

석탄 연소 시 발생하는 PM_{2.5} 내 탄소 에어로졸의 화학 조성 연구

Characteristics of Chemical Composition in Carbonaceous Aerosol of PM_{2.5} Collected at Smoke from Coal Combustion

장유운 · 주흥수¹⁾ · 박기홍²⁾ · 이지이*

조선대학교 환경공학과, ¹⁾안양대학교 환경에너지공학과,
²⁾광주과학기술원 환경공학과

(2017년 3월 27일 접수, 2017년 5월 12일 수정, 2017년 6월 8일 채택)

Yu Woon Chang, Hung Soo Joo¹⁾, Ki Hong Park²⁾ and Ji Yi Lee*

Department of Environmental Engineering, Chosun University

¹⁾*Department of Environmental Engineering, Anyang University*

²⁾*School of Environmental Science and Engineering, Gwangju Institute of Science and Technology*

(Received 27 March 2017, revised 12 May 2017, accepted 8 June 2017)

Abstract

The PM_{2.5} samples were obtained from coal combustion with the four different combustion temperatures (550, 700, 900 and 1100°C) to understand chemical composition in carbonaceous aerosol. OC concentration was the highest when the combustion temperature was 550°C, while, the highest concentration for EC was shown at 700°C of the coal combustion temperature. However, OC concentrations were very low and EC was not detected when the temperature was over 900°C. It indicates complete combustion was achieved when the combustion temperature was over 900°C. For six groups of organic compounds, n-alkanes and n-alkanoic acids were predominant at all of the combustion temperature in smoke of coal combustion, while, PAHs was only detected at 550°C. The diagnostic ratios of PAHs calculated in this study were 0.59 for Fluoranthene/(Fluoranthene+Pyrene), reflecting the characteristics of coal combustion. The Carbon number Preference Index (CPI) values of n-alkanes which ranged from 0.9 to 1.3 also showed the characteristics of coal combustion.

Key words : Coal combustion, Bituminous coal, Carbonaceous aerosols, OC, EC, PAHs, n-Alkanes, Hopanes, n-Alkanoic acids, Dicarboxylic acids, Levoglucosan

1. 서 론

석탄은 식물의 물리적 및 생화학적 성숙의 변화인

석탄화도에 따라 이탄과 갈탄, 아역청탄, 역청탄으로 구분된다. 석탄은 석탄화도가 높을수록 수분함량이 낮거나 고정탄소와 발열량이 크고(Tillman, 1991), 종류와 성상, 그리고 연소 온도 및 체류시간에 따라 배출입자의 성상에 큰 차이를 보이는 것으로 보고되고 있다

*Corresponding author.

Tel : +82-(0)62-230-6629, E-mail : yijiyi@chosun.ac.kr

(Wang *et al.*, 2013; Yoo *et al.*, 2005; Tillman, 1991; Tissot and Welte, 1984; Murchison and Westoll, 1968; Krevelen, 1961). 석탄의 종류 중 역청탄은 국내 1차 에너지 소비량에서 두 번째로 많이 사용되는 에너지원(전체 에너지의 26%)으로써, 전체 에너지 소비의 38%를 차지하는 석유보다는 소비량이 적지만(KEEI, 2016) 대기오염물질의 배출량은 더 큰 것으로 보고되고 있다(IARC, 1989; Arcos and Argus, 1975). 석탄은 석유 또는 천연가스와 같은 다른 화석연료에 비해 PM_{2.5}를 비롯한 유해유기오염물질들의 단위배출량이 높다고 보고되고 있다(IARC, 1989; Arcos and Argus, 1975). 또한, 우리나라는 세계 석탄소비량 1위인 중국의 풍하권에 위치해 있기 때문에 석탄 연소에 의한 대기오염의 영향이 클 것으로 예상된다.

대기 중 초미세먼지(PM_{2.5})의 화학 조성은 크게 황산염과 질산염, 무기원소 등의 무기성분과 EC(원소상 탄소, elemental carbon)와 OC(유기탄소, organic carbon)로 구분되는 탄소성분(탄소 에어로졸)로 구분할 수 있다(Seinfeld and Pankow, 2003). 석탄 연소에서 배출되는 탄소 에어로졸에는 다환방향족탄화수소(Polycyclic aromatic hydrocarbons, PAHs)의 함유량이 높으며, 이들은 인체에 발암가능성과 돌연변이유발 등의 악영향을 끼치는 것으로 보고되고 있다(Poschl, 2005; Lighty *et al.*, 2000). 그 외, PM_{2.5} 내 탄소 에어로졸은 기후변화에 직접적(태양빛의 흡수 및 산란, 반사) 또는 간접적(구름의 응결핵 등)으로 기여한다(Poschl, 2005; IPCC, 1992).

중국 베이징에서는 겨울철 탄소 에어로졸의 약 33%가 석탄 연소에 기인한다고 보고되고 있다(Sun *et al.*, 2013). 따라서, 석탄 연소에서 배출되는 PM_{2.5}의 환경학적 영향을 이해하고, 피해를 최소화하기 위해서는 이들의 화학 조성의 특성을 이해하는 것은 필수적이다. 하지만, 국내에서는 석탄 연소에서 발생하는 PM_{2.5}에서 탄소 에어로졸의 화학 조성에 대한 연구결과는 블랙카본의 특성에 대한 결과(Saixiyaletu *et al.*, 2013) 외에는 아직까지 보고되고 있지 않다. 그 외 석탄 연소물에서 수은 및 중금속에 대한 화학 조성 연구가 진행되고 있다(Kang *et al.*, 2012; Park *et al.*, 2008). 그 밖의 연소배출물 내 화학 조성 연구는 자동차 배기가스의 화학 조성 연구가 있다(Son *et al.*, 2016; Kim *et al.*, 2014; Kim *et al.*, 2013; Kang *et al.*, 2010). 탄소 에어로졸을 구성하는 다양한 유기성분들은 배출원마다 고유 유기성분

들을 배출하는 특징을 가지고 있기 때문에 대기 탄소 에어로졸에서 유기성분을 분석하면 탄소 에어로졸의 배출원의 종류와 영향도를 정량화하는 데 도움이 된다(Lee *et al.*, 2009). 이러한 배출원의 마커로서 배출원의 유기성분들의 종류 및 농도 특성을 활용하려면 가장 기본적으로 배출원별 유기성분들의 특성 연구가 진행되어야 한다. 그러나 국내에서는 아직 배출원별 유기성분들에 대한 분포 특성 연구가 미흡한 실정이다.

본 연구에서는 대기 탄소 에어로졸에서 일반적으로 검출되는 6개 그룹의 유기성분들(PAHs와 n-alkanes, hopanes, dicarboxylic acids, n-alkanoic acids, levoglucosan)을 석탄 연소에서 발생한 PM_{2.5}에서 분석하여 석탄 연소 배출원에서의 유기성분들의 특징을 파악하고자 하였다.

석탄 연소 시 발생하는 PM_{2.5}은 화력발전소의 미분탄 연소 방식을 모사한 반응챔버를 이용하여 발생시켰다. 석탄 연소의 연소 조건에 따른 PM_{2.5} 내 탄소 에어로졸의 화학성분 변화를 파악하기 위해 온도조건을 4가지(550°C와 700°C, 900°C, 1100°C)로 구분하여 실험을 진행하였다. 시료에서 탄소 에어로졸의 화학특성을 파악하기 위해 OC와 EC를 분석하였고, 그 외 6개 그룹의 개별 유기성분(PAHs, n-alkanes, hopanes, dicarboxylic acids, n-alkanoic acids, levoglucosan)을 정성, 정량 분석하여 석탄 연소에서 주로 배출되는 유기성분들이 무엇인지를 파악하였다.

2. 연구 방법

2.1 시료채취

본 연구에서 사용된 석탄은 연료용 유연탄으로 경남 하동의 남부화력발전소에서 실제 사용되고 있다. 2011~2013년에 국내에서 사용되고 있는 연료용 유연탄의 인수식 총발열량의 평균값은 5893 kcal/kg이다. 공업결과(기건식)에 따르면 유연탄의 조성은 총수분량은 12.49%이고, 이 중 고유수분량 5.40%를 차지하며 고정탄소는 49.23%, 휘발분은 31.62%, 재는 13.94%이다. 또한, 원소 분석(건식) 결과에서 탄소함량은 69.79%이고 수소의 함량은 4.48%인 것으로 보고되고 있다(Kpetro and KEA, 2013).

석탄 연소실험은 광주과학기술원에서 실제 화력발

전소의 미분탄 연속식 석탄 연소 방법(Pulverized coal combustion of continuous type)을 모사한 반응챔버를 이용하여 진행하였다. 석탄 연소실험에 대해 간략하게 소개하면, 석탄 연소실험은 석탄공급장치(Solid aerosol generator SAG 410, TOPAS-GMBH, Germany)를 이용하여 미분탄을 에어로졸 형태로 연소로(Drop tube furnace with quartz tube, Lindberg/Blue M, Model HTF 55342C, Thermo Electron Corp., USA) 내로 주입하여 시작된다. 연소로의 온도는 1200°C까지 제어가 가능하며, 연소입자는 자연냉각 시스템을 통해서 실온상태로 배출되는데 탄소필터 디누더를 이용하여 가스상 물질을 제거한 후, 이때 배출되는 PM_{2.5} 입자를 47mm 석영 섬유필터에 포집하였다. 필터는 사용 전 4시간 이상 450°C에서 가열시켜 여과지의 불순물을 최소화하였다. 이때 연소 조건을 4가지로 분류하였는데, 일반적

로 화력발전소의 연소 온도가 800~850°C로 알려져 있기 때문에 그 전후 온도인 700°C와 900°C를 연소 조건으로 선정하였다. 또한, 앞서 선정한 연소 온도보다 높은 1100°C와, 석탄 내의 고정탄소의 연소가 시작되지 않는 온도조건인 550°C를 선정, 총 4가지 연소 조건으로 석탄 연소를 실시하였다. 연소에 사용된 역청탄의 양은 평균 약 2.4g이었고, PM_{2.5} 포집시간과 유량은 평균 26분과 16.7L/min이었다. 역청탄의 주입속도를 2가지 조건(3.5 g/hr와 7.2 g/hr)으로 선정하여 실험하였는데, Wang *et al.* (2013)에서 제시한 3.5 g/hr 조건과 그 조건의 2배로서 더 많은 배출입자를 유도하기 위해 7.2 g/hr를 선정하였다. 그림 1에 석탄 연소의 실험방법을 모식화하였다. 채취된 시료는 연소 온도가 낮을수록 검은색을 띠는 것으로 관찰되었고, 연소 온도가 높을수록 황색을 띠는 것으로 관찰되었다(그림 2). 채취가

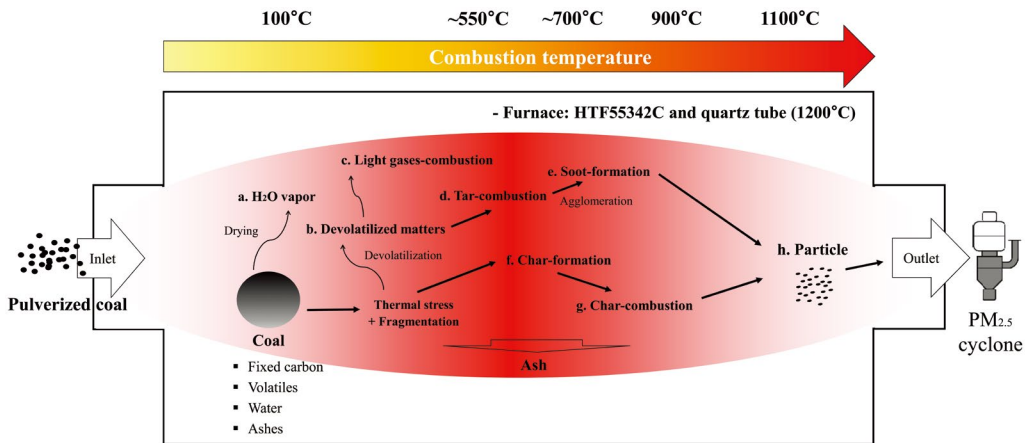


Fig. 1. Coal combustion characteristics according to the combustion temperature.

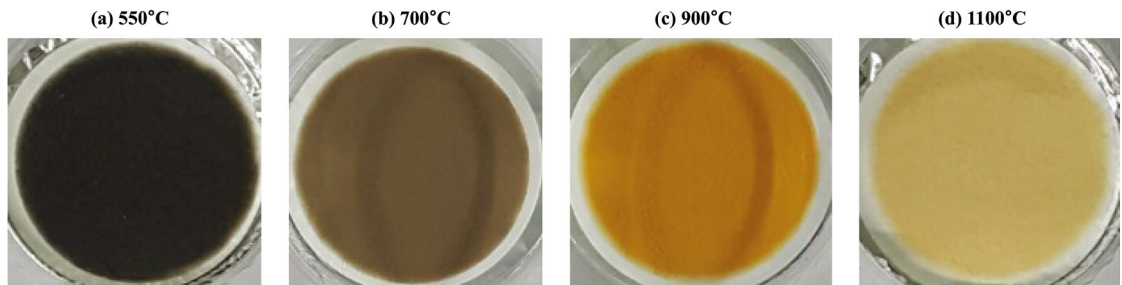


Fig. 2. Colors of PM_{2.5} samples collected from the coal combustion with the temperature of 550°C, 700°C, 900°C and 1100°C.

끝난 시료는 주변 환경에 의한 영향을 최소화하기 위해 냉동 보관하였으며, 분석 전 필터에서 발생할 수 있는 영향을 최소화하기 위해 데시게이터 내에서 24시간 이상 보관하였다. 시료 중 1.5 cm²는 OC와 EC를 분석하는 데 사용되었고, 나머지 부분은 개별 유기성분을 분석하는 데 사용되었다.

2.2 시료 전처리 및 분석

2.2.1 OC와 EC

OC와 EC는 Sunset사의 OCEC Model 5L을 이용하여 분석하였고, 분석방법은 NIOSH (National Institute of Occupational Safety and Health)의 TOT (Thermal optical transmittance) 5040을 적용하였다 (Birch and Cary, 1996). OC와 EC 분석에 대한 정도관리를 실시하였다 (표 1). 분석결과의 정확도는 sucrose 표준시료 일정량을 공시료에 주입하여 분석한 결과로 평가하였고, 분석결과는 sucrose 주입량의 평균 93%의 값을 나타내었다. 정밀도는 동일 시료를 3번 반복하여 분석한 결과의 상대표준편차로 제시하였고, OC와 EC 각각 8%와 15%이었다. 바탕시험 값은 평균 시료의 OC와 EC 값의 4% 이하의 값을 가졌다.

2.2.2 개별 유기성분

시료를 125 mL짜리 갈색병에 넣고 용매인 디클로로메탄과 메탄올의 3 : 1의 혼합액을 약 50 mL 주입하였

다. 시료 분석 과정의 회수율보정을 위해 유기성분들을 대표하는 11종의 내부표준물질 (surrogate standard)을 50 µL를 주입한 후 갈색병을 20°C에서 30분 동안 초음파 추출하였다. 추출용액은 다른 병에 옮겨놓고, 다시 새 용매를 시료가 담긴 갈색병에 50 mL 정도 넣고, 30분 동안 초음파 추출한 후 앞에 추출된 용액과 합하였다. 추출액은 질소농축기 (Turbo Vap II, Caliper Life Sciences)를 이용하여 20°C 온도에서 약 10 mL가 될 때까지 농축시켰다. 농축액은 농축액 내 부유물질을 제거하기 위해 시린지 필터 (0.45 µm PTFE Membrane, PALL science)를 이용하여 여과시켰다. 여과된 농축액은 질소가스 (순도: 99.9%)로 최종 부피를 500 µL까지 농축시키고, 무극성 유기성분들은 바로 가스크로마토그래피/질량분석기 (GC-MS, Gas Chromatography 7890A-Mass Spectrometer 5975C, Agilent, USA)로 분석하였다. 극성유기성분들은 GC-MS로 분석하기 위하여 최종 농축액의 50 µL를 취하여 TMS 유도체화 과정 (derivatization)을 진행하였다. 본 연구에서 적용한 유도체화 물질은, Pyridine과 N,O-bis(trimethylsilyl)trifluoroacetamide (BSTFA) with 1% trimethylsilyl chloride이었고, 유도체화는 75°C에서 90분 동안 진행하였다.

각 성분들의 정성 분석은 표준시료들 (Sigma-Aldrich, 49452U)을 사용하여 질량 스펙트럼과 GC-크로마토그램의 머무름 시간을 비교 및 분석하여 확정하였고, 정

Table 1. QA/QC of OC, EC and individual organic compounds.

Name	Accuracy (%)		Field blank (µg cm ⁻²)		Relative standard deviation (%)	
	Average (n = 5)	Stdev ¹	Average (n = 6)	Stdev	Average	Stdev
OC	93	2	0.62	0.34	8	4
EC	-	-	1.93E-05	0.04	15	8

Compounds	Range of r ² for calibration curve	Recovery (%)		Concentration (ng)		MDL ³
		Average	Stdev	Field blank		
		Average	Stdev	Average	Stdev	
PAHs	0.996~1.000	112	3	N.D ²	-	0.01
n-Alkanes	0.999~1.000	100	17	0.14	0.01	0.12
n-Alkanoic acids	0.998~1.000	106	9	0.51	0.28	0.24
Dicarboxylic acids	0.980~1.000	101	3	N.D	-	0.18
Levogluconan	0.998	109	2	N.D	-	0.12

Stdev¹ = Standard deviation
 N.D² = Not detected
 MDL³ = Method detection limit

량 분석에서는 대상성분들의 내부표준물질에 대한 감응비율을 이용하는 내부표준법을 적용하였다. 본 연구에서 정성 및 정량한 유기성분들은 크게 6개의 그룹의 74종으로, PAHs 14종, n-alkanes 17종, hopanes 6종, dicarboxylic acids 19종, n-alkanoic acids 17종과 levoglucosan이다. 그룹 별 개별 유기성분에 대한 정도관리 결과는 표 1에 제시하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 OC와 EC의 농도분포

석탄시료의 연소 온도별 평균 OC와 EC의 농도를 그림 3에 제시하였다. 550°C의 연소 온도에서 연소된 석탄양에 의한 OC 농도는 704 µg g⁻¹으로 네 단계의 연소 온도 중 가장 높은 OC 농도를 가졌다. 같은 방법으로 EC의 평균 농도를 계산한 결과, 700°C의 연소 온도에서 가장 높은 농도(82.5 ± 3.5 µg g⁻¹)를 가졌으며, 그 다음으로 550°C 연소 온도에서 높았다. 이와 같은 석탄 연소 온도별 OC와 EC의 농도가 다르게 나타나는 이유는 그림 1과 같이 연소 온도별 석탄 연소과정특성으로 설명할 수 있다. 석탄은 100°C 이상의 연소 온도에서 수분이 건조되며, 온도가 높아질수록 높은 열에 의한 스트레스(thermal stress)로 인해 크고 작은 파편들로 깨진다(Fragmentation). 그리고 온도가 더 높아지면서 탈휘발화 반응(열분해 반응, Devolatilization)이 일어나고 석탄 내에 존재하는 휘발성분인 가연성 가스와 액상 타르(tar)가 빠져나간다. 수분과 휘발성분이 전부 빠져나간 석탄은 최종적으로 char로 남게 된다(Brown and Fletcher, 1998). 그 이후에, 550°C 부근의 연소 온도에서 휘발성 물질에서 나온 가연성 가스는 완전히 연소되지만, 타르 성분들은 완전 연소되지 못하고 불완전 연소되는데, 이때 다량의 OC가 배출될 것이라고 판단된다. 또한, char도 아직 완전히 연소되지 못했기 때문에 EC의 농도가 높게 검출되었을 것이라 판단된다.

본 연구에서는 550°C 연소 온도에서 총 탄소성분(Total Carbon, TC, OC + EC = TC) 중 OC의 비율은 95% 이상으로 EC에 비해 압도적으로 높았다. 그 외에 다른 연소 온도(700°C, 900°C, 1100°C)에서는 고온에서 휘발성 성분들의 완전 연소 때문에 550°C 연소 온도보다 OC 농도는 낮을 것이라고 판단되었고, 실제로

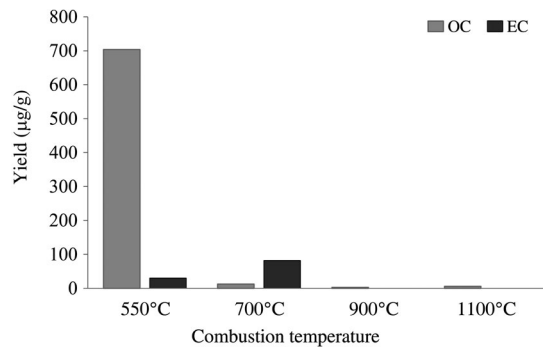


Fig. 3. OC and EC concentrations in PM_{2.5} of coal combustion by the temperatures.

본 연구에서는 OC 농도가 매우 낮게 검출되었다. 하지만, 700°C 연소 온도 범위에서는 char가 완전 연소되지 못하고 불완전 연소에 의해 다량의 EC가 발생할 것으로 예상되었고, 본 연구결과에서도 700°C 연소 온도에서 EC의 농도는 연소 온도 중 가장 높게 분포하는 것을 확인할 수 있었다.

마지막으로, 900°C 이상의 연소 온도에서는 휘발성 물질 및 char 성분들이 고온에서 빠른 산화반응을 가지는데, 이로 인한 완전 연소반응이 일어난다. 또한, Wang et al. (2013)에 의하면 일부 연소되지 못한 타르 성분들은 무기물이 흡착에 의해 감싸 보호막을 형성시켜 연소 반응에 참여하지 않게 된다고 설명되어지고 있다. 결과적으로, 900°C 이상의 연소 온도에서 타르 성분은 무기물의 흡착에 의한 보호막 때문에 연소에 참가하지 못하게 되고, 이 때문에 미량의 OC가 발생할 수 있다. 따라서, 본 연구에서 900°C 연소 온도를 석탄 연소의 완전 연소 지표로서 나타낼 수 있을 것이라 예상된다.

3.2 연소 온도별 크로마토그램(Chromatogram)

그림 4는 석탄시료들의 연소 온도별 크로마토그램을 보여주고 있다. 그림 4에서 보듯이 550°C 연소 온도에서의 크로마토그램에서는 무수히 많은 피크들을 확인할 수 있었다. 뿐만 아니라, 550°C 연소 온도에서는 휘발성분인 액상 타르 성분의 불완전 연소로 인한 UCM(Unresolved complex mixture) 면적들을 관찰하였다. 앞 절에서 설명한 바와 같이 일반적으로 550°C 연소 온도와 같이 낮은 온도 부근에서는 석탄의 연소에서 휘발되어 발생된 타르 성분의 불완전 연소로 인

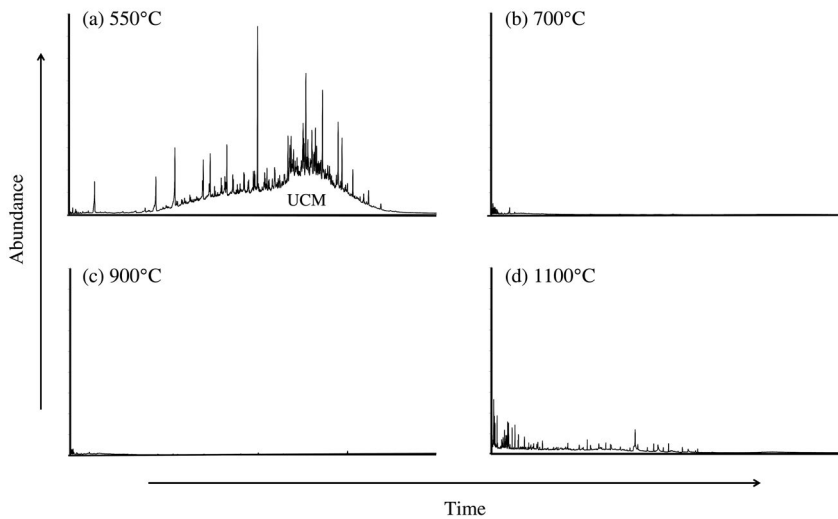


Fig. 4. Chromatogram of PM_{2.5} samples from coal combustions at each combustion temperature.

해 OC 성분이 다량 배출되어지기 때문에 OC의 농도가 높고, 이와 관련하여 GC-MS에서 다른 연소 온도보다 상대적으로 OC 내 개별 유기성분들이 많이 검출되었다고 판단된다. 550°C 이외에 다른 연소 온도의 크로마토그램에서는 피크들이 거의 검출되지 않았고, 이는 앞에서 설명한 바와 같이 타르 성분들이 완전 연소되었기 때문으로 판단된다.

3.3 6개 그룹 개별 유기성분의 농도분포

본 연구에서 측정된 6개 그룹의 개별 유기성분들에 대한 농도를 표 2에 연소 온도별로 정리하였다. 550°C 연소 온도에서는 6개 그룹의 성분들이 모두 검출되었는데, 특히 n-alkanoic acids와 n-alkanes의 농도들이 높았다(그림 5-a). 700°C 이상의 연소 온도에서는 PAHs와 hopanes, dicarboxylic acids 그룹들의 대부분 성분들과 levoglucosan이 검출되지 않았고, n-alkanes과 n-alkanoic acids는 모든 연소 온도에서 검출되었다. 특히, 모든 연소 온도 조건에서 n-alkanoic acids가 가장 높은 농도와 비율(전체의 약 60~90%)을 차지하는 것을 확인할 수 있었다(그림 5-b).

본 연구결과에서 분석한 PAHs는 총 14종으로 550°C 연소 온도에서만 검출되었다. 이 중 Pery이 가장 높은 농도로 검출되었고, Flt과 DahA, Chr의 순서대로 농도가 높았다. 본 연구결과는 역청탄 연소 시 Pery과 Flt이

가장 높은 농도를 보였던 Oros and Simoneit (2000)의 연구결과와 유사하였다.

n-alkanes은 모든 연소 온도에서 검출되었고, 상대적으로 탄소번호가 낮은 C24~C27 성분들의 농도가 주로 검출되었다. 550°C 연소 온도에서 C24가 가장 높은 농도로 검출되었으며, 700°C에서는 C26, 900°C에서는 C25, 1100°C에서는 C27이었다. n-alkanes의 농도 분포 및 n-alkanes의 탄소수에 따른 배출특성지표는 3.4절에서 보다 자세히 언급하였다.

hopanes도 역시 550°C 연소 온도에서만 검출이 되었고, hopanes의 개별성분 중 17 α (H)-21 β (H)-22R-homohopane이 가장 높은 농도(22.47 ng g⁻¹)로 검출되었다.

2차 생성의 마커로 사용되고 있는 dicarboxylic acids는 550°C 연소 온도에서 phA가 가장 높은 농도였으며, C4-DiA와 C9-DiA, C6-DiA 순으로 농도가 높았다. 700°C 이상의 연소 조건에서는 C4-DiA와 tere-phA을 제외한 다른 성분들은 검출되지 않았다.

본 연구에서 n-alkanoic acids의 개별 성분 중 C16-A와 C18-A는 모든 연소 온도에서 검출되었으며, 550°C에서 농도가 가장 높았고, 다음으로 1100°C에서 높았다. 7개의 서로 다른 역청탄들의 연소 시료에서 n-alkanoic acids를 분석한 Bi *et al.* (2008)에서도 C16-A와 C18-A의 농도가 가장 높았다. 반면, Oros and Simoneit

Table 2. Result of carbonaceous aerosol concentrations according to the combustion temperature of the coal.

Carbon fractions	Abbreviation	Combustion temperature (°C)			
		550	700	900	1100
		Yield (µg/g)			
Organic carbon	OC	704.10	12.85	3.33	6.00
Elemental carbon	EC	30.34	82.46	N.D	N.D
		Yield (ng/g)			
PAHs					
Phenanthrene	Phen	2.24	N.D	N.D	N.D
Anthracene	Ant	N.D	N.D	N.D	N.D
Fluoranthene	Flt	9.36	N.D	N.D	N.D
Pyrene	Pyr	6.64	N.D	N.D	N.D
Benz[a]anthracene	BaA	N.D	N.D	N.D	N.D
Chrysene	Chry	7.06	N.D	N.D	N.D
Benzo[b]fluoranthene	BbF	1.35	N.D	N.D	N.D
Benzo[e]pyrene	BeP	0.70	N.D	N.D	N.D
Benzo[a]pyrene	BaP	0.84	N.D	N.D	N.D
Perylene	Pery	10.04	N.D	N.D	N.D
Indeno[1,2,3-cd]pyrene	Ind	N.D	N.D	N.D	N.D
Dibenz[a,h]anthracene	DahA	8.60	N.D	N.D	N.D
Benzo[ghi]perylene	BghiP	N.D	N.D	N.D	N.D
Coronene	Cor	N.D	N.D	N.D	N.D
Sub-total		46.83	N.D	N.D	N.D
Flt/(Flt + Pyr)		0.59	–	–	–
BeP/BaP		0.83	–	–	–
n-Alkanes					
Eicosane	C20	43.75	N.D	0.64	N.D
Heneicosane	C21	87.67	N.D	N.D	N.D
Docosane	C22	118.65	N.D	3.44	4.98
Tricosane	C23	167.60	2.73	2.28	3.44
Tetracosane	C24	218.88	N.D	N.D	2.15
Pentacosane	C25	184.71	1.27	8.76	4.62
Hexacosane	C26	152.67	3.05	1.01	4.22
Heptacosane	C27	188.05	0.83	0.76	7.70
Octacosane	C28	74.05	1.71	3.31	3.30
Nonacosane	C29	97.78	1.26	1.28	2.84
Triacontane	C30	49.61	1.28	1.20	2.82
Hentricontane	C31	145.31	N.D	N.D	1.91
Dotriacontane	C32	56.47	1.97	2.28	N.D
Tritriacontane	C33	72.60	2.52	1.88	N.D
Tetracontane	C34	11.14	1.39	1.31	N.D
Pentatriacontane	C35	5.49	N.D	N.D	N.D
Hexatriacontane	C36	N.D	N.D	N.D	N.D
Sub-total		1674.44	18.01	28.14	37.98
CPI		1.3	0.9	1.1	1.2
Cmax		24	26	25	27
Hopanes					
17α(H)-22,29,30-trisnorhopane	C27-α	2.93	N.D	N.D	N.D
17β(H)-21α(H)-30-norhopane	C29-βα	10.00	N.D	N.D	N.D
17α(H)-21β(H)-hopane	C30-αβ	2.29	N.D	N.D	N.D
17α(H)-21β(H)-22R-homohopane	C31-αβ-R	22.47	N.D	N.D	N.D
17α(H)-21β(H)-22S-bishomohopane	C32-αβ-S	N.D	N.D	N.D	N.D
17α(H)-21β(H)-22R-bishomohopane	C32-αβ-R	N.D	N.D	N.D	N.D
Sub-total		37.70	N.D	N.D	N.D

Table 2. Continued.

Compounds			Yield (ng/g)		
n-Alkanoic acids					
Octanoic acid	C8-A	N.D	86.79	32.57	N.D
Nonanoic acid	C9-A	N.D	59.88	20.63	N.D
Decanoic acid	C10-A	N.D	N.D	114.61	8.17
Undecanoic acid	C11-A	N.D	N.D	24.63	4.12
Lauric acid	C12-A	25.53	N.D	N.D	10.88
Tridecanoic acid	C13-A	16.28	N.D	N.D	3.25
Myristic acid	C14-A	91.05	N.D	N.D	39.07
Pentadecanoic acid	C15-A	42.31	N.D	N.D	40.43
Palmitic acid	C16-A	626.44	133.93	155.82	1107.61
Heptadecanoic acid	C17-A	69.18	N.D	37.24	50.59
Elaidic acid	C18:1-A	412.50	N.D	N.D	6.95
Stearic acid	C18-A	770.91	114.69	67.37	1342.35
Eicosanoic acid	C20-A	153.49	N.D	N.D	2.57
Heneicosanoic acid	C21-A	59.74	N.D	N.D	N.D
Docosanoic acid	C22-A	153.09	N.D	N.D	N.D
Tricosanoic acid	C23-A	98.46	N.D	N.D	N.D
Tetracosanoic acid	C24-A	566.15	N.D	N.D	N.D
Sub-total		3085.13	395.28	452.85	2616.01
Dicarboxylic acids					
Malonic acid	C3-DiA	N.D	N.D	N.D	N.D
Succinic acid	C4-DiA	49.41	N.D	55.29	24.98
Glutaric acid	C5-DiA	N.D	N.D	N.D	N.D
Adipic acid	C6-DiA	35.26	N.D	N.D	N.D
Pimelic acid	C7-DiA	N.D	N.D	N.D	N.D
Suberic acid	C8-DiA	N.D	N.D	N.D	N.D
Azelaic acid	C9-DiA	39.97	N.D	N.D	N.D
Sebacic acid	C10-DiA	24.87	N.D	N.D	N.D
Undecanedionic acid	C11-DiA	N.D	N.D	N.D	N.D
D-malic acid	Malic	N.D	N.D	N.D	N.D
Maleic acid	Maleic	N.D	N.D	N.D	N.D
Fumaric acid	Fum	N.D	N.D	N.D	N.D
Methylmaleic acid	mMaleic	N.D	N.D	N.D	N.D
Phthalic acid	PhA	91.09	N.D	N.D	N.D
Iso-phthalic acid	iso-PhA	13.21	N.D	N.D	N.D
Tere-phthalic acid	tere-PhA	27.18	N.D	8.66	N.D
Methylmalonic acid	iC4	N.D	N.D	N.D	N.D
Methylsuccinic acid	iC5	N.D	N.D	N.D	N.D
2-methylglutaric acid	iC6	N.D	N.D	N.D	N.D
Sub-total		281.00	N.D	63.94	24.98
Levogluconan	Levo	41.00	N.D	N.D	N.D

(2000)에서는 C14-A와 C18-A, C19-A 성분들이 가장 높은 농도를 보였다. 산업용 보일러와 주거지역의 스토브에서 역청탄의 연소 시료를 분석한 Zhang *et al.* (2008)의 결과에서는 산업용 보일러와 주거지역의 스토브에서 모두 C16-A 성분이 가장 높은 농도로 분포하였고, 다음으로 C18-A 성분이 높았다. 이를 통해, 석탄 연소 방법 또는 석탄 연소 조건과는 무관하게 석탄

연소에서는 n-alkanoic acids가 배출되고, 이 중 C16-A와 C18-A 성분들이 주로 배출되는 것을 확인할 수 있었다.

생체소각의 마커로 사용되고 있는 levogluconan은 550°C 연소 온도에서만 검출되었고, 다른 연소 온도에서는 검출되지 않았다.

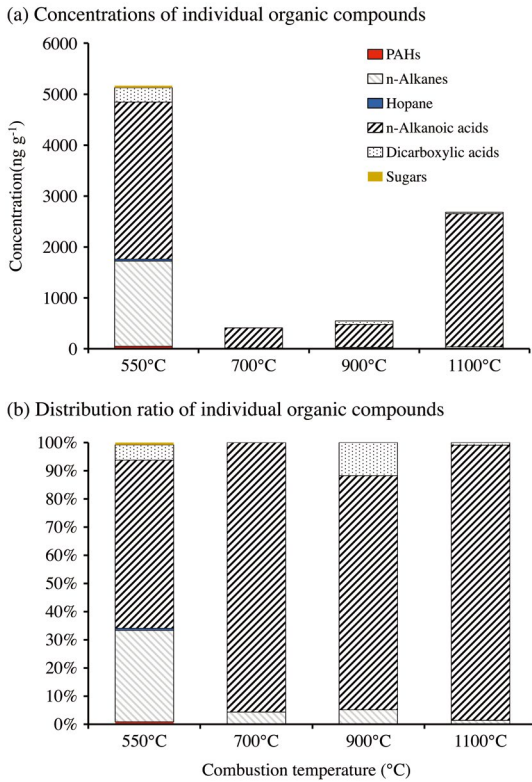


Fig. 5. (a) Concentrations and (b) ratios of six groups of organic compounds in PM_{2.5} from coal combustions at each temperature.

3. 4 유기성분들의 농도비를 통한 석탄

연소에서의 진단변수(Diagnostic index)

대기 중 PM_{2.5} 내 PAHs와 n-alkanes은 화석연료의 배출영향을 평가하는 대표적인 지표물질로 활용되고 있다. PAHs의 경우에는 특정 성분들의 비율을 바탕으로 석탄과 연소의 영향을 평가하고, n-alkanes은 짝수 수의 탄소성분들의 농도분포가 높거나 탄소수가 적은 성분들(C20~C24)의 농도가 탄소수가 많은 성분들(C29~C34)보다 상대적으로 높으면 석탄배출의 영향이 큰 것으로 판단한다(Zhang *et al.*, 2008; Oros and Simoneit, 2000). 본 연구에서는 기존 석탄 연소의 지표들로 활용되고 있는 값들이 본 연구에서도 적용되는지를 파악하기 위하여, 표 2에 본 연구에서의 석탄 연소에 대한 PAHs와 n-alkanes 성분에 대한 진단변수들을 제시하였다.

PAHs의 배출특성 지표 중 Flt/(Flt + Pyr)은 0.5보다

큰 값을 가지면, 목질류 또는 석탄 연소, 0.4~0.5이면 화석연료, 0.4 미만이면 석유의 영향이라고 보고가 되고 있다(De La Torre-Roche *et al.*, 2009). 본 연구의 550°C 연소 온도에서 Flt/(Flt + Pyr)는 0.59로서 기존 연구결과에서 제시한 석탄 연소의 배출특성이 나타났다.

또한, BeP/BaP는 1.0을 기준으로 1.0보다 작거나 비슷한 값을 가지면 일차배출에서 바로 배출된 상태로 평가한다. 반면, 1.0보다 큰 값을 가지게 되면 대기에 배출된 후 BaP의 화학반응이 어느 정도 진행되었다고 판단하여 노화된 입자라고 평가한다(Oliveira *et al.*, 2011). 본 연구의 550°C 연소 온도에서 BeP/BaP 값은 0.83으로써 일차배출에서 바로 배출된 특성을 보이는 1의 값과 유사했다.

n-alkanes의 배출특성 지표 중 Cmax는 n-alkanes 성분들 중 최고치의 농도를 보이는 n-alkane 성분의 탄소번호를 의미한다. 기존 연구결과들에 의하면 Cmax 값이 낮을수록, 화석연료 연소의 배출영향이 크다고 보고되고 있다(Simoneit *et al.*, 1991). 본 연구에서는 Cmax가 연소 온도가 550°C일 때 C24이었고, 700°C에서는 C26, 900°C에서는 C25, 1100°C에서는 C27로 연소 온도별로 각각 다르게 분포하였다. 하지만, 모든 연소 온도에서 탄소번호수가 작은 Cmax를 가지는 공통적인 특징을 보였다. Oros and Simoneit (2000)는 역청탄을 연소시켰을 때 Cmax 값은 C24이었으며, 아역청탄을 연소시켰을 때 Cmax 값은 C27, 갈탄을 연소시켰을 때 Cmax 값은 C30이었다. Bi *et al.* (2008)에서는 역청탄을 연소시켰을 때 Cmax 값은 C20~C23 범위로 역청탄의 휘발성분의 함량에 따라 각각 차이를 보였으며, 주로 저분자량 n-alkanes 성분들(C20~C24)이 가장 높은 농도를 차지하는 것을 확인할 수 있었다. 따라서 이 결과들을 통해, 석탄은 석탄의 종류와 휘발분 또는 고정탄소의 함유량과 같은 성상, 연소 온도에 따라 Cmax 값은 다르지만 주로 탄소번호수가 작은 n-alkanes 성분들이 높은 농도로 분포하는 것을 확인할 수 있었다.

탄소 선호 지수(Carbon number Preference Index, CPI)는 n-alkanes의 인위적 또는 자연적 배출특성을 알아보기 위한 지표로 사용되고 있으며, 탄소수가 홀수로 존재하는 n-alkane 성분들의 농도와 짝수로 존재하는 성분들의 농도 비로 계산되어진다(Simoneit *et al.*, 1991). 일반적으로 CPI의 값이 1에 가까우면 인위적 배출에 의한 영향이 지배적인 것으로 보고되고 있

다(Simoneit, 1989). 550°C 연소 온도에서 C20~C36 까지 CPI 값을 계산해보면 1.3이었고, 700°C 연소 온도는 0.9, 900°C 연소 온도는 1.1, 1100°C 연소 온도에서는 1.2이었다. Oros and Simoneit (2000)에서도 본 연구와 유사하게 CPI의 값은 1.0이었으며, 아역청탄을 연소시켰을 때 또한 1.0의 값을 가졌다. 따라서, 본 연구에서 계산된 CPI 값은, 인위적 배출(석탄 연소)에 의한 진단변수로서 특징을 잘 반영하고 있다고 판단되었다.

4. 요약 및 결론

본 연구에서는 다양한 온도조건의 석탄 연소에서 배출되는 PM_{2.5} 내 탄소 에어로졸 성분들의 특성을 살펴 보았다. 연소 온도가 낮은 경우(550°C 연소 온도)에서는 OC 농도가 가장 높았고, 700°C에서는 EC가 가장 높았다. 이는 석탄의 불완전 연소에 기인한 것으로 판단된다. 6그룹의 개별 유기성분들은 550°C 연소 온도에서 모두 검출되었지만, 700°C 이상의 연소 온도에서는 PAHs와 hopanes, levoglucosan은 검출되지 않았다. 700°C 이상의 연소 온도에서는 유기성분들의 검출이 잘 이루어지지 않은 이유로는 휘발성 가스성분의 완전 연소가 진행되었기 때문으로 판단된다. n-alkanes와 n-alkanoic acids는 모든 연소 온도에서 검출되었다. 900°C 이상의 연소 온도에서는 EC는 검출되지 않았으며, 미량의 OC만 검출이 되었다. 이는 무기물의 흡착에 의한 보호막 때문에 미량의 OC가 반응에 참여하지 못하고 잔존하였던 것으로 예상되어진다. 특정 유기성분들의 농도비를 통해 석탄 연소에서 배출된 유기성분들의 석탄 연소 반영여부를 검토한 결과, 석탄 연소의 지표로 사용되고 있는 Flt/(Flt + Pyr)는 550°C의 연소 온도에서 0.59로써, 기존 석탄 연소에 의한 배출특성을 나타내는 지표와 유사한 값을 가졌다. n-alkanes의 Cmax는 연소 온도에 따라 다르게 나타났지만, 공통적으로 C27 이하의 탄소수로 분포하였고, CPI의 범위는 0.9~1.3이었다. 석탄 연소를 포함한 인위적 배출원에서의 n-alkanes은 Cmax가 C27 이하의 저탄소로 분포하고, CPI의 값이 1에 가깝다는 기존 연구결과를 잘 반영하였다.

하지만, 본 연구는 실제 화력발전소에서 석탄 연소 시 발생한 PM_{2.5}가 아닌 화력발전소 연소 방식을 모사

한 반응챔버에서 발생한 PM_{2.5} 내 탄소 에어로졸의 화학 조성을 파악하였다. 따라서, 본 연구결과가 석탄 연소에 대한 탄소 에어로졸의 화학종류 특성은 반영할 수 있지만, 화학성분들에 대한 단위배출량에는 차이를 보이는 한계점을 가지고 있다. 본 연구결과에 더해 보다 다양한 석탄 종류 및 연소 조건에서의 석탄 연소에 의한 탄소 에어로졸의 화학 조성 연구가 진행된다면 석탄 연소 배출에 의한 보다 일반적인 특성을 도출할 수 있을 것으로 기대한다.

감사의 글

본 연구는 “미래창조과학부/한국연구재단지원 초미세먼지 피해저감 사업단(Project NO. NRF-2014M3C8A5028593)”의 지원으로 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

References

- Arcos, J.C. and M.G. Argus (1975) Chemical Induction of Cancer -Structural Basis and Biological Mechanisms, Academic Press, 2.
- Bi, X., B.R.T. Simoneit, G. Sheng, and J. Fu (2008) Characterization of molecular markers in smoke from residential coal combustion in China, *Fuel*, 87(1), 112-119.
- Birch, M.E. and R.A. Cary (1996) Elemental Carbon-Based Method for Monitoring Occupational Exposures to Particulate Diesel Exhaust, *Aerosol Science and Technology*, 25(3), 221-241.
- Brown, A.L. and T.H. Fletcher (1998) Modeling Soot Derived from Pulverized Coal, *Energy & Fuels*, 12(4), 745-757.
- De La Torre-Roche, R., W.Y. Lee, and S.I. Campos-Díaz (2009) Soil-borne polycyclic aromatic hydrocarbons in El Paso, Texas: Analysis of a potential problem in the United States/Mexico border region, *Journal of Hazardous Materials*, 163(2), 946-958.
- IARC (International Agency for Research on Cancer) (1989) International Agency for Research on Cancer, IARC Monographs, 46, 41-155.
- IPCC (Intergovernmental Panel on Climate Change), In: Houghton J.T., B.A. Callander, and S.K. Varney

- editors (1992) The supplementary report to the IPCC scientific assessment, Cambridge University Press, 25-46.
- Kang, B.W., M.S. Cho, S.B. Lee, G.N. Bae, C.S. Lim, K.S. Na, and H.S. Lee (2010) A Study on the Source Profile Development for Diesel and Gasoline-Powered Vehicles, *Journal of Korean Society for Atmospheric Environment*, 26(3), 318-329. (in Korean with English abstract)
- Kang, S.W., S.H. Shim, S.H. Jeong, J.H. Jung, and S.S. Lee, (2012) Mercury Emission Characteristics from Co-Combustion of Coal and Sludge, *Journal of Korean Society for Atmospheric Environment*, 28(2), 182-189. (in Korean with English abstract)
- KEEI (Korea Energy Economics Institute) (2016) Monthly Energy Statistics, 32(03), 2.
- Kim, J., Y.K. Jang, S.J. Choi, J.S. Kim, C.Y. Seo, and J.H. Son (2013) Estimation of Gaseous Hazardous Air Pollutants Emission from Vehicles, *Journal of Korean Society for Atmospheric Environment*, 29(1), 1-9. (in Korean with English abstract)
- Kim, J.B., K.B. Lee, J.S. Kim, C.H. Kim, Y.H. Cha, S.B. Kwon, G.N. Bae, and S.D. Kim (2014) The Qualitative Rate Estimation of PAHs in Carbon Compounds of Particles in Vehicles Exhaust Gas, *Journal of Korean Society for Atmospheric Environment*, 30(5), 449-460. (in Korean with English abstract)
- Kpetro and KEA (Korea Institute of Petroleum Management and Korea Energy Agency) (2014) Development of standard calorific value and carbon emission factor by energy source, final report, 137-139.
- Krevelen, D.W.van (1961) Coal, typology, chemistry, physics, constitution, Elsevier Science & Technology, 514.
- Lee, J.Y., D.A. Lane, J.B. Huh, S.M. Yi, and Y.P. Kim (2009) Analysis of Organic Compounds in Ambient PM_{2.5} over Seoul using Thermal Desorption-comprehensive Two Dimensional Gas Chromatography-time of Flight Mass Spectrometry (TD-GCxGC-TOFMS), *Journal of Korean Society for Atmospheric Environment*, 25(5), 420-431. (in Korean with English abstract)
- Lighty J.S., J.M. Veranth, and A.F. Sarofim (2000) Combustion aerosols: factors governing their size and composition and implications to human health, *Journal of the Air & Waste Management Association*, 50(9), 1565-1618.
- Murchison, D. and T.S. Westoll (1969) Coal and coal-bearing strata, *Science Progress*, 57(226), 273-276.
- Oliveira, C., N. Martinsa, J. Tavaresa, C. Pio, M. Cerqueiraa, M. Matos, H. Silva, C. Oliveira, and F. Camões (2011) Size distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in a roadway tunnel in Lisbon, *Chemosphere*, 83(11), 1588-1596.
- Oros D.R. and B.R.T. Simoneit (2000) Identification and emission and rates of molecular tracers in coal smoke particulate matter, *Fuel*, 79(5), 515-536.
- Park, K.S., J.H. Lee, J.H. Kim, S.H. Lee, and Y.C. Seo (2008) A Study on Emission Characteristics of Mercury from Coal Combustion at a Lab-scale Furnace, *Journal of Korean Society for Atmospheric Environment*, 24(2), 238-248. (in Korean with English abstract)
- Pöschl, U. (2005) Atmospheric aerosols: Composition, transformation, climate and health effects, *Atmospheric chemistry*, 44(46), 7520-7540.
- Saixiyaletu, J.Y. Kim, S.G. Shim, H.C. Jin, and J.S. Kim (2013) Physico-Chemical Characterization of Black Carbon Emitted from Coal-fired Power Plant, Charcoal Kiln and Diesel Vehicle, *Journal of Korean Society for Atmospheric Environment*, 29(2), 152-162. (in Korean with English abstract)
- Seinfeld, J.H. and J.F. Pankow (2003) Organic atmospheric particulate material, *Annual Review of Physical Chemistry*, 54, 121-140.
- Simoneit, B.R.T. (1989) Organic matter of the troposphere-V: Application of molecular marker analysis to biogenic emissions into the troposphere for source reconciliations, *Journal of Atmospheric Chemistry*, 8(3), 251-275.
- Simoneit, B.R.T., Y.G. Sheng, X. Chen, M.J. Fu, J. Zhang, and Y. Xu (1991) Molecular marker study of extractable organic matter in aerosols from urban areas of China, *Atmospheric Environment*, 25(10), 2111-2129.
- Son, J.H., J.H. Kim, G.T. Park, S.M. Kim, H.K. Hong, S.H. Moon, T.H. Park, S.K. Kang, K.J. Sung, T.H. Chung, I.G. Kim, K.H. Kim, D.G. Yu, K.H. Choi, J.S. Kim, and T.H. Lee (2016) Physicochemical Characteristics of Particulate Matter Emissions of Different Vehicles' Fuel Types, *Journal of Korean Society for Atmospheric Environment*, 32(6), 593-602. (in Korean with English abstract)
- Sun, Y.L., Z.F. Wang, P.Q. Fu, T. Yang, Q. Jiang, H.B. Dong, J. Li, and J.J. Jia (2013) Aerosol composition, sources and processes during wintertime in Beijing, China, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 13(9), 4577-

- 4592.
- Tillman, D.A. (1991) Combustion characteristics of lignite and coal: the dominant solid fossil fuels. The combustion of solid fuels and wastes, Academic Press, 378.
- Tissot, B.P. and D.H. Welte (1984) Petroleum formation and occurrence, Springer Science & Business Media, 699.
- Wang, X., B.J. Williams, X. Wang, Y. Tang, Y. Huang, L. Kong, X. Yang, and P. Biswas (2013) Characterization of organic aerosol produced during pulverized coal combustion in a drop tube furnace, Atmospheric Chemistry and Physics, 13, 3345-3377.
- Yoo, I.J., Y.C. Seo, and T. Shinagawa (2005) Particle-Size Distributions and Heavy Metal Partitioning in Emission Gas from Different Coal-Fired Power Plants, Environmental Engineering Science, 22(2), 272-279.
- Zhang, Y.X., J.J. Schauer, Y.H. Zhang, L.M. Zeng, Y.J. Wei, Y. Liu, and A.M. Shao (2008) Characteristics of Particulate carbon emissions from Real-world Chinese coal combustion, Environmental Science & Technology, 42(14), 5068-5073.