

여과지를 이용한 유기탄소의 측정 오차 보정

Filter-based Correction for Positive Sampling Artifacts in the Determination of Ambient Organic Carbon

강병욱 · 연익준 · 조병렬 · 박상찬 · 이학성¹⁾ · 전준민²⁾ · 나광삼^{3),*}

충주대학교 환경공학부, ¹⁾서원대학교 환경건설정보학과,

²⁾순천제일대학 그린전남환경종합센터, ³⁾캘리포니아 환경부 대기자원국

(2010년 8월 12일 접수, 2010년 10월 13일 수정, 2010년 12월 21일 채택)

Byung-Wook Kang, Ik-Jun Yeon, Byung-Yeol Cho, Sang-Chan Park,
Hak Sung Lee¹⁾, Jun-Min Jeon²⁾ and Kwangsam Na^{3),*}

Division of Environmental Engineering, Chungju National University

¹⁾*Department of Environmental, Civil and Information System, Seowon University*

²⁾*Green Jeonnam Environmental Complex Center, Suncheon First College*

³⁾*California Air Resources Board, California Environmental Protection Agency*

(Received 12 August 2010, revised 13 October 2010, accepted 21 December 2010)

Abstract

This study describes the impact of positive sampling artifact caused by a filter-based sampling in the determination of ambient organic carbon (OC). Three different sampling media combinations were employed for this investigation: (1) Quartz filter-alone (Q-alone), (2) quartz filter behind quartz- fiber filter (QBQ), and (3) quartz filter and quartz filter behind Teflon filter (Q-QBT). The measurement of ambient OC was carried out at a semi-urban site near ocean-side at the end of November of 2008. It was found that Q-alone sampling configuration resulted in a higher OC than QBQ and Q-QBT by 14% and 28%, respectively due to no correction for positive artifact caused by adsorption of gas-phase OC onto the filter. A lower quantity of OC was collected from the backup quartz filter on QBQ than that from Q-QBT. A possible explanation is that the front quartz filter of QBQ was not fully saturated with gas-phase OC during the sampling period, allowing smaller amount of gas-phase OC to reach the backup quartz filter. The contribution of positive artifact to PM_{2.5} mass was approximately 2.15 µg/m³ which is equivalent to 6% in terms of Q-QBT sampling configuration. The positive artifact was found to be more dominated during summer than during winter, showing temperature dependence. It was concluded that Q-QBT sampling configuration offers less impact of positive artifact on ambient OC sampling than QBQ in quantification of OC.

Key words : Positive artifact, Organic carbon, Quartz filter, Sdsorption

*Corresponding author.

Tel : +1-213-922-5958, E-mail : kna@arb.ca.gov

1. 서 론

대기에서 탄소입자(carbonaceous particles)는 미세 먼지($d_p < 2.5 \mu\text{m}$ in aerodynamic diameter, $\text{PM}_{2.5}$) 농도에 상당한 기여를 하는 것으로 알려져 있다. 기존의 연구 자료에 의하면 대기 중 탄소입자의 농도는 지역과 계절에 따라 차이가 있으나 일반적으로 $\text{PM}_{2.5}$ 농도에 20~50%의 높은 비중을 차지하는 것으로 보고되고 있다(Jung *et al.*, 2009; Kang *et al.*, 2006; Na and Cocker III, 2005; Park and Kim, 2005; Na *et al.*, 2004; Park *et al.*, 2002; Kim *et al.*, 2000). 탄소입자 중 유기탄소와 원소탄소는 호흡기 계통의 질병과 같이 인체 건강뿐만 아니라 대기 중에서 빛의 흡수, 산란에 의한 시정거리 감소, 흡습성 유기탄소의 구름 응축핵 역할에 의한 이상 강우, 태양에너지의 흡수 및 반사에 따른 기후변화 등 대기환경에도 악영향을 미치는 것으로 보고되고 있다(Dockery *et al.*, 1996; Klaassen, 1996; Conner *et al.*, 1991; Spengler *et al.*, 1990; Pratsinis *et al.*, 1984; Pitts, 1983). 따라서 대기 중에서 $\text{PM}_{2.5}$ 의 연구를 위해서는 탄소입자의 농도, 발생원, 그리고 화학적 물리적 특성을 이해하는 것이 매우 중요하다. 이를 위해서는 정확한 탄소입자 농도 측정이 필수적이다.

탄소입자는 일반적으로 탄산탄소(carbonate carbon), 원소탄소(elemental carbon), 그리고 유기탄소(organic carbon) 등 세 가지로 구분 된다: (1) 탄산탄소는 주로 탄산염(carbonate salts, $-\text{CO}_3$) 형태로 존재하며 시멘트의 원료로 사용되는 석회석(CaCO_3)이 대표적인 탄산탄소이다. (2) 원소탄소는 검댕(soot), 흑연(graphite carbon) 또는 블랙카본(black carbon)의 한 종류로 알려져 있으며 원소탄소는 탄소/수소의 개수 비가 매우 높으며 그 비는 8:1로 보고되어 있다(Seinfeld and Pandis, 1998). 원소탄소의 주요 발생원으로는 화석연료의 불완전연소로 알려져 있다(Shah *et al.*, 2004; Hildemann *et al.*, 1991). (3) 유기탄소는 반휘발성 유기탄소(semi-volatile organic carbon)와 비휘발성 유기탄소(non-volatile organic carbon)로 분류된다. 반휘발성 유기탄소는 대기 온도에 따라 상변화가 생기기 때문에 기체상 또는 입자상으로 존재한다. 반면, 비휘발성 유기탄소는 증기압이 매우 낮기 때문에 대기 온도의 변화에 의한 상변화가 매우 작으므로 대기 중에서 주로 입자상으로 존재한다. 유기탄소는 발생원

에 따라 1차, 2차 유기탄소로 분류된다. 일차 유기탄소는 주로 화석 연료(석탄, 휘발유, 경유, 등유, 보일러유 등), 나무, 조리(cooking) 등 탄소를 포함하고 있는 물질이 불완전연소 될 때 입자형태로 생성된다(Buonanno *et al.*, 2009; Hays *et al.*, 2005; Shah *et al.*, 2004). 반면에, 이차 유기탄소의 생성은 반응성 유기기체(reactive organic gas)가 대기화학반응을 통해 기체가 입자로 전환(gas-to-particle conversion) 되어 생성되는 입자이다(Kroll and Seinfeld, 2008; Na *et al.*, 2007).

탄소입자 측정방법은 기체상 유기탄소와 입자상 유기탄소가 혼합된 대기시료에서 어떤 방법을 이용하여 선택적으로 기체상 유기탄소를 제거 하느냐에 따라 여과지를 이용한 방법(filter-based method)과 디누더를 이용한 방법(denuder-based method)을 들 수 있다. 여과지를 이용한 방법은 석영여과지와 테플론 여과지의 연결 조합을 통해 기체상/입자상의 혼합 상태로 존재하는 총 유기탄소에서 기체상 유기탄소의 값을 보정하여 입자상 유기탄소 농도를 얻는다. 디누더를 이용한 방법에서는 기체상 유기탄소와 입자상 유기탄소의 확산 속도 차이를 이용한다. 즉, 디누더를 통하여 확산도가 높은 기체상 유기탄소를 선택적으로 먼저 제거한 후 디누더 하단에 설치된 석영여과지를 통하여 입자상 유기탄소를 채취하는 방법이다.

여과지를 이용하여 입자상 유기탄소를 채취 할 때 발생하는 오차는 크게 세 가지로 분류 된다: (1) 과대오차(positive artifact)-석영여과지가 기체상 유기탄소를 흡착하는 성질 때문에 발생, (2) 과소오차(negative artifact)-석영여과지에 채취된 입자상 유기탄소 중 휘발성이 비교적 높은 유기탄소가 온도상승과 압력감하에 의해 휘발됨으로써 발생, 그리고 (3) 반응오차(reaction artifact)-여과지에 채취된 유기탄소가 반응성 기체 또는 라디칼과 반응하여 발생하는 것으로 분류할 수 있다.

석영여과지를 이용하여 입자상 유기탄소를 채취할 때 발생하는 오차를 최소화 하기 위한 많은 연구가 이미 국외에서 선행되어왔다. 예를 들면, McDow and Huntzicker (1990)는 석영여과지와 테플론 여과지의 서로 다른 연결 조합을 이용하여 유기탄소를 채취한 결과, 기체상 유기탄소의 흡착이 유기탄소 입자 채취에서 발생하는 가장 큰 오차의 요인임을 밝혔다. Turpin *et al.* (1994)은 두 개의 석영여과지를 직렬로 연결하여 유기탄소를 채취하는 방법보다는 테플론

여과지 후단에 석영여과지 그리고 석영여과지 후단에 석영여과지를 설치하여 병렬로 연결하여 유기탄소를 채취한 후 기체상 유기탄소를 보정하는 방법이 더 효과적임을 제시하였다. 이에 반해, 지금까지 국내에서 이루어진 탄소입자 측정의 경우 몇몇의 연구를 제외하면 시료 채취 시 발생하는 오차의 정량 및 보정이 제대로 이루어지지 못하고 있다(Park *et al.*, 2007, 2005). 따라서 탄소입자 농도의 정확한 측정을 위해서는 탄소 입자 채취 시 발생하는 오차에 대한 이해와 지식이 요구된다. 이를 위해 본 연구에서는 국내한 산업단지 인근에 위치한 도시지역에서 여과지법을 이용하여 측정한 탄소시료의 농도 자료를 통하여 유기탄소 채취 시 발생하는 오차를 정량화하고 이 오차 보정이 탄소입자 정량화에 미치는 영향을 고찰하고자 한다.

2. 연구방법

2.1 대기 입자 채취 및 유기탄소 측정오차 보정

대기 입자 채취는 계절별 상시측정과 6일간 집중 측정으로 이루어졌다. 계절별 상시측정은 2008년 1월 8일부터 2008년 11월 12일까지 기상조건을 고려하여 각 계절의 대표적인 기간을 선정하여 미세입자 시료를 채취하였다. 시료채취는 겨울, 봄, 여름, 가을까지

계절별 3일 간격으로 15회씩 총 60회에 걸쳐서 이루어졌다. 측정지점은 주위에 장애물이 없고, 주위에 주택과 상가들이 밀집되어 있어서 광양시의 대기질을 대표할 수 있는 위치인 광양시청 옆에 위치한 소방서 옥상(지상에서 약 15m 높이)에서 이루어졌다. 시료 채취시간은 측정 당일 오전 11시부터 다음날 11시까지 24시간 동안 채취하였다. 측정에 사용된 각종 기상자료는 시료채취지점과 동일한 건물에 위치한 광양시 중동 기상관측소 자료를 이용하였다. 이 상시 측정 기간 중 평균기온, 평균습도, 평균풍속은 각각 17°C, 59%, 1.9 m/s 이었다. 유기탄소 측정오차를 위한 집중 측정은 이 상시측정 기간 중에 이루어졌다. 유기탄소의 과대오차 측정은 2008년 11월 20일부터 28일까지 미세먼지 농도를 포함하여 총 6회 집중 측정하였다. 측정시간은 측정 당일 오전 11시부터 다음날 11시까지 24시간 동안 채취하였다. 여과지를 이용한 유기탄소 측정 오차를 고찰하기 위하여 유기탄소 채취 시 가장 널리 사용 되어 온 세 가지 채취 장치를 동시에 가동하였다. 이들 채취 장치를 그림 1에 나타내었다. 상시측정에서는 유기탄소 측정을 위해 QBQ방법만을 사용한 반면, 본 연구에서는 그림 1에 나타낸 것처럼 세 가지 측정방법을 모두 이용하여 유기탄소를 측정하였다. 따라서 상시측정에서 얻은 결과는 본 연구에서 얻은 결과 해석을 위해 부분적으로 사용되었다. 집중 측정은 상시측정이 이루어진 지점에서 실시하였다. 계절에 따른 유기탄소의 과대오차 변화를 관

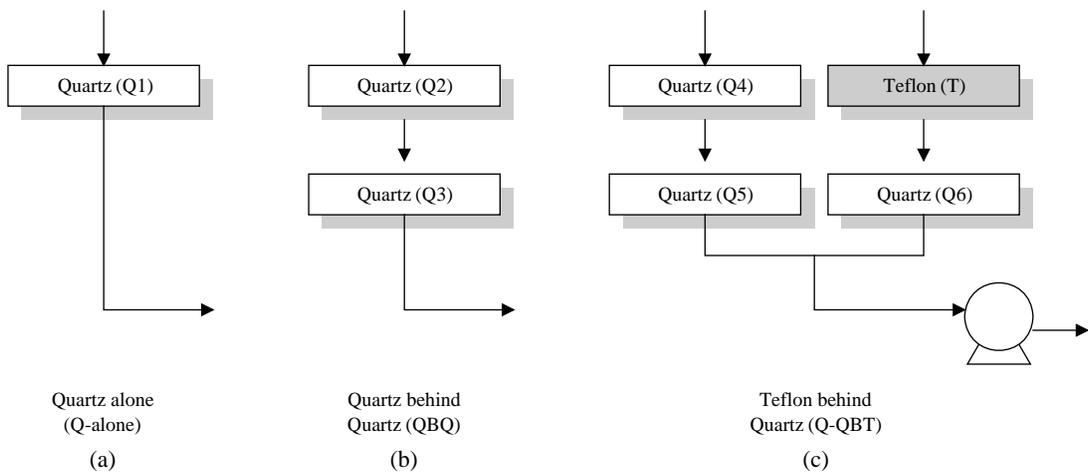


Fig. 1. Schematic diagram of samplers for organic carbon and its positive artifact measurement.

찰하기 위하여 본 장소에서 상시측정한 계절별 탄소 농도 자료를 이용하였다.

그림 1에서 보는 바와 같이 석영여과지와 테플론 여과지를 서로 다른 조합으로 사용하였다. 탄소입자 채취 장치는 싸이클론(URG사제), 테프론 필터 팩, 그리고 펌프로 구성되었다. 시료채취를 위해 사용된 석영여과지는 650°C에서 3시간 동안 미리 가열하여 유기 불순물을 제거시킨 깨끗한 여과지이다. 시료채취 유량은 세 가지 채취 장치에 대해 10L/min으로 동일하게 적용하였으며 24시간 동안 시료를 채취하였다. 채취 유량 점검을 위해 Gilibrator (Gilian Instrument Corp.)를 사용하였으며 시료 채취 장치에 적산유량계를 부착하여 총 유량을 확인하였다. 그림 1의 (a)는 단일 석영여과지를 이용한 채취방법이다. 본 연구에서는 이 채취방법을 Q-alone으로 정의하였다. 그림 1의 (b)는 두개의 석영여과지를 직렬로 연결하여 입자상 유기탄소를 얻는 방법(QBQ)으로 입자상 유기탄소의 농도는 전단 석영여과지(Q2)와 후단 석영여과지(Q3)에 채취된 총유기탄소농도의 차이로 부터 구한다(Na and Cocker, 2008; Olson and Noris, 2005). 그림 1의 (c)는 석영여과지와 테플론 여과지를 병렬 조합하여 입자상 유기탄소를 얻는 방법이다(Q-QBT)(Park et al., 2005; Na et al., 2004; Subramanian et al., 2004). 이 경우 전단 석영여과지(Q4)와 테플론 여과지 뒤에 설치한 후단 석영여과지(Q6)에 얻은 유기탄소의 농도 차이로 부터 입자상 유기탄소의 농도를 얻는다(Q4~Q6). 이 방법은 총 3~4개의 여과지를 필요로 한다. 후단 석영여과지(Q5)는 생략해도 무관하다. 그 이유는 석영여과지 Q5를 생략하여도 전체 채취 유량의 변화가 거의 없고 석영여과지 전단 후단 사이에 압력차이가 작아 압력 저하에 의한 반휘발성 유기탄소의 휘발이 무시할 만하기 때문이다. 본 연구에서는 Q-QBT방법으로 석영여과지 Q4, Q5를 사용하는 대신 Q-alone방법의 전단 여과지(Q1)와 Q-QBT의 후단 여과지(Q6)를 사용하였다. Q-QBT방법은 테플론 필터가 흡착 표면적이 작아 기체상 유기탄소를 채취하지 못하고 그대로 통과시키는 성질을 이용한 방법이다. 따라서 테플론 여과지 후단에 설치된 석영여과지가 채취하는 기체상 유기탄소의 양은 Q-alone과 QBQ전단 석영여과지에서 채취된 양과 같다는 가정 하에서 과대오차를 보정하는 방법이다. QBQ방법은 다음 세 가지 가정 하에서 이루어졌다: (1) 전단

석영여과지와 후단 석영여과지에 채취되는 기체상 유기탄소의 양이 같다. (2) 전단 석영여과지는 기체상/입자상 유기탄소를 모두 채취하며 후단 석영여과지는 기체상 유기탄소만을 채취한다. (3) 전단 여과지에 채취된 반휘발성 유기탄소의 휘발 손실은 무시할 만하다. 이 가정이 실효성을 가지기 위해서는 전단 석영지가 유기탄소 채취 중에 기체상/입자상 유기탄소에 의해 빨리 포화 되어서 후단에 설치된 석영여과지로 이동이 되어야 한다. 만일 시료 채취가 끝난 후에도 전단 석영여과지가 포화되어 있지 않을 경우 전단 석영여과지는 계속해서 기체상 유기탄소를 흡착하기 때문에 후단 석영여과지로 이동되는 기체상 유기탄소의 양은 매우 적게 된다. 이럴 경우 과대오차를 보정하기 위해서 전단 여과지의 유기탄소 농도에서 후단 석영여과지의 유기탄소 농도를 뺀 경우 전단 석영여과지의 기체상 유기탄소 값이 거의 삭제되지 않기 때문에 결과적으로 과장된 농도 값을 얻게 된다. 이것이 QBQ방법이 Q-QBT방법보다 입자상 유기탄소 값이 높은 이유이다. Q-QBT방법에서는 전단에 설치된 테플론 여과지가 빠른 시간 내에 포화가 되어 왼쪽의 전단 여과지와 오른쪽의 후단 여과지는 기체상 유기탄소에 거의 동일하게 노출이 되므로 Q4~Q6을 공제할 경우 전단 여과지에 채취된 기체상 유기탄소를 정확하게 보정을 할 수 있다.

2.2 탄소 분석 방법

유기탄소와 원소탄소의 분석은 미국 Riverside에 위치한 캘리포니아 주립대학 환경연구센터를 통해 실시하였고 미국 Sunset Inc.가 개발한 NIOSH 5040 OC/EC 분석기가 사용되었다. 분석 중 400°C를 전후하여 무산소 분위기에서 유기탄소가 원소탄소로 변환되므로 이 때 변환된 원소탄소의 양을 보정하기 위해서 빛 투과 성질을 응용한 TOT (Thermal Optical Transmission) 방법이 사용되었다. 분석 중 열분해로 인해 생성된 원소탄소의 농도와 이들이 전체 유기탄소에서 차지하는 비율을 표 1에 나타내었다. 평균적으로 약 30%의 유기탄소가 열분해를 통해 원소탄소로 변환되었으며 이 변환된 양은 유기탄소의 양에 비례하였다($r^2=0.95$). 시료를 분석하기 앞서 먼저 OC/EC 분석기 내부를 500°C 이상으로 유지한 상태에서 헬륨을 10분간 흘리면서 시료가 분석되는 석영관 내부를 청소하였다. 실제 시료 분석에 앞서, 석영여과지

Table 1. OC and EC concentrations measured from three different sampling trains ($\mu\text{g}/\text{m}^3$).

Sampling method	Front quartz filter			Backup quartz filter			PM _{2.5}
	OC	EC	Pyrol C	OC	EC	Pyrol C	
Q-alone	7.15	0.79	1.51 (22.1)				24.5
	7.06	0.79	1.70 (25.1)				20.4
	12.96	1.81	4.60 (35.5)				43.2
	13.84	2.00	5.08 (36.7)				58.7
	9.65	0.89	2.73 (28.3)				29.6
	7.96	1.04	2.08 (26.1)				28.7
Mean \pm S.D.	9.77 \pm 2.78	1.22 \pm 0.54	2.95 (28.6)				34.2 \pm 14.2
QBQ	6.71	0.91	1.52 (22.6)	0.99	BDL	0.06 (5.69)	
	6.73	0.83	1.71 (25.4)	0.81	BDL	0.00 (0.28)	
	11.79	1.94	4.29 (36.4)	1.40	BDL	0.03 (1.83)	
	13.16	1.92	4.59 (34.9)	1.73	BDL	0.01 (0.35)	
	8.98	1.03	2.54 (28.3)	1.08	BDL	0.00 (0.30)	
	7.96	1.15	2.43 (30.5)	0.92	BDL	0.00 (0.15)	
Mean \pm S.D.	9.22 \pm 2.69	1.30 \pm 0.50	2.85 (29.7)	0.98 \pm 0.34		0.02 (1.43)	
QBT				1.85	BDL	0.07 (3.73)	
				1.78	BDL	0.00 (0.06)	
				2.47	BDL	0.00 (0.00)	
				3.20	BDL	0.00 (0.09)	
				1.71	BDL	0.00 (0.00)	
				1.91	BDL	0.00 (0.00)	
Mean \pm S.D.				2.15 \pm 0.58		0.01 (0.65)	
Blank 01	0.27	BDL	0.02				
Blank 02	0.24	BDL	0.03				
Blank 03	0.11	BDL	BDL				
Mean \pm S.D.	0.21 \pm 0.08		0.02 \pm 6.87				

Blank means not measured
 BDL represents below detection limit ($< 0.2 \mu\text{g}/\text{cm}^2$)
 Pyrol C indicates pyrolyzed organic carbon generated during OC analysis

를 650°C에서 3시간 가열하여 모든 유기 불순물을 석영여과지로부터 제거시켜 얻은 공시험용 석영여과지(blank quartz filter)를 분석하여 분석기기 기본 성능을 점검하였다. 다음은 분석기의 검량선을 점검하기 위해서 3개의 공시험 석영여과지에 수용액상의 자당(sucrose)를 각각 28.5 μg , 57.0 μg , 그리고 85.5 μg 을 주입한 후 농도를 분석하여 분석기의 선형성을 점검하였다. 분석은 먼저 산소가 없는 헬륨 분위기에서 유기탄소 분석이 진행된다. 분석은 70°C에서 시작하고 4개의 다른 온도 단계를 거친 후 870°C에서 마친다. 이때 증발된 유기탄소는 망간산화촉매에 의해 이산화탄소로 산화되며 다시 니켈촉매로 이산화탄소를 메탄으로 환원시켜 불꽃검출기를 통해 탄소의 농도를 측정한다. 이때 얻은 탄소를 유기탄소라고 부른다. 유기탄소 분석이 끝나면 바로 혼합 기체인 2%

산소+98% 헬륨 분위기에서 원소탄소 분석이 시작된다. 원소탄소 분석은 625°C에서 시작하여 5개의 다른 온도 단계를 거친 후 870°C에서 마친다. 여기서 주입된 산소는 원소탄소를 연소시키는 데 사용되며 이때 생성된 기체상 유기탄소는 촉매를 거쳐 메탄으로 전환시킨 후 유기탄소 분석과 동일한 방법으로 분석한다. 분석에 사용된 석영여과지의 크기는 1.5 cm^2 이었다. 최종 유기탄소와 원소탄소의 값은 단위 cm^2 당 얻은 분석치($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)를 실제 석영여과지에 채워진 면적에 곱해서 얻었다.

2.3 정도관리 (QA/QC)

탄소 성분 채취를 위해 3시간 동안 650°C에서 가열한 직경 47 mm의 석영여과지(1851-047, Whatman사제)를 사용하였다. 이들 여과지 중 3장은 공시험용으

로 사용하였으며 탄소의 농도 계산 시 공시험용 여과지의 값을 보정해 주었다. 시료채취가 끝난 필터는 육안 검사를 통하여 여과지의 손상여부를 확인한 후 페트리디쉬에 밀봉하여 분석을 실시할 때까지 냉장 보관하였다. 분석기의 선형성을 점검하기 위해 3개의 다른 농도를 사용하였으며 이때 결정계수(r^2)가 0.98로 우수한 선형성을 나타내었다.

분석기의 정밀도(precision)는 동일한 여과지에서 취한 4개의 샘플에 대해 상대표준오차를 적용하여 구하였으며 유기탄소농도 5~100 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ 와 원소탄소농도 1~15 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ 에 대하여 각각 2~3%, 4~6%이었다. 정확도(accuracy)는 인위적으로 제조한 sucrose의 탄소 양으로 추정하였으며 그 차이는 5% 이하로 나타났다. 검출한계를 결정하기 위해서 검출한계에 가까운 농도를 가진 5개의 공시험용 시료를 분석 하였으며 이를 통해 얻은 평균치, 표준편차 그리고 t-value를 이용하여 계산하였다. 그 결과 95% 신뢰구간에 대하여 유기탄소와 원소탄소의 검출한계는 0.2 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ 이하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 채취 장치 간 탄소성분 농도 비교

본 연구는 기온이 비교적 낮은 11월말에 이루어졌으므로 휘발에 의한 과소오차 보다는 흡착에 의한 과대오차가 우세할 것으로 판단되어 휘발에 의한 과소오차의 가능성은 배제하고 과대오차의 영향에 중점을 두었다. 시료채취 시 여과지에서 발생하는 과대오차를 정량화하기 위하여 그림 1에 나타난 것처럼 단일 석영여과지(Q1)를 장착한 채취장치(Q-alone), 전(Q2), 후단(Q3)에 각각 석영여과지를 장착한 채취장치(QBQ)와 전단에는 석영여과지(Q1) 그리고 테플론 여과지(T) 후단에만 석영여과지(Q6)를 장착한 채취장치(Q-QBT)를 사용하여 각각 6개 시료를 채취하였다. 그 결과를 표 1에 나타내었다.

표 1에서 각각의 채취 장치가 동일한 결과를 산출하는 지를 조사하기 위하여 각 채취 장치의 전단에 장착한 석영여과지간의 농도 일치도를 살펴보았다. 표 1에서 보는 바와 같이 QBQ의 전단여과지(Q2)에 채취된 유기탄소 평균농도와 표준편차는 $9.22 \pm 2.69 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 Q-alone 여과지(Q1)의 값인 $9.77 \pm 2.98 \mu\text{g}/\text{m}^3$

과 비교하였을 때 유의한 차이가 없는 것으로 나타났다($p > 0.7$ at a 95% level of confidence). 또한 QBQ와 Q-alone의 유기탄소간의 피어슨 상관계수(r^2)가 0.9953로 서로 다른 채취 장치에서 얻은 유기탄소를 이용하여 과대오차를 비교 평가하는데 문제가 없음을 확인할 수 있었다. 표 1에서 보는 바와 같이 QBQ 후단 석영여과지(Q3)와 Q-QBT 여과지 후단에 설치된 석영여과지(Q6)에서 채취된 원소탄소의 농도는 검출한계 이하였다. 이는 원소탄소를 포함하여 입자상 유기탄소가 전단에 설치된 여과지에서 효과적으로 채취됨을 확인하였다.

3.2 채취 장치 간 유기탄소 농도의 과대오차 비교

Q-alone, QBQ, 그리고 Q-QBT 시료채취방법에서 얻은 입자상 유기탄소 값과 총유기탄소 농도에 대한 과대오차의 기여도를 표 2에 비교하였다. 각 채취 방법에 대한 입자상 유기탄소 값의 계산은 아래의 식을 통해 얻었다.

$$Q-alone = Q1 \tag{1}$$

$$QBQ = Q2 - Q3 \tag{2}$$

$$Q-QBT = Q1 - Q6 \tag{3}$$

여기서 Q1, Q2는 전단 석영여과지로서 기체상/입자상의 모든 유기탄소를 채취한다. Q3는 Q2후단에 설치된 석영여과지로서 Q2에서 기체상/입자상 유기탄소가 제거된 후 남은 일부의 기체상 유기탄소만을 채취한다. 이 때 채취된 기체상 유기탄소가 과대오차이다. Q6는 테플론 여과지(T)의 후단에 설치된 석영여과지로서 기체상 유기탄소를 채취한다(그림 1). Q3와 마찬가지로 Q6에 채취된 기체상 유기탄소가 과대오차이다.

Table 2. OC concentrations and positive artifacts for three different OC/EC sampling methods. (unit: $\mu\text{g}/\text{m}^3$)

	Q-alone	QBQ	Q-QBT
Front quartz filter	9.77	9.22	9.77
Back-up quartz filter		1.16	2.15
OC estimated	9.77	8.06	7.62
PM _{2.5} mass ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	34.2		
Positive artifact in OC (%)		12.6	22.0
Positive artifact in total PM _{2.5} (%)		3.2	6.0

세 가지 유기탄소 채취 방법에서 얻은 유기탄소의 농도는 Q-QBT, QBQ, 그리고 Q-alone에 대하여 각각 $7.62 \mu\text{g}/\text{m}^3$, $8.06 \mu\text{g}/\text{m}^3$, 그리고 $9.77 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 나타났다. 석영여과지는 기체상/입자상 유기탄소를 모두 채취할 수 있는 특성을 가지고 있기 때문에 전단 석영여과지에 채취된 기체상 유기탄소 값을 보정하지 않을 경우 실제 값보다 과장된 값을 얻게 된다. Q-alone 방법은 한 개의 석영여과지만을 사용하므로 두 개의 여과지를 사용하는 QBQ와 Q-QBT보다 항상 높은 입자상 유기탄소 값을 산출한다(Olson and Norris, 2005; Subramanian *et al.*, 2004).

QBQ와 Q-QBT에서 얻은 전단 석영여과지에 채취된 유기탄소의 농도 간에 유의한 차이는 없는 것으로 나타났지만, 후단 석영여과지에서는 두 방법 간에 유의한 농도 차이를 보였다($p < 0.006$ at a 95% level of confidence). 즉, 후단 석영여과지에 채취된 기체상 유기탄소의 농도는 QBQ방법이 $1.16 \pm 0.35 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 Q-QBT방법의 $2.15 \pm 0.58 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 의 약 1/2 수준으로 나타났다. 이 처럼 두 방법이 기체상 유기탄소 농도에 대해 유의한 차이를 보인 것은 석영여과지와 테플론 여과지가 서로 다른 흡착 능력을 지니고 있기 때문이다. 석영여과지를 전단 여과지로 사용하는 QBQ방법의 경우 이 전단 석영여과지의 흡착 공간이 모두 포화가 될 때까지는 기체상 유기탄소의 채취가 지속되어 후단에 장착된 석영여과지에 도달되는 기체상 유기탄소의 양은 매우 작게 된다. 특히, 채취 초기 단계에는 전단 여과지가 많은 비포화 흡착 공간을 가지므로 후단 여과지에 도달하는 유기탄소의 양은 매우 적을 것으로 판단된다.

이를 확인하기 위해 본 연구에서는 기체 유기탄소에 대한 석영여과지의 흡착 능력을 실험하였다. 기체 유기탄소로서 57개의 $\text{C}_2\text{-C}_{12}$ 의 혼합 휘발성 유기화합물을 사용하였다. 총농도는 1,754 ppbC로 각 성분들의 농도 범위는 11.5~65.1 ppbC 이었다. 기체 유기탄소가 들어있는 실린더와 이를 채취하기 위한 캐니스터(6L) 사이에 석영여과지를 장착한 필터 팩을 설치한 후 유량 3L/min로 2분 동안 기체 유기탄소를 흘려주면서 석영여과지에 흡착되지 않고 통과한 기체상 유기탄소를 캐니스터로 채취한 후 분석하였다. 분석 결과 $\text{C}_2\text{-C}_{12}$ 유기탄소의 농도는 검출 이하(BDL < 0.01 ppbC)로 나왔다. 이는 채취 시간동안 석영여과지가 모든 기체 유기탄소를 흡착 제거하였기 때문

으로 판단된다. 이 결과를 통해 석영여과지가 기체 유기탄소를 채취하기에 충분한 흡착 용량을 가지고 있으며 흡착 초기 단계에는 후단 석영여과지에 채취되는 기체상 유기탄소의 농도는 무시할 만큼을 확인하였다. 또한, 후단 여과지에 채취되는 기체상 유기탄소의 양은 채취 시간이 길수록 증가하는 것으로 보고 되어있다(Kirchstetter *et al.*, 2001).

QBQ방법을 통해 얻은 기체상 유기탄소는 12.5% 그리고 나머지 87.5%는 입자상으로 나타났다. 이는 만일 유기탄소 채취 시 한 개의 석영여과지만을 사용할 경우 QBQ방법을 기준으로 했을 때 실제 입자상 유기탄소 양보다 12.5% 높은 과대치를 얻게 됨을 의미한다. 여기서 기체상 유기탄소의 농도는 후단에 설치된 석영여과지에 채취된 유기탄소를 의미한다. 반면 Q-QBT방법을 통해 얻은 기체상 유기탄소는 23.7% 그리고 나머지 76.3%는 입자상 유기탄소 이었다. 이는 만일 유기탄소 채취 시 한 개의 석영여과지만을 사용할 경우 실제 입자상 유기탄소 양보다 23.7% 높은 과대치를 얻게 됨을 의미한다. 이처럼 QBQ방법이 Q-QBT방법보다 후단 석영여과지에서 얻은 기체상 유기탄소의 농도가 작은 이유는 QBQ의 전단 석영여과지가 Q-QBT의 전단 테플론 여과지보다 기체상 유기탄소 흡착 용량이 크기 때문이다. 이러한 이유로 QBQ방법이 Q-QBT방법보다 후단 석영여과지에 채취되는 기체상 유기탄소양이 적을 뿐만 아니라 전단 석영여과지에 채취된 기체상 유기탄소의 보정 또한 적게 이루어져 QBQ방법에서 얻은 입자상 유기탄소의 농도가 Q-QBT방법에서 얻은 값보다 높은 것이 일반적이다(Olson and Norris, 2005; Turpine *et al.*, 1994; McDow and Huntzicker, 1990). 따라서, Q-QBT가 QBQ보다 기체상 유기탄소 농도 보정에 더 좋은 채취 방법으로 판단된다. 일반적으로 입자상 유기탄소 농도는 전단 여과지에서 채취된 총 유기탄소 농도와 후단 여과지에서 채취된 총유기탄소의 농도의 차이로부터 구한다. 따라서 후단 여과지에 채취된 유기탄소의 농도가 높을수록 입자상 유기탄소의 값은 작아진다. 이것이 Q-QBT방법이 QBQ방법보다 입자상 유기탄소의 농도가 낮은 이유이다.

3.3 유기탄소 농도와 과대오차의 계절적 변화

계절에 따른 유기탄소의 농도와 과대오차의 변화를 관찰하기 위하여 겨울, 봄, 여름 그리고 가을에 측

정한 유기탄소 농도, 과대오차 그리고 평균대기 온도를 그림 2에 나타내었다.

그림 2(a)는 계절 변화에 따른 유기탄소와 유기탄소에 대한 후단 석영여과지에서 채취된 기체상 유기탄소(과대오차)의 비율 변화를 나타낸 것이다. x-축은 측정일을 나타내며 월 간격이 일정하지 않은 것은 측정 간격이 일정하지 않았기 때문이다. 3월에는 측정을 실시하지 않았으므로 표기를 생략하였다. 그림에서 보는 것처럼 유기탄소의 농도와 과대오차의 시간적 변화는 반비례하는 것으로 나타났다. 다시 말하면 유기탄소의 농도는 여름에 가장 낮았고 과대오차는 여름에 가장 높은 것으로 나타났다. 과대오차를 x, 유

기탄소의 농도를 y로 하여 비선형회귀를 적용하였을 때 $y=3.83x^{-0.68}$ ($r^2=0.78$)로 나타났다. 이를 통해 과대오차와 유기탄소의 농도는 비선형적 반비례 관계에 있음을 확인하였다.

그림 2(b)는 과대오차의 계절별 변화와 계절별 평균 기온을 도식화한 것이다. 여기서, 막대그래프의 길이는 과대오차가 총유기탄소(기체상+입자상)에 차지하는 평균 비율을, 점그래프는 계절별로 측정된 평균온도를 나타낸 것이며 막대그래프의 상/하 구분선은 표준편차를 나타내었다. 결과를 보면, 과대오차가 여름이 32.5%로 가장 크며 다음은 봄 20.7%, 가을 19.2%, 겨울 13.0% 순서로 나타났다. 이러한 계절적 변화는 계절별 평균 기온변화와 유사하였다. 즉, 과대오차의 비율이 대기 온도가 증가함에 따라 비례하여 증가하였다. 현재의 측정/분석 방법으로는 그 이유를 정확히 설명하기 어렵다. 하지만, 이와 유사한 결과를 다른 연구 결과에서 찾아 볼 수 있었다(Na *et al.*, 2004; Subramanian *et al.*, 2004). 예를 들면, 2001년 9월부터 2002년 2월 사이 미국 남캘리포니아에 위치한 Mira Loma에서 측정된 총유기탄소에 대한 과대오차의 비율을 보면 기온이 상대적으로 높은 9~10월에 측정된 과대오차는 50.5%로 기온이 낮은 1~2월에 측정된 과대오차 39.0%보다 높았다. 이 때 월평균 기온은 각각 22°C와 11°C이었다. 이를 통해 과대오차가 계절에 따라 변하는 것을 확인할 수 있었다.

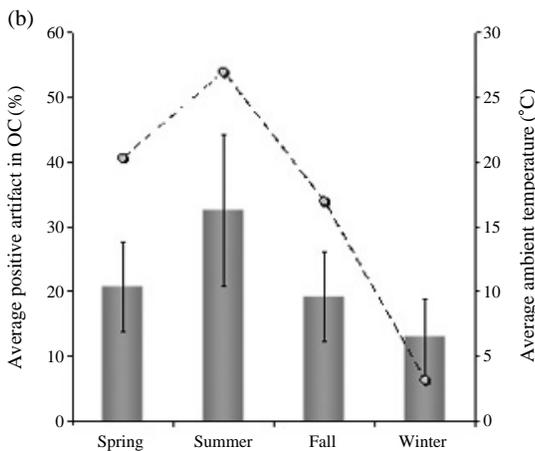
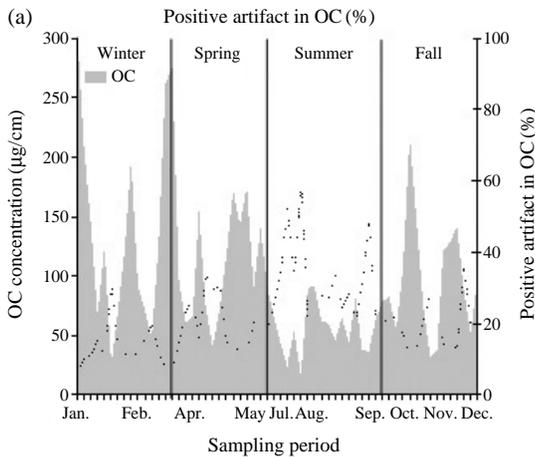


Fig. 2. (a) Temporal variations in OC concentrations and positive artifacts. (b) Relationship between positive artifacts and average ambient temperature.

3.4 전체 미세입자 농도에 대한 과대오차의 기여도

Q-QBT방법이 QBQ방법보다 과대오차의 보정에 있어서 더 좋은 시료채취방법으로 나타났다. 이러한 이유로 본 연구에서는 과대오차가 전체 미세입자 농도에 미치는 영향은 Q-QBT에 대해서만 관찰하였다. 이를 위해 과대오차가 미세입자 농도에서 차지하는 비율을 살펴보았으며 그 결과를 표 1과 2에 요약하였다. 표 2를 보면 과대오차의 평균 농도가 약 2.15 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 미세입자 농도에 기여하는 비율 평균 6% (범위: 5.5~8.7%)로 나타났다. 이 결과를 보면 여과지를 이용한 유기탄소 농도 측정에서 발생하는 과대오차는 전체 미세입자 농도에 큰 영향을 미치지 않는 것으로 보인다. 하지만 과대오차의 온도 의존성을 고려할 때 기온이 높은 여름철의 경우 전체 미세 입자에 대한 과대오차의 기여도는 기온이 낮은 늦은 가

을에 실시한 본 연구의 기여도보다 높을 것으로 판단된다.

4. 결 론

본 연구에서는 석영여과지를 탄소시료 채취에 사용하였을 때 발생하는 과대오차를 보정하는 방법과 과대오차가 유기탄소 농도 결정에 미치는 영향을 조사하였다. 이를 위해 석영여과지와 테플론 여과지를 서로 다른 세 가지 조합으로 연결하여 과대오차를 산정하였다. 또한 각각의 보정 방법에 대한 특징을 살펴보았다. 이 연구를 통하여 얻은 결과를 요약하면 다음과 같다.

- 1) 탄소 시료채취 시 발생하는 과대오차 조사하기 위해서 세 가지 측정방법 즉 Q-alone, QBQ, Q-QBT에서 얻은 유기탄소 값을 비교한 결과 Q-alone방법이 가장 큰 과대오차를 유발하는 것으로 나타났으며 Q-QBT방법이 가장 낮은 과대오차를 보였다. Q-alone방법은 QBQ와 Q-QBT방법에서 얻은 입자상 유기탄소 농도값보다 각각 14%, 28% 과장된 값을 주는 것으로 나타났다.
- 2) QBQ방법에서 기체상 유기탄소가 입자상 유기탄소 농도에서 차지하는 평균 비율은 12.6%로 나타났다. Q-QBT방법에서는 그 비율이 22%로 QBQ방법에 비하여 약 2배 높게 나타났다. 따라서, 유기탄소값의 보정시 QBQ방법은 전단 석영여과지에 채취된 기체상 유기탄소의 보정이 적게 이루어져 Q-QBT방법에서 얻은 입자상 유기탄소의 값보다 과장된 값을 주는 것으로 나타났다.
- 3) 여과지를 이용한 유기탄소 농도 측정에서 발생하는 과대오차의 평균 농도는 약 $2.15 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 이었으며 전체 미세입자농도에 약 6% 기여하였다.
- 4) 과대오차는 여름이 가장 크고 겨울에 가장 적은 것으로 나타났다. 이러한 변화는 계절별 평균 기온과도 일치하였다. 이를 통해 과대오차는 계절마다 다를 수 있으며 기온이 높은 경우 과대오차의 보정이 더욱 중요함을 알 수 있었다.

감사의 글

이 논문은 2007년도 정부(과학기술부)의 재원으로

한국과학재단의 지원을 받아 수행된 연구임(R01-2007-000-20313-0).

참 고 문 헌

Buonanno, G., G.L. Morawska, and L. Stabile (2009) Particle emission factors during cooking activities, *Atmos. Environ.*, 43, 3235-3242.

Conner, W.D., R.L. Bennett, W.S. Weathers, and W.E. Wilson (1991) Particulate characteristics and visual effects of the atmosphere at Research Triangle Park, *J. Air & Waste Manage. Assoc.*, 41(2), 154-160.

Dockery, D.W., J. Cunningham, A.I. Damokosh, L.M. Neas, J.D. Spengler, P. Koutakis, J.H. Ware, M. Raizenne, and F.E. Speizer (1996) Health effects of acid aerosols on North America children: Respiratory symptoms, *Environ. Health Perspectives*, 104(5), 500-505.

Hays, M.D., P.M. Fine, C.D. Geron, M.J. Kleeman, and B.K. Gullett (2005) Open burning of agricultural biomass: physical and chemical properties of particle-phase emissions, *Atmos. Environ.*, 39, 6747-6764.

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.

Jung, J.H., S.-R. Kim, B.-R. Choi, K.-S. Kim, J.-B. Huh, S.-M. Yi, and Y.-J. Han (2009) A study on the characteristics of carbonaceous compounds in PM_{2.5} measured in chuncheon and Seoul, *J. Korean Soc. Atmos. Environ.*, 25(2), 141-153. (in Korean with English abstract)

Kang, C.-M., B.-W. Kang, and H.S. Lee (2006) Source identification and trends in concentrations of gaseous and fine particulate principal species in Seoul, South Korea, *J. Air & Waste Manage. Assoc.*, 56, 911-921.

Kim, B.M., S. Teffera, and M.D. Zeldin (2000) Characterization of PM_{2.5} and PM₁₀ in the south coast air basin of Southern California: Part I-spatial variations, *J. of Air & Waste Manage. Assoc.*, 50, 2034-2044.

Kirchstetter, T.W., C.E. Corrigan, and T. Novakov (2001) Laboratory and field investigation of the adsorption of gaseous organic compounds onto quartz filters, *Atmos. Environ.*, 35(9), 1663-1671.

Klaassen, C.D. (1996) *Casarett and Doull's Toxicology: The Basic Science of Poisons*, McGraw-Hill, New York.

Kroll, J.H. and J.H. Seinfeld (2008) *Chemistry of secondary*

- organic aerosol: formation and evolution of low-volatility organics in the atmosphere, *Atmos. Environ.*, 42, 3593-3624.
- McDow, S.R. and J.J. Hutzicker (1990) Vapor adsorption artifact in the sampling of organic aerosol-face velocity effects, *Atmos. Environ., Part A* 24(10), 2563-2571.
- Na, K. and D.R. Cocker (2008) Fine organic particle, formaldehyde, acetaldehyde concentrations under and after the influence of fire activity in the atmosphere of Riverside, California, *Environ. Res.*, 108, 7-14.
- Na, K., C. Song, C. Switzer, and D.R. Cocker III (2007) Effect of ammonia on secondary organic aerosol formation from α -pinene ozonolysis in dry and humid conditions, *Environ. Sci. Technol.*, 41(17), 6096-6102.
- Na, K. and D.R. Cocker III (2005) Organic and elemental carbon concentrations in fine particulate matter in residences, schoolrooms, and outdoor air in Mira Loma, California, *Atmos. Environ.*, 39, 3325-3333.
- Na, K., A.A. Sawant, C. Song, and D.R. Cocker III (2004) Primary and secondary carbonaceous species in the atmosphere of Western Riverside County, California, *Atmos. Environ.*, 38, 1345-1355.
- Olson, D.A. and G.A. Norris (2005) Sampling artifacts in measurement of elemental and organic carbon: Low-volume sampling in indoor and outdoor environments, *Atmos. Environ.*, 39, 5437-5445.
- Park, J.S. and S.D. Kim (2005) The characteristics of secondary carbonaceous species within PM_{10} and $PM_{2.5}$ in Seoul and Incheon Area, *J. Korean Soc. Atmos. Environ.*, 21(1), 131-140. (in Korean with English abstract)
- Park, S.S., J.Y. Hur, S.Y. Cho, S.J. Kim, and Y.J. Kim (2007) Characteristics of organic carbon species in atmospheric aerosol particles at a Gwangju area during Summer and Winter, *J. Korean Soc. Atmos. Environ.*, 23(6), 675-688. (in Korean with English abstract)
- Park, S.S., M.S. Bae, J.J. Schauer, S.Y. Ryu, Y.J. Kim, Y.C. Sung, and J.K. Seung (2005) Evaluation of the TMO and TOT methods for OC and EC measurements and their characteristics in $PM_{2.5}$ at an urban site of Korea during ACE-Asia, *Atmos. Environ.*, 39, 5101-5112.
- Park, S.S., Y.J. Kim, and K. Fung (2002) $PM_{2.5}$ carbon measurements in two urban areas: Seoul and Kwangju, Korea, *Atmos. Environ.*, 36, 1287-1292.
- Pitts, J.N. (1983) Formation and fate of gaseous and particulate mutagens and carcinogens in real and simulated atmospheres, *Environ. Health Perspect.*, 47, 115-140.
- Pratsinis, S., T. Novakov, E.C. Ellis, and S.K. Friedlander (1984) The carbon containing component of the Los Angeles aerosol: source apportionment and contributions to the visibility budget, *J. Air Poll. Control Assoc.*, 34, 643-650.
- Seinfeld, J.H. and S.N. Pandis (1998) *Atmospheric Chemistry and Physics: From Air Pollution to Climate Change*, Wiley, New York, U.S.A., 700pp.
- Shah, S.D., D.R. Cocker, J.W. Miller, and J.M. Norbeck (2004) Emission rates of particulate matter and elemental and organic carbon from in-use diesel engines, *Environ. Sci. Technol.*, 38, 2544-2550.
- Spengler, J.D., M. Brauer, and P. Koutrakis (1990) Acid air and health, *Environ. Sci. Technol.*, 24(7), 946-956.
- Subramanian, R., A.Y. Khlystov, J.C. Cabada, and A.L. Robinson (2004) Positive and negative artifacts in particulate organic carbon measurements with denuded and undenuded sampler configurations, *Aerosol Sci. Technol.*, 38, 27-48.
- Turpin, B.J., J.J. Huntzicker, and S.V. Hering (1994) Investigation of organic aerosol sampling artifacts in the Los Angeles Basin, *Atmos. Environ.*, 28(19), 3061-3071.