한국대기환경학회 2005 추계학술대회 논문집
Proceeding of the 40th Meeting of KOSAE(2005)
Korean Society for Atmospheric Environment

PC3) 알파피넨 농도가 톨루엔-NO_x-공기 혼합물의 광화학 반응에 미치는 영향

Effect of α-pinene Concentration on the Photochemical Reaction of Toluene-NO_x-Air Mixture

최지은 · 주옥정 · 배귀남 · 이승복 · 문길주 · 윤순창[1)]
한국과학기술연구원 대기자원연구센터, [1)]서울대학교 지구환경과학부 대기과학과

1. 서 론

광화학 스모그의 원인으로는 차량의 배기가스를 통해 나오는 NO_x, CO, 미세먼지 뿐만 아니라 차량의 연료에 포함된 휘발성이 강한 VOCs나 세탁소, 페인트 관련 시설과 화학 공정시 휘발되는 유기용매에 의한 VOCs의 배출이 있다. 그러나 이러한 인위적으로 배출되는 AVOCs외에도 나무나 초지 등에서 배출되는 자연 발생적인 BVOCs도 광화학 반응에 의한 오존과 이차 유기 에어로졸 생성에 중요한 역할을 하는 것으로 알려져 왔다. 우리나라는 전국토의 65%가 산림이고, 침엽수림이 44.7%에 이르고 있기 때문에 모노터핀의 배출량이 많을 것이라 추정되며, 우리나라에서 자생하는 소나무속의 침엽수 중 가장 대표적인 수종인 소나무와 리기다에서 배출되는 모노터핀 중에서 알파피넨이 가장 높은 구성비로 배출된다고 보고되었다(지동영 등, 2001). 따라서 전체 BVOCs 배출량 중에 알파피넨이 차지하는 비율이 높아 우리나라 광화학 스모그에 영향을 미칠 것으로 생각되어, 알파피넨의 농도를 변화시켜 일정량의 톨루엔-NO_x-공기 혼합물의 광화학 반응에 미치는 영향을 살펴보았다.

2. 연구 방법

본 연구에서는 일정한 농도의 톨루엔과 NO_x가 대기 중에 존재할 때 자연적으로 배출되는 BVOCs인 알파피넨 농도가 톨루엔-NO_x-공기 혼합물의 광화학 반응에 미치는 영향을 파악하고자 스모그 챔버 실험을 수행하였다. 알파피넨 농도가 약 0 ppb(T-A00), 40 ppb(T-A04), 100 ppb(T-A11), 170 ppb(T-A17), 205 ppb(T-A20)로 증가시 가스상 및 입자상 물질의 변화에 대해 살펴보았다. 가스상 및 입자상 오염물질을 제거시킨 청정공기를 체적이 5.8 m^3인 테플론 백에 주입한 후 톨루엔/NO_x 농도비(ppbC/ppb)가 약 11이 되도록 톨루엔(626~660 ppb)과 NO_x(405~432 ppb)를 주입하였다. 가스 주입방법과 측정, 스모그 챔버의 사양 및 구성요소 등에 관한 내용은 최지은(2005)에 자세히 기술되어 있다.

3. 결과 및 고찰

본 연구에서는 톨루엔/NO_x 농도비가 약 11일 때 알파피넨 농도를 달리하면서 톨루엔-NO_x-공기 혼합물의 광화학 반응 현상을 관찰하였다. 인공광을 조사한지 약 80분이 지나면서부터 모든 실험에서 알파피넨이 급격히 감소하기 시작하는데 알파피넨의 초기 농도가 높을수록 빠르게 감소한다. 약 140분부터는 톨루엔이 감소하기 시작하고 OH 라디칼과 반응하는 알파피넨의 반감기가 156분으로 매우 빠르기 때문에 160~180분 내에 모든 알파피넨이 반응한다. 초기 알파피넨의 농도가 높을수록 반응하는 톨루엔의 감소율은 낮아지며, 반응하는 알파피넨의 감소율은 빨라진다.

그림 1은 시간경과에 따른 오존 농도의 변화를 나타낸 것인데, 모든 실험에서 생성된 오존이 20 ppb가 되면서부터 오존이 생성되는 기울기가 급격하게 증가하나 특별한 경향성은 보이지 않는다. 그러나 T-A41에서는 다른 실험과는 달리 오존 생성이 빠르게 일어났는데 이는 추가된 알파피넨의 농도가 매우 높기 때문인 것으로 추정된다. 알파피넨의 초기 농도에 따른 최대 오존 농도는 거의 일정하며 알파피넨 농도가 추가되어도 최대 오존 농도에는 영향을 거의 미치지 않는다.

그림 2는 시간경과에 따른 에어로졸의 수농도를 나타낸 것인데, 초기 알파피넨 농도에 따른 최대 수농도를 살펴보면 640 ppb의 톨루엔만 주입한 T-A00 실험의 경우 최대 수농도가 15,800 particles/cm^3이

상인데 비해 초기 알파피넨이 43, 107, 204, 414 ppb로 증가할 경우 최대 수농도는 각각 5680, 3302, 1611, 1692, 1392 particles/cm^{3}로 낮아졌다. 그러나 조사시간 동안에 나타난 질량농도와 입경별 수농도 분포의 변화를 보면, 초기 알파피넨 농도가 증가할수록 비슷한 시간 동안 큰 입경의 에어로졸로 성장하는 것을 알 수 있다. 즉, 알파피넨과 톨루엔을 주입한 실험의 경우 알파피넨이 빠른 반응성에 의해 먼저 반응하여 pinonaldehyde 등을 생성시키지만, 증기압이 매우 높아 기체상으로 존재하여 있다가 증기압이 낮은 톨루엔이 OH 라디칼, 오존과 반응하여 입자를 생성시키면 기체상으로 존재했던 pinonaldehyde 등이 톨루엔의 입자에 흡수되어 입자를 성장시키는 것으로 추정된다. 또한 초기에 톨루엔이 소모 임계값 만큼 반응한 후에는 초기의 알파피넨의 농도가 높을수록 적은 양의 톨루엔이 소모되어도 에어로졸 생성량이 증가하게 되는데, 이는 반응한 알파피넨이 톨루엔에 의해 생성된 입자에 흡수되었기 때문으로 추정된다.

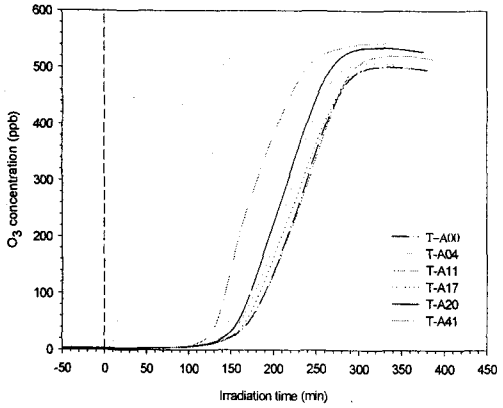

Fig. 1. Change of ozone concentration during the irradiation.

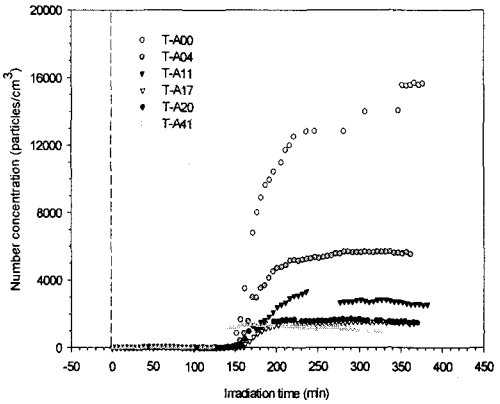

Fig. 2. Change of particle number concentration during the irradiation.

사 사

본 연구는 과학기술부 국가지정연구실사업(과제번호 : M1-0204-00-0049)의 지원으로 수행되었으며, 이에 관계자 여러분께 감사를 드린다.

참 고 문 헌

지동영, 김소영, 한진석 (2001) 소나무와 잣나무에서 배출되는 테르펜의 배출 특성에 관한 연구, 한국대기환경학회지, 18, 515-525.

최지은 (2005) 「광도와 알파피넨 농도가 톨루엔-NO_x 광화학 반응에 미치는 영향」, 서울대학교 대학원 석사학위논문.