G.N., Kim, M.C., Lee, Y.M., and Moon, K.C. (2006). Effect of relative humidity on the growth of atmospheric aerosols in winter, *Particle and Aerosol Research*, 2(2), 69-81.
- Lee, Y.M., Bae, G.N., Lee, S.B., Kim, M.C., and Moon, K.C. (2005). Effect of initial toluene concentration on the photooxidation of toluene- NO_x -air mixture-I. Change of gaseous species, *Journal of Korean Society for Atmospheric Environment*, 21(1), 15-26.
- NRC (National Research Council) (1991). Rethinking the ozone problem in urban and regional air pollution, National Academic Press, Washington, D.C., USA.
- Odum, J.R., Hoffmann, T., Bowman, F., Collins, D., Flagan, R.C., and Seinfeld, J.H. (1996). Gas/particle partitioning and secondary organic aerosol yields, *Environmental Science & Technology*, 30, 2580-2585.
- Oh, S.C., and Yeo, Y.K. (1998). Modeling and simulation of ozone formation from a propene-nitrogen oxide-wet air mixture in a smog-chamber, *Korean Journal of Chemical Engineering*, 15(1), 20-27.
- Park, J.Y., and Kim, Y.P. (2002). On the optimum ozone control strategy in Seoul: Case studies using OZIPR, *Journal of Korean Society for Atmospheric Environment*, 18(5), 427-433.
- Roberts, P.T., and Friedlander, S.K. (1976). Photochemical aerosol formation SO_2 , 1-heptene, and NO_x in ambient air, *Environmental Science & Technology*, 10(6), 573-580.
- Seinfeld, J.H., and Pandis, S.N. (1998). Atmospheric chemistry and physics: from air pollution to climate change, John Wiley & Sons, Inc., New York, USA.
- Stern, J.E., Flagan, R.C., Grosjean, D., and Seinfeld, J.H. (1987). Aerosol formation and growth in atmospheric aromatic hydrocarbon photooxidation, *Environmental Science & Technology*, 21(12), 1224-1231.
- Takekawa, H., Minoura, H., and Yamazaki, S. (2003). Temperature dependence of secondary organic aerosol formation by photo-oxidation of hydrocarbons, *Atmospheric Environment*, 37, 3413-3424.
- Wang, S.C., Paulson, S.E., Grosjean, D., Flagan, R.C., and Seinfeld, J.H. (1992). Aerosol formation and growth in atmospheric organic/ NO_x systems-I. Outdoor smog chamber studies of C_7 - and C_8 -hydrocarbons, *Atmospheric Environment*, 26A(3), 403-420.
- Woo, K.S., Chen, D.R., Pui, D.Y.H., and McMurry, P.H. (2001). Measurement of Atlanta aerosol size distributions: Observations of ultrafine particle events, *Aerosol Science and Technology*, 34, 75-87.
- Yun, J.I., Kim, S.T., and Kim, J.W. (1993). A study on the time-series characteristics of photochemical smog materials, *Journal of Korean Society for Atmospheric Environment*, 9(3), 183-190.