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

PA18) 입자상 물질 중 탄소 거동 및 2차 생성 탄소성분 추정

Estimation of Secondary Component of Carbon Matters in Particulate Matters

박진수 · 김신도 · 한진석[1] · 김태식[2]
서울시립대학교 환경공학부, [1]국립환경과학원 대기환경과, [2]한림성심대 환경공업과

1. 서 론

최근 높은 PM10/PM2.5 농도는 수도권 및 대도시 지역에서 매우 중요한 대기오염물질로 알려져 있다. 입자상 물질은 크게 금속성분, 이온 성분, 탄소성분 등으로 구성되어 있다. 이러한 대기중 입자상물질은 다양한 자연적 혹은 인위적인 발생원에 기인하고 있으며, 입자상 물질에 의한 건강 영향등이 다양한 방법으로 연구되고 있다. 입자상 물질의 농도 혹은 화학성분과 사망률등에 연구가 일부 진행되고 있다 (Dockery et al., 1993, Schwartz et al., 1993; Lipfert and Wyzga, 1995).

특히 이온성분 및 탄소성분은 입자상물질의 생성과정 및 발생원에서 배출되는 1차 및 2차 오염물질 생성량의 양을 추정하는데 있어 매우 중요한 부분을 차지하고 있다. 탄소성분 분석방법에 대한 다양한 방법이 제시되고 있으며, 분석효율에 대한 다양한 의견이 제기되고 있다(Chow et al. 2001). 탄소를 분석하는 방법으로 TO(thermal optical)-FID(Flame Ionization Detector), 연소(Combustion)-GC-TCD, Combustion-NDIR, Combustion-CHN 원소분석방법 등이 있으며, 이들 분석방법 중 TOT(Thermal Optical Transmittance)법 TOR(Thermal Optical Reflectance)방법이 가장 정확한 측정방법으로 보고되고 있다(박진수, 김신도, 2005). 본 연구에서는 대기 중에서 채취된 PM2.5 중 2차적으로 생성되는 탄소성분을 추정하여 저감대책 및 1차 배출 후 탄소성분의 거동 관계를 살펴보고자 하였다.

2. 시료채취 및 분석

대기 중 PM2.5는 750℃에서 2시간 동안 미리 강열한 석영 필터(Quartz filter, Whatman)를 이용하였으며, 샘플러는 사이클론(URG, 16.7 lpm, USA)과 테프론 필터팩을 이용하였다. 도심지역 측정은 수도권 지역의 대표적인 주거지역인 동대문구 전농동 서울시립대학교 공대 실험동 옥상에서 실시하였으며, 시료채취 시 발생하는 유량 오차를 최소화하기 위하여 건식 누적 유량계(Sinagawa DC-2, Japan)를 이용하여 유량을 측정하였으며, 1시간 단위로 유량을 확인하여 보정하였다.

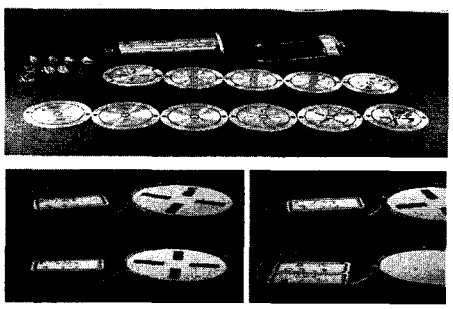

Fig. 1. Schematic view of cascade impactor and filter

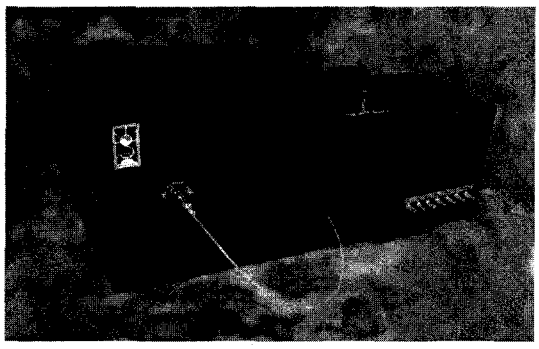

Fig. 2. Carbon analyzer by TOT

연소공정에서 배출되는 PM2.5 중의 탄소 측정을 위하여 도심지역 대기오염 배출량의 대부분을 차지

하는 것으로 알려진 가솔린 자동차와 디젤 자동차를 선정하여 가속모드에서 입자상 물질을 대기시료 채취와 같은 석영필터를 이용하고, 케스케이드 임펙터(Cascade Impactor)를 이용하여 시료를 포집하여 최근 탄소성분 분석에 가장 많이 이용되는 NIOSH 5040방법을 이용하는 SunLab사(Thermal Optical Transmittance)의 기기를 이용하여 분석하였다. Fig.1-Fig.2는 샘플링에 사용된 임펙터 시스템과 분석기를 나타낸 것이다.

3. 결과 및 고찰

기존의 연구결과를 통해 살펴보면 대기중 탄소성분의 2차 추정에는 대기중 광화학 반응이 가장 작았던 날과 대기중 광화학 반응이 가장 활발할 것으로 예상되는 날을 분석하여 배출원에서 배출되는 1차 OC성분($OC_{primary}$)과 광화학 반응에 의해 생성되는 2차 OC성분($OC_{seccondary}$)양을 추정하는 Turpin(2000)의 방법이 가장 많이 사용되고 있다. 본 연구에서는 이러한 방법이외에 연소원에서 배출되어 아직 대기중 화학반응이 많이 진행되지 않은 입자(Fresh aerosol)과 대기중에서 채취된 PM2.5 입자(Aged aerosol) 탄소성분 농도를 비교하여 탄소성분의 거동 및 2차 생성 탄소성분의 추정방법을 검토하여 보고자 하였다. 간단히 $OC_{primary}$ 는 다음 식 (1)과 같이 표현할 수 있다.

$$OC_{primary} = z + (OC/EC)_{primary} \times EC \quad (1)$$

여기서 z는 자연 발생원(Biogenic OC), $(OC/EC)_{primary}$는 연소발생원에서 발생하는 탄소성분의 OC/EC 추정치를 의미한다. 즉 $OC_{secondary}$는 다음 식(2)와 같이 구할 수 있다.

$$OC_{secondary} = OC_{total} - OC_{primary} \quad (2)$$

이러한 접근 방법에는 $OC_{primary}$와 EC가 같은 발생원에서 발생하며 자연 발생원에 기인하는 OC량이 많지 않다는 기본가정을 포함하므로 발생원의 종류가 다양하거나 자연발생량이 많을 경우 추정량에 상당한 오차를 유발할 수 있다(Strader et al., 1999, Yu et al., 2004). 실제 2차 발생 OC를 추정하는데 있어 대기 중 샘플에 포함된 OC/EC비의 최소치를 $OC/EC_{primary}$로 가정하여 적용하는 경우가 대부분이다. 즉 겨울철에는 식물로부터 발생하는 OC의 양이 최소가 됨으로 z를 0으로 하여 식(2)를 사용하게 된다. 기존 연구를 통해 도시지역의 OC/EC 비를 살펴보면 1~4의 범위를 나타내고 있으며, 일부 뉴질랜드에서는 1 보다 작은 값을 나타내는 경우도 보고되고 있다(H. Wang et al., 2005).

배출원에서 측정된 OC/EC비와 겨울철 측정 OC/EC 사이의 관계 해석을 위해서는 환경용량이나 기여율의 개념 추정이 필요하며, 본 연구에서 가솔린과 디젤 연소기구 배기구에서 측정된 OC/EC 비는 아직 불완전 연소상태의 OC량이 포함되어 있는 양임으로 정량적인 분석이 불가능하다. 따라서, 앞 식(1)과 (2)에서 적용한 가정과 본 연구에서 분석된 입자탄소의 대부분이 디젤과 가솔린 연소에 기인한다는 가정을 적용하여 이들 사이의 관계를 해석하면 연소원에서 측정된 OC의 93% 가량이 반응성을 가지며 배출된 후 대기중에 VOCs 등 가스상 형태로 증발하게 되며, 최종적으로는 7%가량의 OC가 입자상 형태로 존재하게 된다.

Table 1. 배출원과 일반대기 시료 중 OC/EC ratio

OC/EC at automobile source		OC/EC ratio in Winter	OC/EC ratio in summer
Diesel	31.1	1.2	4.1
Gasoline	24.1		

또한 여름철 측정된 PM2.5의 탄소성분 중 약 52% 가량이 1차적인 배출에 기인하고 있으며, 나머지 48% 내외의 탄소성분이 광화학 반응에 의해 2차적으로 생성되는 것으로 추정할 수 있다. 그러나 정량적인 추정을 위해서는 도심지역에 위치한 다양한 배출원의 기여율과 환경용량의 개념을 도입한 연구가 추가적으로 수행되었을 때에 정확한 자료가 획득될 수 있을 것으로 판단된다.

참 고 문 헌

H. Wang et al. (2005), Carbonaceous and ionic components in wintertime atmospheric aerosols from two New Zealand cities: Implications for solid fuel combustion, Atmospheric Environment 39(5865-5875).