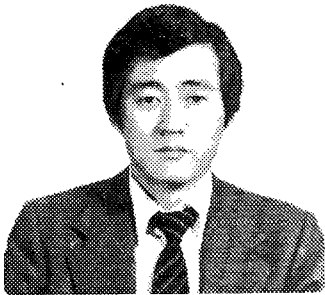


# 자동차 배출가스중의 粒子状物質



김희강 / 건국대환경공학과교수

## I. 서 언

환경대기중의 부유입자상물질 농도에 대한 자동차 배출가스의 기여가 간과할 수 없을 정도라는 것은 주지의 사실로 인정되고 있다. 특히, 도시지역에 있어서 그 중요성은 적지 않다고 하겠다. 자동차 배출가스 중의 오염물질에 대한 규제는 최근까지 가스상물질인 CO, HC 및 NO<sub>x</sub>에 중점이 두어져 왔으며, 입자상물질에 관하여는 최근에 매연으로서 관심을 갖게 되었다. 미국에서는 에너지의 유효 이용정책으로 인하여 디젤차의 보급이 촉진되어 1990년까지 경량차의 20% 정도, 1995년까지 중량차의 60% 이상이 디젤화 될 것으로 예상되며 여기에 따른 입자상물질의 배출이 환경대기중의 입자상물질 농도에 크게 기여될 것으로 보여, 관심의 대상이 되고 있다.

여기에서는 환경대기중에 입자상물질에 의한 오염대책을 확립하기 위한 자료를 제공하기 위하여 자동차 즉 이동발생원의 실태를 파악하는 것을 목적으로 하였다.

## II. 입자상물질의 특성

자동차 배출가스중의 입자상물질을 입경분포로 보면 대개 0.01~0.08  $\mu\text{m}$ 의 범위에 속해 있으며, 평균입경은 0.02~0.04  $\mu\text{m}$ 의 구형입자를 이루고 있다. 이것들이 응집하여 보다 큰 입경의 입자를 생성하며 30  $\mu\text{m}$ 의 거대입자도 존재한다. 이러한 응집입자의 입경분포는 체적농도를 기준으로 0.1~0.2  $\mu\text{m}$ 에서 피크를 나타내며 0.1~1.0  $\mu\text{m}$ 의 사이에 분포를 갖고 있다. 휘발유차의 경우도 거의 같은 분포를 나타낸다.

“  
**자동차 배출가스중의  
 입자상물질은 霧化된 연료가  
 연소과정에서 산소가 부족한 상태가  
 되어 고온이 되었을 때 탈수소분해  
 및 축중합반응에 의하여  
 생성된다**  
 ”

이러한 입경분포는 엔진의 회전수 및 배기온도와 관계된다는 보고도 있다.

자동차 배출가스중의 입자상물질은 무화(霧化)된 연료가 연소과정에서 산소가 부족한 상태가 되어 고온이 되었을 때 탈수소분해 및 축중합반응에 의하여 생성되는 것으로 생각된다. 입자상물질의 주성분은 주로 탄소원자로 된 고형질 및 유기물질이며, 여기에 연료중에 함유된 황에서 생성된 황산염, NO<sub>2</sub>에 의한 질산염, 연료 및 윤활유에 함유된 금속성분 등이 포함된다. 우리나라와 같이 조연제로 4-에틸납을 첨가하는 경우에는 납의 배출이 중요한 문제가 될 수도 있다.

외국에서의 실험결과에 의하면 배기량 1.5ℓ 및 2.4ℓ의 예연소식 디젤차의 경우, 입자상물질중 68~74%가 탄소원자이며, 수소가 3~4%, 질소가 1%이고, 터보차지방식의 경량차인 경우는 탄소가 80~90%, 수소 2~5%, 질소 0.3~1%, 황 2.2~5.1%이었다.

입자상물질의 10~50%는 유기가용성 추출물이며, 직접분사식 디젤 중량차의 실험 결과에서는 디클로로메탄추출분이 평균 51.5%이다. 그 내역을 보면 포화탄화수소가 52.3%, 방향족탄화수소 6.6%, 산성물 9.3%, 염기성물 1.0%, 에틸불용성 14.2%, 기타 등이며 분석법의 개량에 의하여 니트로화합물 또는 니트로소화합물로 확인되고 있다.

자동차 배출가스중에는 이환방향족탄화수소가 존재하며 이것들의 대부분이 변이원성 또는 발암성을 갖고 있어 주목되고 있다. 이 물질의 생성은 미연소물질로서 입자상물질중에 존재하는 것이 아니고 연료 및 윤활유가 연소과정에서 열

분해 또는 축중합반응을 거쳐 생성되는 것으로 알려져 있다. 벤조피렌의 배출량을 배기량 1.3~5.7ℓ의 비축매 휘발유차, 2.3~5.7ℓ의 축매 휘발유차 및 5.7ℓ의 디젤차에 대하여 보면 디젤차와 비축매 휘발유차의 배출농도는 거의 같아 2.7μg/mile 정도이다. 디젤차에서는 총 배출 입자상물질의 약 5ppm 정도이며 축매휘발유차의 1/20 정도이다. 따라서, 축매의 사용에 의하여 90% 이상의 벤조피렌이 제거될 수 있음이 확인되었다. 그러나, 서독제의 휘발유 및 디젤승용차의 경우에는 그 배출량에 차가 없고 거의 4~12μg/mile의 범위에 있다. 이와 같이 벤조피렌의 배출량은 차종, 연료 및 주행 조건에 따라 다르나 평균치는 1μg/mile로 추정하고 있다.

또한, 매우 높은 변이원성으로 인하여 주목을 받고 있는 니트로화합물은 분석법에 문제가 있기 때문인지 배출 데이터는 거의 없다.

이상에서는 변이원성 또는 발암성을 갖는 유기탄소에 관하여 설명하였으나, 자동차 배출가스 중에는 탄체상탄소 즉, 비휘발성탄소입자라도 함유되어 있다. 환경대기중의 농도도 유기탄소에 거의 필적할 정도로서 유기탄소와 마찬가지로 2μm 이하의 미소입자중에 포함되어 있다. 탄체상탄소도 그 자체로서는 인체에 유해하다고 할 수 없으나 대기중에서 SO<sub>2</sub>를 황산염으로 전환시키는 중요한 촉매가 되며, 또한 인체에 유해한 가스상물질을 폐의 심부까지 운반하는 역할을 한다.

자동차 배출가스중에는 유기탄소 및 무기탄소 이외에 황산염 및 질산염 등의 무기화합물과 금

“  
 입자상 물질이 인체에  
 미치는 영향은 폐포를 손상  
 시킬 수도 있고 발암성 또는 변이  
 원성의 유기탄성에 의하여  
 인체가 영향을 받는다  
 ”

속성분이 함유되어 있다.

자동차 배출가스중 황산염의 생성 메커니즘을 보면, 연료중에 함유되어 있는 황이 엔진중에서 연소과정에 의해 산화되어 대부분은 SO<sub>2</sub>로 산화되며 일부는 황산염까지 산화된다. 일반적으로 고온에서는 SO<sub>2</sub>로, 저온에서는 SO<sub>3</sub>가 생성되기 쉽고, 산소농도가 높을수록 SO<sub>3</sub>가 생성된다.

평균적으로 0.008wt %의 낮은 황을 함유한 휘발유의 경우에 황산염의 생성은 문제가 되지 않았으나 촉매식 정화장치를 부착한 차의 경우 SO<sub>2</sub>의 산화가 촉진되어 황산염의 배출증가가 위구심을 일으켰으나 큰 영향은 없을 것으로 생각되고 있다.

그러나, 디젤차에 있어서는 경유중의 황분이 미국이 0.2~0.23wt %, 일본이 0.43 %로 높게 함유하고 있기 때문에 황산염 또는 황산미스트가 배출될 가능성이 크다. 도시 주행상태에서 배기량 3.6ℓ의 직접분사 엔진에서의 측정결과, 배기량은 20~50 mg/km이고 농도로는 2~13 mg/ml이었다.

또한, 자동차 배출가스중에 존재하는 NO<sub>2</sub>는 수증기와의 반응으로 질산을 생성할 가능성이 있다. 배출가스중의 NO<sub>2</sub>를 감소 내지 제거할 목적으로 사용되는 촉매에는 여러가지가 있어 종류에 따라서는 NO를 NO<sub>2</sub>로 산화시켜 질소염의 배출을 증가시킬 우려도 있다. 그러나, 여러 실험결과에 의하면 질산 또는 질산염의 생성은 매우 적은 것으로 확인되고 있다.

다음에는, 배출가스중에 금속성분을 생각할 수 있는데, 이는 연료 및 윤활유중에 함유된 미량의 금속성분이 연소과정을 거쳐 배출된다. 또,

엔진계통의 기계적인 마모에 의해서도 배출될 수 있다. 배출되는 금속성분중에는 납, 크롬, 망간, 실리콘, 카드뮴, 알루미늄, 나트륨, 마그네슘, 아연, 구리 등이 포함되어 있으며, 금속성분은 아니지만 다른 미량원소로는 인, 염소, 브롬 등이 검출되고 있다. 배기량 1.5~2.4ℓ의 디젤차의 경우, 철, 칼슘 및 아연의 배출이 많고 기타는 검출한계 이하라는 실험결과도 볼 수 있다. 여기에서 철은 엔진계통의 마모에 의해서 생기며, 입자상물질의 총중량의 최대 0.7%, 칼슘 및 아연은 윤활유에 첨가제로 함유되어 있으며 최대 배출량이 각각 0.13% 및 0.12%이었다. 우리나라의 경우에는 이에 대한 연구 보고서가 적으나 휘발유의 조연제로 첨가하는 4-에틸납의 첨가규정이 0.3ml/ℓ로 되어 있어 엔진에서의 배출량은 연간 약 800kg이 될 것으로 추정되고 있다. 그러나, 이 자료는 1979년 기준으로 최근의 자동차 증가량을 고려하면 상기의 추정치를 훨씬 상회할 것으로 생각된다.

### III. 입자상물질의 인체에의 영향

환경대기중에 존재하는 입자상물질을 입경별로 분류하여 포집하면 대개 1~2μm를 전후하여 두 개의 산을 이루는 그래프를 그릴 수 있다. 약10μm 이상의 입자는 일반적으로 자체 중량에 의한 중력침강 때문에 대기중에서의 체류시간이 짧고 인체에 흡입되는 경우도 매우 드물다. 또, 약 2μm 이상의 초대입자는 호흡에 의하여 인체에 흡입되어도 대부분이 코 또는 목구멍에서 쉽게 제거되어 폐까지 도달되는 경우가 드물며, 설혹 폐에 도달되었다 하여도 호흡에 의하

휘발유엔진의 경우 조연제인 4-에틸납 첨가에 의한 납화합물의 배출이 문제가 되므로 무연휘발유의 사용으로 이를 간단히 해결할 수 있다.

여 곧 제거된다. 그러나,  $2\ \mu\text{m}$  이하의 미소입자는 폐까지 도달되며 폐의 섬모에 의하여 배출, 제거되는 시간은 약 2시간이 걸리는 것으로 알려져 있다. 또한,  $0.5\ \mu\text{m}$  이하의 입자는 폐포에 도달한 후 제거되는 시간은 수 주 또는 수 년이 걸린다. 따라서,  $2\ \mu\text{m}$  이하의 미소입자는 계속하여 폐에 축적되고 이로 인하여 폐포에의 손상은 물론 폐에서 혈액 속으로 흡수되어 인체에 나쁜 영향을 줄 수 있다. 미소입자가 폐에 도달된 후 인체에 미칠 수 있는 독성은 크게 다음 세 가지로 나누어 생각할 수 있다. 첫째는 입자상물질이 갖고 있는 고유의 물리적 또는 화학적 성질에 의한 독성이다. 여기에서 물리적인 영향이란 입자상물질의 형태가 구형 이외에 침상도 존재하므로 이러한 희상의 입자가 폐포를 손상시킬 수 있다는 것이고 화학적 독성은 입자의 화학적 성질에 의한 영향으로서 황산미스트, 황산염 또는 질산염과 같은 강산성 입자가 폐포의 손상, 혈액의 pH를 변화시키고, 또한 발암성 또는 변이원성의 유기탄소에 의하여 인체가 영향을 받음을 의미한다. 두번째는 물리적 또는 화학적으로 독성이 없는 입자라 하여도 폐포에 다량축적되면 다른 유독성 입자를 제거하는데 방해가 될 가능성이 있다. 세번째는 무기탄소(탄소상탄소) 등의 경우 이러한 입자가  $\text{SO}_2$  또는  $\text{NO}_2$  등의 유독성 가스를 흡착하여 폐포까지 운반하여 손상을 줄 수 있다.

이와같이 입자상물질의 독성은 그 크기, 물리적 및 화학적 성질, 운반매체의 역할 등으로 분류하여 생각할 수 있다. 일반적으로 자동차배출가스중의 입자상물질은 특히 자동차가 집중되어

있는 대도시에서 그 농도가 높고, 또한 계속하여 대기중에 농축되므로 도시인의 건강을 해칠 우려가 크다.

#### IV. 입자상물질의 저감대책

자동차를 사용하는 연료에 의하여 휘발유엔진과 디젤엔진의 차량으로 구분하여 저감대책을 고려하여 보기로 한다.

휘발유엔진의 경우에는 전술한 바와같이 조연제인 4-에틸납의 첨가에 의한 납화합물의 배출이 문제가 되므로 무연 휘발유의 사용으로 이를 간단히 해결할 수 있다.

디젤엔진의 경우는 입자상물질의 저감을 위하여 연료분사시간, 분사율, 공기유동 및 분무성상의 최적화에 관한 연구가 활발히 진행되고 있어 훌륭한 성과가 기대되고 있다. 그러나,  $\text{NO}_x$ 의 저감대책과 상반되는 경우가 있어 입자상물질의 저감대책기술상 큰 난점으로 남아 있다. 또한, 종래부터 연구되고 있는 방법으로는 후처리 방식이 있으며 이 중 Trap oxidizer 방식이 가장 유망하나 적당한 필터로 포집한 후 이를 정기적으로 제거해 주어야 하기 때문에 어려운 해결점으로 남아 있다. 다음에는, 연료의 대체에 관하여 연구가 활발하게 진행되고 있다. 특히 관심의 대상이 되고 있는 방법으로는 알코올의 사용을 들 수 있으며 이 방법은 입자상물질 뿐만 아니라  $\text{NO}_x$ 의 저감대책에도 적절한 것으로 알려져 있으나 유해성 유기탄소인 알레히드의 생성이 문제점으로 되어 있다. 기타 여러 가지 저감대책이 연구되고 있으나 여기에서는 생략한다.

#### V. 결 어

이상에서 언급한 바와같이 자동차 배출가스중에서 여러가지의 입자상물질이 존재하고 있다. 여기에서는 유기탄소 및 무기탄소, 황산염, 질산염 및 금속성분에 관하여 개략적으로 검토하였다. 그러나, 금후 분석기술이 진보되면 더 많은 유기화합물이 검출될 가능성도 크며 이들의 유독성 여부도 새롭게 검토되어야 할 과제로 생각된다. \*