

3C3)

실내 스모그 챔버를 이용한 톨루엔/NO_x 광화학 반응 현상의 관찰

Photooxidation Reaction of Toluene/NO_x Mixture in an Indoor Smog Chamber

이영미 · 이승복 · 배귀남 · 김민철 · 문길주 · 박주연¹⁾ · 김용표¹⁾

한국과학기술연구원 지구환경연구센터, ¹⁾이화여자대학교 환경학과

1. 서 론

광화학 스모그는 대기 중으로 배출된 일차 오염물질인 NO_x와 휘발성 유기화합물(volatile organic compounds)이 햇빛에 의해 반응하여 오존과 그의 다른 광화학 물질들을(photochemical oxidants) 생성시키는 현상이다. 서울의 경우 이런 VOCs 중에서 가장 많은 양을 차지하는 톨루엔은 광화학 반응을 통해 이차 유기 에어로졸(secondary organic aerosols)을 생성하는 능력이 매우 높은 방향족 화합물이다(Na and Kim, 2001). 지금까지 톨루엔의 이차 유기 에어로졸 생성에 관한 연구와 다른 방향족 탄화수소에 관한 연구가 스모그 챔버 실험을 통해 많이 이루어져 왔다. 본 연구에서는 이차 유기 에어로졸 생성에 영향을 미치는 중요한 인자로 알려진 초기 톨루엔/NO_x 농도비(ppmC/ppm)와 초기 톨루엔 농도 변화에 따른 가스상 물질의 농도 변화 및 이차 유기 에어로졸의 생성 현상을 살펴보고자 하여, 서울시 대기 농도 수준을 기초로 실내 스모그 챔버내 초기 톨루엔/NO_x 농도비, 초기 톨루엔 농도를 변화시켰을 때 광화학 반응으로 인한 가스상 물질의 농도 변화와 이차 유기 에어로졸의 생성 및 성장 현상을 관찰하였다(Hurley, 2001).

2. 실험

본 연구에 사용된 스모그 챔버(부피: 6.8m³, 재질: Teflon film, 백의 표면적/부피비: 3.2m⁻¹)는 온/습도 조절이 가능한 클린룸 내에 설치하였다. 스모그 챔버의 사양, 광원 특성 및 구성요소 등에 관한 자세한 내용은 배귀남 등(2003)에서 자세히 기술되어 있다. 광원으로는 290~330nm 영역의 파장이 태양광과 비슷한 black light(Sylvania F40/350BL, 40W)를 사용하였고, 챔버에 총 64개의 blacklight를 설치하고 개별적으로 스위치를 만들어 광도의 세기를 다양하게 조절할 수 있도록 하였다. 톨루엔/NO_x 혼합물의 광화학 반응을 연구하기 위해 입자와 가스상 오염물질을 제거한 순수 공기 공급 장치(zero air supply system)을 통과한 순수 공기를 챔버내부로 주입하였다. 또한 실험하는 동안 스모그 챔버내 압력, 가스상 물질(Thermo Environmental Instruments Inc., CO, NO-NO₂-NO_x, SO₂, O₃ analyzers), 톨루엔(GC/FID, HP 6890), 미세입자(TSI Inc., Model 3934, scanning mobility particle sizer)를 측정하였다.

본 실험에서 초기 톨루엔/NO_x 농도비의 영향을 알기 위해 초기 톨루엔/NO_x 농도비를 서울시 연평균 농도를 기준으로 초기 톨루엔 농도는 1ppm으로 고정하고, 농도비를 0.5~10이 되도록 NO_x 농도를 0.7~14ppm 변화시켰다. 또한, 초기 톨루엔 농도가 미치는 영향을 알기 위해 톨루엔/NO_x 농도비는 1을 유지 하면서 초기 톨루엔 농도와 NO_x 농도를 0.35~7ppm으로 변화시켰다.

실험순서는 먼저 24시간 이상 blacklight를 켜 상태에서 순수 공기로 연속 flush 후 가스상 물질, 톨루엔 및 입자상 에어로졸 농도를 측정하여 챔버내 공기의 순도를 확인했다. 그 후 NO_x와 톨루엔을 주입하여 1시간 동안 평형상태에 도달할 수 있도록 한 후 초기농도를 측정했다. 평형상태에 도달하면 광원을 켜 상태에서 3~6시간 동안 각각 입자상 물질은 6초, 톨루엔은 저농도를 분석하기 위해 25분 간격을 두고, 가스상 물질은 연속적으로 측정했다.

3. 결 과

광원을 켜 시간대 따른 가스상 물질의 농도 변화를 그림 1에서 나타냈다. 광원을 켜고 시간이 흐름에 따라 NO는 점차 감소하고, NO₂ 및 O₃는 점차 증가함을 알 수 있다. 초기에는 NO가 NO₂로 산화되고 NO₂가 다시 광분해 반응을 거쳐 생성된 오존이 다시 NO를 산화시키는 오존의 생성과 소멸의 순환반응을 하다가 톨루엔과 OH, NO₃ 등의 라디칼에 의한 광화학반응으로 생성된 중간반응물이 오존의 순환반응을 끊어 오존농도는 계속 증가하게 된다. 그림 2에서 이차 유기 에어로졸은 CPC (condensation particle counter, TSI Inc., Model 3025)를 이용하여 측정하였고, CPC는 직경 3nm 이상의 에어로졸의 총 농도를 측정했다. 광원을 켜고 190분이 지나면서 입자가 급격히 생성되어 279분에서 217,351 개/cc의 최대농도를 나타냈고, O₃의 경우 200분이 지나면서 급격히 증가하여 217ppb의 최대농도를 나타냈다. 톨루엔의 경우 광원을 주사한 지 150분이 지나면서 농도가 조금씩 감소하여 최종적으로 초기농도의 18%인 약 100ppb가 소모되었다.

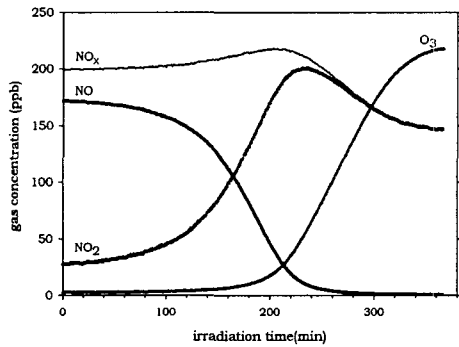


Fig. 1. NO, NO₂, NO_x, and O₃ concentration

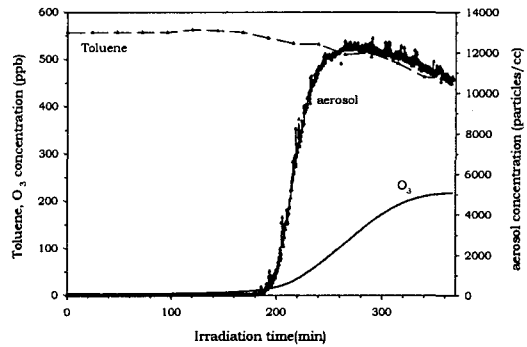


Fig. 2. O₃, toluene, and aerosol number concentration.

사 사

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

참 고 문 헌

- Na, K. and Y.P. Kim (2001) Seasonal characteristics of ambient volatile organic compounds in Seoul, Korea. *Atmospheric Environment*, 35(15), 2603-2614.
- 배귀남, 김민철, 이승복, 송기범, 진현철, 문길주 (2003) 실내 스모그 챔버의 설계 및 성능평가, *한국대기환경학회* (심사중)
- 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.