

배출가스 저감장치에 따른 Euro 5 경유 대형버스의 유해대기오염물질 배출특성

홍희경* · 문선희* · 정택호* · 김선문* · 서석준* · 김정화* · 정성운† · 홍유덕*

Emission Characteristics of Hazardous Air Pollutants from Diesel Heavy Duty Buses for Euro 5 according to After-treatment Systems

Heekyoung Hong, Sunhee Mun, Taekho Chung, Sunmoon Kim, Seokjun Seo,
Jounghwa Kim, Sungwoon Jung and Youdeog Hong

Key Words: Emission characteristics(배출특성), VOCs(휘발성유기화합물), Aldehydes(알데히드류), PAHs(다환방향족 탄화수소), Diesel heavy duty buses(경유 대형버스), HAPs(유해대기오염물질)

Abstract

Emission characteristics of regulated (NO_x, PM, CO, NMHC) and unregulated (VOCs, aldehydes, PAHs) air pollutants were investigated for diesel heavy duty buses equipped with different after-treatment systems (DPF+EGR and SCR) under urban driving cycle. The combustion temperature and the working temperature of SCR catalysts were important to make impact on NO_x emissions, whereas PM emissions were low. The alkane groups dominated NMVOCs emissions, making 42.6~59.4% of sum of the NMVOCs emissions. Especially, alkane emissions of DPF+EGR-equipped vehicle included DOC had 14.9~15.5% higher than those of SCR-equipped vehicle due to low efficiency of oxidation catalyst. In the case of individual NMVOCs, n-nonane and propylene emissions highly occupied for DPF+EGR and SCR, respectively. Formaldehyde emissions among aldehydes were the highest and PAHs emissions were hardly detected except naphthalene and phenanthrene. The NMHC speciation has been shown to be the highest of the formaldehyde ranged 20.8~21.5%. The results of this study will be contributed to establish Korean HAPs emission inventory for automobile source.

1. 서 론

2015년 국가 대기오염물질 배출량 중 도로이동오염원의 일산화탄소(CO), 질소산화물(NO_x), 미세먼지(PM_{2.5}), 휘발성유기화합물(VOCs) 배출량은 각각 31.0%, 31.9%, 8.9%, 4.6%로 높은 비율을 차지하고 있다⁽¹⁾. 최근 국내에서는 자동차에서 배출되는 CO, HC, NO_x, PM과 같은

규제물질은 강화되었으며, VOCs, 알데히드류(Aldehydes), 다환방향족탄화수소(PAHs) 등의 유해대기오염물질(Hazardous Air Pollutants; HAPs)은 관심이 확대되고 있다. 자동차에서 배출되는 HAPs는 가스상 및 입자상 물질로 나누어진다. 가스상물질에는 벤젠, 톨루엔과 같은 방향족 탄화수소와 그 유도체로 이루어진 VOCs와 특유의 독특한 냄새가 나는 알데히드류가 있으며, 입자상 물질은 용해성 및 비용해성 유기화합물로 구분된다. 용해성 물질은 벤조(a)페렌, 크실렌 등 다환방향족탄화수소(PAHs)가 포함되어 있으며, 비용해성물질은 금속 등 무기물이 포함되어 있다⁽²⁾. 대기 중의 유해대기오염물질은 미량으로 존재하지만 직접적이고 장기적인 노출로 인하여 인체에 암을 유발하거나, 기형아 출산 등 심각한 질병을

(Received: 2 Oct 2018, Received in revised form: 9 Nov 2018, Accepted: 12 Nov 2018)

*국립환경과학원 교통환경연구소

†책임저자, 회원, 국립환경과학원 교통환경연구소

E-mail: actual77@korea.kr

TEL: (032)560-7614 FAX : (032)561-7013

유발하는 것으로 알려져 있다⁽³⁾.

VOCs는 포화증기압이 높아 대기 중으로 쉽게 증발되고, 대기 중에서 NOx와 광분해 반응에 관여하여 이차적인 오존생성에 기여하는 광화학스모그의 전구물질로 알려져 있다. 특히 벤젠은 백혈병, 골수종, 임파종 등을 유발하는 것으로 보고되었다^(2,4). 알데히드류는 -(CH)=O의 카르보닐기가 붙어있는 유기화합물의 한 종류이며⁽²⁾, 탄화수소의 불완전 연소에 의해 형성된다⁽⁵⁾. 알데히드류 중에서 포름알데히드는 노출될 경우 정서적 불안정, 기억력 상실, 정신집중의 곤란 등을 유발하는 것으로 알려져 있다⁽³⁾. Nelsone *et al.* (2008)에 따르면, 경유 대형차량에서 배출되는 VOCs 중 Formaldehyde 29.8 mg/km, Acetaldehyde 13.2 mg/km, Benzene 6.1 mg/km, Toluene 3.4 mg/km 순으로 높게 배출되었다⁽⁶⁾. George *et al.* (2014)는 최신 후처리시스템을 부착한 경유 대형차량의 VOCs에서 Carbonyls, Formaldehyde, Acetaldehyde가 주요 성분이며, 총 VOCs 중 72% 이상을 차지하는 것으로 보고하였다⁽⁷⁾. 또한 국내 연구에 따르면, 후처리장치가 부착된 경유 대형차량에서 NMVOCs의 주요 구성성분은 Propylene 11.3~16.1%, Benzene 15.5%, 1-Butene 10.3~11.3%로 나타났다⁽⁸⁾.

PAHs는 경유 자동차 배출가스의 입자상물질에 많이 포함되어 있으며, 연료의 불완전 연소 시 생성 가능성이 높은 것으로 알려져 있다. 특히 PAHs 중 벤조(a)피렌은 대기오염물질 중 발암성이 있는 것으로 나타났다⁽²⁾. 경유 대형차량에서 배출되는 PAHs의 경우, 경유매연여과장치(Diesel Particulate Filter; DPF) 장착시 90% 이상 저감되는 반면, 미장착시 총 PAHs에서 가스상 PAHs의 비율이 높은 것으로 보고되었다⁽⁹⁾. 국내의 경우 경유 대형버스의 규제물질에 비해 미규제물질인 유해대기오염물질에 대한 배출특성 및 구성성분비 연구자료가 부족한 실정이다.

이에 본 연구에서는 현재 운행 중인 경유 대형버스를 대상으로 대형차동력계를 이용하여 도심주행모드에서 규제오염물질(NOx, PM, CO, NMHC) 및 미규제오염물질(VOCs, aldehydes, PAHs)의 배출특성을 분석하고, NMHC 구성성분비를 도출하고자 한다.

2. 연구방법

2.1 시험차량

본 연구에서는 국내 등록된 경유 대형버스 중 점유율이 높은 차량으로 2대를 선정⁽¹⁰⁾하였으며, 시험차량의

Table 1 Specification of test vehicles

Vehicle ID	Bus 1	Bus 2
Displacement (cc)	12,742	10,964
GVW (kg)	15,330	16,375
Max power (ps/rpm)	430/1900	425/1800
Aftertreatment system	DPF*+EGR	SCR
Model year	2012	2013
Emission standards	Euro 5	Euro 5

*Diesel oxidation catalyst is added as a part of DPF

제원은 Table 1에 나타내었다. 대상차량의 배출허용기준은 Euro 5로 후처리장치인 DPF + 배기가스재순환장치(Exhaust Gas Recirculation, EGR) 또는 선택적환원촉매장치(Selective Catalytic Reduction, SCR)가 장착되어 있다.

2.2 시험모드

시험모드는 국립환경과학원에서 국내 도로 운행조건을 반영하여 개발한 평균차속별 모드인 NIER 모드를 사용하였다. 본 연구에서는 국내 대형차량의 운행속도^(11,12)를 고려하여 NIER-9 모드를 적용하였으며, 최대 승차인원 50%를 반영하여 냉간 및 열간시동 조건에서 각 3회 이상 시험하였다. 시험모드의 제원은 Table 2와 Fig. 1에 나타내었다.

Table 2 Specification of driving cycle

Driving cycle	Driving time (sec)	Driving distance (kim)	Average speed (km)	Maximum speed (km/h)
NIER-9	905	8.88	35.32	73.60

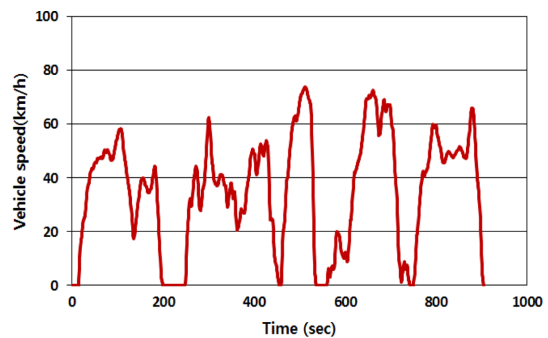


Fig. 1 Driving pattern of NIER-9 mode

2.3 측정장치 및 시험방법

2.3.1 차대동력계 배출가스 측정장치 및 시스템

차대동력계는 자동차가 실제 도로를 주행할 때 가속, 정속, 감속, 정지 등을 반복하는 과정을 동력계상에서 그대로 재현하여 모사 주행할 수 있도록 자동차에 부하를 걸어주는 장치이며, 측정 장치는 차대동력계, 시료채취 장치, 보조운전 장치, 희석터널, 입자상물질 측정장치, 배출가스분석기로 구성되어 있으며 제원은 Table 3에 나타내었다. Fig. 2-3에 배출가스 측정시스템 계통도

Table 3 Specification of chassis dynamometer

Items	Specifications
Model	AVL ZOLLNER
Power absorption	150 kW
Maximum force	10096 N
Total inertia range	454-5443 kg
Maximum speed	200 km/h
Roller diameter	1219.2 mm

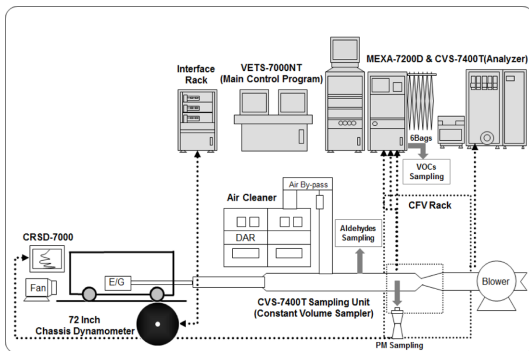


Fig. 2 Schematic diagram of exhaust emission test system



Fig. 3 Overview of chassis dynamometer

및 시험모습을 나타내었다. 배출가스 측정은 시험차량이 차대동력계의 롤러 위에서 각 시험모드를 주행할 때 배기관으로부터 배출되는 가스를 정용량시료채취장치(CVS-7400T, Horiba)에 일정량의 공기로 희석한 후 시료채취 백에 채취하여 배출가스 분석기로 분석하며, 희석터널은 고온에 의한 입자상물질의 변화를 배제시키고 대기조건으로 제어하기 위해 시료채취 온도가 52°C 이내로 유지되도록 외부공기와 배기가스를 희석시키는 역할을 한다.

2.3.2 배출가스 분석방법

배출가스 분석기(MEXA-7200D, Horiba)는 배출가스 중 CO, THC, NOx를 분석할 수 있는 장치로서, 분석원리는 CO는 비분산적외선분석법(NDIR; Nondispersive Infrared), THC는 열식수소염이온화검출법(HFID; Heated Flame Ionization Detector), NOx는 화학발광법(CLD; Chemiluminescence Detector)을 사용하였다.

2.3.3 PM 시료채취장치

입자상물질은 차대동력계에서 주행할 때 배출가스를 일정비율로 공기와 희석시켜 입자상물질을 채취하는 방식(MEXA-7200D accessory, Horiba)을 이용하였다. 이 장치들은 희석터널에서 배기가스의 일부를 채취하여 외부공기로 희석시킨 후, 입자상물질은 석영여지(Φ47 mm)에 포집하는 장치이다. 여과지에 포집된 입자상물질의 무게를 측정하기 위해서는 마이크로 밸런스(CP2P-F, Sartorius)를 사용하며, 여과지에 포집된 입자상물질의 정확함 측정을 위하여 온도 25±5°C 및 상대습도 30~70%로 유지된 무게측정실(Weighing chamber)내에서 측정하였다.

2.3.4 휘발성유기화합물 분석방법

차량주행 동안 대형 시료채취백에 포집된 배출가스를 분석이 끝난 후 Purge line을 통해 5 L 용량의 테들러백(Tedlar bag)에 시료를 채취하였다. 또한 희석공기 중에 포함된 오염물질의 양을 보정하기 위하여 희석공기도 동시에 포집하여 배출량 정량 시 배경농도로 활용하였다. VOCs는 EPA TO-14A⁽¹³⁾ 방법으로 분석하였으며, 열탈착장치(Unity2, Markes)를 통한 시료농축 및 전처리 과정은 시료가 Nafion dryer를 통해 수분이 제거되고 Purge & Trap을 거치면서 Unity의 Cold trap에 -15°C 상태에서 VOCs 성분이 저온농축된 시료를 300°C로 가열 및 탈착하여 GC/MS(Agilent 7890B/Almsco BenchTOF-

Select, Markes)로 주입 및 분석하였다. 질량분석기의 검출기는 ToF(Time of Flight)를 사용하였다. GC 분석 온도조건은 30°C에서 30분의 지속시간으로 시작하여 200°C까지 승온 후 최종 77.33분 동안 분석하였다. 표준물질은 오존생성에 기여하는 전구물질(Precursor)이 혼합된 56종 물질 100 ppb 표준가스(56 Components, Supelco)를 사용하였으며 Table 3에 분석조건을 나타내었다.

2.3.5 알데히드류 분석방법

알데히드류의 시료채취는 오존스크리버를 전단에 붙인 DNPH 카트리지(Waters)를 연결시키고 Dilution air vent line 또는 Dilution tunnel에 연결되어있는 밸브에 연결하여 희석된 배출가스를 2 L/min의 유량으로 시료채취 후 전처리를 진행하기 전까지 -4°C 이하의 냉동고에 보관하였다. 추출 용매는 Acetonitrile를 사용한 GHP Filter(47 mm, 0.2 µm)에 필터링한 후, 카트리지의 추출에 사용하였으며 추출량은 5 mL로 하였다. 2 mL 전용 Vial에 시료를 분취하여 EPA TO-11A⁽¹⁴⁾ 방법으로

UPLC(Ultra Performance Liquid Chromatography)로 분석하였다. 표준물질은 13종 물질이 혼합된 40 µg/mL 표준용액(Carbonyl-DNPH Mix 1, Supelco)을 사용하였으며 Table 5에 분석조건을 나타내었다.

2.3.6 다환방향족탄화수소 분석방법

다환방향족탄화수소는 석영여지에 입자상물질을 채취하였으며, 24±4시간 항온·항습 시킨 후에 전처리를 하였다. 포집한 전단 및 후단 필터를 가속용매추출기의 11 mL 추출 셀에 넣고, 추출 시 오차발생을 방지하기 위해 셀의 빈 공간을 규조토로 채웠다. 가속용매추출기는 고온·고압에서 시료추출을 진행하며 온도 100°C, 압력 2000 psi 상태에서 15분간 Dichloromethane 약 20 mL 추출하였다. 추출한 시료는 자외선에 의해 PAHs가 해리되지 않도록 알루미늄호일로 추출용기를 감싸주었고 추출액은 질소가 연결된 농축기에서 약 1 mL 정도 1차 농축한 후 헥산 3 mL를 넣고 최종 1 mL로 2차 농축을 하였으며 농축된 시료는 Vial에 담고 내부표준물질 5종을

Table 3 Analysis conditions of TD and GC/MS

Activity		Conditions			
Thermal Desorber	Model	Markes International / Unity2			
	Purge	Prepurge time (min)		1	
		Trap prepurge time (min)		1	
	Sample	Sampling time (min)		20	
		Sample flow rate (ml/min)		10	
	Trap desorber	Trap low temp (°C)		-15	
		Trap high temp (°C)		300	
		Trap hold time (min)		5	
		Split flow (ml/min)		30	
GC/MS	Model	Agilent 7890B / Almsco Bench TOF-Select			
	Column	DB-1 (60 m × 0.32 mm × 3 µm)			
	Column flow	2 ml/min			
	Column temp.	Temp (°C)	Rate (°C/min)	Hold (min)	Total (min)
		30	0	30	30
		150	5	10	64
	200	15	10	77.33	
	Transfer line temp.	200°C			
	Ion source temp.	200°C			
Mass scan range	35~350 amu				

Table 4 Analysis conditions of UPLC

Activity	Conditions			
Model	Waters US / ACQUITY UPLC			
Detector	TUV, 360 nm			
Column	ACQUITY UPLC™ BEH C18 1.7 μm 2.1 × 100 mm			
Mobile phase	Solvent A : 90% Water + 10% TetraHydro Furan (THF) Solvent B : 100% Acetonitrile (ACN)			
Gradient	Time (min)	Flow (ml/min)	A (%)	B (%)
	Initial	0.3	60	40
	5.0	0.3	60	40
	10.0	0.3	0	100
	12.0	0.3	60	40
	15.0	0.3	60	40
Flow rate	0.3 ml/min			
Injection volume	2 μl			

Table 5 Analysis conditions of GC/MS

Activity	Conditions			
Model	Agilent 7890A / Almsco Bench TOF-dx			
Column	HP-5MS (30 m × 0.25 mm × 0.25 μm)			
Column temp.	Temp. (°C)	Rate (°C/min)	Hold time (min)	Total time (min)
	50		1	1
	180	8	0	17.25
	240	5	0	29.25
	300	10	10	45.25
Column flow	1 ml/min			
Inlet heater	300°C			
Split ratio	10:1			
Injection volume	1 μl			
Transfer line temp.	300°C			
Ion source temp.	250°C			
MS scan range	100~300 amu			

주입한 후 분석하였다. PAHs 분석은 EPA TO-13A⁽¹⁵⁾ 방법으로 분석하였으며, GC 분석 온도조건은 50°C에서 1분의 지속시간으로 시작하여 300°C까지 승온 후 최종 45.25분 동안 분석하였다. 표준물질은 16종 물질이 혼합된 100 μg/mL 표준용액(PAHs Mix, Supelco)을 사용하였으며 Table 5에 분석조건을 나타내었다.

3. 연구결과

3.1 규제오염물질 배출특성

평균차속모드인 NIER-9모드(35.3 km/h)를 냉간 및 열간시동 조건에서 시험한 배출가스 저감장치별 경우 대형버스의 규제오염물질 배출특성 결과를 Fig. 4에 나타

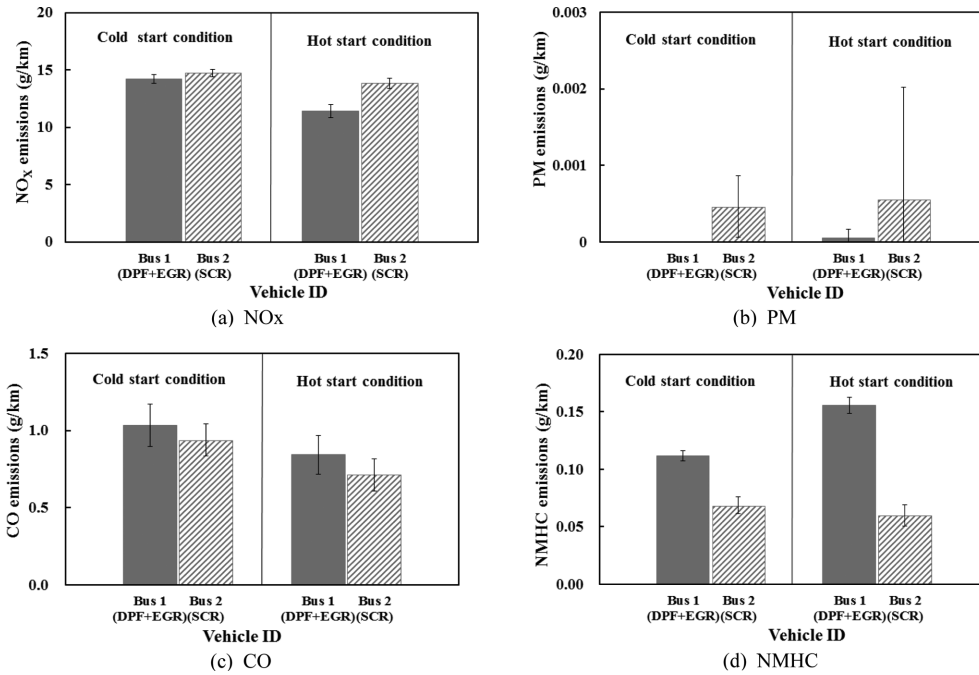


Fig. 4 Emission characteristics of (a) NOx, (b) PM, (c) CO and (d) NMHC according to after-treatment system for cold and hot start conditions

내었다.

NOx는 냉간 및 열간시동 조건 모두 DPF+EGR 부착 차량이 SCR 부착차량보다 유사하거나 소폭 낮게 배출되었다. NOx는 일반적으로 고온 연소영역에서 형성되며, EGR이 작동되는 차량은 SCR 부착차량보다 낮은 연소온도 조건으로 인해 상대적으로 NOx 배출이 낮은 것으로 판단된다⁽¹⁶⁻¹⁸⁾. 또한 도심 주행특성 고려한 NIER-9모드는 가감속이 많고 정지구간이 다수 존재하여 SCR 작동을 위한 충분한 온도에 이르는 비율이 낮으므로 SCR 부착차량이 DPF+EGR 부착차량보다 소폭 높게 배출된 것으로 사료된다. PM의 경우, DPF 부착차량은 거의 배출되지 않았으며, SCR 부착차량도 유사한 경향을 나타내며 낮게 배출되었다.

CO는 냉간시동 조건이 열간시동 조건보다 1.2~1.3배 높게 배출되었으며, 냉간시동 조건이 높은 연소 불안정성과 낮은 촉매활성도로 판단된다⁽⁴⁾. NMHC은 EGR 부착차량이 SCR 부착차량보다 1.6~2.6배 높게 배출되었다. 이는 EGR 작동으로 연소온도가 낮아져 불완전 연소 비율이 높아짐에 따라 높게 배출된 것으로 판단된다^(19,20). 또한 NMHC는 낮은 연소온도 조건에서 배출되는 미연 탄화수소의 화학적 반응에 의해서도 형성될 수 있다^(21,22).

3.2 미규제오염물질 배출특성

Fig. 5에 NMVOCs(Non-methane Volatile Organic Compounds)의 그룹별 구성성분을 나타냈으며, Alkane 계열은 DPF+EGR 부착차량이 57.5~59.4%, SCR 부착차량은 42.6~43.9%로 가장 높은 비율을 차지하였다. 특히 경유산화촉매장치(Diesel Oxidation Catalysts, DOC)가 내장된 DPF 부착차량이 SCR 부착차량보다 Alkane 계열 비율이 14.9~15.5% 높게 나타났다. 이는 Alkane 계열이 DOC에서 다른 물질에 비해 산화효율이 낮은 것으로 판단된다. Knafel *et al.* (2006) 및 Bohac *et al.* (2006)에 따르면 DOC를 통과하는 Alkynes 및 Alkenes는 대부분 반

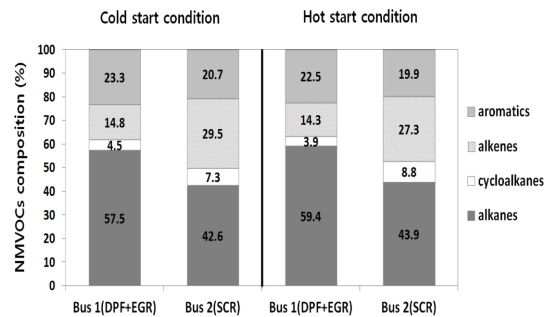


Fig. 5 NMVOCs composition according to vehicle type for cold and hot start conditions

Table 6 Comparison of the five major chemical components in NMVOCs emissions from the diesel heavy duty buses for (a) cold and (b) hot start conditions

(a) Cold start condition (unit : mg/km)

Rank	Bus 1 (DPF+EGR)		Bus 2 (SCR)	
	Compounds	Emission	Compounds	Emission
1	n-Nonane	3.91	Propylene	6.66
2	Dodecane	3.10	Benzene	3.46
3	n-Decane	1.70	n-Nonane	1.98
4	Propylene	1.54	Undecane	1.66
5	1-Butene	1.53	n-Decane	1.60

(b) Hot start condition (unit : mg/km)

Rank	Bus 1 (DPF+EGR)		Bus 2 (SCR)	
	Compounds	Emission	Compounds	Emission
1	n-Nonane	4.73	Propylene	5.78
2	n-Decane	2.27	Benzene	2.93
3	Undecane	1.63	n-Nonane	1.97
4	n-Octane	1.55	1,2,4-Trimethylbenzene	1.71
5	1-Butene	1.51	n-Decane	1.66

응성이 좋으며 다음으로 Aromatics, Alkanes 순으로 나타났다.^(23,24)

Table 6의 NMVOCs 개별물질 배출량은 DPF+EGR 및 SCR 부착차량과 차이를 나타내고 있다. DPF+EGR 부착차량은 Alkane 계열인 n-Nonane, Dodecane, n-Decane, Undecane 등이 높게 배출된 반면, SCR 부착차량은 Alkene 계열인 Propylene 5.78~6.66 mg/km로 가장 높게 배출되었다. NMVOCs 개별물질은 후처리장치, 엔진 시동조건, 차량유형에 따라 영향을 받으며, 이는 경유연료의 불완전 연소시 발생하기 때문으로 알려져 있다.⁽²⁵⁾

Figure 6에 나타난 바와 같이 알데히드류 배출량은 Formaldehyde (8.67~14.61 mg/km) > Acetaldehyde (3.66~5.09 mg/km) > Acrolein (1.50~2.46 mg/km) 순으로 Formaldehyde가 60.1~68.9%로 가장 높은 비율을 차지하였다. Kumar *et al.* (2011) 연구에 따르면 알데히드류는 탄화수소의 불완전 연소에 의해 형성되며, 알데히드류 중에서 Formaldehyde가 가장 높게 배출될 수 있다고 하였다.⁽⁶⁾

PM 중 PAHs 16종 분석결과, 2종을 제외하고 검출되지 않았으며, Naphthalene 1.01~2.00 µg/km, Phenanthrene 0.58~1.15 µg/km로 미량으로 배출되었다(Fig. 7). 시험차량인 저감장치가 부착된 Euro 5 경유 대형버스는

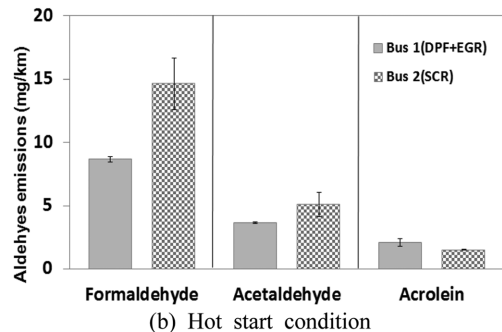
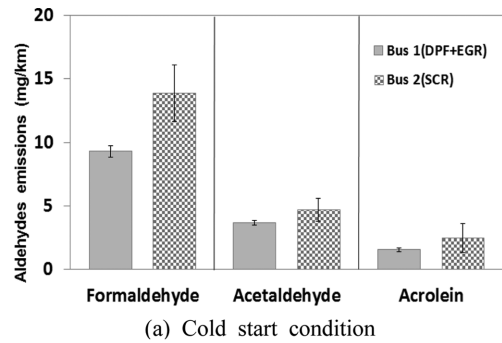


Fig. 6 Emission characteristics of aldehydes according to vehicle type for (a) cold and (b) hot start conditions

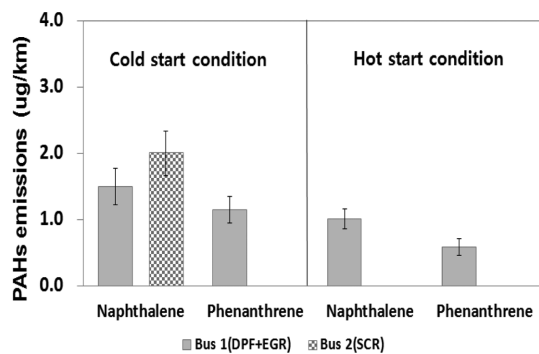


Fig. 7 Emission characteristics of PAHs according to vehicle type for (a) cold and (b) hot start conditions

PM이 매우 낮게 배출되었기 때문에 PAHs 성분이 거의 검출한계 이하로 나타났다. Hu *et al.* (2013)는 후처리장치가 부착된 대형 경유차량은 총 PAHs의 90% 이상을 효율적으로 줄일 수 있는 것으로 보고하였다⁹⁾.

경유 대형버스의 유해대기오염물질 구성성분비는 NMHC 배출량을 기준으로 NMVOCs 및 Aldehydes의 각 물질별 비율을 산정하여 상위 10순위 물질을 표 7에 나타내었다. 저감장치 및 시동조건에 상관없이 Formaldehyde가 15.5~23.2%로 가장 높게 배출되었으며, 다음으로 DPF+EGR 부착차량은 n-Nonane 12.3~12.5%, SCR 부착차량은 Propylene 15.5~15.7%를 차지하였다. EEA

Table 7 Comparison of the ten major chemical components in NMHC emissions from the diesel heavy duty buses with (a) cold and (b) hot start conditions

(a) Cold start condition

(unit : %)

Rank	Bus 1(DPF+EGR)		Bus 2(SCR)	
	Compounds	Speciation	Compounds	Speciation
1	Formaldehyde	15.5	Formaldehyde	20.8
2	n-Nonane	12.3	Propylene	15.7
3	Dodecane	10.6	Benzene	8.2
4	Acetaldehyde	6.2	Acetaldehyde	7.5
5	n-Decane	5.4	n-Nonane	5.0
6	1-Butene	4.9	Acrolein	3.7
7	Propylene	4.9	n-Decane	3.7
8	m,p-Xylene	4.5	Methylcyclohexane	3.4
9	n-Octane	4.2	Undecane	3.4
10	Undecane	3.4	1-Butene	3.3

(b) Hot start condition

(unit : %)

Rank	Bus 1 (DPF+EGR)		Bus 2 (SCR)	
	Compounds	Speciation	Compounds	Speciation
1	Formaldehyde	23.2	Formaldehyde	21.5
2	n-Nonane	12.5	Propylene	15.5
3	Acetaldehyde	9.9	Benzene	8
4	n-Decane	5.7	Acetaldehyde	7.5
5	Acrolein	5.6	n-Nonane	5
6	Undecane	4.7	n-Decane	4.3
7	1-Butene	4.3	Methylcyclohexane	4.0
8	n-Octane	4.2	n-Octane	3.6
9	m,p-Xylene	3.7	Undecane	3.3
10	Propylene	3.4	n-Heptane	2.9

(2016)의 대형차 NMVOC speciation 결과에 따르면, Formaldehyde가 8.4%로 가장 높은 비율을 나타냈다⁽²⁶⁾.

4. 결 론

본 연구는 배출가스 저감장치(DPF+EGR 및 SCR)가 부착된 Euro 5 경유 대형버스를 대상으로 규제물질 및 미규제물질의 배출특성을 조사하여 다음과 같은 결론을 도출하였다.

(1) 규제물질 분석결과, DPF+EGR 부착차량이 SCR 부착차량보다 상대적으로 낮은 연소온도 조건으로 NOx는 감소, NMHC는 증가경향을 나타냈다. 또한 PM은 미량 배출되었다.

(2) NMVOCs 그룹별 구성비율은 DOC가 내장된 DPF 부착차량이 SCR 부착차량보다 Alkane 계열이 14.9~15.5% 높게 나타났다. 이는 Alkane 계열이 DOC에서 다른 물질에 비해 산화효율이 낮은 것으로 판단된다. NMVOCs 개별물질은 DPF+EGR 부착차량은 Alkane 계열인 n-Nonane, SCR 부착차량은 Alkene 계열인 Propylene이 가장 높게 배출되었다.

(3) 알데히드류는 Formaldehyde, Acetaldehyde, Acrolein 순으로 높게 배출되었고, 특히 알데히드류 중 Formaldehyde는 60.1~68.9%로 가장 높은 비율을 차지하며 불완전연소에 의한 영향을 크게 받는 것으로 판단된다. 또한 PAHs는 Naphthalene, Phenanthrene 제외하고 검출되지 않았으며, Euro 5 경유 대형버스에서 PM이 매우 낮게 배출되었기 때문에 판단된다.

(4) 기존 연구와 달리, 배출가스 저감장치(DPF+EGR, SCR) 및 엔진 시동조건(냉간, 열간)을 고려하여 경유 대형버스 유해대기오염물질 구성성분비를 각 물질별로 산정한 결과, Formaldehyde 가장 높게 나타났다.

(5) 본 연구의 경유 대형버스의 유해대기오염물질 배출특성 및 구성성분비 실측자료는 국내 도로이동오염원의 HAPs 배출량 산정체계 구축 및 대기오염 저감정책을 위한 기초자료로 활용될 것으로 기대된다. 또한 실측자료의 대표성 확보를 위해 향후 보다 많은 시험대수가 필요할 것으로 판단된다.

후 기

본 논문은 환경부의 재원으로 국립환경과학원의 지원

을 받아 수행하였습니다(NIER-2017-01-01-078).

참고문헌

- (1) NIER, "National air pollutants emission service", <http://airemiss.nier.go.kr>.
- (2) NIER, "A Study on the estimation of the HAPs emission factors for the mobile source (III)", 2006.
- (3) J.S. Han, M.D. Lee, Y.J. Lim, S.U. Lee, Y.M. Kim, B.J. Kong, J.Y. An, Y.D. Hong, "Study on the distributions of VOCs, aldehydes, PAHs concentration in Seoul metropolitan area", *Journal of Korean Society for Atmospheric Environment*, Vol. 22, No. 5, 2006, pp. 574~589.
- (4) NIER, "The emission characteristics of mobile source air toxics and management strategy (IV)", 2017.
- (5) Kumar, S., Nayek, M., Kumar, A., Tandon, A., Mondal, P., Vijay, P., Bhangale, U.D., Tyagi, D., "Aldehyde, ketone and methane emissions from motor vehicle exhaust: A critical review", *American Chem. Sci. J.*, vol. 1, No. 1, 2011, pp. 1~27.
- (6) Nelson, P.F., Tibbett, A.R., Day, S.J., "Effect of vehicle type and fuel quality on real world toxic emissions from diesel vehicles", *Atmos. Environ.*, Vol. 42, No. 21, 2008, pp. 5291~5303.
- (7) George, I.J., Hays, M.D., Snow, R., Faircloth, J., George, B.J., Long, T., Baldauf, R.W., "Cold Temperature and Biodiesel Fuel Emissions of Volatile Organic Compounds from Diesel Trucks", *Environ. Sci. Technol.*, Vol. 48, No. 24, 2014, pp. 14782~14789.
- (8) Hong, H., Mun, S., Seo, S., Kim, J., Jung, S., Chung, T., Hong, Y., Sung, K., Kim, S., "Emissions characteristics of hazardous air pollutants from diesel heavy duty trucks for Euro 5", *Journal of ILASS-Korea*, Vol. 23, No. 2, 2018, pp. 74~80.
- (9) Hu, S., Hermer, J.D., Robertson, W., Kobayashi, R., Chang, M.-C., Huang, S., Zielinska, B., Kado, N., Collins, J.F., Rieger, P., Huai, T., Ayala, A., "Emissions of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and nitro-PAHs from heavy-duty diesel vehicles with DPF with SCR", *J. Air Waste Manage. Assoc.*, Vol. 63, No. 8, 2013, pp. 984~996.
- (10) KAMA (Korea Automobile Manufacturers Association), "2016 Automotive registration statistics report", 2017.

- (11) KOTI (The Korea Transport Institute), "2016 Fuel efficiency and driving speed", <http://roft.koti.re.kr>.
- (12) KOSTA (Korea Transportation Safety Authority), "2016 Public transportation index data", <http://ptc.kosta.or.kr>.
- (13) EPA, "Determination of volatile organic compounds (VOCs) in ambient air using specially prepared canisters with subsequent analysis by gas chromatography, Method TO-14A", 1999.
- (14) EPA, "Determination of formaldehyde in ambient air using adsorbent cartridge followed by high performance liquid chromatography, Method TO-11A", 1999.
- (15) EPA, "Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in ambient air using gas chromatography/mass spectrometry (GC/MS)", 1999.
- (16) Zeldovich, I., Barenblatt, G.I., Librovich, V.B., Makhviladze, G.M., "Mathematical theory of combustion and explosions", Springer Press, USA, 1985.
- (17) Gallus, J., Kirchner, U., Vogt, R., Benter, T., "Impact of driving style and road grade on gaseous exhaust emissions of passenger vehicles measured by a portable emission measurement system (PEMS)", *Transp. Res. Part D*, Vol. 52, 2017, pp. 215-226.
- (18) Ramos, A., Munoz, J., Andres, F., Armas, O., "NOx emissions from diesel light duty vehicle tested under NEDC and real-world driving conditions", *Transp. Res. Part D*, Vol. 63, 2018, pp. 37-48.
- (19) S.Y. Lee, J.H. Jang, Y.G. Lee, S.M. Oh, Y.R. Kim, D.S. Kim, "Effect of Intake Pressure on Emissions and Performance in Low Temperature Combustion Operation of a Diesel Engine", *Transactions of Korea Society of Automotive Engineers*, Vol. 20, No. 1, 2012, pp. 88-94.
- (20) C.H. Cho, K.C. Oh, C.B. Lee, "Characteristics of low Temperature Combustion in single Cylinder Engine by High EGR Rate", *Transactions of Korea Society of Automotive Engineers*, Vol. 17, No. 4, 2009, pp. 79-85.
- (21) Heywood, J.B., "Internal Combustion Engine Fundamentals" McGraw-Hill Press, New York, 1988.
- (22) Kennedy, J., Lee, W.J., Chang, Y.C., Chen, C.Y., Wang, L.C., "An overview: Energy saving and pollution reduction by using green fuel blends in diesel engines", *Appl. Energy*, Vol. 159, 2015, pp. 214-236.
- (23) Knafl, A., Busch, S.B., Han, M., Bohac, S.V., Assanis, D.N., "Characterizing light-off behavior and species-resolved conversion efficiencies during in-situ diesel oxidation catalyst degreening", SAE 2006-01-0209, 2006.
- (24) Bohac, S.V., Han, M., Jacobs, T.J., Lopez, A.J., Assanis, D.N., "Speciated hydrocarbon emissions from and automotive diesel engine and DOC utilizing conventional and PCI combustion", SAE 2006-01-0201, 2006.
- (25) Jung, S., Mun, S., Chung, T., Kim, S., Seo, S., Kim, I., Hong, H., Chong, H., Sung, K., Kim, J., Hong, Y., "Emission characteristics of regulated and unregulated air pollutants from heavy duty diesel trucks and buses", *Aerosol Air Qual. Res.*, In press.
- (26) EEA, "EMEP/EEA air pollutant emission inventory guidebook 2016", 2016.