

## 1C2) 국내휘발유 승용차의 N<sub>2</sub>O배출 특성연구 Measurements of N<sub>2</sub>O Emissions from Gasoline-powered Passenger Vehicles

김득수<sup>1)</sup> · 류정호 · 유영숙 · 엄명도 · 전민선 · 김대욱

<sup>1)</sup>군산대학교 환경공학과, 국립환경과학원 교통환경연구소

### 1. 서 론

N<sub>2</sub>O의 주요배출은 자연배출로 분류되는 토양 내 미생물 활동과정과 밀접한 연관을 갖고 있으며, 인위적 배출과 함께 지표 부근에서 오랜 체류기간(166±16년)을 거쳐 성층권으로 유입되어 성층권내에서 오존을 제거하는 일련의 반응으로 이어진다. 한편으로 N<sub>2</sub>O는 대류권내에서 CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>와 함께 지구온난화를 가속시키는 주요 온실기체이며, 매년 0.6~0.9 ppbv (0.2~0.3%/yr) 평균증가율을 나타내는 것으로 보고되고 있다. 대기 중 열을 흡수할 수 있는 능력을 CO<sub>2</sub>와 비교해서 수치화한 지구온난화GWP (global warming potential)가 CO<sub>2</sub>의 310배 정도로 보고되어(IPCC, 1994), 지구온난화 기여율도 농도증가율과 비례하여 해마다 증가할 전망이다. 대기 중 N<sub>2</sub>O의 농도는 대략 300~330 ppbv 수준이며, 남반구에서 보다는 북반구에서의 평균농도가 약 0.75ppbv정도로 더 높아 북반구에 더 많은 배출원이 분포되어있는 것으로 추정된다.

N<sub>2</sub>O의 주요 배출원으로는 주로 토양으로부터의 배출량이 상당부분을 차지하고 있는 것으로 지목되고 있으며, 배출과정은 토양미생물의 활동에 영향을 미치는 토양의 물리화학인자들이 중요한 역할을 하는 것으로 보고되고 있다 (Stange et al., 2000; Kim and Kim, 2002; Kim et al., 2002). Bouwman (1994)에 의하면 지금까지 알려진 배출원 정보를 통해서 얻어진 지구전체 N<sub>2</sub>O배출량은 평균 14 Tg year<sup>-1</sup> (7~21)이며, 인위적인 배출원에서 가장 많은 부분을 차지하는 부분이 해양으로부터의 배출과 농축산업분야이며, 그 다음으로 화석연료 연소, 산업과 수송부문의 순으로 나타난다. 산업부문으로부터 배출될 것으로 추정되는 N<sub>2</sub>O 배출기여는 약 9%정도로 보고되고 있으나(Watson et al., 1992), 여러 연구에서 제안되고 있는 바와 같이 N<sub>2</sub>O 배출원 정보에 상당한 불확실함이 있는 실정이다. 특히 산업부문 N<sub>2</sub>O 주요 배출원과 그 배출저감을 위한 연구에서 Moritomi (1994)는 소각부문과 자동차 촉매전환(catalyst conversion) 장치로부터의 배출량이 각각 0.02Tg/yr으로 일정량 기여하고 있는 것을 보였으며, 이는 국내의 경우도 점차 증가추세에 있는 국내 연료 사용량과 자동차 수를 고려할 때 결코 간과될 수 없는 양일 것이다. 이번 연구에서는 국내 휘발유 승용차의 차종별, 주행거리, 운전속도 등에 따른 N<sub>2</sub>O배출농도를 측정하여 국내승용차 운행에 따른 N<sub>2</sub>O배출인자를 추정·비교하였으며, 이러한 자료는 향후 국내수송 부문에서 기인하는 국가온실기체배출량 산정에 포함되어 국가 온실기체 저감대책 마련에 기여할 것으로 기대된다.

### 2. 연구 방법

휘발유승용차의 N<sub>2</sub>O배출특성을 조사하기 위해 휘발유승용차를 배기량에 따라 경차, 소형, 중형, 대형으로 나누고, 승용자동차 배출가스 보증기간인 80,000km를 기준으로 하여 80,000km 미만과 80,000km 이상으로 주행거리를 구분하여 시험대상 차량을 선정하였다. 2001년부터 2005년 까지 차종별 점유율 등을 고려하여 선정된 대표차종 중 경차 8대, 소형 10대, 중형과 대형 합계 14대로 총 32대의 시험차량으로부터 차대동력계를 이용하여 시료를 채취하였으며, 각 차종별 N<sub>2</sub>O의 배출특성을 조사하였다.

측정장치는 주로 차대동력계, 보조운전장치, 시료채취장치 및 배출가스 분석기 등으로 구성되었으며, 차대동력계는 자동차가 실제 도로를 주행할 때 정지, 가속, 정속, 감속 등을 반복하는 과정을 대표화한 실속 주행모드를 사용하여 모사 주행할 수 있도록 자동차에 부하를 걸어주는 장치이다. 배출가스 측정은 시험자동차가 차대동력계의 롤러위에서 각 모드별로 주행할 때 배기관으로부터 배출되는 가스를 일

정량의 공기로 희석한 후, 시료채취백에 채취하여 배출가스 분석기로 CO, THC, NO<sub>x</sub> 등을 분석하였으며, 이때 N<sub>2</sub>O 분석을 위한 시료는 분리하여 GC-ECD를 이용하여 분석하였다. 분석에 사용된 Varian 3800-GC는 CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, N<sub>2</sub>O를 동시에 분석할 수 있도록 구성되었으며, methanizer를 장착한 수소불꽃이온화검출기(flame ionization detector, FID)에 의해 CH<sub>4</sub>농도가 측정되고, Pye-Unicam <sup>63</sup>Ni를 장착한 전자포획검출기(electronic capture detector, ECD)에 의해 N<sub>2</sub>O농도가 정량 분석된다(그림 1). N<sub>2</sub>O 기체분석에 사용될 컬럼은 Porapak Q (80/100 mesh) column이 사용된다. 한편, 운반기체로는 순도 99.9999% N<sub>2</sub>와 P5혼합기체(Ar-95%/CH<sub>4</sub>-5%)를 사용한다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1 N<sub>2</sub>O 표준시료의 분석

시료분석에 사용된 N<sub>2</sub>O표준기체(Alltech Associates, Deerfield, IL 60015, USA)의 농도는 0.5ppm, 1ppm, 7.4ppm로 농도 오차 2%내외이었으며, 분석시 반복의 정밀성과 재현성 확보를 위하여 시료분석 전에 각 표준기체들을 5회씩 분석하였다. 반복정밀성을 위한 실험에서는 각 표준기체 농도에 대한 peak면적을 조사하였으며, 그 결과 반복정밀성 (RSD = SD/AVG × 100%)은 0.8~1.9%로 극히 우수한 결과를 나타내었다. 또한 retention time (4.23분)재현성에 대한 실험에서도 평균에 대한 표준편차의 비율이 0.1% 미만으로 나타나 지극히 만족한 결과를 보였다. 직선성을 확인하기 위한 다중 검량선(3점; 0.5, 1.0, 7.4 ppm) 실험확인 결과도  $r^2=0.9999$  로 나타났다.

#### 3.2 차량속도에 따른 N<sub>2</sub>O배출특성

일반적으로 전체 시험차량에서 모두 N<sub>2</sub>O의 배출량은 주행 평균속도 증가에 따라 감소하는 것으로 나타났다(그림 2), 이는 주로 삼원촉매전환 장치에 사용하는 촉매의 온도가 상승함에 따라 감소하는 것으로 과거 여러 연구들에서도 보고된 바와 같은 유사한 경향을 보였다. 시험차량의 평균주행속도에 따른 N<sub>2</sub>O배출계수 감소경향은 로그함수에 가장 근접하였으며  $y=-0.062\ln(x)-0.0289$ ,  $r^2=0.974$ 로 나타났다. 이후 결과 분석에서는 시험차량의 배기량과 주행거리에 따른 배출계수의 변화를 각각 차량속도별로 구분하여 조사하였다.

#### 3.3 차량 배기량에 따른 N<sub>2</sub>O배출 특성

시험대상 승용차는 경차 (800 cc 이하), 소형차 (800~1500 cc), 중대형차 (1500 cc 이상)으로 구분하였으며, 차량의 배기량별 N<sub>2</sub>O배출량 변화를 주요 평균주행속도별로 그림 3에 나타내었다. 역시 배기량에 상관없이 주행속도가 증가함에 따라 배출이 감소함을 보였으며, 엔진배기량이 증가할수록 N<sub>2</sub>O의 배출도 증가함을 보였다. 중대형차량의 경우 경유차와 소형차에 비해 배출량의 변화폭이 크게 나타났으며, 이는 배기량 이외에도 N<sub>2</sub>O배출에 관여할 수 있는 요소가 있음을 시사하는 것으로 사료된다. 또한 4.5 km/h의 저속주행 중인 시험차량들에게서 배출인자 변화폭이 비교적 크게 나타난 점은 차량정체가 심한 시간대의 배출량변화에 유의해야 할 것이다.

#### 3.4 주행거리별 N<sub>2</sub>O배출특성

휘발유승용차로부터의 N<sub>2</sub>O배출은 자동차 주요배출물질인 CO, HC, NO<sub>x</sub>를 제거하기 위해 장착된 삼원촉매전환 장치가 상당부분 기여하는 것으로 알려져 있다. N<sub>2</sub>O의 배출변화는 촉매장치의 효율과 관련될 수 있으며, 따라서 촉매의 내구보증거리인 80,000km를 기준으로 차량의 주행거리를 구분하여 배출변화를 살펴보았다 (그림 4). 실질적으로 주행거리와 N<sub>2</sub>O배출사이의 상관관계에 대해서는 논란의 여지가 상당부분 남아있다(Behrentz et al., 2004). 서로 상반되는 결과가 보고된 경우도 있었기 때문이다. 이번 연구에서는 80,000km 이상 주행한 차량에서 더 많은 배출이 있는 것으로 나타났으며, 주행속도 증가에 따른 평균배출감소율도 80,000km 이상인 경우 더 작게 나타났다.

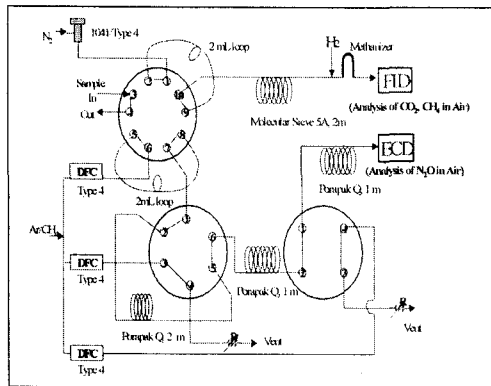


Fig. 1. Schematic of the gas chromatography (Model CP-3800, Varian) for the N<sub>2</sub>O analysis

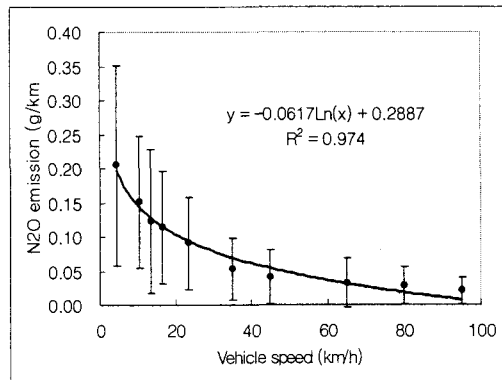


Fig. 2. Change of N<sub>2</sub>O emission rate with increase in vehicle speed. (samples during 2004~2005 periods)

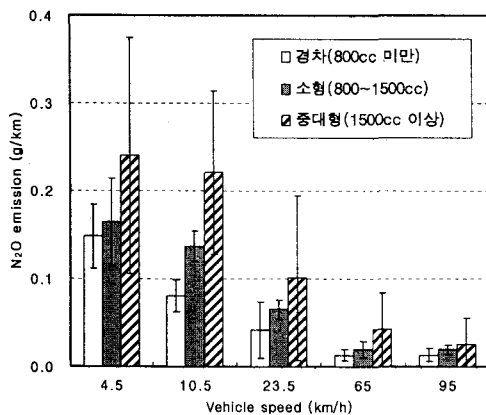


Fig. 3. N<sub>2</sub>O emissions from light duty gasoline vehicles with different engine volumes

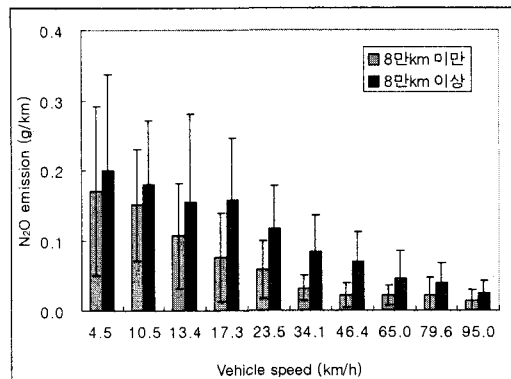


Fig. 4. N<sub>2</sub>O gas emissions from light duty gasoline vehicles with different mileages (odometer readings)

### 참 고 문 헌

Behrentz E., R. Ling, P. Rieger, A.M. Winer (2004) Measurements of nitrous oxide emissions from light-duty motor vehicles: a pilot study. Atmos. Environ. 38, 4291-4303.

Bouwan A. F. (1994) "Estimated Global Source Distribution of Nitrous Oxide", CH<sub>4</sub> and N<sub>2</sub>O: Global Emissions and Controls from Rice Fields and Other Agricultural and Industrial Sources, NIAES, pp. 147-159

IPCC (1994) Radiative Forcing of Climate Change-Intergovernmental Panel on Climate Change, WMO -UNEP.

Kim, D-S, Y. Harazono, M. A. Baten, H. Nagai, H. Tsuruta, (2002) Surface flux measurements of CO<sub>2</sub> and N<sub>2</sub>O from a dried rice paddy in Japan during a fallow winter season. J. Air & Waste Manage. Assoc. 52, 416-422.

Kim, D-S and Jo-Chon Kim (2002) Soil nitric and nitrous oxide emissions from agricultural and

- tidal flat field in southwestern Korea. *Canadian Journal of Environmental Engineering and Science*, 1, 359-369.
- Moritomi, H. (1994) "N<sub>2</sub>O Emission from Industrial Facilities", CH<sub>4</sub> and N<sub>2</sub>O: Global Emissions and Controls from Rice Fields and Other Agricultural and Industrial Sources, NIAES, pp. 161-179.
- Stange, F., Bahl K. B., Papen H., Boltenstern S. Z., Li C, and Aber J. (2000) A process-oriented model of N<sub>2</sub>O and NO emissions from forest soils, 2. Sensitivity analysis and validation. *Journal of Geophysical Research*, Vol. 105, No. D4, 4385-4398.
- Watson, R. T., C. G Meira Filho, E. Sanhueza and T. Janetos, (1992) Sources and sinks. In: *Climate change*, Cambridge University Press, pp. 25-46.