

미세입자($PM_{2.5}$)에 포함된 OC/EC 비율 특성 Characteristics of Organic to Elemental Carbon(OC/EC) Ratios in Fine Particles($PM_{2.5}$)

이 학 성 · 강 병 육¹⁾

서원대학교 환경과학과, ¹⁾국립청주과학대학 환경공업과

1. 서 론

대기 중에서 에어로졸 상태로 존재하는 탄소는 크게 Elemental carbon(EC)과 Organic carbon(OC)으로 구분될 수 있다. EC는 주로 연소에 의하여 생성되는 1차 오염물질이고, OC는 1차 오염물질로서 연소에 의하여 입자상태로 직접 배출되거나, 광화학 반응에 의하여 2차 오염물질로서도 생성될 수 있다 (Turbin et al., 1991; Gray et al., 1986). 일반적으로 OC/EC 비율이 2.0을 초과하면 OC를 대기 중에서 광화학 반응으로 생성된 2차 오염물질로 분류하고 있다(Chow et al., 1996; Gray et al., 1986). Watson et al.(1994)은 도시 대기오염의 주 오염원인 자동차에 대한 EC와 OC의 배출원 구성물질 성분비(source fingerprint)를 조사하였는데, 휘발유를 사용하는 자동차는 미세입자($PM_{2.5}$) 중에 $30 \pm 12\%$ OC, $14 \pm 8\%$ EC가 배출하고, 디젤을 사용하는 자동차는 $40 \pm 7\%$ OC, $33 \pm 8\%$ EC가 배출된다고 보고하여서 디젤자동차에서 탄소가 더 많이 배출되는 것을 알 수 있다. 탄소는 도시지역에서 미세입자에서 차지하는 비율이 26~60%으로 높은 것으로 알려졌다(Gray and Cass, 1998; Chan et al., 1997; Chow et al., 1996). 그러므로 도시지역의 미세입자 저감대책을 세우기 위해서는 EC와 OC에 대한 연구가 필수적이라 할 수 있겠다.

2. 실험방법

본 연구는 1995년 10월부터 1996년 8월까지 1년간 수행하였으며, 기상조건을 고려하여 각 계절의 대표적인 기간을 선택하였다. 측정은 가을(1995년 10월 9일~11월 18일), 겨울(1996년 1월 6일~2월 14일), 봄(1996년 4월 1일~5월 22일)과 여름(1996년 7월 24일~8월 25일)까지 총 58회 실시하였으며, 가을, 겨울과 봄에는 각각 15회씩, 여름에는 잦은 강우관계로 13회 측정하였다. 미세입자 중의 탄소(EC, OC)를 측정하기 위하여 입자크기가 $2.5\mu m$ 이상을 제거할 수 있는 Teflon으로 코팅된 cyclone과 여과지를 넣을 수 있는 필터팩으로 구성된 디누더 측정기(Annular denuder system, University Research Glassware)를 이용하였다. 측정은 측정 당일 오전 8시부터 다음날 8시까지 24시간 동안 10L/min으로 포집하였고, 측정장소는 주위에 장애물이 없고, 청주시 중심에 위치한 청주과학대학 옥상(지상에서 약 15m 높이)에 측정기를 설치하였다. 사용된 여과지는 여과지 자체의 EC와 OC의 농도 함량을 낮추기 위하여 사전에 고온에서 가열한 pre-fired quartz fiber filter(47mm diameter, University Research Glassware)를 사용하였다. 여과지 사용 전·후에는 항상 밀봉하였고, 포집된 시료는 분석할 때까지 약 5°C로 유지된 냉장고에 보관하였다. 포집된 시료는 전문적으로 탄소성분을 분석하는 미국 Desert Research Institute(DRI)로 보내져서 Thermal/optical reflectance (TOR) 분석방법을 이용하였는데, 현재 이 방법은 미국에서 EC와 OC의 농도분석에 많이 이용되고 있다(Day et al., 1997; Chow et al., 1996; Watson et al., 1994; Chow et al., 1993).

3. 결과 및 고찰

EC의 가을, 겨울, 봄 그리고 여름에 대한 평균농도는 각각 6.35 , 4.32 , 3.59 , $3.37 \mu g/m^3$ 이고, OC의 가을, 겨울, 봄 그리고 여름에 대한 평균농도는 각각 6.00 , 4.99 , 4.83 , $4.04 \mu g/m^3$ 이었다. EC와 OC에 대한 사계절 평균농도는 각각 4.44 와 $4.99 \mu g/m^3$ 이었다. 본 연구와 다른 지역에서 미세입자($PM_{2.1}$ 또는 $PM_{2.5}$)에서 측정된 OC/EC 비율을 표 1에 나타내었다.

여러 논문에서는 OC/EC 비율이 2.0을 초과하면 OC를 대기 중에서 광화학 반응으로 생성된 2차 오염물질로 분류하고 있다(Chow et al., 1996; Hildemann et al., 1991; Gray et al., 1986). 본 연구에서의 년

평균농도에 대한 OC/EC 비율이 1.12이고, 봄, 여름, 가을, 겨울에 대한 OC/EC 비율은 각각 1.35, 1.20, 0.94, 1.12으로 OC/EC 비율이 2.0이하이므로 청주지역 1995년~1996년 동안 OC는 주로 1차 오염물질로서 연소에 의하여 입자상태로 직접 배출된 것으로 사료된다. 표 1에 의하면 문길주 등(1994)이 1994년 6월에 서울에서 측정한 EC와 OC의 농도는 각각 7.57, 9.97 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 으로 측정되어서 청주지역과 유사하게 OC/EC 비율이 1.32로 나타났다. Gray et al. (1986)이 1982년 미국 대도시인 Los Angeles 지역에서의 EC와 OC의 평균농도는 각각 4.30, 7.29 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 으로 OC/EC 비율이 1.70이었다. Kaneyasu et al. (1995)이 일본 사포로에서 1987년 6월부터 1988년 12월까지 PM₁₀에 포함된 EC, OC 평균농도는 각각 3.3, 3.4 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 으로 측정되어서 OC/EC 비율은 1.03이었고, Ohta et al. (1998)이 역시 일본 사포로에서 1991년 11월부터 1992년 10월까지 PM_{2.5}에 포함된 EC, OC 평균농도는 각각 4.25, 3.74 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 OC의 농도가 낮게 측정되어 OC/EC 비율은 0.88이었다. Scheff and Valiozis (1990)이 1987년 봄 그리스 아테네시의 EC, OC 평균농도는 각각 4.2, 16.9 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 으로 측정되어서 OC/EC 비율은 4.02이었고, Chow et al. (1996)이 1990년 여름 미국 중앙 California Caliente 지역에서 측정한 EC, OC 평균농도는 각각 3.33, 7.39 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 으로 OC/EC 비율은 2.22이다. 그리고 이종훈 등(1997)이 1994년 여름 청정지역인 제주도 고산에서 측정한 EC, OC 평균농도는 각각 0.27, 3.74 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 으로 OC/EC 비율은 13.9이고, Vega et al. (1997)이 대기오염이 세계적으로 심한 것으로 알려진 멕시코의 멕시코시에서 1990년 겨울철에 측정한 EC, OC 평균농도는 각각 5.2, 12.8 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 으로 OC/EC 비율은 2.46이었다. OC의 1차 또는 2차 오염물질 분류는 단순히 OC/EC 비율만 가지고 판단하지 않고, 측정당시의 측정지역 연료소비 경향, 배출원 특성, 지형적 특성, 계절변화, 기후 등의 복합적 요인들에 의하여 OC에 대한 2차 오염물질여부를 판단하는 것이 더욱 정확할 수 있다고 생각된다.

Table 1. Comparison of EC and OC studies for fine particles

| Study | Location | Concentration($\mu\text{g}/\text{m}^3$) | | | Particle size |
|---|-------------------------|---|------|-------|-------------------|
| | | EC | OC | OC/EC | |
| Gray et al. (1986) ^a | Los Angeles, USA | 4.30 | 7.29 | 1.70 | PM _{2.5} |
| Scheff and Valiozis (1990) ^b | Athens, Greece | 4.2 | 16.9 | 4.02 | PM _{2.5} |
| 문길주 등(1994) ^c | Seoul, Korea | 7.57 | 9.97 | 1.32 | PM _{2.5} |
| Chow et al. (1996) ^d | Central California, USA | 3.33 | 7.39 | 2.22 | PM _{2.5} |
| Vega et al. (1997) ^e | Mexico City, Mexico | 5.2 | 12.8 | 2.46 | PM _{2.5} |
| 이종훈 등 (1997) ^f | Cheju, Korea | 0.27 | 3.74 | 13.9 | PM _{2.5} |
| Ohta et al. (1998) ^g | Sapporo, Japan | 4.25 | 3.74 | 0.88 | PM _{2.5} |
| This syudy | Chongju, Korea | 4.44 | 4.99 | 1.12 | PM _{2.5} |

^a Sixty-one samples during 1982 in Los Angeles, USA.

^b Twenty-seven samples in the spring of 1987 in Athens, Greece.

^c Six samples during June 1994 in Seoul, Korea.

^d Fourteen samples during the summer of 1990 at Caliente in central California, USA.

^e Thirty-three samples in the winter of 1990 in Mexico city, Mexico.

^f Twenty-one samples in the summer of 1994 in Cheju Island, Korea.

^g Twenty-four samples from November 1991 to October 1992 in Sapporo, Japan.

참 고 문 헌

- 문길주, 심상규, 김용표, 백남준, 박세옥, 송철한, 김진영, 이종훈, 김성주, 진현철 (1994) 서울 지방의 스모그 현상 연구(III), 한국과학기술연구원.
- 이종훈, 백남준, 심상규, 김용표 (1997) 제주도 고산에서의 1994-1995년 여름 입자상 탄소농도 측정, 한국대기보전학회지, 13(3), 179-191.
- Chan, Y.C., R.W. Simpson, G.H. McTainsh and P.D. Vowles (1997) Characterisation of chemical species in PM_{2.5} and PM₁₀ aerosols in Brisbane, Australia. *Atmos. Environ.*, 31(22), 3773-3785.
- Chow, J.C., J.G. Watson, Z. Lu, D.H. Lowenthal, C.A. Frazier, P.A. Solomon, R.H. Thuillier and K. Magliano (1996) Descriptive analysis of PM_{2.5} and PM₁₀ at regionally representative locations during SJVAQS/AUSPEX, *Atmos. Environ.*, 30(12), 2079-2112.
- Chow, J.C., J.G. Watson, L.C. Pritchett, W.R. Pierson, C.A. Frazier, and R.G. Purcell (1993) The DRI thermal/optical reflectance carbon analysis system: description, evaluation and applications in U.S. air quality studies, *Atmos. Environ.*, 27A(8), 1185-1201.
- Day, D.E., W.C. Malm and S.M. Kreidenweis (1997) Seasonal variations in aerosol composition and acidity at Shenandoah and Great Smoky mountain national parks, *J. Air Waste Manage. Assoc.*, 47, 411-418.
- Gray, H.A. and G.R. Cass (1998) Source contributions to atmospheric fine carbon particle concentrations, *Atmos. Environ.*, 32(22), 3805-3825.
- Gray, H.A., G.R. Cass, J.J. Huntzicker, E.K. Heyerdahl and J.A. Rau (1986) Characteristics of atmospheric organic and elemental carbon particle concentrations in Los Angeles, *Environ. Sci. Technol.*, 20(6), 580-589.
- Hildemann, L.M., G.R. Markowski and G.R. Cass (1991) Chemical composition of emissions from urban sources of fine organic aerosol, *Environ. Sci. Technol.*, 25, 744-759.
- Kaneyasu, N., S. Ohta and N. Murao (1995) Seasonal variation in the chemical composition of atmospheric aerosols and gaseous species in Sapporo, Japan, *Atmos. Environ.*, 29(13), 1559-1568.
- Ohta, S., M. Hori, S. Yamagata and N. Murao (1998) Chemical characterization of atmospheric fine particles in Sapporo with determination of water content, *Atmos. Environ.*, 32(6), 1021-1025.
- Scheff, P.A. and C. Valiozis (1990) Characterization and source identification of respirable particulate matter in Athens, Greece, *Atmos. Environ.*, 24A(1), 203-211.
- Turpin, B. J., J.J. Huntzicker, S.M. Larson and G.R. Cass (1991) Los Angeles summer midday particulate carbon: primary and secondary aerosol, *Environ. Sci. Technol.*, 25(10), 1788-1793.
- Vega, E., I. Garcia, D. Apam, M.E. Ruiz and M. Barbiaux (1997) Application of a chemical mass balance receptor model to respirable particulate matter in Mexico city, *J. Air Waste Manage. Assoc.*, 47, 524-529.
- Watson, J.G., J.C. Chow, D.H. Lowenthal, L.C. Pritchett and C.A. Frazier (1994) Differences in the carbon composition of source profiles for diesel- and gasoline-powered vehicles, *Atmos. Environ.*, 28(15), 2493-2505.