

3D3)

입자상 물질 중 탄소 분석방법에 따른 분석 특성

Analytical Characteristic of the Carbon Analyze Methods in Particulate Matters

박진수·김신도·한진석¹⁾

서울시립대학교 환경공학부, ¹⁾국립환경연구원 대기연구부

1. 서론

미세먼지(Fine Particulates, PM₁₀)는 과거 연구대상이었던 TSP(Total Suspended Particulate Matters)에 비해서 대기 중 체류시간이 길며 호흡기나 심장질환이 있는 환자와 어린이, 노인 등에게 영향을 미칠 뿐만 아니라 시정장에 유발과 산성우 등의 2차적인 영향을 가져올 수 있다(한진석 등, 2003).

따라서, 중장기적인 관점에서 수도권지역의 공기질을 쾌적한 수준으로 유지하기 위해서는 이러한 대기오염의 주요원인 물질인 PM₁₀과 PM_{2.5}에 대한 충분한 정보가 필요하다. 기존의 연구결과를 통해 살펴보면 OC/EC 비율이 2.0보다 크면 OC를 대기중에서 광화학 반응으로 생성된 2차 오염물질로 분류하고 있다(Chow et al., 1996; Gray et al., 1986). Watson et al.(1994)는 도시지역의 EC의 대부분을 디젤을 사용하는 자동차에서 배출하는 것으로 보고하고 있다. 또한 EC는 SO₄²⁻와 NO₃⁻는 이차 오염물질로서 대기중에 생성되는데 기여할 수 있다고 알려져 있다. 최근 국내 연구로는 Kim et al.(1999)이 서울에서 1994년 6월, 이종훈 등(1997)이 제주도 고산에서 1994년 여름과 1995년 여름에 탄소농도를 측정 한 바 있으며, 도심지역의 측정으로는 이학성과 강병욱(2000)등이 중소도시인 청주에서 농도를 측정하여 보고한바 있다. 또한 한진석(2003) 등은 고산지역의 탄소농도와 이온농도를 비교하여 분석한 바 있다.

그러나 기존의 탄소성분 분석의 경우, 분석상의 기술적 혹은 장비개발상의 제한조건으로 인하여 국내 미세먼지의 분석 연구는 매우 미진한 상태이며, 지금까지 진행된 탄소성분에 관한 연구는 분석을 대부분 국외에 의뢰하여 실시하고 있는 실정이다. 본 연구에서는 수도권 지역에서 포집된 미세먼지 중 탄소성분의 농도를 파악하고, 그 동안 국내에서 탄소성분 중 2차 성분의 추정에 대한 기여율 추정이 거의 이루어지지 않았던 PM₁₀과 PM_{2.5} 중의 탄소 구성 성분비를 비교 분석하여 미세먼지의 탄소성분 2차 기여율을 탄소성분 구성비의 관점에서 추정 하였다.

2. 연구 방법

탄소성분은 미세먼지 중의 상당한 부분을 차지한다. 따라서 미세먼지중의 탄소성분을 측정하기 위해서는 정도관리(Quality Control/Assurance)가 심도 있게 수행되어야 한다. 대도시 대기질의 발생원 기여율 추정이나 추세분석 시 EC, OC의 농도 차이는 매우 유용한 자료로 사용된다. 탄소농도를 측정하기 위해서는 많은 TO(Thermal Optical) 방법이 사용되고 있다. 탄소를 분석하는 방법으로는 TO-FID(Flame Ionization Detector), 연소(Combustion)-GC-TCD 방법, 연소-NDIR, 연소-CHN 원소분석방법 등이 사용되고 있다. 이러한 탄소성분을 분석하는 방법의 원리를 살펴보면 TOT(Thermal Optical Transmittance)법 즉 NIOSH(National Institute of Occupational Safety and Health) 5040 방법이 있으며, 최근에는 미국 IMPROVE(Interagency Monitoring of Protected Visual Environments)에서 사용된 TOR(Thermal Optical Reflectance)방법이 많이 사용되고 있다(NIOSH 1998). 또한 원소분석기를 이용하는 TO-CHN 방법의 경우 온도 설정 조건 및 시료량에 대한 제한점으로 분석에 제한점이 따르는 것으로 알려져 있다(박진수 등 2003).

본 연구에서는 TOT 방법을 이용하여 대기 중에서 포집된 시료를 분석하였다. 분석방법은 1×1.5cm²로 절단된 시료를 로(oven)에 주입하고 헬륨과 산소를 이용하여 고온에서 연소시켜 탄소를 메탄으로 전환시켜 FID로 검출하는 방식이다. 시료 샘플 분석이 완료된 후 일정농도의 메탄을 주입하여 감도 체크 및

교정을 실시하는 방식을 취하고 있다. 또한 EC와 OC의 분석방법에 있어 NIOSH 프로토콜과 IMPROVE 프로토콜 분석방법의 차이는 각 승온 단계별 온도 조건과 주입가스의 차이가 있으며 각각의 승온 조건은 다음 표 1.와 같다(Chow et al., 2001). 초기 OC 분석 시 온도 조건은 표 1과 같으며 주입 가스는 운반가스인 He이 사용되며, EC 분석 시에는 2% 산소가 He과 함께 주입된다. 분석기에는 2개의 FID가 있어 동시분석을 실시하여 평균을 계산하도록 하고 있다. 본 연구에서는 2004년 8월 포집된 시료를 대상으로 분석을 실시하였다.

Table 1. Temperature profile and subsequent total run time.

NIOSH-OC	IMPROVE-OC	NIOSH-EC	IMPROVE-EC
Helium	Helium	2% O ₂ in He	2% O ₂ in He
250 °C,30sec.	OC 1:120°C, 3-10min	650°C, 1min	EC 1:550°C, 3-10min
500 °C,30sec.	OC 2:250°C, 3-10min	750°C, 1min	EC 2:700°C, 3-10min
650 °C,1min.	OC 3:450°C, 3-10min	850°C, 1min	EC 3:800°C, 3-10min
850 °C,1.5min.	OC 4:550°C, 3-10min	940°C, 2min	-

3. 결과 및 고찰

수도권 지역의 미세먼지 중 EC와 OC를 포함한 탄소성분을 분석한 결과 PM₁₀과 PM_{2.5}의 30% 이상을 차지하고 있었다. 또한 TC 중 OC가 약 58% 수준을 차지하는 가장 주된 물질인 것으로 분석되었다. 서울지역의 OC/EC 비는 1.38로 분석 되었다. 또한 여름철인 8월 동안 측정된 탄소농도를 이용하여 Strader(1999) 방법에 의해 전체 OC 중 2차 발생 OC가 차지하는 비율은 PM₁₀은 52~62%, 반면 PM_{2.5}는 65~70% 수준을 설명할 수 있는 것으로 분석되었다. 이와 같은 결과를 대상으로 살펴보면, 효과적인 미세먼지 저감을 위해서는 1차 배출원 배출량 파악 및 2차 생성원 원인에 대한 원인 파악 및 대책도 수반되어야 할 것으로 분석되었다.

참 고 문 헌

- 문광주, 한진석, 안준영, 공부주, 이석조, 김영성 (2004) 제주도 고산에서의 미세 입자상 탄소성분 특성 분석 : 2003년 11월~2003년 9월, 한국대기보전학회 춘계학술대회 논문집.
- 박진수, 김신도, 김종호, 한진석 (2003) 대기중 입자상 물질 중 탄소성분 분석방법 및 농도특성에 관한 연구, 한국대기환경학회 춘계학술대회 논문집.
- 이중훈(1999) 동북아시아지역 대기오염물질의 장거리이동에 관한 연구, 건국대학교 박사학위논문.
- 이학성, 강병욱(1999) 미세먼지 (PM_{2.5})에 포함된 OC/EC 비율 특성, 한국대기환경학회 춘계학술대회 논문집.
- Chow, J.C., Watson, J.G., Crow, D., Lowenthal, D.H., Merrield, T. (2001) Comparison of IMPROVE and NIOSH Carbon Measurements. *Aerosol Science and Technology* 34, 23-34.
- NIOSH (1998) NIOSH method 5040, elemental carbon (diesel particulate). In: NIOSH Manual of Analytical Methods (NMAM), 4th Edition, Issue 2. National Institute for Occupational Safety and Health, DHHS (NIOSH), Cincinnati, OH, 1998.
- Strader, R., Lurmann, F., Pandis, S.N. (1999) Evaluation of secondary organic aerosol formation in winter. *Atmospheric Environment* 33, 4849-4863.