

2F2)

**실내 스모그 챔버 연구 IV : 광화학 반응에서 입자의
nucleation burst와 응축 성장의 관찰**
**Indoor Smog Chamber Study IV : Observations of the
Nucleation Burst and Subsequent Condensational Growth
of Aerosol Particles During the Photochemical Reaction**

김민철·배귀남·이승복·문길주
한국과학기술연구원 지구환경연구센터

1. 서론

입자상 물질은 자연적 또는 인위적인 오염원에 의해 직접 대기로 배출되거나 가스상 물질의 전환 과정을 통해 생성된다. 서울을 비롯한 우리나라 시정(visibility)은 많은 부분이 가스상 물질의 전환을 통해 생성된 미세 입자에 영향을 받고 있기 때문에 미세 입자의 생성(formation)과 성장(growth) 변화를 연구하는 것은 시정(visibility)의 원인을 밝히는 중요한 과정이라고 할 수 있다. 입자의 생성 및 성장을 정확히 예측하기 위해서는 대기오염물질의 모니터링을 통한 해석이 선행되어야 하지만, 대기의 복잡성 때문에 주된 변수를 찾기에는 많은 제약이 따른다. 이에 반하여 스모그 챔버 내에서 실제 공기를 이용하여 대기 조건을 인위적으로 제어하면서 주된 영향 인자를 찾는 것이 구체적이고 경제적인 방법이라 할 수 있다. 본 연구는 서울 실제 공기에, 광화학 스모그의 주된 변수 중 하나인 광원을 인위적으로 주사하였을 때 발생하는 미세 입자의 생성과 성장의 변화를 해석하는데 목적이 있다. 가스상 물질의 전환은 nucleation burst 발생한 후 매우 짧은 시간 내에 응축(condensation) 반응을 통해 입자로 성장하기 때문에(Wang *et al.*, 1992), 연속적으로 측정하여 입자의 생성과 성장의 메커니즘을 분석하였다.

2. 실험

본 연구에 사용된 스모그 챔버(부피: 2.5m³, 재질: Teflon film)는 스모그 현상에 미치는 물리적 변수(온도, 습도, 광도)를 정량적으로 비교하기 위해 온/습도 조절이 가능한 클린룸 내에 설치하였다. 스모그 챔버 내에 유입된 공기는 3개의 샘플링 probe와 온/습도 측정기에 의해 분석되었다. 각각의 probe는 챔버 내 압력, 가스상 물질(Thermo Environmental Instruments Inc., CO, NO-NO₂-NO_x, SO₂, O₃ analyzers), 미세 입자(TSI Inc., Model 3934, scanning mobility particle sizer) 그리고 조대 입자(TSI Inc., Model 3320, aerodynamic particle sizer)를 측정할 수 있도록 설계하였다. 스모그 챔버의 사양, 광원 특성 및 구성요소 등에 관한 내용은 배귀남 등 (2001)에서 자세히 다루고 있다. 실험은 다음과 같은 절차를 통해 이루어졌다. 먼저 실제 공기를 스모그 챔버 내로 유입하여 초기농도를 3~5회 이상 측정한 후 자연광(natural light)의 대체광원으로 사용된 blacklights를 주사하였다. 광원을 주사한 후 1~2분 간격을 두고, 연속적으로 가스상 및 입자상 물질을 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

광화학 에어로졸의 생성 및 성장은 대기 오염물질의 초기특성과 기상조건에 영향을 받는다. 이른 아침에는 광원의 영향보다는 수분에 의한 반응에 지배되기 때문에 SO₂, NO_x, NH₃ 등 무기물 등이 이차 에어로졸의 생성을 유도한다. 자연광이 주사하게 되는 아침 이후에는 1차적으로 유기물이 분해되어 OH기, 오존 및 NO₃기를 생성하고, 발생한 1차 산화물은 핵화(nucleation)와 응축(condensation) 과정을 거치면서 SOA(secondary organic aerosol)로 전환되어 시정에 영향을 주는 입자로 성장하게 된다(Hurley *et al.*, 2001). 광화학 에어로졸의 생성은 오염물질에 따라 다르고 복잡한 양상을 띄면서 반응하기 때문에 정확한 예측이 힘들다. 그러므로 다양한 조건에서 오염물질에 따른 SOA의 생성량을 이론적 또는 실험적으로 규명하는 경향이 현재 스모그 연구의 주된 흐름이다.

그림 1은 광원을 주사하였을 때 주사 시간에 따른 개수농도 변화와 크기분포 변화를 보여주고 있다.

그림에서와 같이 입자 생성은 광원을 주사한 후 약 20분 지나고 나서부터 빠르게 이루어지고 있으며, 이때 20~30nm 크기를 갖는 nucleation mode 입자가 생성과 성장을 주도하는 것으로 보여지고 있다. 광원 주사 후 30분이 지난 후에는 입자의 생성과 성장이 동시에 이루어지고 있다. 특히, 30분 이후 반응에서는 광원에 의해 산화된 유기물 등이 입자를 생성하는 반응보다는 성장하는 메커니즘에 주로 영향을 주어, 약 3시간 이상 반응이 이루어질 경우 입자의 개수평균크기(number mean diameter)는 약 200nm까지 성장함을 알 수 있다. 서술한 바와 같이 초기 30분까지는 입자 생성이 주된 반응이고, 생성에 의한 입자 발생 또한 매우 짧은 시간 내에 이루어지기 때문에 사용된 미세입자측정기(1회 측정시간: 60초 이상 소요)로는 입자의 생성과 성장과정을 정확히 묘사하기가 힘들다. 하지만 산화반응이 쉬운 유기물의 광화학 반응이 끝난 90분 이후에는, 반응성이 낮은 유기물들의 산화로 인해 입자의 생성과 성장 과정을 수회 측정할 수 있었다. 그림 2는 광원을 174분 동안 주사 후 급격히 생성된 nucleation mode 입자가 응축반응을 통해 accumulation mode로 성장하는 과정을 보여주고 있다. 특히, 광화학 반응에 의해 생성된 nucleation mode 입자는 수 분 내에 시정에 영향을 주는 입자로 성장하였다. 본 연구에서는 광원에 의한 광화학 에어로졸의 생성과 성장 과정의 해석과 더불어 오존 농도에 따른 입자 생성과 성장의 상관관계를 규명하여 광화학 스모그 현상에 의한 입자의 특성 변화를 분석하였다.

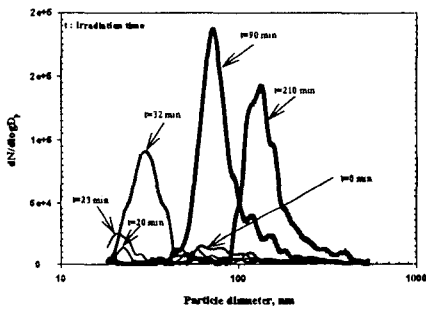


Figure 1. Change of the aerosol size distribution with irradiation time.

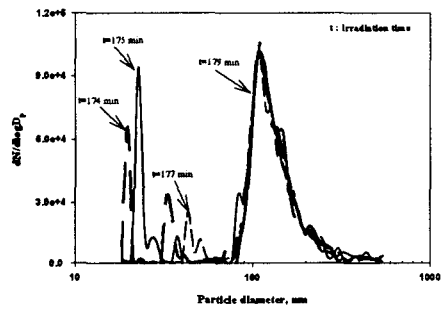


Figure 2. Aerosol formation and growth through the nucleation burst.

사 사

본 연구는 과학기술부 국가지정연구실사업 (과제번호: 2000-N-NL-01-C-184)의 지원으로 수행되었으며, 이에 관계자 여러분께 감사를 드립니다.

참 고 문 헌

배귀남, 송기범, 김민철, 임득용, 진현철, 문길주 (2001) 대기 에어로졸 실험용 실내 스모그 챔버의 설계 및 성능평가, *한국대기환경학회 추계학술대회*, 85-86.

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. Technol.*, 35, 1358-1366.

Wang, S-C., S. E. Paulson, D. Grosjean, R. C. Flagan, and J. H. Seinfeld (1992) Aerosol formation and growth in atmospheric organic/NO_x systems-I. outdoor smog chamber studies of C₇- and C₈-hydrocarbons, *Atmospheric Environ.*, 26:403-420.