

열광학적 분석 프로토콜에 의한 유기탄소와 원소탄소 측정값 비교

Comparison of OC and EC Measurement Results Determined by Thermal-optical Analysis Protocols

김효선^{1,2)} · 정진상¹⁾ · 이진홍²⁾ · 이상일^{1),*}

¹⁾한국표준과학연구원 대기환경표준센터, ²⁾충남대학교 환경공학과
(2015년 8월 27일 접수, 2015년 9월 24일 수정, 2015년 9월 30일 채택)

Hyosun Kim^{1,2)}, Jinsang Jung¹⁾, Jinhong Lee²⁾ and Sangil Lee^{1),*}

¹⁾Center for Gas analysis, Korea Research Institute of Standards and Science

²⁾Department of Environmental Engineering, Chungnam National University

(Received 27 August 2015, revised 24 September 2015, accepted 30 September 2015)

Abstract

Carbonaceous aerosol is generally classified into OC (organic carbon) and EC (elemental carbon) by thermal optical analysis. Both NIOSH (National institute of occupational safety and health) with high temperature (HighT) and IMPROVE-A (Interagency monitoring of protected visual environments) with low temperature (LowT) protocols are widely used. In this study, both protocols were applied for ambient PM_{2.5} samples (Daejeon, Korea) in order to underpin differences in OC and EC measurements. An excellent agreement between NIOSH and IMPROVE-A protocol was observed for TC (total carbon). However, significant differences between OC and EC appeared and the differences were larger for EC than OC. The main differences between two protocols are temperature profile and charring correction method. For the same charring correction method, HighT_OC was 10% higher than LowT_OC, while HighT_EC was 15% and 33% lower than LowT_EC for TOT (thermal-optical transmittance) and TOR (thermal-optical reflectance), respectively. This difference may be caused by the temperature of OC₄ in He step and possibly difference in POC (pyrolyzed OC) formation. For the same temperature profile, OC by TOT was about 26% higher than that by TOR. In contrast, EC by TOT was about 50% lower than that by TOR. POC was also dependent on both temperature profile and the charring correction method, showing much distinctive differences for the charring correction method (i.e., POC by TOT to POC by TOR ratio is about 2). This difference might be caused by different characteristics between transmittance and reflectance for monitoring POC formation within filters.

Results from this study showed that OC and EC depends on applied analysis protocol as shown other studies. Because of the nature of the thermal optical analysis, it may not be possible to have an absolute standard analysis protocol that is applicable for any ambient PM_{2.5}. Nevertheless, in order to provide consistent measurement results for scientists and policy makers, future studies should focus on developing a harmonized standard analysis protocol

*Corresponding author.

Tel : +82-(0)42-868-5864, E-mail : slee@kriss.re.kr

that is suitable for a specific air domain and minimizes variations in OC and EC measurement results. In addition, future elaborate studies are required to find and understand the causes of the differences.

Key words: Carbonaceous aerosol, Organic carbon, Elemental carbon, Thermal-optical analysis, Temperature profile

1. 서 론

인간의 건강에 대한 영향뿐만 아니라 기후변화 및 시정장애를 유발하는 미세입자는 주로 탄소성분, 이온성분 및 원소성분으로 구성되어 있다(Jacob and Winner, 2009; Laden *et al.*, 2006; Pope *et al.*, 2006; Lohmann and Feichter, 2005; Slaughter *et al.*, 2004; Kaufman *et al.*, 2002). 그중 상당부분을 차지하고 있는 탄소성 에어로졸은 유기탄소(OC)와 원소탄소(EC)로 나뉘며, 분석 방법에 따라 측정되는 OC와 EC의 결과가 다르게 나타난다(Park *et al.*, 2005; Schmid *et al.*, 2001; Birch, 1998). 여러 분석방법들 중 열광학적 분석법(thermal-optical analysis)이 탄소성 에어로졸 분석에 널리 사용되고 있다(Brich and Cary, 1996; Chow *et al.*, 1993). 열광학적 분석법은 탄소성분의 휘발온도 차이와 빛 흡수특성을 이용한 분석법이다. 이 분석법은 크게 헬륨(He)단계와 헬륨-산소(He-Ox)단계로 이루어져 있다. 먼저 헬륨단계에서는 산소가 없는 순수 헬륨을 흘려주면서 온도를 높여 필터에 포집된 유기탄소성 에어로졸을 휘발시킨다. 그 다음 산소가 포함된 헬륨을 흘려주고 온도를 단계별로 증가시키면 필터에 남아있는 원소탄소성 에어로졸을 산화시킨다. 필터로부터 분리된 유기탄소성 에어로졸과 원소탄소성 에어로졸은 이산화탄소로 산화된 후 다시 메탄으로 환원된다. 환원된 메탄농도를 측정하여 OC와 EC를 측정한다. 대부분의 유기탄소성 에어로졸의 경우 헬륨단계에서 필터로부터 휘발되어 측정이 되나, 일부 유기탄소성 에어로졸은 탄화되거나 열분해되어 필터로부터 휘발되지 않고 남아있게 된다. 이렇게 생성된 물질을 POC(pyrolyzed or charred OC)라 하며 EC와 같이 빛을 흡수하는 특성을 가지게 된다. POC는 헬륨-산소단계에서 산화되어 EC와 함께 동시에 측정이 된다. 따라서 OC와 EC를 정확하게 정량하기 위해 POC를 보정하는 것이 중요하며, 필터 내 생성되는 POC를 정량하기 위해 빛(레이저)을 사용한다. POC는 빛을 흡수하는 특성을 가지고 있기 때문에 헬륨단계에서 POC

가 생성될수록 빛을 흡수하는 양이 많아지고, 헬륨-산소 단계에서 필터로부터 제거되면서 빛을 흡수하는 양이 줄어든다. 이러한 특성을 이용하여 분석하는 동안 빛의 세기를 모니터링을 통해 POC를 정량한다. 빛의 세기는 분석이 진행됨에 따라 헬륨단계에서 생성된 POC에 의해 감소하였다가 헬륨-산소단계에서 필터로부터 POC가 제거되어 증가하게 된다. 이때 분석초기 빛의 세기와 같아지는 지점을 OC/EC 구분점(OC/EC split point)이라 하며, POC는 헬륨-산소단계가 시작된 지점부터 OC/EC 구분점까지 측정되는 탄소라 정의한다. 이렇게 산출된 POC는 헬륨단계에서 측정된 탄소의 양과 합하여 OC를 산출하며, 헬륨-산소단계에서 측정된 탄소에 POC를 빼주어 EC를 계산한다. POC 산정을 위한 열분해 보정법(charring correction method)에는 빛의 투과도(transmittance)를 이용한 광투과도법(TOT)과 반사도(reflectance)를 이용한 광산란법(TOR)으로 나뉜다.

분석 프로토콜에 따라 OC와 EC의 측정값에 차이가 나타나며, 이러한 현상의 주된 요인은 1) 온도 운영방식과 2) 열분해 보정법의 차이이다. 분석 프로토콜의 경우 IMPROVE와 NIOSH, EUSAAR(European supersites for atmospheric aerosol research), STN(Speciation tran network, a modification of NIOSH) 온도 프로토콜 등이 있으며(Cavalli *et al.*, 2010; Peterson and Richards, 2002; Brich and Cary, 1996; Chow *et al.*, 1993), 각 프로토콜은 온도 운영방식에 차이가 있다. 온도 운영방식을 비교 평가한 연구들을 살펴보면, 먼저 Chow *et al.* (2001)의 경우 NIOSH 프로토콜과 IMPROVE 프로토콜에 의한 EC를 비교하였다. NIOSH EC는 IMPROVE EC의 절반보다 작게 나타났으며, 이는 NIOSH 850°C의 헬륨 단계에 의해 EC가 OC로 측정되는 것으로 설명하고 있다. Schauer *et al.* (2003)은 NIOSH 프로토콜과 IMPROVE 프로토콜과 자체 저온 프로토콜로 시료를 분석하여 측정값을 비교하였으며, 그 결과 저온 프로토콜의 EC는 NIOSH 프로토콜의 EC의 1.6~2.1배 정도 크게 나타났음을 발표하였다. Cheng *et al.* (2010)은 IMPROVE 프로토콜을 기반으로 헬륨 단계에서의

최대온도를 580°C에서 800°C까지 순차적으로 증가시켜 비교분석하였으며, 온도가 증가함에 따라 EC/TC 비가 감소하는 경향이 나타났다. 이는 헬륨 단계의 최대 온도가 증가함에 따라 EC는 작게 산출되고 반대로 OC는 상대적으로 크게 산출됨을 의미한다. 이와 유사한 경향은 Cheng *et al.* (2012)이 연구한 결과에서도 보여주고 있다. Piazzalunga *et al.* (2011)의 연구에서는 NIOSH, IMPROVE-A, EUSSAR-2 프로토콜 간을 비교평가하였으며, 그 결과 EC 측정값은 NIOSH 프로토콜을 적용하였을 때 가장 낮게 나타났다. Panteliadis *et al.* (2015)의 연구에서도 NIOSH와 EUSSAR-2 프로토콜의 비교평가를 실시하였으며, 그 결과 NIOSH EC는 EUSSAR-2 EC보다 20% 정도 낮게 나타났으며, POC 생성이 NIOSH 프로토콜을 적용하였을 때 보다 적게 생성됨을 보여주었다. 열분해 보정법에 따른 OC와 EC 측정값을 비교한 연구들을 살펴보면 Chow *et al.* (2004)와 Cheng *et al.* (2011a, b)의 연구결과 모두 광산란법으로 측정된 EC가 광투과도법으로 측정된 EC보다 크게 나타나는 것을 보여주고 있으며, Chen *et al.* (2004)의 경우 복사열 전달 모델(Radiative transfer model)을 이용하여 광투과도법과 광산란법의 차이에 대해 설명하고 있다. 이와 같이 외국 연구들을 통해 대기 시료의 OC와 EC 분석 시 분석 프로토콜에 따라 측정값의 차이가 발생함을 보고하고 있으며, 각 나라마다 보다 정확하고 일관된 OC와 EC의 측정값을 얻기 위해 지역적 특성에 적합하고 단일화된 분석 프로토콜의 개발을 위한 연구들이 진행되고 있다.

본 연구에서는 대전의 대기 시료를 이용하여 국내에서 많이 사용되는 IMPROVE-A와 NIOSH 프로토콜에 따른 OC와 EC의 측정결과를 비교하고, 동시에 빛의 투과도와 반사도를 측정하여 열분해 보정법에 따른 OC와 EC의 측정결과를 비교하여 보았다. 이를 통해 향후 정확하고, 일관된 OC와 EC 측정값을 얻기 위해 국내 대기 시료의 특성에 적합하고 통일된 표준 분석 프로토콜 개발의 필요성에 논의하고자 하였다.

2. 실험 방법

2.1 시료채취

2012년 3월 13일부터 2013년 4월 6일까지 한국표준

과학연구원 화학동 옥상(36.389°N, 127.372°E, 지면으로부터 약 15 m)에서 7일 혹은 8일 간격으로 총 56개의 대기 중 PM_{2.5}를 포집하였다. 550°C로 12시간 동안 전기로에서 구운 석영섬유필터(8×10 in, Pall-Life Science, USA)에 분리입경이 2.5 μm인 임팩터(Tisch Environment Inc., USA)를 설치한 하이 볼륨 에어 샘플러(PM10HVPLUS, Tisch Environment Inc., USA)를 사용하여 68 m³/hr의 유량으로 24시간 동안 채취하였다. 채취 후 필터는 -20°C로 냉동 보관하였다.

2.2 분석방법

시료의 탄소분석은 펀치를 이용하여 1.5 cm²의 넓이로 잘라 Thermal optical OCEC analyzer(Sunset laboratory Inc., USA)로 분석하였다. 이 분석장비는 열광학적 분석법에 의해 탄소분석이 이루어지며, IMPROVE-A와 NIOSH 프로토콜을 적용할 수 있다. OC는 OC = OC1 + OC2 + OC3 + OC4 + POC의 식에 의해 계산되고 EC는 EC = EC1 + EC2 + EC3 + EC4 + EC5 + EC6 - POC와 같은 식으로 계산되어지며, 총탄소(total carbon, TC)는 OC와 EC의 합으로 산출된다.

본 실험에서는 동일한 시료에 대해 IMPROVE-A와 NIOSH 프로토콜을 적용하여 분석하였으며, 동시에 투과도와 반사도를 측정하였다. IMPROVE-A와 NIOSH 프로토콜의 각 단계별 온도와 체류시간을 표 1에 나타내었다. IMPROVE의 단계별 체류시간의 경우 각 단계별로 FID 신호가 바탕값에 도달할 때까지로 설정하였다. 두 프로토콜의 가장 큰 차이점은 헬륨단계의 분석

Table 1. IMPROVE-A and NIOSH protocols.

Step	Temperature (°C)		Atmosphere
	IMPROVE-A ¹⁾ (LowT profile)	NIOSH (HighT profile)	
OC 1	140	310 (80 sec)	pure He
OC 2	280	475 (60 sec)	
OC 3	480	615 (60 sec)	
OC 4	580	870 (90 sec)	
EC 1	580	550 (45 sec)	2% O ₂ , 98% He
EC 2	740	625 (45 sec)	
EC 3	840	700 (45 sec)	
EC 4		775 (45 sec)	
EC 5		850 (45 sec)	
EC 6		870 (120 sec)	

¹⁾Analysis time in each step is the time until the FID signal reaches the baseline.

온도이다. 헬륨 마지막 단계(OC4)에서 NIOSH 프로토콜의 경우 870°C까지 온도를 올려 분석하나 IMPROVE-A 프로토콜의 경우 580°C로 NIOSH 프로토콜에 비해 낮은 온도에서 분석을 한다. 따라서 본문에서는 NIOSH 프로토콜의 온도 운영방식을 HighT 프로파일(profile)로, IMPROVE 프로토콜의 온도 운영방식을 LowT 프로파일로 표현한다.

그림 1은 2012년 3월 21일에 포집한 HV120321과 2012년 8월 17일에 포집한 HV120817을 LowT 프로파일과 HighT 프로파일을 적용한 서모그램(thermogram)을 나타낸 것이다. 그림 1(b)와 (d)와 같이 분석 초기(LowT 프로파일의 경우 약 300초 이내, HighT 프로파

일의 경우 약 100초 이내)에서 반사도와 투과도 신호에서 상하 교차피크가 관측되었다. 포집한 시료 중 대략 70%가 이러한 현상이 일어났으며, 이 현상이 나타나지 않은 시료는 대부분 여름에 포집된 시료였다. 이러한 현상은 시료 중 질산염(nitrate, NO_3^-)이 휘발되면서 영향을 미치는 것으로 추정되며(Chow *et al.*, 2004), 실제 시료의 NO_3^- 의 농도는 여름에 상대적으로 낮고, 봄, 가을, 겨울에 상대적으로 농도가 높게 나타났다(Kim *et al.*, 2015). 그러나 이 현상의 원인을 규명하는 것은 본 연구 목적에 벗어나기 때문에 더 이상 언급하지 않으나, 이러한 현상의 정확한 원인 규명을 위한 연구를 진행할 예정이다.

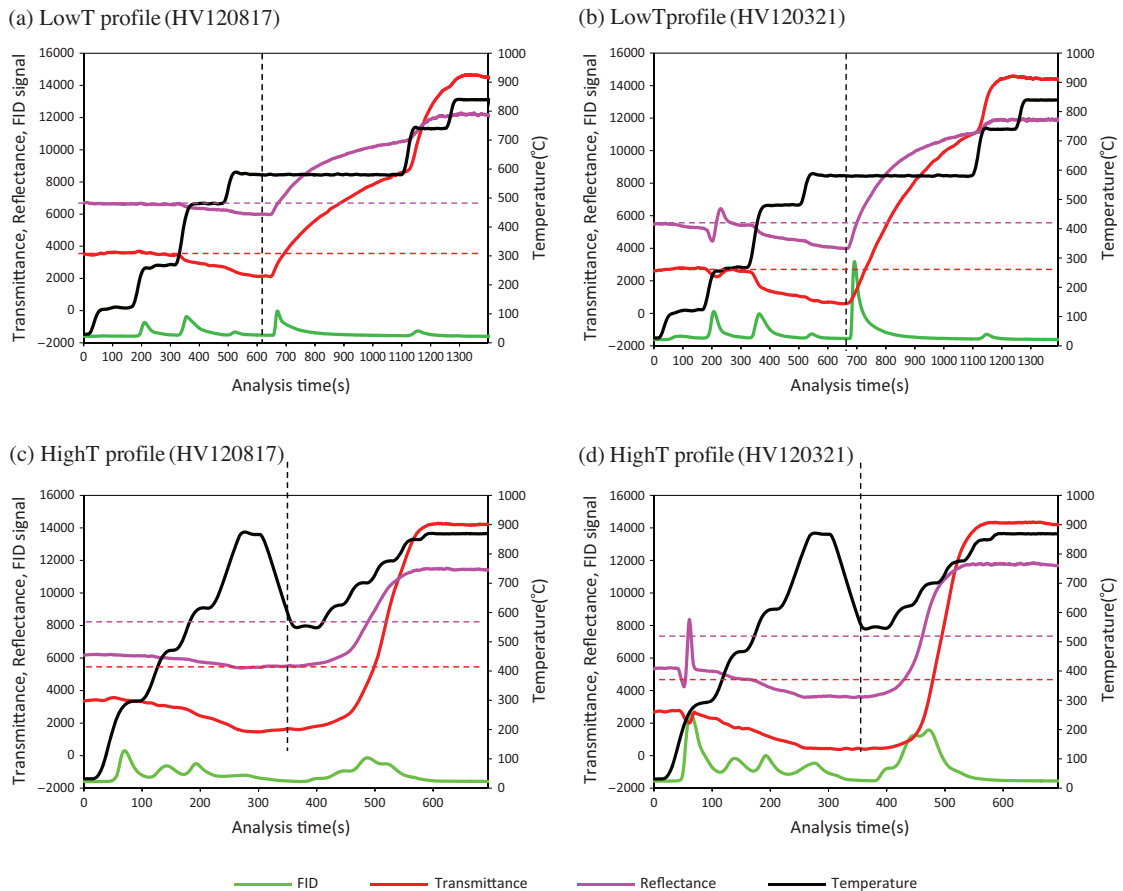


Fig. 1. Example thermograms for ambient samples (HV120817 ($\text{TC} = 14.0 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ or $3.5 \mu\text{gC}/\text{m}^3$, $\text{NO}_3^- = 0.15 \mu\text{g}/\text{m}^3$) and HV120321 ($\text{TC} = 27.6 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ or $6.9 \mu\text{gC}/\text{m}^3$, $\text{NO}_3^- = 8.06 \mu\text{g}/\text{m}^3$)) using LowT profile ((a) and (b)), and HighT profile ((c) and (d)). The pink and red dotted line indicate the initial value of reflectance and transmittance, respectively. The vertical dotted line shows the start of He-Ox step.

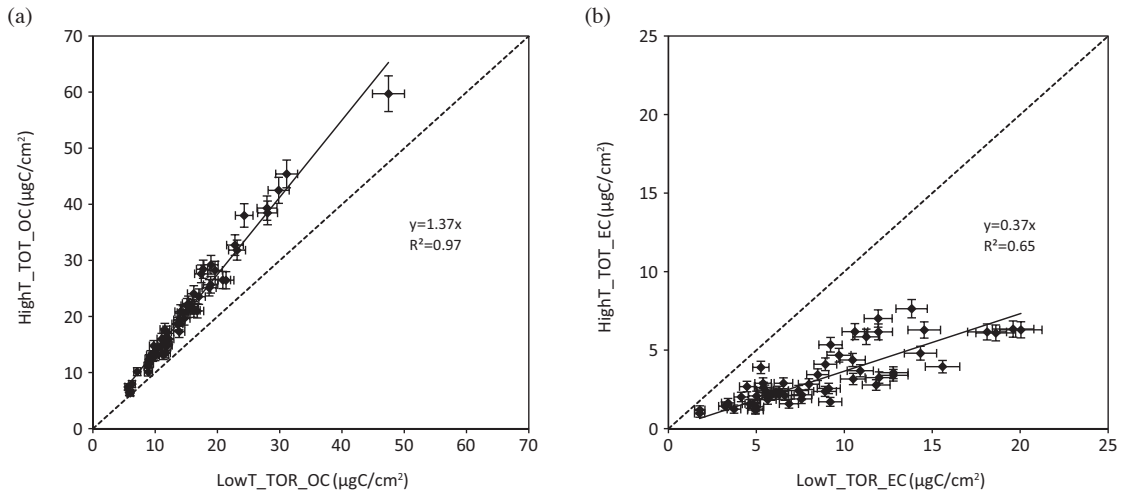


Fig. 2. Comparison of IMPROVE (LowT-TOR) protocol and NIOSH (HighT-TOT) protocols.

3. 결과 및 고찰

3.1 NIOSH와 IMPROVE-A 프로토콜에 의한 측정값 비교

일반적으로 NIOSH 프로토콜의 경우 광산란법을 기반으로, IMPROVE-A 프로토콜의 경우 광투과법을 기반으로 OC와 EC를 측정하고 있다. 따라서 두 가지 분석방법을 동일한 시료를 가지고 분석하여 결과 값을 비교해 보았다(그림 2). OC의 경우 NIOSH(HighT-TOT) 프로토콜로 측정된 값이 IMPROVE-A(LowT-TOR) 프로토콜로 분석한 값보다 평균적으로 약 36% 크게 나타났으며 EC의 경우 NIOSH 프로토콜 측정값이 IMPROVE-A 프로토콜 측정값보다 대략 61% 낮게 나타났다. 이를 통해 동일한 시료를 분석하였음에도 불구하고 분석 프로토콜에 따른 OC와 EC 측정값이 상이하게 나타나는 것을 확인할 수 있었다. 따라서 측정값의 주된 차이의 요인을 크게 온도 운영방식과 열분해 보정법으로 나누어 비교분석해보았다.

3.2 TC 측정값 비교

동일한 시료를 두 프로토콜을 이용하여 TC를 측정하였고, 그 결과를 그림 3으로 나타내었다. TC의 측정값은 $7.36 \mu\text{gC}/\text{cm}^2$ 에서부터 $63.66 \mu\text{gC}/\text{cm}^2$ 까지 다양한 범위로 나타났다. 이를 통해 분석 프로토콜에 의한 TC의 차이가 없는 것으로 알 수 있다. 이러한 결과는 이

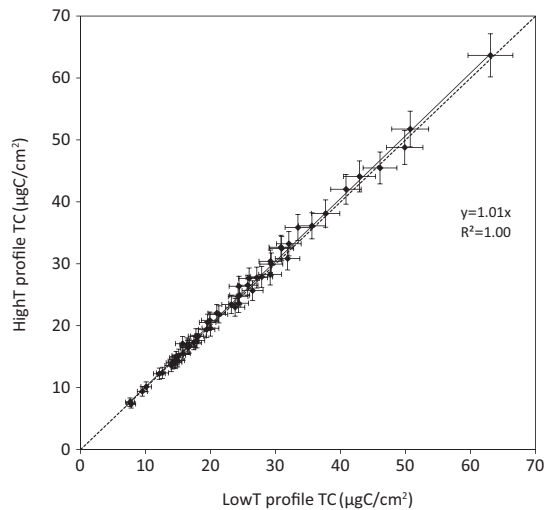


Fig. 3. Scatter plot of TC for ambient samples measured with LowT and HighT profiles.

전에 발표된 연구와도 동일한 경향을 보여주고 있다 (Cheng *et al.*, 2011a; Piazzaluga *et al.*, 2011; Chow *et al.*, 2001).

3.3 온도 운영방식에 따른 OC와 EC의 측정값 비교

동일한 열분해 보정법을 적용하여 온도 운영방식에 의한 OC와 EC 측정값의 차이를 비교해 보았다(그림

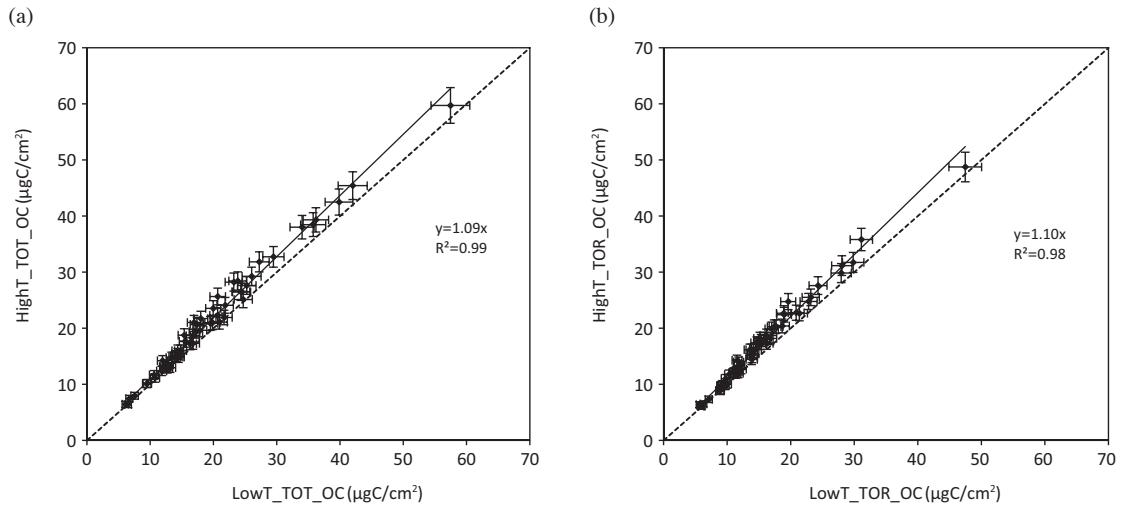


Fig. 4. Comparison of OC measured with LowT and HighT profiles (a) using TOT, and (b) using TOR.

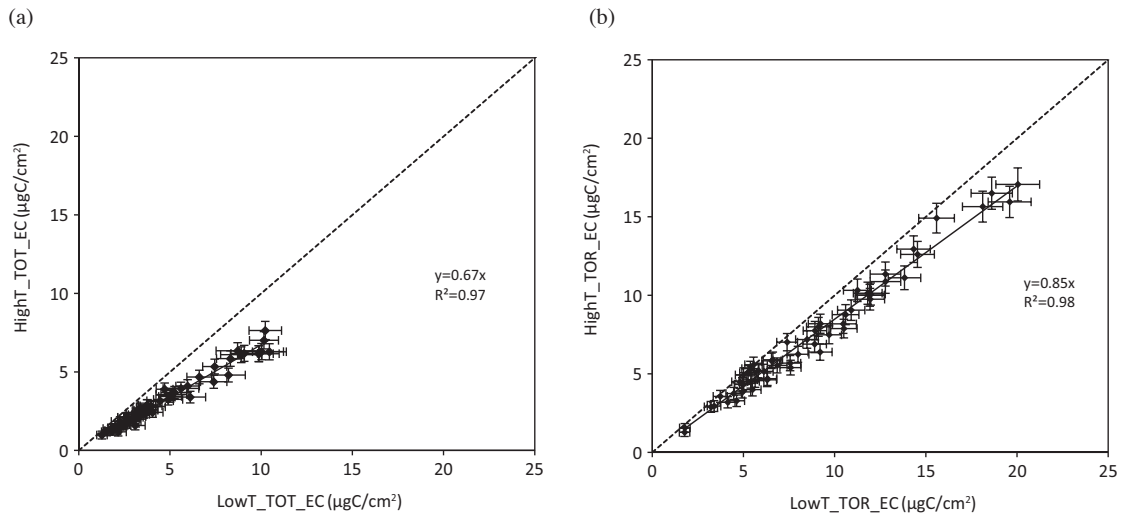


Fig. 5. Comparison of EC measured with LowT and HighT profiles (a) using TOT, and (b) using TOR.

4, 5). 먼저 광투과도법을 적용하여 LowT와 HighT 프로파일로 분석한 OC 측정값을 비교해 보았다. HighT 프로파일로 분석한 OC는 LowT 프로파일의 결과보다 대략 9% 크게 나온 것을 확인할 수 있었다. 광산란법을 이용하였을 때에도 대략 10% 정도 높게 나타나, 열분해 보정법에 상관없이 HighT 프로파일이 LowT 프로파일로 분석하였을 때보다 OC 측정값이 높게 나타나는

것을 확인하였다. 반대로 EC의 경우 HighT 프로파일이 LowT 프로파일로 측정할 경우 보다 더 작은 EC값을 얻었다(그림 5). 또한 광투과도법이 광산란법보다 온도 운영방식에 의한 영향을 더 받는 것으로 나타났으며, 이러한 경향은 다른 연구결과에도 유사하게 나타났다 (Chow *et al.*, 2004).

온도 운영방식이 다른 두 프로파일의 큰 차이점은

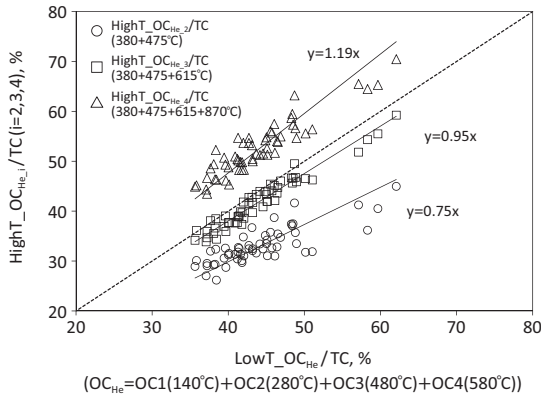


Fig. 6. Comparison of between LowT_OC_{He}/TC ratio and HighT_OC_{He,i}/TC ratio. LowT_OC_{He} defines OC measured with Low profile in He atmosphere (without pyrolysis correction). And HighT_OC_{He,i} is $\sum_{n=1}^i OC_n$ ($i=2,3,4$) (OC_{He,2}=OC1+OC2, OC_{He,3}=OC1+OC2+OC3, OC_{He,4}=OC1+OC2+OC3+OC4) in He atmosphere (without pyrolysis correction).

OC4 단계의 온도와 단계별 체류시간이다. LowT 프로파일은 580°C까지 온도가 올라가는 반면 HighT 프로파일의 경우 870°C까지 온도를 올려 분석한다. 그림 6은 LowT 프로파일의 TC 중 OC_{He} (= OC1 + OC2 + OC3 + OC4, 헬륨단계에서 측정되는 OC)가 차지하는 비율과 HighT 프로파일의 TC 중 OC_{He,i} ($= \sum_{n=1}^i OC_n$ ($i=2,3,4$), 헬륨단계에서 온도단계별로 측정된 OC의 누적합계)가 차지하는 비율을 비교한 것이다. LowT_OC_{He}/TC 비와 가장 가까운 결과는 HighT_OC_{He,3}/TC비이며, HighT_OC_{He,4}/TC는 LowT_OC_{He}/TC 보다 약 20% 크게 나타났다. 이를 통해 OC4 단계의 온도에 의해 OC와 EC 측정값의 차이가 발생하는 것으로 추정할 수 있다.

Chow *et al.* (2001)의 연구결과에서 고온(850°C) 단계가 있는 온도 프로파일의 경우 헬륨 단계에서 투과도나 반사도가 분석 초기값에 도달하여 OC/EC 구분점이 생성되는데 이를 “early split”라 하였으며, 이는 산소단계 전에 POC 혹은 EC가 필터로부터 분리되어 측정됨을 의미한다. 이러한 현상은 미세먼지 내 산화철과 같은 광물성분(mineral)이 고온에서 POC와 EC와의 촉매 및 산화반응으로 인해 헬륨단계에서 POC와 EC가 검출되어 OC와 EC 측정값에 차이를 유발한다고 설명하고 있다. 또한 Cheng *et al.* (2010)의 연구결과에 의하

면, OC4의 온도를 580°C에서 800°C까지 증가함에 따라 FID 신호가 증가하였으며 EC 측정값이 낮아지는 결과를 보여주었다. 또한 온도가 증가함에 따라 투과도와 반사도도 증가하여 “early split” 현상이 나타남을 보여주었으며, 이로 인해 OC와 EC 측정값의 차이를 유발한다고 판단하고 있다. 그러나 본 연구에서는 OC4(870°C)에서 투과도 혹은 반사도가 크게 증가하는 현상이 발견되지 않았으며, 유럽 연구(Pantelidis *et al.*, 2015; Piazzalunga *et al.*, 2011)에서도 본 연구와 동일한 결과를 보였다. 이는 POC나 EC가 무산소 고온일 때 필터로부터 분리되지 않음을 나타내며, 고온에서 POC로 형성되지 않고 필터로부터 분리되기 때문에 빛 흡수도가 낮은 OC가 검출되는 것으로 유추할 수 있다.

Piazzalunga *et al.* (2011)의 연구결과에서는 미세먼지를 포함한 필터를 증류수로 수용성물질을 제거한 시료와 그렇지 않는 시료를 가지고 온도 프로파일에 따른 EC 측정값을 비교하였다. 그 결과 수용성 물질을 제거한 시료를 분석하였을 때 온도 프로파일에 따른 EC 측정값의 차이가 적음을 확인하였다. 또한 대기 미세먼지 중 WSOC (water-soluble organic carbon, 수용성 유기탄소)를 추출하여 분석하였다. 그 결과, LowT 프로파일과 비슷한 프로파일의 경우 WSOC의 일부가 EC로 측정됨을 확인하였고, HighT 프로파일과 비슷한 프로파일의 경우에는 WSOC 일부가 EC로 측정되는 현상이 발견되지 않았다. 이를 통해 수용성물질이 EC 측정값에 영향을 미친다고 발표하였다. 본 연구의 시료에서 TC 중 WSOC가 차지하는 비율은 평균적으로 50.4 ± 11.6%로 상당 부분을 차지하고 있어 EC 측정값에 영향을 주고 있을 것이라 추정할 수 있으며, 이에 대해 추가적인 연구를 통해 확인할 필요가 있다. 또한 Yu *et al.* (2002)는 WSOC가 완전히 필터로부터 분리되어 측정되는 조건으로 산소의 존재와 고온(850°C)의 분석 조건임을 발표하였다. 이를 통해 헬륨단계에서 580°C까지 온도를 올리는 LowT 프로파일은 870°C 분석조건이 있는 HighT 프로파일에 비해 OC 측정값이 작게 나타나며, EC 측정값이 크게 나타나는 근거로 추정할 수 있다.

뿐만 아니라 TC 중 POC가 차지하는 비율을 비교해 보면 광투과도법의 경우 LowT와 HighT 프로파일의 차이는 약 10%이었다. 반면에 광산란법의 경우 대략 15%로 차이가 발생하였고, 대부분 시료에서 HighT 프

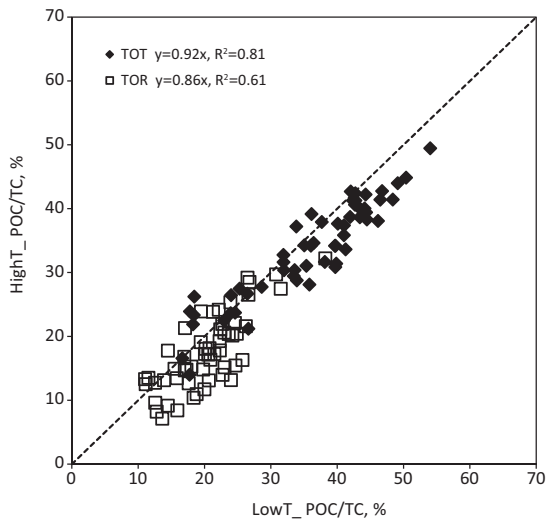


Fig. 7. Comparison of POC/TC ratio measured with LowT and HighT profiles using TOT and TOR method.

로파일보다 LowT 프로파일을 사용하였을 때가 더 많은 POC를 생성하였다(그림 7). Panteliadis *et al.* (2015)의 연구결과 역시 본 연구와 같은 경향을 보여주었다. Panteliadis *et al.* (2015)는 HighT 프로파일과 HighT 프로파일에 비해 상대적으로 낮은 온도 운영 방식인 EUSSAR-2 프로토콜로 유럽의 도심지역의 대기 시료와 수크로오스(sucrose) 용액을 분석하였다. 그 결과, EUSSAR-2 프로토콜에 비해 HighT 프로파일에서 더 낮은 POC 측정값을 얻었고, 이러한 이유를 체류시간이 길수록 시료가 열(heat)에 더 오래 노출되어 POC 생성을 유발하기 때문이라고 설명하고 있다. 또한 Khan *et al.* (2012)의 연구결과 역시 LowT 프로파일을 적용하였을 때 POC가 더 많이 측정되었으며, 이러한 결과에 대해 OC가 열분해 또는 탄화되는 온도에서 체류시간이 짧아지면 탄화되는 현상이 완료될 수 없기 때문이라고 설명한다. 반면, Piazzalunga *et al.* (2011)의 밀라노 대기 시료를 분석한 결과에서는 LowT 프로파일을 사용할 경우 HighT와 EUSSA-2 프로파일을 사용하였을 때 보다 POC가 적게 측정되어, 본 연구와는 다른 결과를 보여 주고 있다. Piazzalunga *et al.* (2011)는 LowT 프로파일이 다른 프로파일에 비해 POC 생성이 적게 나타나는 이유에 대해 분석 온도 단계별 체류시간이 POC 생성에 영향을 미친다고 설명하고 있다. LowT 프

로파일의 경우 각 단계별 체류시간은 FID 신호가 바탕값으로 떨어질 때까지이며, 이는 다른 프로파일에 비해 긴 체류시간을 갖는다. Yu *et al.* (2002)의 HighT 프로파일에서 POC 생성은 체류시간이 길수록 적게 생성됨을 보여주었다. 긴 체류시간은 각 단계별로 탄소성분이 필터로부터 완전히 분리된 후 다음 단계로 넘어가기 때문에 POC 생성을 줄인다고 설명한다. 여러 연구들을 통해 온도 프로파일의 체류시간이 POC 생성에 영향이 있음을 추정할 수 있으며, 시료의 화학적 성분에 따라 영향이 다르게 나타나는 것을 추론할 수 있다.

따라서 온도 운영방식에 따른 OC와 EC 측정값의 차이는 헬륨단계에서 OC4의 온도 차이와 측정되는 POC의 차이에 의해 발생됨을 확인할 수 있었으며, POC의 차이는 체류시간에 의한 영향을 받음을 추정할 수 있다.

3.4 열분해 보정법에 따른 OC와 EC 측정값 비교

동일한 온도 운영방식을 적용하여 열분해 보정법에 따른 OC와 EC 측정결과를 비교하여 그림 8, 9에 나타내었다. OC 측정값을 비교해 보면 광산란법에 의해 측정된 OC보다 광투과도법에 의해 측정된 OC가 크게 나타났다(그림 8). 반대로 EC의 경우 HighT 프로파일을 적용하였을 때 광투과도법에 의한 측정값이 광산란법에 의한 측정값보다 23~74% (평균 54%) 가량 낮았으며(그림 9(a)), LowT 프로파일을 적용하였을 때 광투과도법으로 측정된 EC가 광산란법으로 측정된 EC보다 10~74% (평균 44%) 정도 낮게 나왔다(그림 9(b)). 이를 통해 동일한 온도 운영방식을 적용하더라도 광투과도법과 광산란법에 따라 결과가 다를 것을 확인할 수 있었다. 이전의 연구결과에서도 이와 같은 경향을 보여주고 있으며(Cheng *et al.*, 2011a, b; Chen *et al.*, 2004; Chow *et al.*, 2004), 이를 통해 대전 대기 시료만의 특수한 현상이 아닌 열분해 보정법의 보편적인 특징임을 확인할 수 있었다.

또한 열분해 보정법에 따라 POC에서 차이가 크게 나타나는데, 그림 10을 살펴보면 광투과도법으로 정량된 POC/TC가 광산란법에 의해 정량된 POC/TC보다 대략 2배 가까이 크게 나타남을 확인할 수 있다. 이는 POC을 정량하는 데 있어 열분해 보정법의 영향이 크다는 것을 의미한다.

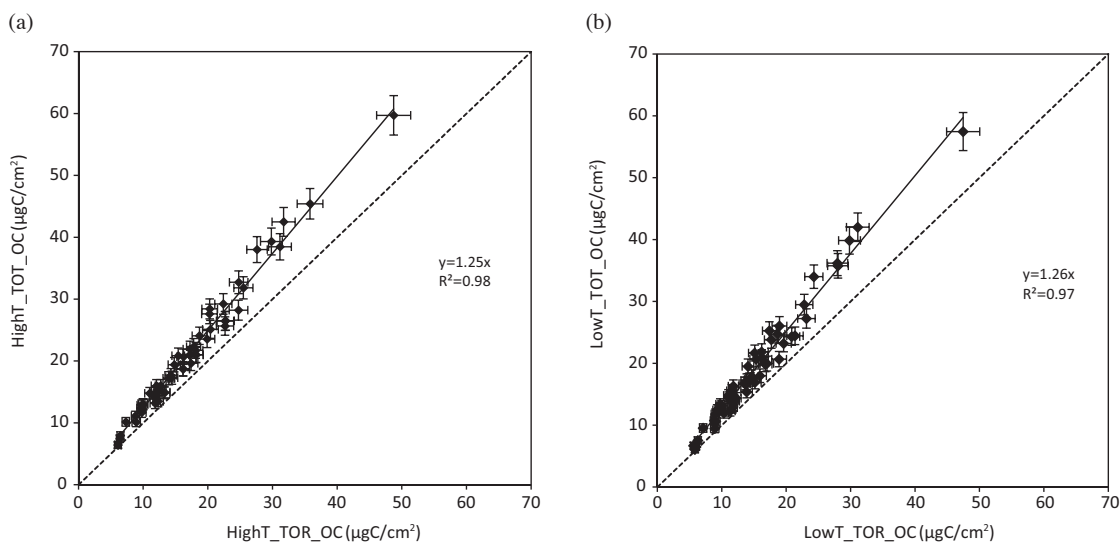


Fig. 8. Comparison of OC measured with TOT and TOR method using (a) HighT, and (b) LowT profiles.

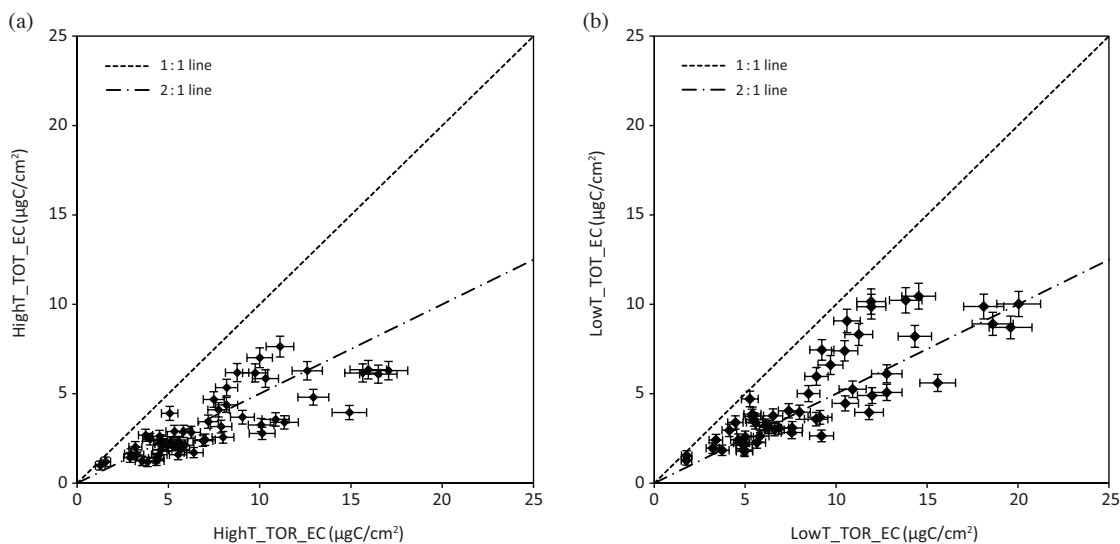


Fig. 9. Comparison of EC measured with TOT and TOR method using (a) HighT, and (b) LowT profiles.

열분해 보정법에 따른 OC와 EC 측정값의 차이는 분석하는 동안 필터 내 POC 형성에 의해 발생된다(Chow *et al.*, 2004). 포집된 입자의 80%는 필터 표면에 존재하며, 나머지는 필터 내부에 존재한다. 분석이 시작되면 POC의 경우 필터 표면부터 내부로 필터 전체에서 형성된다. 따라서 반사도의 경우 필터 표면 EC와 POC

에 의해 영향을 받으며, 필터내부 POC보다 표면 POC가 빠르게 형성되기 때문에 반사도의 경우 투과도에 비해 빨리 초기 값에 도달하게 된다. 반면 투과도의 경우 필터 표면과 내부 POC에 영향을 받기 때문에 반사도에 비해 늦게 초기 값에 도달하여 결과적으로 OC와 EC 측정값에 차이가 생기는 것이다(Chow *et al.*, 2004).

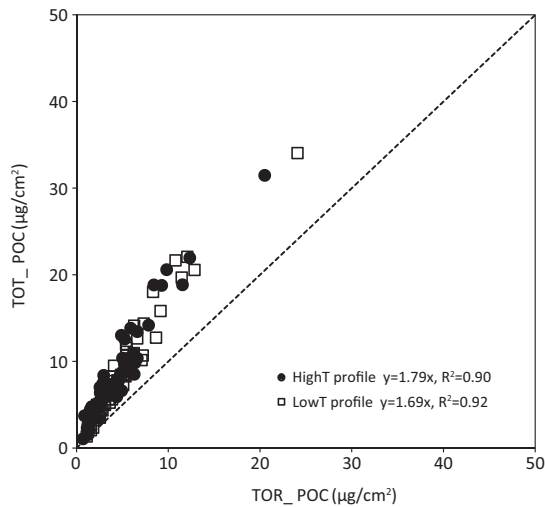


Fig. 10. Comparison of POC measured with LowT and HighT profiles using TOT and TOR.

또한 Chen *et al.* (2004)의 연구결과, POC 형성이 필터 표면뿐만 아니라 필터 내부까지 형성됨을 보고하였으며, 이로 인해 EC와 POC에 대한 반사도와 투과도의 차이로 열분해 보정법에 따른 결과 차이가 발생한다고 발표하였다.

OC 중 WSOC의 상당부분이 POC를 형성하는 데 기여한다고 보고된 바 있다(Piazzalunga *et al.*, 2011; Yu *et al.*, 2002). 본 연구에서도 WSOC와 POC와의 상관분석을 실시한 결과, 모든 분석 프로파일에서 높은 상관관계($R^2=0.83\sim0.87$)를 보여 주고 있다. 이는 WSOC가 POC와 밀접한 관련이 있음을 추정할 수 있으며, WSOC 역시 열분해 보정법에 따른 OC와 EC 측정값의 차이에 영향을 줄 수 있음을 추정할 수 있다.

4. 결 론

대전에서 포집한 56개의 대기 시료를 가지고 국내에서 많이 사용되는 분석 프로토콜인 IMPROVE-A와 NIOSH 프로토콜에 따른 OC와 EC 측정값을 비교하고, 동시에 빛 투과도와 반사도를 측정하여 열분해 보정법에 따른 OC와 EC 측정값을 비교하여 보았다. 먼저 TC의 경우 분석 프로토콜에 따른 측정값의 차이가 없음을 확인하였다. 그러나 OC와 EC의 경우 분석 프로토

콜에 따라 측정값에 차이가 발생하였다.

동일한 열분해 보정법을 적용하여 온도 운영방식에 따른 OC와 EC 측정값을 비교해 보았다. OC의 경우 HighT 프로파일 측정값이 LowT 프로파일 측정값보다 약 10% 정도 높았다. EC의 경우 HighT 프로파일 측정값이 LowT 프로파일 측정값보다 15~23% 정도 낮았다. 온도 프로파일에 따른 OC와 EC 측정값의 차이는 헬륨단계에서 OC4의 온도 차이와 온도 운영방식의 단계별 온도와 체류시간에 따른 POC의 차이에 의해 발생됨을 확인할 수 있었다.

동일한 온도 운영방식을 적용하여 열분해 보정법에 따른 OC와 EC 측정값을 비교해 보았다. 먼저 OC의 경우 광투과도법 측정값이 광산란법 측정값보다 대략 26% 정도 높게 나타났으며, EC의 경우 광투과도법 측정값이 광산란법 측정값보다 약 50% 정도 낮게 나타났다. 또한 열분해 보정법에 따른 POC의 경우 광투과도법 측정값이 광산란법 측정값보다 약 2배 정도 높았다. 이는 POC를 정량하는 데 있어 열분해 보정법의 영향이 크다는 것을 의미한다.

본 연구를 통해 대전의 대기 시료 역시 분석 프로토콜에 따라 OC와 EC의 측정값이 다르다는 것을 알 수 있었으며, 여러 측정소의 일관된 데이터를 얻기 위해서는 단일화된 표준 분석 프로토콜이 필요하다. 또한 정확한 OC와 EC 측정값을 얻기 위해서는 헬륨 단계의 최대 온도 설정에 따라 OC와 EC가 과대평가 혹은 과소평가되지 않는 적절한 온도를 설정하는 것이 중요하며, POC 생성을 제어하고 정확하게 보정할 수 있는 분석 프로토콜의 개발이 중요하다. 특히 대기 시료의 화학적 구성성분에 의해 분석 프로토콜에 따른 특성이 다르게 나타나기 때문에 국내에 적합한 분석 프로토콜이 필요하다. 본 연구가 향후 국내 다른 지역은 물론 동북아시아의 대기 시료를 이용하여 분석 프로토콜을 비교 평가를 통해 지역적 특성에 적합한 표준 분석 프로토콜 개발에 참고자료로써 활용될 수 있을 것으로 기대된다.

감사의 글

이 연구는 환경부 글로벌탑 사업 그린패트를 측정 기술개발사업단의 “초미세먼지 측정 분석장치 개발

(2015001860004)’의 연구비를 지원받아 수행되었습니다.

References

- Birch, M.E. (1998) Analysis of carbonaceous aerosols: inter-laboratory comparison, *Analyst*, 123(5), 851-857.
- Birch, M.E. and R.A. Cary (1996) Elemental carbon-based method for monitoring occupational exposures to particulate diesel exhaust, *Aerosol Sci. Technol.*, 25(3), 221-241.
- Cavalli, F., M. Viana, K.E. Yttri, J. Genberg, and J.P. Putaud (2010) Toward a standardised thermal-optical protocol for measuring atmospheric organic and elemental carbon: the EUSAAR protocol, *Atmos. Meas. Technol.*, 3(1), 79-89.
- Chen, L.W.A., J.C. Chow, J.G. Watson, H. Moosmüller, and W.P. Arnott (2004) Modeling reflectance and transmittance of quartz-fiber filter samples containing elemental carbon particles: Implications for thermal/optical analysis, *J. Aerosol Sci.*, 35(6), 765-780.
- Cheng, Y., K.B. He, F.K. Duan, M. Zheng, Y.L. Ma, J.H. Tan, and Z.Y. Du (2010) Improved measurement of carbonaceous aerosol: evaluation of the sampling artifacts and inter-comparison of the thermal-optical analysis methods, *Atmos. Chem. Phys.*, 10(17), 8533-8548.
- Cheng, Y., M. Zheng, K.B. He, Y. Chen, B. Yan, A.G. Russell, W. Shi, Z. Jiao, G. Sheng, J. Fu, and E.S. Edgerton (2011a) Comparison of two thermal-optical methods for the determination of organic carbon and elemental carbon: Results from the southeastern United States, *Atmos. Environ.*, 45(11), 1913-1918.
- Cheng, Y., F.K. Duan, K.B. He, M. Zheng, Z.Y. Du, Y.L. Ma, and J.H. Tan (2011b) Intercomparison of thermal-optical methods for the determination of organic and elemental carbon: influences of aerosol composition and implications, *Environ. Sci. Technol.*, 45(23), 10117-10123.
- Chow, J.C., J.G. Watson, D. Crow, D.H. Lowenthal, and T. Merrifield (2001) Comparison of IMPROVE and NIOSH carbon measurements, *Aerosol Sci. Technol.*, 34(1), 23-34.
- 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 US air quality studies, *Atmos. Environ., Part A. General Topics*, 27(8), 1185-1201.
- Chow, J.C., J.G. Watson, L.W.A. Chen, W.P. Arnott, H. Moosmüller, and K. Fung (2004) Equivalence of elemental carbon by thermal/optical reflectance and transmittance with different temperature protocols, *Environ. Sci. Technol.*, 38(16), 4414-4422.
- Jacob, D.J. and D.A. Winner (2009) Effect of climate change on air quality, *Atmos. Environ.*, 43(1), 51-63.
- Kaufman, Y., D. Tanre, and O. Boucher (2002) A Satellite View of Aerosols in the Climate System, *Nature*, 219: 215-223.
- Khan, B., M.D. Hays, C. Geron, and J. Jetter (2012) Differences in the OC/EC ratios that characterize ambient and source aerosols due to thermal-optical analysis, *Aerosol Sci. Technol.*, 46(2), 127-137.
- Kim, H., J. Jung, J. Lee, and S. Lee (2015) Seasonal characteristics of organic carbon and elemental carbon in PM_{2.5} in Daejeon, *J. Korean Soc. Atmos. Environ.*, 31(1), 28-40. (in Korean with English abstract)
- Laden, F., J. Schwartz, F.E. Speizer, and D.W. Dockery (2006) Reduction in fine particulate air pollution and mortality: extended follow-up of the Harvard Six Cities study, *Am. J. Respir. Crit. Care Med.*, 173(6), 667-672.
- Lohmann, U. and J. Feichter (2005) Global indirect aerosol effects: a review, *Atmos. Chem. Phys.*, 5(3), 715-737.
- Panteliadis, P., T. Hafkenscheid, B. Cary, E. Diapouli, A. Fischer, O. Favez, P. Quincey, M. Viana, R. Hitzenberger, R. Vecchi, D. Saraga, J. Sciare, J.L. Jaffrezo, A. John, J. Schwarz, M. Giannoni, J. Novak, A. Karanasiou, P. Fermo, and W. Maenhaut (2015) ECOC comparison exercise with identical thermal protocols after temperature offset correction-instrument diagnostics by in-depth evaluation of operational parameters, *Atmos. Meas. Technol.*, 8(2), 779-792.
- Park, S.S., M.S. Bae, J.J. Schauer, S.Y. Ryu, Y.J. Kim, S.Y. Cho, and S.J. Kim (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(28), 5101-5112.
- Peterson, M.R. and M.H. Richards (2002) Thermal-optical-transmittance analysis for organic, elemental, carbonate, total carbon, and OCX₂ in PM_{2.5} by the

- EPA/NIOSH method, Proceedings of Symposium on Air Quality Measurement Methods and Technology-2002, Air & Waste Management Association, Pittsburgh, PA, 83-1-83-19.
- Piazzalunga, A., V. Bernardoni, P. Fermo, G. Valli, and R. Vecchi (2011) Technical Note: On the effect of water-soluble compounds removal on EC quantification by TOT analysis in urban aerosol samples, *Atmos. Chem. Phys.*, 11(19), 10193-10203.
- Pope, C.A., J.B. Muhlestein, H.T. May, D.G. Renlund, J.L. Anderson, and B.D. Horne (2006) Ischemic heart disease events triggered by short-term exposure to fine particulate air pollution, *Circulation*, 114(23), 2443-2448.
- Schauer, J.J., B.T. Mader, J.T. Deminter, G. Heidemann, M.S. Bae, J.H. Seinfeld, R.C. Flagan, R.A. Cary, D. Smith, S. Howell, J.T. Kline, P. Quinn, T. Bates, B. Turpin, H.J. Lim, J.Z. Yu, H. Yang, and M.D. Keywood (2003) ACE-Asia intercomparison of a thermal-optical method for the determination of particulate-phase organic and elemental carbon, *Environ. Sci. Technol.*, 37(5), 993-1001.
- Schmid, H., L. Laskus, H.J. Abraham, U. Baltensperger, V. Lavanchy, M. Bizjak, P. Burba, H. Cachier, D. Crow, J. Chow, T. Gnauk, A. Even, H.M. ten Brink, K.P. Giesen, R. Hitzenberger, C. Hueglin, W. Maenhaut, C. Pio, A. Carvalho, J.P. Putaud, D. Toom-Saunty, and H. Puxbaum (2001) Results of the "carbon conference" international aerosol carbon round robin test stage I, *Atmos. Environ.*, 35(12), 2111-2121.
- Slaughter, J.C., E. Kim, L. Sheppard, J.H. Sullivan, T.V. Larson, and C. Claiborn (2004) Association between particulate matter and emergency room visits, hospital admissions and mortality in Spokane, Washington, *J. Expo. Sci. Environ. Epidemiol.*, 15(2), 153-159.
- Yu, J.Z., J. Xu, and H. Yang (2002) Charring characteristics of atmospheric organic particulate matter in thermal analysis, *Environ. Sci. Technol.*, 36(4), 754-761.