

초기 톨루엔 농도가 톨루엔-NO_x-공기 혼합물의
광산화 반응에 미치는 영향
- II. 입자상 물질의 생성 및 성장

Effect of Initial Toluene Concentration on the
Photooxidation of Toluene-NO_x-Air Mixture
- II. Aerosol Formation and Growth

이영미 · 배귀남* · 이승복 · 김민철 · 문길주
한국과학기술연구원 대기자원연구센터
(2004년 4월 19일 접수, 2005년 1월 31일 채택)

Young-Mee Lee, Gwi-Nam Bae*, Seung-Bok Lee,
Min-Cheol Kim and Kil-Choo Moon
Air Resources Research Center, Korea Institute of Science and Technology

(Received 19 April 2004, accepted 31 January 2005)

Abstract

An experimental investigation of the gas-phase photooxidation of toluene-NO_x-air mixtures at sub-ppm concentrations has been carried out in a 6.9 m³, indoor smog chamber irradiated by blacklights. Measured parameters in the toluene-NO_x experiments included aerosol, O₃, NO, NO₂, NO_x, CO, SO₂, toluene, and air temperature. The initial toluene concentration ranged from 225 ppb to 991 ppb and the initial concentration ratio of toluene/NO_x in ppbC/ppb was in the range of 5~20. It was found that the variation of aerosol number concentration with irradiation time caused by the photooxidation of toluene-NO_x-air mixtures depended on the initial toluene concentration for similar concentration ratio of toluene/NO_x. The dependency of initial toluene concentration on the photooxidation of toluene-NO_x-air mixtures for toluene/NO_x = 5~6 seemed to be opposite to that for toluene/NO_x = 10~11. The maximum number concentration of aerosols formed by photooxidation and the aerosol yield depended on both initial toluene concentration and initial concentration ratio of toluene/NO_x. In this study, the aerosol yield, defined as aerosol formed per unit toluene consumed, was found to be 0.01~0.16.

Key words : Secondary organic aerosol, Photooxidation, Toluene, NO_x, Ozone, Smog chamber

1. 서 론

* Corresponding author
Tel : +82-(0)2-958-5676, E-mail: gnbae@kist.re.kr

대기 중 에어로졸은 크게 일차와 이차 에어로졸로 분류할 수 있다. 일차 에어로졸은 자동차, 산업시설

등 다양한 배출원에서 대기 중으로 직접 배출된다. 이차 에어로졸, 특히 이차 유기 에어로졸 (secondary organic aerosol, SOA)은 대기 중 기체상으로 존재하는 일차 유기화합물, 특히 휘발성 유기화합물이 입자로 변환 (gas-to-particle conversion)되어 생성된다. 이차 유기 에어로졸은 오존처럼 일차 유기화합물의 대기 중 산화 반응으로 생성되지만, 대부분의 일차 유기화합물의 산화 반응은 오존만 생성시키는 반면, 이차 유기 에어로졸은 유기 분자들의 산화 반응이 잘 일어나 그 생성물이 입자상으로 응축될 만큼 증기압이 낮은 산화 반응에서만 생성된다.

톨루엔은 광산화 반응을 통해 이차 유기 에어로졸을 생성하는 능력이 매우 뛰어난 방향족 화합물이다. 또한, 톨루엔은 OH 라디칼과 반응하여 오존을 잘 생성하므로 대도시 대기질에 많은 영향을 미칠 수 있다. 톨루엔의 대기 중 주된 광화학 반응은 OH 라디칼과의 반응이며, 이러한 반응은 크게 메틸기에서 수소 원자가 제거되는 반응과 방향족 고리 (aromatic ring)에 OH 라디칼이 첨가되는 반응으로 나뉜다 (이영미 등, 2005; Atkinson, 1994; Markert and Pagsberg, 1993).

지금까지 톨루엔을 비롯한 방향족 탄화수소 (aromatic hydrocarbons, AHCs)의 이차 유기 에어로졸 생성에 관한 연구가 스모그 챔버 실험을 통해 많이 수행되었다 (박주연, 2003; Hurley *et al.* 2001; Atkinson, 2000; Dodge, 2000; Forstner *et al.*, 1997; Odum *et al.*, 1997; Izumi and Fukuyama, 1990). Jang and Kamens (2001)는 1-propene과 NO_x 가 존재할 때 초기 톨루엔 농도가 14.8 ppm이고, 초기 톨루엔/ NO_x 농도비가 18.8 ppmC/ppm인 조건에서 톨루엔의 광산화 반응에 의해 생성되는 이차 유기 에어로졸과 가스상 생성물을 정성하였다. Hurley *et al.* (2001)은 톨루엔의 광산화 반응을 일으키는 라디칼의 종류 (OH, NO_3 , O_3)에 따른 이차 유기 에어로졸의 생성에 대해 연구하여 오존이 존재하는 경우 에어로졸이 훨씬 잘 생성됨을 밝혀냈다. 이것은 톨루엔과 오존의 산화 반응에 의한 생성물의 증기압이 톨루엔과 다른 라디칼의 반응 생성물의 증기압보다 낮아 포화 증기압에 잘 도달하여 입자의 생성이 용이하기 때문이다. 이들은 초기 톨루엔 농도, 톨루엔 소모량, 오존의 존재가 이차 유기 에어로졸의 생성에 영향을 미치는 중요한 인자임을 밝혀냈다. 이들은 초기 톨루엔 농도가 0.8~13.2 ppm이

고 초기 톨루엔/ NO_x 농도비가 1.4~17.8 ppmC/ppm인 조건에서 실험하였다.

Odum *et al.* (1997)은 약 60 m³인 실외 챔버에서 17가지 방향족 탄화수소의 이차 유기 에어로졸의 생성에 대해 연구하였다. 이들은 톨루엔의 경우 초기 톨루엔 농도가 0.692~0.839 ppm이고, 초기 톨루엔/ NO_x 농도비가 6.5~23.2 ppmC/ppm인 4가지 조건에서 실험하였다. Izumi and Fukuyama (1990)는 약 4 m³인 챔버에 톨루엔을 비롯해 오염된 도시에서 발견되는 18가지 방향족 탄화수소와 NO_x 를 주입하여 광화학 반응에 의해 생성된 에어로졸의 생성률을 정량화시켰다. 이들은 톨루엔의 경우 초기 톨루엔 농도가 0.89 ppm이고, 초기 톨루엔/ NO_x 농도비가 31.15 ppmC/ppm인 조건에서 실험하였다. Stern *et al.* (1987)은 약 25 m³인 2개의 챔버를 이용하여 톨루엔을 비롯한 4가지 방향족 탄화수소가 광화학 반응을 통해 생성시키는 에어로졸의 생성 속도와 성장에 초기 에어로졸이 미치는 영향을 연구하였다. 톨루엔의 경우 초기 톨루엔/ NO_x 농도비가 10.1~33.3 ppmC/ppm인 조건에서 실험하였다. Gery *et al.* (1985)은 초기 톨루엔 농도가 12.6~24.1 ppm이고, 초기 톨루엔/ NO_x 농도비가 11.1~19.6 ppmC/ppm인 조건에서 실험하였다.

지금까지 톨루엔의 이차 유기 에어로졸 생성에 관한 실험적인 연구는 대부분 초기 톨루엔 농도가 1 ppm 이상인 조건에서 수행되었고, 초기 톨루엔/ NO_x 농도비가 달라질 때 초기 톨루엔 농도가 이차 유기 에어로졸 생성 등의 광산화 반응에 미치는 영향에 대해서는 잘 알려져 있지 않다.

따라서 본 연구에서는 초기 톨루엔 농도가 1 ppm 이하로 낮을 때 실내 스모그 챔버를 이용하여 톨루엔의 광산화 반응시 초기 톨루엔 농도와 초기 톨루엔/ NO_x 농도비 (ppbC/ppb)가 이차 유기 에어로졸의 생성 및 성장 현상에 미치는 영향을 살펴보고자 한다. 즉, 1998년과 1999년의 서울시 연평균 농도 (6.4 ppb)의 약 100배인 600 ppb를 초기 톨루엔 농도의 기준으로 설정하고 (Na and Kim, 2001), 초기 톨루엔/ NO_x 농도비를 4가지 (5~6, 8, 10~11, 20)로 설정한 후 톨루엔 농도가 약 200, 600, 900 ppb로 다를 때 톨루엔의 광산화 반응의 특징을 조사하였다. 특히, 에어로졸이 생성되는 시간 및 에어로졸의 최대 농도에 미치는 영향을 규명한 후 톨루엔 소모량과 에어로졸 생성량의

관계를 기존 연구결과와 비교하였다. 실험은 인공광을 25% (D06R20), 100% (A02R05, A06R06, A02R08, A10R08, A06R11, A09R10, A09R20) 켜고 때 각각 1회, 7회 수행하였다. 가스상 물질의 농도 변화에 대한 연구결과는 별도의 논문에 기술하였다 (이영미 등, 2005).

2. 챔버 실험

본 연구에 사용된 스모그 챔버는 부피가 약 6.9 m³ (1.9×1.9×1.9m)인 테플론 필름으로 제작하였고, 테플론 백의 표면적/부피의 비는 3.2 m⁻¹이다. 온·습도 조절이 가능한 클린룸 내에 스모그 챔버를 설치하였으며, 전체적인 실험장치의 개략도를 그림 1에 나타내었다. 실험장치, 청정공기 공급설비 및 가스 유량 제어 유닛에 대한 사항은 이전 논문에 상세하게 기술되어 있다 (이영미 등, 2005; 배귀남 등, 2003). 광원으로는 290~400 nm 영역의 파장이 태양광과 비슷한 인공광 (blacklight, Sylvania F40/350BL, 40W)을 사용하였다.

다음과 같은 순서로 톨루엔의 광산화 반응 실험을 수행하였다. ① 테플론 백 내부에 잔존하는 오염물질을 제거하기 위해 청정공기로 2번 테플론 백 내부의 공기를 교체하였다. ② 인공광을 켜고 테플론 백 내부의 압력을 주위 압력보다 약 1 mmH₂O 높게 유지한 상태에서 일정량의 청정공기를 주입하면서 동시에 배출시키는 작업을 24시간 이상 실시하였다. ③

인공광을 끈 상태에서 다시 1시간 이상 연속적으로 백 내부의 공기를 교체하면서 가스상 물질, 톨루엔 및 에어로졸 농도를 측정하여 테플론 백내 초기 NO_x, O₃ 농도는 각각 3 ppb, 1 ppb 이하, 초기 입자의 수 농도는 20개/cm³ 이하가 되도록 만들었다. ④ 일정량의 NO_x와 톨루엔을 질량 유량 조절기 (mass flow controller, MFC)를 이용하여 주입하였다. ⑤ 주입한 지 약 1시간 후 평형 상태에 도달하면 인공광을 켜고 5~7시간 동안 가스상 물질과 에어로졸의 농도를 측정하였다.

본 실험에서는 에어로졸의 입경별 수 농도 분포를 측정하기 위하여 scanning mobility particle sizer (SMPS, TSI model 3934U)를 사용하였다. 사용된 SMPS는 입경을 분류하는 electrostatic classifier (EC, TSI model 3071)와 입자의 수 농도를 측정하는 ultra-fine condensation particle counter (UCPC, TSI model 3025)로 구성되어 있다. EC는 에어로졸 유량 (aerosol flow)이 0.3 L/min, 보호공기 유량 (sheath flow)이 3 L/min인 조건에서 사용하였으며, 이때 측정 입경 범위는 0.0165~0.626 μm이었다. 측정된 수 농도를 질량 농도로 변환할 때 에어로졸의 밀도를 1 g/cm³으로 가정하였다. 또한, SMPS를 사용하지 않은 경우 0.003 μm 이상인 입자의 수 농도를 UCPC로 측정하였다.

광산화 반응에 의해 생성된 입자의 형상을 분석하기 위해 직경이 47 mm인 nucleopore polycarbonate membrane filter (pore 0.2 μm, Whatman)를 테플론 재질의 필터 홀더 (filter holder)에 장착하여 약 5 L/min

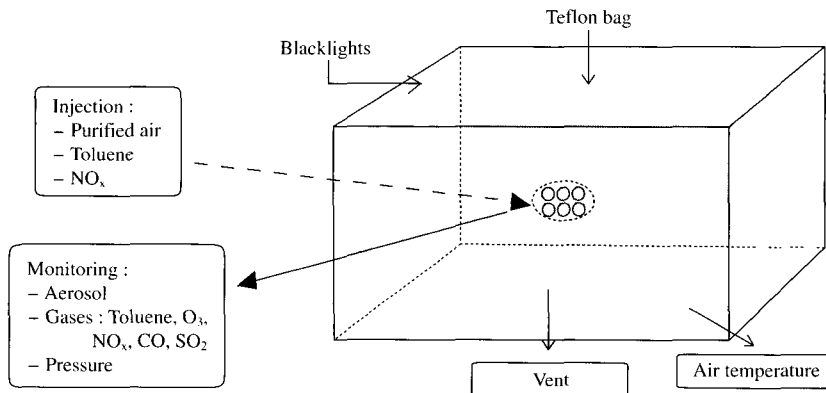


Fig. 1. Schematic diagram of the experimental system.

의 유량으로 30분 정도 입자를 채취하였다. 채취한 시료는 페트리디쉬에 담아 온습도가 유지되는 클린 룸내 아이스박스에 넣어 아이스 팩을 넣지 않은 채 보관하여 10일 이내에 분석하였다. 채취된 필터의 일부를 잘라서 시편 위에 올려놓고 이온 코팅기(Eiko model IB-3)를 이용하여 진공 상태에서 2~3분 동안 금으로 코팅하였다. 코팅된 시료를 scanning electron microscope (Philips Electrons Optics model XL30 ESEM-FEG)의 고진공 모드(10^{-5} mbar)에서 최고 100,000배까지 관찰하였다. 본 실험에서 사용한 O_3 , NO - NO_2 - NO_x , SO_2 , CO , 톨루엔 및 온도 측정기에 대해서는 다른 논문에 상세하게 기술되어 있다(이영미 등, 2005).

에어로졸은 SMPS를 이용한 경우 5분마다 90초씩 연속하여 3번 측정하였으며, UCPC를 사용한 경우 6초 간격으로 연속 측정하였다. O_3 , NO - NO_2 - NO_x , SO_2 , CO 농도는 30초 간격으로, 톨루엔은 약 25분 간격으로 측정하였다.

각 실험의 초기 조건(NO_2 의 광분해 상수, 톨루엔

과 NO_x 농도, 톨루엔/ NO_x 농도비, SO_2 와 CO 농도, 기온)과 인공광의 조사 시간(irradiation time), 최대 오존 농도, 최종 SO_2 와 CO 농도, 소모된 톨루엔 농도(reacted toluene concentration, ROG), 에어로졸 생성량(aerosol formation, M), 에어로졸 수율(M/ROG) 등을 정리하여 표 1에 나타내었다. 표 1에서 각 실험번호(run number)는 광도, 초기 톨루엔 농도 및 초기 톨루엔/ NO_x 농도비를 간단하게 표현한 것이다. 즉, A02R05에서 A는 NO_2 광분해 상수가 0.49 min^{-1} , 02는 초기 톨루엔 농도가 약 200 ppb, R05는 초기 톨루엔/ NO_x 농도비가 약 5인 것을 의미한다.

테플론 필름으로 제작된 스모그 챔버 내의 오염물질은 에어로졸이든 가스상 물질이든 테플론 백의 벽면 효과에 의해 손실된다. 챔버내 공기가 잘 혼합된 큰 백에서 입자의 벽면 손실은 $0.05 \mu\text{m}$ 이하인 경우 브라운 확산, $0.05 \sim 1 \mu\text{m}$ 범위인 경우 정전기력에 의한 침착, $1 \mu\text{m}$ 이상인 경우 중력침강에 의해 주로 이루어진다고 알려져 있다(Lee *et al.*, 2004; 배귀남 등, 2003; McMurry and Grosjean, 1985; McMurry and

Table 1. Experimental conditions for the photooxidation in the toluene- NO_x -air mixture experiments.

Run number	A02R05	A06R06	A02R08	A10R08	A06R11	A09R10	D06R20	A09R20
Photolysis rate of NO_2 (k_1, min^{-1})	0.49	0.49	0.49	0.49	0.49	0.49	0.13	0.49
Initial conditions								
Toluene (ppb)	224.5	556.7	243.8	990.6	612.7	943.5	556.7	872.2
NO (ppb)	302.7	624.7	215.3	878.2	342.1	614.9	171.4	312.3
NO_2 (ppb)	0.1	66.3	1.8	19.4	57.3	66.7	27.8	1.0
NO_x (ppb)	303.8	691.0	217.1	897.6	399.4	681.6	199.2	313.3
Tol/ NO_x (ppbC/ppb)	5.2	5.6	7.9	7.7	10.7	9.7	19.6	19.5
SO_2 (ppb)	17.3	23.1	14.3	62.0	27.2	43.6	23.1	28.4
CO (ppm)	<0.04	<0.04	0.06	0.05	<0.04	<0.04	<0.04	<0.04
Air temperature ($^{\circ}C$)	21.6	NM ¹⁾	22.3	21.8	NM	22.9	21.6	24.8
Irradiation time (min)	420	400	438	336	313	450	380	367
Maximum O_3 (ppb)	153 ²⁾	718	387	436 ²⁾	543	773	217 ²⁾	491
Final SO_2 (ppb)	1.3	3.5	1.5	12.0	6.7	5.0	12.3	7.5
Final CO (ppm)	0.18	0.92	0.48	0.55	0.72	0.94	0.15	0.71
Reacted toluene concentration (ROG, %; $\mu\text{g}/\text{m}^3$) at irradiation time (min)	31.3 (289) @360	60.1 (1,376) @317	62.1 (623) @379	29.7 (1,210) @322	38.3 (1,038) @206	54.4 (2,111) @369	18.1 (415) @375	47.4 (1,702) @353
Aerosol formation (M, $\mu\text{g}/\text{m}^3$) at irradiation time (min)	4.0 ³⁾ @360	88.4 ³⁾ @317	NM	NM	161.0 ³⁾ @206	81.3 ³⁾ @369	NM	NM
Aerosol yield (= M/ROG) at irradiation time (min)	0.01 @360	0.06 @317	NA ⁴⁾	NA	0.16 @206	0.04 @369	NA	NA

¹⁾ not measured, ²⁾ final O_3 concentration, ³⁾ measured by a SMPS, ⁴⁾ not applicable

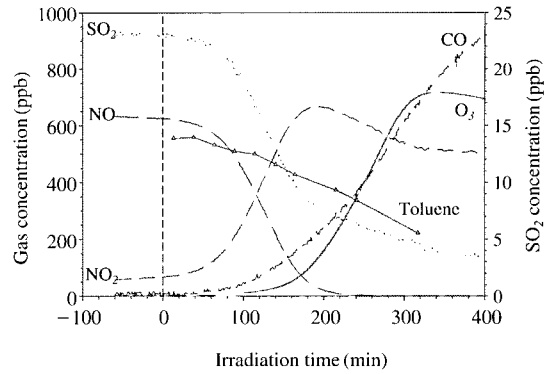
Rader, 1985). 일반적으로 시간 경과에 따른 입자의 벽면 손실율은 입자 농도에 비례하고 입경에 따라 다르다. 크기가 약 28 m³인 스모그 챔버를 사용한 Cocker III *et al.* (2001)의 연구에서 서브마이크론 입경의 벽면 손실율은 1.5~3 × 10⁻³ m⁻¹ 범위이었다. 입자의 벽면 손실율을 연구하기 위하여 크기가 0.25 m³인 소형 챔버를 이용한 McMurry and Rader (1985)의 연구에서 서브마이크론 입경의 벽면 손실율은 2.5 × 10⁻³ ~ 5.4 × 10⁻² m⁻¹ 범위이었다. Izumi and Fukuyama (1990)에 의하면, 약 4 m³인 스모그 챔버를 사용한 경우 에어로졸 질량 농도의 벽면 손실율은 2%/h이었다. 본 실험에서 일정 시간이 경과하면 광산화 반응에 의해 에어로졸이 급격히 생성되어 최대 수 농도에 도달한 후 벽면 손실에 의해 서서히 감소하는 경향이 보이지만, 테플론 벽면에 의한 손실이 본 실험결과와 해석에 큰 영향을 미치지 않을 것으로 판단되어 본 연구에서는 벽면 손실을 고려하지 않았다.

3. 결과 및 고찰

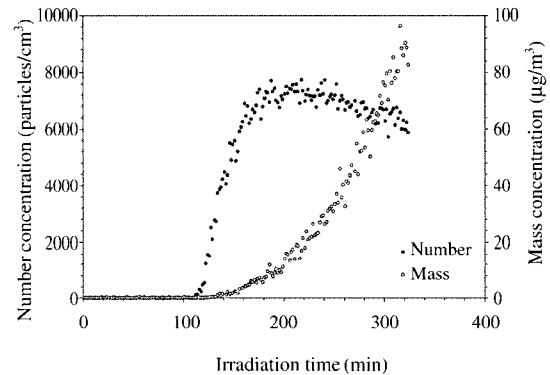
3.1 광산화 반응에 의한 에어로졸의 생성 및 성장 현상

톨루엔-NO_x-공기 혼합물의 광산화 반응에 의한 이차 유기 에어로졸의 생성 및 성장 현상의 일반적인 특징을 살펴보기 위하여 초기 톨루엔과 NO_x 농도가 각각 557 ppb, 691 ppb이고 톨루엔/NO_x 농도비가 약 6인 경우 (A06R06) 시간 경과에 따른 가스상 및 입자상 물질의 농도 변화를 측정하여 그림 2에 나타내었다. 가스상 물질의 농도 변화를 나타낸 그림 2 (a)를 보면, 인공광을 조사하면 시간 경과에 따라 산화 반응으로 NO 농도는 감소하고 NO₂ 농도는 증가하는데, 약 60분부터 NO와 NO₂ 농도가 급격히 변한다. 이때 톨루엔 농도가 감소하기 시작하고 오존이 서서히 생성되기 시작한다. 이것은 NO-NO₂-O₃ 순환 반응이 톨루엔과 라디칼의 광산화 반응으로 깨어지기 때문이다. NO₂ 농도가 최대가 되는 시각부터 오존 농도가 급격히 증가하며, NO가 거의 모두 소모될 때 최대 오존 농도(718 ppb)를 나타낸다.

광화학 반응에 의해 CO가 생성된다고 알려져 있는데 (이영미 등, 2005), A06R06인 경우 인공광을 조



(a) Gases

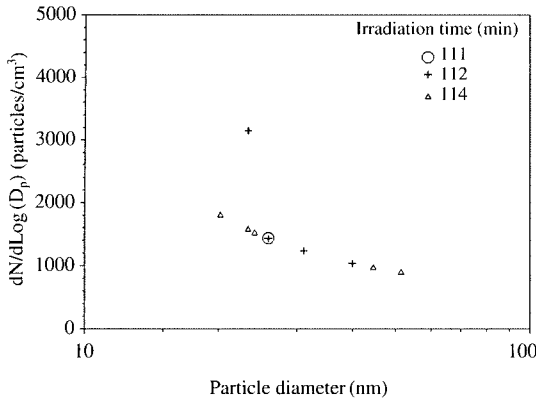


(b) Aerosol

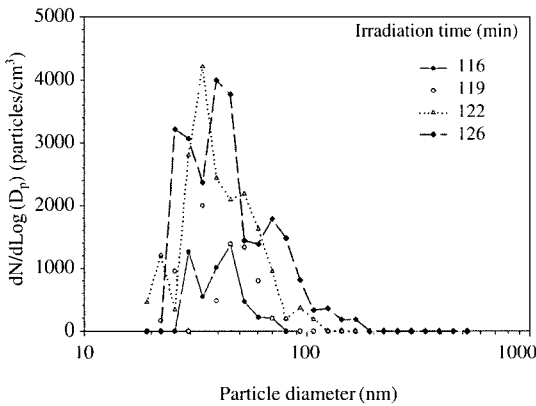
Fig. 2. Change of gases and aerosol concentrations during the irradiation for A06R06.

사한 후 약 60분부터 CO가 생성되어 실험 종료시 CO 농도가 0.92 ppm까지 상승한다. CO는 오존보다 약간 빨리 생성되기 시작하여 인공광이 조사되는 동안 계속 증가하는 경향을 나타낸다. SO₂는 초기에 주입한 NO 가스의 불순물로 존재했는데, A06R06인 경우 초기 농도(23 ppb)가 인공광을 조사한 후 약 60분까지는 거의 감소하지 않다가 그 후 약 170분까지 급격히 감소하다가 서서히 감소한다.

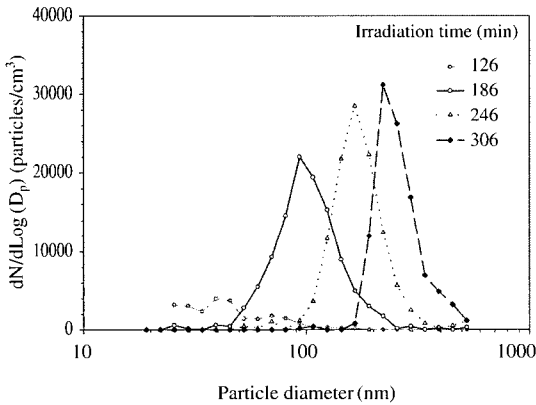
그림 2 (b)를 보면, 오존이 생성되기 시작하여 45분 정도 경과할 때 (약 110분) 에어로졸이 매우 빠르게 생성되어 180분경 최대 수 농도를 나타내고, 그 이후 수 농도는 서서히 감소한다. 가스 증기가 새로운 에어로졸을 생성시키는 것보다 이미 생성된 에어로졸에 쉽게 응축되어 에어로졸의 성장을 촉진시키고, 테플론 백의 벽면에 에어로졸이 침착되어 손실되기 때



(a) Nucleation



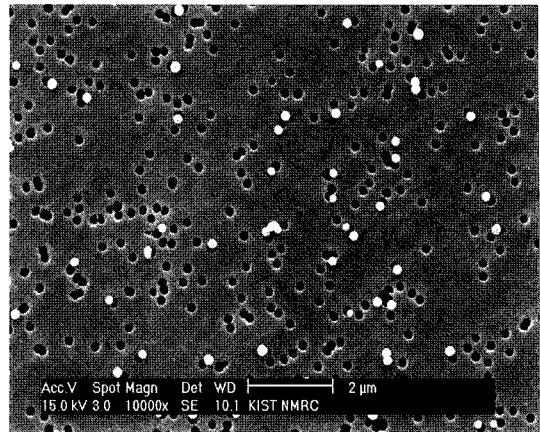
(b) Formation



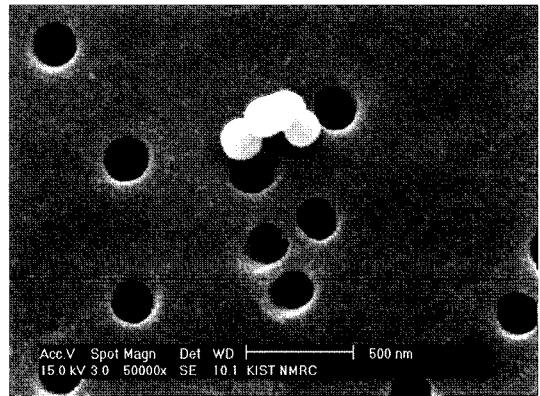
(c) Condensational growth

Fig. 3. Aerosol formation and growth during the irradiation for A06R06.

문에 수 농도가 감소한다. 질량 농도는 초기에 서서히 증가하나 시간 경과에 따라 기하급수적으로 증가



(a) × 10,000



(b) × 50,000

Fig. 4. Morphology of aerosols formed by photooxidation for A06R06.

하는 경향을 나타낸다.

광산화 반응에 의한 에어로졸의 성장 현상을 살펴 보기 위하여 A06R06인 경우 시간 경과에 따른 입경별 수 농도 분포의 변화를 구하여 그림 3에 나타내었다. 인공광을 조사한 후 약 111~114분 경과시 20~40 nm 범위에서 불규칙한 크기의 에어로졸이 순간적으로 생성(nucleation)되기 시작하고(그림 3(a) 참조), 그 후 126분까지는 주로 에어로졸이 생성되면서 성장(formation)하는 과정을 거치게 되어 수 농도가 급격히 증가하고 평균 입경도 커진다(그림 3(b) 참조). 126분 이후에는 주로 가스 증기가 이미 생성된 에어로졸에 응축되어 성장(condensational growth)하

여 벽면 손실에 의해 수 농도는 약간 감소하나 평균 입경은 약 0.3µm까지 증가한다(그림 3(c) 참조).

광산화 반응에 의해 생성된 에어로졸의 형상(morphology)을 관찰하기 위하여 실험 종료시 필터로 채취한 에어로졸의 SEM 사진을 그림 4에 나타내었다. 샘플링시 입자의 수 농도는 5,880개/cm³, 질량 농도는 79.5 µg/m³, 평균 입경은 0.277 µm이었다. 10,000배 확대하여 나타낸 그림 4(a)를 보면, 광산화 반응에 의해 생성된 에어로졸은 모두 구형이고 대부분 약 0.19 µm인 단일 입자로 존재한다. 그런데 일부 입자는 2~4개의 단일 입자가 서로 융합(coalescence)되거나 응집(coagulation)되어 있다(그림 4(b) 참조).

청정공기에 포함된 미량의 휘발성 유기화합물이 에어로졸 생성에 미치는 영향을 파악하기 위하여 청정공기에 약 27 ppb의 NO 가스를 주입한 후 인공광

을 쬐서 NO_x-공기 혼합물의 광산화 반응을 살펴 보았다. 그림 5에 나타낸 바와 같이 인공광을 조사하면 매우 서서히 NO 농도가 감소하고, NO₂와 O₃ 농도는 천천히 증가한다. 톨루엔 농도도 초기 농도의 절반 정도로 감소한다. 시간이 경과하면 입자도 조금씩 생기기 시작하는데, 실험하는 동안 생성된 입자의 수 농도는 86개/cm³ 이하, 질량 농도는 0.05 µg/m³ 이하, 부피 농도는 0.037 µm³/cm³ 이하이었다. Izumi and Fukuyama (1990)는 약 4 m³인 스모그 챔버를 이용하여 NO_x 10 ppb, 상대습도 50% 상태에서 인공광을 조사하여 약 200분 경과되었을 때 3~4 µm³/cm³의 에어로졸이 생성되는 것을 관찰하였다. 따라서 청정공기에 포함된 미량의 가스상 물질이 광산화 반응에 참여하여 에어로졸의 생성에 기여하는 정도는 수 농도의 경우 3% 이하, 질량 농도의 경우 2% 이하일 것으로 추정되므로, 청정공기의 순도가 본 실험결과에 미치는 영향은 무시할 수 있다고 판단된다.

3.2 초기 톨루엔 농도의 영향

3.2.1 초기 톨루엔/NO_x 농도비가 5~6인 경우

SMPS로 에어로졸을 측정된 4가지 경우(A02R05, A06R06, A06R11, A09R10)에 대하여 광산화 반응에 의해 생성된 에어로졸의 수 농도, 질량 농도, 평균 입경(mean diameter) 및 에어로졸 생성량을 그림 6에 나타내었다. 그림 6(a)를 보면, 초기 톨루엔/NO_x 농도비가 5~6일 때 초기 톨루엔 농도가 225 ppb인 경우(A02R05)보다 557 ppb로 높은 경우(A06R06) 에어로졸이 생성되기 시작하는 시각이 인공광을 조사한 지 158분에서 111분으로 빨라진다. 생성되는 에어로졸의 최대 수 농도는 약 3,500개/cm³에서 약 7,700개/cm³으로 2배 정도 증가하는데(그림 6(a) 참조), 320분경 생성된 에어로졸의 질량 농도는 3.8 µg/m³에서 79.5 µg/m³으로 크게 증가한다(그림 6(b) 참조). 320분경 측정된 에어로졸의 평균 입경은 각각 0.113, 0.277 µm로 초기 톨루엔 농도가 높을수록 비슷한 시간 동안 훨씬 큰 에어로졸로 성장됨을 알 수 있다(그림 6(c) 참조). 반응이 진행되는 동안 소모된 톨루엔 농도(ROG)에 대해 생성된 에어로졸의 질량 농도(M)를 비교하여 나타낸 그림 6(d)를 보면, A02R05의 경우 약 171 µg/m³의 톨루엔이 소모된 후 서서히 에어로졸이 생성되고, A06R06의 경우 약

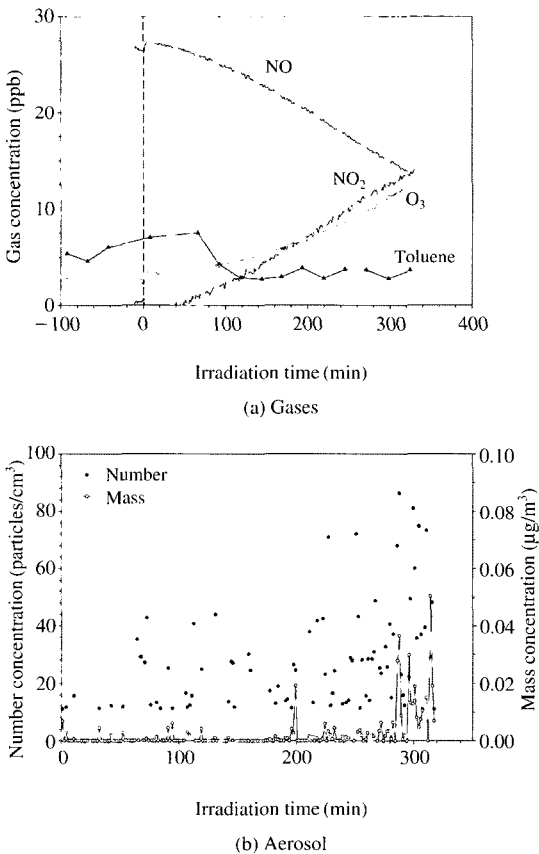


Fig. 5. Change of gases and aerosol concentrations during the irradiation for background test.

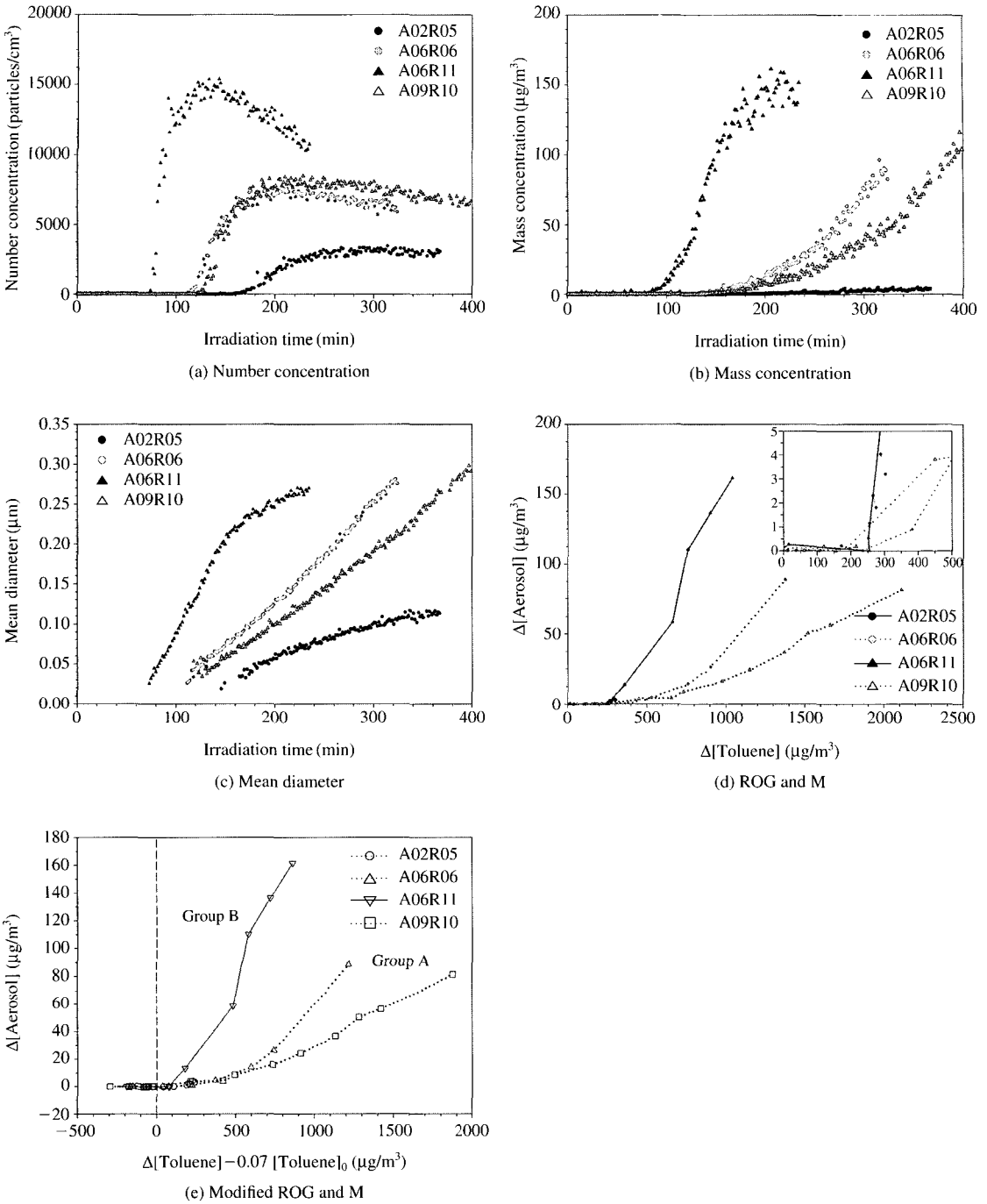


Fig. 6. Effect of initial toluene concentration for Tol/NO_x = 5~6 and 10~11.

195 μg/m³의 톨루엔이 소모된 후 급격하게 에어로졸이 생성되며 비슷한 시간 동안 톨루엔도 더 많이 소모

되어 생성되는 에어로졸의 양이 더 많다. 에어로졸 수율(yield)은 A02R05의 경우 0.01로 낮지만, A06R06

의 경우 0.06으로 더 높다. 따라서 초기 톨루엔/NO_x 농도비가 5~6일 때 초기 톨루엔 농도가 높을수록 생성되는 에어로졸의 수가 많아지고 입경도 커져 질량 농도도 증가하며, 에어로졸 수율도 더 높음을 알 수 있다.

3. 2. 2 초기 톨루엔/NO_x 농도비가 10~11인 경우

그림 6(a)를 보면, 초기 톨루엔/NO_x 농도비가 10~11일 때 초기 톨루엔 농도가 613 ppb인 경우(A06R11) 보다 944 ppb로 높은 경우(A09R10) 에어로졸이 생성되기 시작하는 시각이 인공광을 조사한 지 71분에서 121분으로 오히려 늦어진다. 생성되는 에어로졸의 최대 수 농도는 약 15,400개/cm³에서 약 8,500개/cm³으로 1/2 정도로 감소하고(그림 6(a) 참조), 234 분까지 생성된 에어로졸의 질량 농도도 152 μg/m³에서 12 μg/m³으로 1/10 이하로 크게 감소한다(그림 6(b) 참조). 그런데 A06R11의 경우 톨루엔이 거의 다 소모되어 질량 농도가 더 이상 증가하지 않을 것으로 보이지만, A09R10의 경우 톨루엔 농도가 상대적으로 높아 질량 농도는 계속 증가하는 경향을 나타낸다. 초기 톨루엔 농도가 낮을수록 비슷한 시간 동안 훨씬 큰 에어로졸로 성장하지만, 두 경우 모두 최종 측정시 에어로졸의 평균 입경은 약 0.27 μm까지 증가한다(그림 6(c) 참조).

반응이 진행되는 동안 소모된 톨루엔 농도에 대해 생성된 에어로졸의 질량 농도를 비교하여 나타낸 그림 6(d)를 보면, A06R11의 경우 약 252 μg/m³의 톨루엔이 소모된 후 급격히 에어로졸이 생성되며, A09R10의 경우 약 215 μg/m³의 톨루엔이 소모된 후 서서히 에어로졸이 생성되고, 비슷한 시간 동안 톨루엔은 더 많이 소모되지만 생성되는 에어로졸의 양은 더 적다. 에어로졸 수율은 A06R11의 경우 0.16으로 매우 높지만, A09R10의 경우 0.04로 낮다. 따라서 초기 톨루엔/NO_x 농도비가 10~11일 때 초기 톨루엔 농도가 낮을수록 생성되는 에어로졸의 수가 많아지고 입경도 커져 질량 농도도 증가하며, 에어로졸 수율도 더 높음을 알 수 있다.

앞에서 언급한 바와 같이 그림 6(d)를 보면, 초기에 어느 정도의 톨루엔이 소모된 후 에어로졸이 생성되기 시작한다. 즉, 톨루엔 광산화 반응의 경우 톨루엔 소모 임계값(toluene consumption threshold)이 존재하여 초기에 소모되는 톨루엔은 에어로졸을 바

로 생성시키지 못한다. Hurley *et al.* (2001)은 톨루엔 소모 임계값이 초기 톨루엔 농도에 비례한다고 가정하여 소모되는 톨루엔 농도를 ($\Delta[\text{toluene}] - f[\text{toluene}]_0$)으로 수정하여 표현하면, 소모된 톨루엔 농도에 대해 생성된 에어로졸의 질량 농도에 대한 실험 데이터가 2가지 그룹으로 구분된다고 보고하였다. 즉, NO 과잉으로 오존 생성이 억제되어 주로 OH 라디칼과의 반응에 의해 에어로졸이 생성되는 A그룹과 오존 생성이 억제되지 않아 오존, NO₃ 라디칼, OH 라디칼과의 반응에 의해 에어로졸이 생성되는 B그룹으로 구분된다. 이때 비례상수(*f*)로 0.04를 사용하였다.

그림 6(d)에 나타낸 실험 데이터를 Hurley *et al.* (2001)이 제안한 방법으로 다시 나타낸 것이 그림 6(e)이다. 본 연구에서 얻은 실험 데이터는 비례상수를 0.04가 아닌 0.07로 할 경우 톨루엔 소모 임계값이

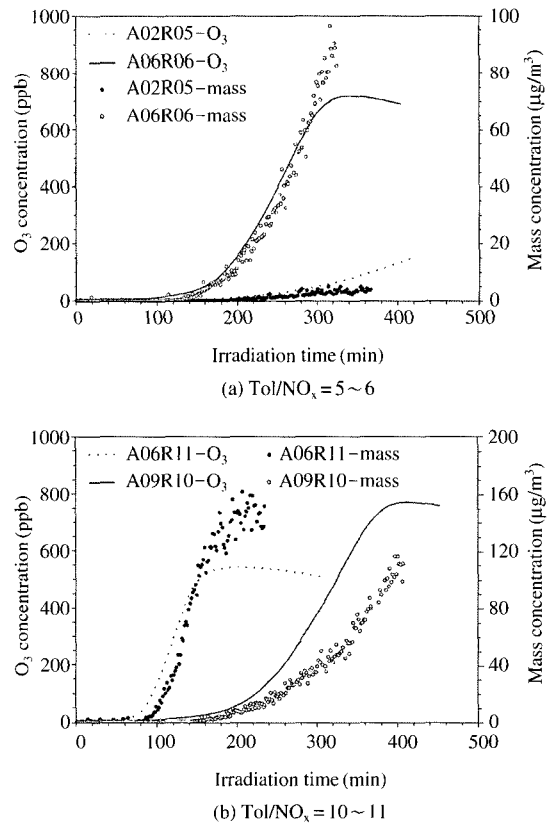


Fig. 7. Ozone and organic aerosol formation by photo-oxidation of toluene-NO_x-air mixture.

더 잘 표현된다. 그림 6(e)와 표 1을 보면, A06R06과 A09R10의 경우 상대적으로 NO 농도가 높아 오존 생성이 억제되는 A그룹에 속하고, A06R11의 경우 오존 생성이 억제되지 않은 B그룹에 속한다. A02R05의 경우 에어로졸 생성량이 적어 구분하기 어렵지만, 상대적으로 NO 농도가 높아 오존 생성이 억제되는 A그룹에 속하는 것으로 추정된다.

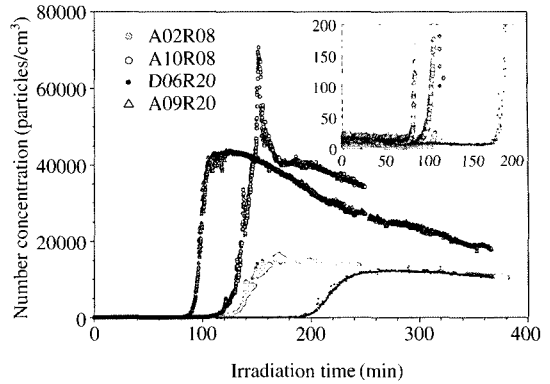
초기 톨루엔 농도가 에어로졸 생성에 미치는 영향이 초기 톨루엔/NO_x 농도비가 5~6일 때와 10~11일 때는 서로 상반된다. 그림 7에 나타낸 바와 같이 이러한 경향은 가스상 물질의 반응에서 생성되는 오존의 경향과 일치한다(이영미 등, 2005). 그림 7을 보면, 광산화 반응에 의해 오존이 먼저 생성된 후 뒤이어 에어로졸이 생성됨을 알 수 있다.

3. 2. 3 초기 톨루엔/NO_x 농도비가 8인 경우

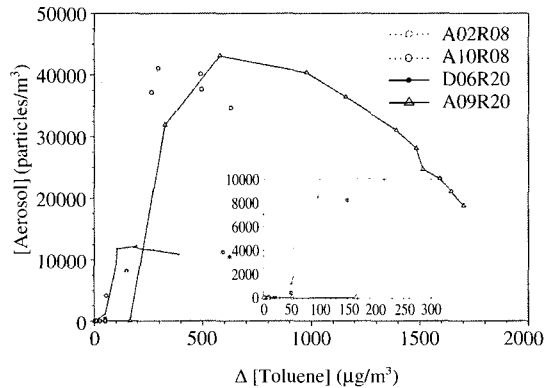
UCPC로 에어로졸을 측정한 4가지 경우(A02R08, A10R08, D06R20, A09R20)에 대하여 광산화 반응에 의해 생성된 에어로졸의 수 농도와 에어로졸 생성량을 그림 8에 나타내었다. 초기 톨루엔/NO_x 농도비가 약 8일 때 초기 톨루엔 농도가 244 ppb인 경우(A02R08)보다 991 ppb로 높은 경우(A10R08) 에어로졸이 약 14분 더 빨리 생성되기 시작하고, 생성되는 에어로졸의 최대 수 농도는 약 16,700개/cm³에서 약 70,700개/cm³으로 크게 증가한다(그림 8(a) 참조). UCPC는 입자크기에 대한 정보를 제공하지 않으므로, 광산화 반응이 일어나는 동안 소모된 톨루엔 농도에 대해 생성된 에어로졸의 수 농도를 비교하여 나타낸 그림 8(b)를 보면, 두 경우 모두 약 50~55 μg/m³의 톨루엔이 소모된 후 에어로졸이 급격히 생성되기 시작하는데, 비슷하게 소모된 톨루엔 농도에 대해 A10R08의 경우 더 많은 수의 에어로졸이 생성된다. 두 경우 모두 소모된 톨루엔 농도에 대해 생성된 에어로졸의 수 농도가 최대로 된 후 감소하는 경향을 나타내는데, 이것은 생성된 에어로졸의 양이 질량 농도가 아닌 수 농도이기 때문이다. 따라서 초기 톨루엔/NO_x 농도비가 약 8일 때 초기 톨루엔 농도가 높을수록 톨루엔의 소모량이 비슷하여도 더 많은 수의 에어로졸이 생성됨을 알 수 있다.

3. 2. 4 초기 톨루엔/NO_x 농도비가 20인 경우

그림 8(a)를 보면, 초기 톨루엔/NO_x 농도비가 약 20일 때 초기 톨루엔 농도가 557 ppb인 경우(D06R20)



(a) Number concentration



(b) ROG and N

Fig. 8. Effect of initial toluene concentration for Tol/NO_x = 8 and 20.

보다 872 ppb로 높은 경우(A09R20) 에어로졸이 생성되기 시작하는 시점이 인공광을 조사한 지 175분에서 80분으로 매우 빨라지고, 생성되는 에어로졸의 최대 수 농도는 D06R20의 경우 270분에 약 12,500 개/cm³에서 A09R20의 경우 122분에 약 43,900개/cm³으로 증가한다. 이러한 경향은 초기 톨루엔/NO_x 농도비가 10~11일 때의 실험결과와 다르다(그림 6 참조). 광산화 반응이 일어나는 동안 소모된 톨루엔 농도에 대해 생성된 에어로졸의 수 농도를 비교하여 나타낸 그림 8(b)를 보면, D06R20의 경우 약 50 μg/m³의 톨루엔이 소모된 후 에어로졸이 생성되기 시작하지만, A09R20의 경우 약 260 μg/m³의 톨루엔이 소모된 후 에어로졸이 급격하게 생성된다. D06R20인 경우 실험시 인공광의 NO₂ 광분해 상수(k₁)는 0.13 min⁻¹로 A09R20의 0.49 min⁻¹에 비해 1/4 정도

로 낮았으므로(문길주 등, 2004), 초기 툴루엔 농도보다 광도가 광산화 반응에 더 큰 영향을 미쳤을 것으로 추정된다.

앞에서 언급한 초기 툴루엔 농도의 영향을 종합하면, 에어로졸이 생성되는 시기의 경우 툴루엔/NO_x 농도비가 5~6에서 초기 툴루엔 농도가 상대적으로 낮을 때 더 늦게 나타나지만, 농도비가 8로 증가하면 서로 비슷해지고, 농도비가 10~11로 더 증가하면 툴루엔 농도가 상대적으로 낮을 때 오히려 더 빨라진다. 생성되는 에어로졸의 최대 수 농도의 경우 툴루엔/NO_x 농도비가 5~6에서 초기 툴루엔 농도가 상대적으로 낮을 때 더 낮고, 농도비가 8로 증가하여도 더 낮지만, 농도비가 10~11로 더 증가하면 툴루엔 농도가 상대적으로 낮을 때 오히려 더 높아진다. 이것으로부터 툴루엔/NO_x 농도비가 5~6인 경우와 10~11인 경우 초기 툴루엔 농도의 변화가 광산화 반응에 미치는 영향이 서로 상반되는 것으로 생각되고, 농도비가 8인 경우는 천이 영역(transition region)에 해당되는 것으로 추정된다.

4. 결 론

본 연구에서는 부피가 약 6.9 m³인 실내 스모그 챔버를 이용하여 툴루엔-NO_x-공기 혼합물의 광산화 반응 현상을 규명하기 위하여 초기 툴루엔 농도와 초기 툴루엔/NO_x 농도비(ppbC/ppb)에 따른 에어로졸의 생성 및 성장 현상을 살펴보았다.

툴루엔-NO_x-공기 혼합물의 광산화 반응의 일반적인 특징은 다음과 같다. 테플론 백에 인공광을 조사하면 시간 경과에 따라 산화 반응으로 NO 농도는 감소하고 NO₂ 농도는 증가하는데, NO와 NO₂ 농도가 급격히 변할 때 툴루엔 농도가 감소하기 시작하고 오존이 서서히 생성되기 시작한다. NO₂ 농도가 최대로 되는 시작부터 오존 농도가 급격히 증가하며, NO가 거의 모두 소모될 때 최대 오존 농도를 나타낸다. 오존이 생성된 후 에어로졸이 매우 빠르게 생성되어 최대 수 농도를 나타낸 후 수 농도는 서서히 감소하고 질량 농도는 초기에 서서히 증가하나 시간 경과에 따라 기하급수적으로 증가하는 경향을 나타낸다. 초기에 매우 짧은 시간 동안 불규칙한 크기의 에어로졸이 생성(nucleation)되기 시작한 후 바로 많은

수의 에어로졸이 급격히 생성(formation)되면서 성장하고, 그 이후에는 가스 증기가 이미 생성된 에어로졸에 응축되어 성장(condensational growth)하는 과정을 거치게 되어 생성되는 에어로졸의 평균 입경이 커진다.

시간 경과에 따른 입자상 물질의 변화를 나타내는 실험 데이터에서 에어로졸이 생성되는 시기, 에어로졸의 최대 수 농도 및 에어로졸 수율을 분석한 결과에 의하면, 툴루엔/NO_x 농도비가 5~6인 경우와 10~11인 경우 초기 툴루엔 농도의 변화가 광산화 반응에 미치는 영향이 서로 상반되는 것으로 판단되고, 농도비가 8인 경우는 천이 영역에 해당되는 것으로 추정된다.

툴루엔 광산화 반응의 경우 툴루엔 소모 임계값이 존재하여 초기에 소모되는 툴루엔은 에어로졸을 바로 생성시키지 못하는데, 툴루엔 소모 임계값은 초기 툴루엔 농도에 비례하고 본 연구에서 비례상수는 약 0.07이었다. 본 연구에서 A06R06과 A09R10의 경우 상대적으로 NO 농도가 높아 오존 생성이 억제되는 그룹에 속하고, A06R11의 경우 오존 생성이 억제되지 않은 그룹에 속한다. A02R05의 경우 에어로졸 생성량이 적어 구분하기 어렵지만, 상대적으로 NO 농도가 높아 오존 생성이 억제되는 그룹에 속하는 것으로 추정된다.

감사의 글

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

참 고 문 헌

- 문길주 등(2004) 스모그 챔버를 이용한 스모그 생성 메커니즘 규명. 한국과학기술연구원 보고서, M1-0204-00-0049(UCN 2595-7550-9).
- 박주연(2003) 대기 중 이차 에어로졸 생성에 대한 광도와 툴루엔의 영향 연구, 이화여자대학교 과학기술대학원 환경학과 석사학위논문.
- 배귀남, 김민철, 이승복, 송기범, 진현철, 문길주(2003) 실내 스모그 챔버의 설계 및 성능평가, 한국대기환경

- 학회지, 19(4), 437-449.
- 이영미, 배귀남, 이승복, 김민철, 문길주 (2005) 초기 톨루엔 농도가 톨루엔-NO_x-공기 혼합물의 광산화 반응에 미치는 영향 - 1. 가스상 물질의 변화, 한국대기환경학회지, 21(1), 15-26.
- Atkinson, R. (1994) Gas-phase tropospheric chemistry of organic compounds, *J. of Physical and Chemical Reference Data, Monograph*, 2, 1-216.
- Atkinson, R. (2000) Atmospheric chemistry of VOCs and NO_x, *Atmospheric Environment*, 34, 2063-2101.
- Cocker III, D.R., R.C. Flagan, and J.H. Seinfeld (2001) State-of-the-art chamber facility for studying atmospheric aerosol chemistry, *Environ. Sci. and Technol.*, 35, 2594-2601.
- Dodge, M.C. (2000) Chemical oxidant mechanisms for air quality modeling: Critical review, *Environ. Sci. and Technol.*, 34, 2103-2130.
- Forstner, H.J., R.C. Flagan, and J.H. Seinfeld (1997) Secondary organic aerosol from the photooxidation of aromatic hydrocarbons: Molecular composition, *Environ. Sci. and Technol.*, 31, 1345-1358.
- 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. and Technol.*, 35(7), 1358-1366.
- Izumi, K. and T. Fukuyama (1990) Photochemical aerosol formation from aromatic hydrocarbons in the presence of NO_x, *24A(6)*, 1433-1441.
- Jang, M. and R.M. Kamens (2001) Characterization of secondary aerosol from the photooxidation of toluene in the presence of NO_x and 1-propene, *Environ. Sci. and Technol.*, 35, 3626-3639.
- Lee, S.B., G.N. Bae, and K.C. Moon (2004) Aerosol wall loss in teflon film chambers filled with ambient air, *J. of Korean Society for Atmospheric Environment*, 20(E1), 35-41.
- Markert, F. and P. Pagsberg (1993) UV spectra and kinetics of radicals produced in the gas phase reactions of Cl, F, and OH with toluene, *Chem. Phys. Lett.*, 209, 445-454.
- McMurry, P.H. and D. Grosjean (1985) Gas and aerosol wall losses in Teflon film smog chambers, *Environ. Sci. and Technol.*, 19(12), 1176-1182.
- McMurry, P.H. and D.J. Radar (1985) Aerosol wall losses in electrically charged chambers, *Aerosol Science and Technology*, 4, 249-268.
- Na, K.S. and Y. Kim (2001) Seasonal characteristics of ambient volatile organic compounds in Seoul, Korea, *Atmospheric Environment*, 35, 2603-2614.
- Odum, J.R., T.P.W. Junkamp, R.J. Griffin, H.J.L. Forstner, R.C. Flagan, and J.H. Seinfeld (1997) Aromatics, reformulated gasoline, and atmospheric organic aerosol formation, *Environ. Sci. and Technol.*, 31, 1890-1897.
- Stern, J.E., R.C. Flagan, D. Grosjean, and J.H. Seinfeld (1987) Aerosol formation and growth in atmospheric aromatic hydrocarbon photooxidation, *Environ. Sci. and Technol.*, 21, 1224-1231.