

Measurement of Ambient Diesel Aerosol

金萬永, 선임연구원乙, 崔圭勳, 수석연구원, 디젤엔진시험팀, 譯
W. Addy Majewski, PhD, President of Ecopoint Inc., <http://www.dieselnet.com/tg.html>, 著

Abstract

작업장에서 대기중의 디젤 에어로졸(diesel aerosol)의 측정에 대한 많은 방법들이 개발되었다. RCD 법(Respirable Combustible Dust method)은 호흡가능한 에어로졸(repirable aerosol)에서 연소가능한 부분(combustible fraction)을 측정하는 중량법(gravimetric method)이다. 또한, SS 법(Size Selective Sampling)은 호흡가능한 크기의 에어로졸(repirable aerosol) 중에서 $1\mu\text{m}$ 이하(submicrometer)의 물질을 측정하는 중량법(gravimetric method)이다. 한편, EC (Elemental Carbon) 분석은 호흡가능한 크기의 먼지 에어로졸(respirable dust aerosol)의 기본탄소(elemental carbon)을 측정하는 열-광학(thermal-optical) 측정 방법이다.

1. Occupational Health Surveys

디젤 배기가스에 대한 사업장의 노출조사(occupational exposure survey)는 대기 중의 오염물질의 농도를 측정하는 것이다. 이러한 측정은 엔진 배기관(engine tailpipe)에서의 배출측정과는 다른 조건, 그리고 다른 방법을 사용하여 이루어진다. 특히, 대기질조사(ambient air quality survey)는 희석가스(diluted gas)를 다루는데, 이 희석가스에서의 오염물질의 농도는 실제 배기가스(raw exhaust gas)의 농도보다 훨씬 낮다. 많은 경우에 있어서 샘플링 및 분석법(sampling and analytical methods)은 서로 다른 배출원(source)에서 나오는 같은 오염물질, 또는 특성이 비슷한 오염물질 사이의 기여도를 분리할 수 있어야 한다. 예를 들어, 지하탄광(underground mine)에서 포집된 공기중 입자상물질에는 디젤의 입자상물질에 바위 또는 석탄 먼지, 드릴 오일의 연무(drill oil mist), 그리고 다른 오염 에어로졸(contamination aerosol) 등이 섞여 있다. 대기질측정(air quality measurement)에 관한 보다 자세한 정보는 특별히 대기중 에어로졸(ambient aerosol)에 초점을 맞춘 연구에서 찾아볼 수 있다. (Willeke, 1993)

사업장에서의 건강노출(occupational health exposure)의 연구의 대상이 되는 오염물질로는 규제당국의 PEL (Permissible Exposure Limit)에서 정하는 화합물 뿐만 아니라 공식적인 PEL은 아니지만 인체에 부정적 영향을 미치는 것으로 의심받고 있는 다른 화합물들도 포함된다. 비록 미국에서 DPM (diesel particulate matter)에 대한 PEL이 존재하지는 않지만(참고로, 독일과 같은 일부 다른 국가에서는 이미 DPM에 대한 PEL이 도입되어 있다), DPM은 이러한 노출조사(exposure survey)의 가장 중요한 대상 중의 하나로 취급되고 있다. 관심의 대상이 되는 디젤배기의 다른 화학종들로는

일산화탄소(carbon monoxide, CO), 이산화탄소(carbon dioxide, CO₂), 산화질소(nitric oxide, NO), 이산화질소(nitrogen dioxide, NO₂), 이산화황(sulfur dioxide, SO₂) 및 포름알데히드(formaldehyde, HCHO) 등이 있다. 현재 규제되고 있거나 혹은 여러 규제당국에서 규제대상으로 제안하고 있는 화합물들의 대기중 노출한계(ambient exposure limit)에 대한 대략적인 범위가 아래의 Table 1에 정리되어 있다.

Table 1 Ranges of Exposure Limits for Diesel Pollutants

Pollutant	Range	Unit
Carbon monoxide, CO	25 ~ 50	ppm vol.
Carbon dioxide, CO ₂	5,000 ~ 10,000	ppm vol.
Nitric oxide, NO	25	ppm vol.
Nitrogen dioxide, NO ₂	1.0 ~ 5.0	ppm vol.
Sulfur dioxide, SO ₂	2.0 ~ 5.0	ppm vol.
Formaldehyde, HCHO	0.016 ~ 2.0	ppm vol.
Diesel particulate matter*	0.05 ~ 1.5	mg/m ³

* - standards based on different definitions, such as total carbon, elemental carbon, or RCD

대기질(ambient air quality)의 측정을 위하여 개발되어 사용되고 있는 방법들은, 노출한계(exposure limit) 규제치만큼 매우 낮은 수준의 농도일지라도 각 화합물을 정확히, 그리고 반복재생(repeatable) 측정이 가능할 정도로 충분히 민감해야(sensitive) 한다.

2. Particulate Matter Measurement

DPM은 수많은 고체상(solid)과 액상(liquid) 화합물이 뒤섞여 있는 혼합물이다. 한가지 중요한 사실은, DPM의 정확한 정의 또한 샘플링(sampling) 방법에 따라 다르다는 것이다. 한편, 엔진 배기관 배출시험(engine tailpipe emission testing)의 경우 DPM의 샘플링(sampling)과 분석에 대한 대다수의견의 합의는 이루어져 있다. 이에 따른 DPM의 정의에는 디젤 입자상물질의 모든 구성요소들, 즉, 무기물 탄소알갱이(inorganic carbon), SOF, 그리고 황산염(sulfate) 등이 포함되는데, 이들은 표준 온도 및 유사한 희석비(similar dilution ratio)에서 채집되어 중량분석(gravimetric analysis)을 통한 해석이 이루어진다. 이러한 성분들은 흔히 TPM(total particulate matter)이라고 한다.

한편, 디젤 입자상물질에 대한 사업장에서의 건강노출(occupational health exposure)을 측정하는 유일한 샘플링(sampling) 방법은 존재하지 않는다. 따라서, DPM에 대한 일반적인 정의도 존재하지 않는다. 사실상, 서로 다른 규제당국(regulatory authority)에서는 “기본탄소(elemental carbon)” 또는 “전체탄소(total carbon)”와 같이 서로 다른 정의를 이용하여 DPM의 노출한계(exposure limit)를 규정하고 있다.

사업장에서의 DPM 수준(level)의 측정에 사용되는 방법들을 다음과 같이 구분할 수 있다.

- **Respirable Combustible Dust (RCD)** : 이는 호흡가능한 크기의 에어로졸(respirable aerosol)에서 연소가능한 부분(combustible fraction)을 측정하는 중량법(gravimetric method)이다
- **Size Selective Sampling (SS)** : SS 법은 호흡가능한 크기의 에어로졸(respirable aerosol) 중에서 $1\ \mu\text{m}$ 이하(submicrometer)의 성분을 측정하는 중량법(gravimetric method)이다
- **Elemental Carbon (EC) and Organic Carbon (OC) Analysis** : EC 과 OC 분석은 각각 전체 호흡가능한 크기의 먼지 에어로졸(total respirable dust aerosol) 또는 이의 $1\ \mu\text{m}$ 이하(submicrometer)의 성분 중에서 기본탄소(elemental carbon)와 유기질탄소(organic carbon) 성분을 측정하는 화학적(chemical) 측정법이다.

각각의 경우에 있어서 샘플링(sampling) 시스템에는 다음과 같은 구성요소들이 필요하다.

- 공기 샘플(air sample)을 추출하기 위한 샘플링 펌프(sampling pump),
- 호흡가능한 크기의 먼지를 미리 분류하는 전처리 먼지분류장치(respirable dust pre-classifier) : 일반적으로 이 장치에는 크기가 큰 비호흡가능 입자(non-respirable particle)를 분리하는 사이클론(cyclone)이 사용된다.
- 무게를 측정하고 분석하기 위한 샘플(sample)을 포집하는 필터(filter).

2.1 Respirable Combustible Dust

RCD (respirable combustible dust) 법은 캐나다의 비석탄 광산(Canadian non-coal mine)에서 DPM의 농도를 평가하는 데에 사용된다. (Gangal, 1990) RCD 방법에서 TRD (total respirable dust)는 10 mm의 “Dorr-Oliver 사이클론(cyclone) 전처리 먼지 분류장치(respirable dust pre-classifier)”를 통과한 공기샘플(air sample)을 25 또는 37 mm의 “ $0.8\ \mu\text{m}$ 은 멤브레인 필터(silver membrane filter)” 또는 “유리섬유 필터(glass fiber filter)”에서 포집한다. 샘플(sample)의 유량은 개인용 샘플펌프(personal sampling pump)를 이용하여 $1.7\ \text{dm}^3/\text{min}$ 으로 유지한다. TRD는 샘플(sample)의 포집 후 “은 멤브레인 필터(silver membrane filter)”의 무게를 측정함으로써 구할 수 있다. TRD 중에서 RCD 부분은 한두시간 동안의 $400\ ^\circ\text{C}$ (유리섬유 필터의 경우에는 $500\ ^\circ\text{C}$)로 조절된 연소과정 중에 “은 멤브레인 필터(silver membrane filter)”에서 이에 상당하는 부분을 무게를 이용한 방법을 사용하여 제거함으로써 얻을 수 있다. 한편, 연소 중에 손실된 필터재질에 대한 보정(correction)이 이루어진다.

DPM의 농도에 대한 예측은 RCD 수(number)에 드릴 오일의 연무(drill oil mist)와 같은 비디젤탄소 알갱이(non-diesel carbonaceous material)의 기여도에 대한 실험보정계수(empirical correction factor)인 0.67을 곱하여 얻을 수 있다. 한편, 석탄먼지(coal dust) 또한 RCD에 포함되어 있기 때문에 이러한 방법은 석탄광산(coal mine)에서의 DPM 수준(level)의 예측에는 부적절하다.

2.2 Size Selective Sampling

SS 법(size selective sampling method)은 석탄광산(coal mine)에서의 $1\ \mu\text{m}$ 이하(submicron)의 입자는 주로 디젤 입자상물질로 구성되어 있다는 발견에 근거를 두고 있다. 한편, 석탄 먼지(coal

dust)와 같은 다른 먼지들의 경우 공기역학적 직경(aerodynamic diameter)이 보다 큰 입자들로 이루어져 있다. 이에 대한 연구는 미네소타 대학(University of Minnesota)의 디젤연구센터(Center for Diesel Research) 연구원들에 의해 시작되었다. (Cantrell, 1992) 이 방법에서, 입자들의 공기역학적 입자크기(aerodynamic particle size)가 서로 다름에 근거하여 디젤 에어로졸(diesel aerosol)은 기계적으로 생성된 비연소 에어로졸(non-combustion aerosol)과의 분리가 이루어진다.

호흡가능한 크기의 에어로졸(respirable aerosol)은 RCD 방법에서와 마찬가지로 $4 \mu\text{m}$ 의 50% 예분리점(pre-classification cut point)을 갖는 사이클론(cyclone)을 사용하여 정의한다. 디젤 입자상물질의 경우 공기역학적 직경(aerodynamic diameter)의 평균은 약 $0.2 \mu\text{m}$ 이고 이 입자들의 90% 이상의 직경은 $1 \mu\text{m}$ 이하인 것으로 알려져 있다. 따라서 호흡가능한 크기의 입자를 샘플링(respirable sampling)하게 되면 모든 디젤입자 및 비디젤입자(non-diesel particle)들은 이러한 호흡가능한 크기의 범위(respirable range)에 속하게 된다. 이후, 디젤 및 비디젤 입자(diesel and non-diesel fraction)는 분리크기(separation cut size)가 $0.8 \mu\text{m}$ 인 그리스가 칠해진 알루미늄박(箔) 담체(greased aluminum foil substrate) 위로의 관성충돌(inertial impaction)을 이용하여 분리한다. 이러한 관성충돌(inertial impaction)은 90% 이상의 거의 모든 비디젤입자(non-diesel particle)를 분리할 수 있으며 크기가 큰 디젤입자는 약 15% 미만을 제거할 수 있다. $1 \mu\text{m}$ 이하(submicron)의 입자는 충돌담체(impaction substrate)의 하류에 있는 PVC 필터위에 포집된다.

각 크기의 범위에 해당하는 질량농도(mass concentration)는 포집매질(collection media, 즉, 충돌담체와 필터)을 중량분석(gravimetric analysis)을 통하여 결정된다. 디젤에어로졸(diesel aerosol) 부분은 $1 \mu\text{m}$ 이하(submicron)의 입자의 무게와 동일한 것으로 가정한다. 호흡가능한 크기의 입자 전체(total respirable dust)는 두 크기의 합으로 계산될 수 있다.

중량분석(gravimetric analysis)과 결합된 SS 법(size selective method)은 $1 \mu\text{m}$ 이하(submicron)의 입자의 배출원(source)에 대한 정의가 명확하고 상대적으로 농도가 높은 환경일 때 보다 효과적이다. 샘플(sample) 유량이 $2 \text{ dm}^3/\text{min}$ 이고 중량분석(gravimetric analysis)의 정확도가 0.1 mg 일 경우 $0.8 \mu\text{m}$ 이하의 에어로졸의 이론적인 검출한계(theoretical detection limit)는 $0.3 \text{ mg}/\text{m}^3 \pm 50\%$ 이다. 이러한 검출한계(detection limit)는 미국 광산의 현재의 경험에 기초한 것으로서 가장 최악의 예측(worst-case estimate)에 해당한다.

한편, 디젤 에어로졸(diesel aerosol)의 농도가 낮은 상황일 경우 또는 비디젤 배출원(non-diesel source)에서도 $1 \mu\text{m}$ 이하(submicron)의 입자가 배출되는 경우, 디젤 에어로졸(diesel aerosol)의 성분을 정량화할 수 있는 전문도(specificity) 및 민감도(sensitivity)가 보다 향상된 분석방법(analytical method)이 요구된다.

2.3 Elemental Carbon

SS (selective sampling) 또는 다른 방법에 의해 포집된 디젤 에어로졸(diesel aerosol)의 샘플(sample)은 중량분석(gravimetric analysis) 방법보다 좀 더 구체적이고 민감도가 좋은 기법을 이용하여 분석할 수 있다. 최근의 연구는 주로 기본탄소(elemental carbon, EC)의 $1 \mu\text{m}$ 이하(submicron) 입자 또는 호흡가능한 크기의 입자(respirable fraction)의 분석에 초점이 맞추어져 있다. 기본탄소

(elemental carbon), 또는 무기질 탄소(inorganic carbon)는 DPM 전체질량의 약 50%를 차지한다. (하지만 이 수치는 엔진, 부하 사이클(duty cycle), 후처리장치(aftertreatment devices), 그리고 다른 인자들에 의해 달라질 수 있다.) EC는 열-광학 분석(thermal-optical analysis)을 이용하여 쉽게 검출할 수 있다. 일부 학자들은 디젤배기의 노출(exposure)을 나타내는 가장 신뢰성있는 척도를 EC라고 보고 있다. 이러한 관점은 입자의 노출(particle exposure)이 인체에 미치는 영향과 관련된 연구결과 등에 의해 점점 신뢰성있게 검토되고 있다.

EC 분석의 경우 기본탄소(elemental carbon, EC)와 유기질탄소(organic carbon, OC)의 구분을 명확히 해야 한다. 유기질탄소(organic carbon, OC)는 기본적으로 디젤 입자상물질의 SOF에 해당한다. 하지만 사업장의 측정에서 OC에는 반드시 디젤배기와는 관계가 없는 오일연무(oil mist), 유체(hydraulic fluid), 그리고 다른 물질들을 포함하고 있기도 한다. 한편, EC와 OC의 합을 전체탄소(total carbon)라고 하는데, 이 전체탄소(total carbon)는 독일과 미국, 그리고 MSHA의 일부 규제당국의 디젤배기 노출한계(exposure limit)를 설정할 때 사용되기도 한다.

미국에서 EC의 분석에 사용되고 있는 방법은 원래는 대기중 에어로졸(atmospheric aerosol)의 분석을 위하여 개발된 것이다. 이후 이 방법은 NIOSH에 의해 사업장의 건강환경(occupational health environment)의 설정에 도입되었다. (NIOSH, 1996) 탄소형태(types of carbon)의 차이는 열-광학 분석(thermal-optical analysis)을 이용하여 검출하고 정량화한다. 분석의 첫째 단계로 샘플(sample)을 산소가 없는 불활성 대기(oxygen-free inert atmosphere)에 있는 오븐(oven) 위에 올려 놓는다. 오븐(oven)의 온도가 올라감에 따라 유기질탄소 성분(organic carbon material)(즉, 탄화수소와 그 유도체)은 증발/산화하여 CO₂를 배출하고 CH₄로 감소하며 이는 FID 분석기(analyzer)에 의해 정량화된다. 분석의 둘째 단계는 연소실의 온도를 낮추어서 산소를 주입시키고 나서 다시 750 °C로 가열한다. 이 과정에서 기본탄소(elemental carbon)과 차르(char)는 산화하여 CO₂를 배출하고 CH₄로 감소되고 나서 최종 검출/분석이 이루어진다.

“차르화 효과(charring effect)”는 분석의 첫째 단계에서 열분해(pyrolytically decompose)된 후 필터를 검게 그을리게 하는 일부 유기질화합물과 연관되어 있다. 차르(char)의 산화는 둘째 단계의 EC 분석의 오차를 불러 일으킬 수 있다. 이러한 “차르화 효과(charring effect)”를 보상하기 위하여 NIOSH 방법에서는 광학보정장치(optical correction device, 즉, He-Ne laser and photodiode receptor)를 사용한다. 하지만 유럽에서 사용되는 EC 분석의 경우 비록 그 원리는 비슷하지만 분석 파라미터를 고정하여 “차르화 효과(charring effect)”에 대한 보정을 실시하지 않는다. (Dahmann, 1996)

기본탄소(elemental carbon, EC) 방법에 의한 검출한계(detection limit)의 예측값은 EC 또는 OC 모두 단위 필터당 2 μg 으로서, 이는 샘플공기(sample air)의 체적이 2 m³ 인 경우 대기농도 1 μg/m³에 해당한다. 이러한 민감도(sensitivity)는 중량분석(gravimetric analysis)의 경우보다 약 100배 정도 나은 값에 해당한다.

독일의 일부 규정에서 DPM은 미세먼지입자(fine dust particle)의 전량(電量)분석(coulometric analysis)에 의해 결정되는 전체탄소(total carbon)으로 정의되기도 한다. (Bauer, 1991)

2.4 Comparison of Methods

지하금속탄광(underground metal mine)을 대상으로 하여 DPM 을 측정하는 서로 다른 방법에 대한 비교연구가 수행되었다. (Watts, 1997) 여기에서의 결과를 상호관련시키기 위하여 “퇴화방정식(regression equation)”이 개발되었다. 아래의 Table 2는 비교연구 결과의 한 예를 보여주고 있다.

Table 2 Relationship of DPM Measuring Methods, mg/m³

Total Carbon	Elemental Carbon ^a	RCD ^b	SS ^c
0.25	0.125	0.27	0.26
0.50	0.25	0.62	0.59
0.60	0.30	0.75	0.75
0.75	0.275	0.96	0.93
1.00	0.50	1.30	1.27

a – calculated as 50 % of total carbon, b – 0.8 μm silver membrane filter, c – <0.8 μm fraction

하지만 디젤 에어로졸(diesel aerosol)의 다양성으로 인하여 위의 결과를 일반적인 상황으로 적용시키는 데에는 한계가 있다. 그럼에도 불구하고 위의 결과는 서로 다른 방법들 간의 관계를 예측하는 데에 있어서 매우 유용하다.

3. Gas Phase Measurement

3.1 Instruments

사업장에서 기체상 오염물질(gaseous pollutant)의 농도는 일반적으로 여러 가지의 전기화학 적 전해조 장비(electrochemical cell instrument)를 이용하여 측정한다. 한번 사용된 이러한 장비의 검출관(detector tube)은 다음 측정을 위하여 재빨리 교체가 이루어진다. 따라서 매번 측정이 이루어질 때마다 검출관(detector tube)을 교체해야 하기 때문에 이러한 장비의 가격은 비쌀 뿐만 아니라 정확도 또한 최소 35%가 될 정도로 매우 낮은 것으로 알려져 있다.

이론적으로 전기화학 장비(electrochemical instrument)의 정확도는 약 5%이다. 하지만, 디젤 입자상물질을 측정하는 동안 다음과 같은 원인으로 인한 오차가 추가로 발생한다.

- 가스센서의 교차민감도(cross-sensitivity) : 모든 전기화학 전해조(electrochemical cell)는 측정 대상 가스에 존재하는 다른 가스와의 간섭이 일어난다. 교차민감도(cross-sensitivity)는 25% 또는 그 이상이 될 수 있다. 디젤 배기가스는 가스의 혼합물이기 때문에 센서의 교차민감도(cross-sensitivity)는 큰 오차를 일으킬 수 있다. 센서의 교차민감도(cross-sensitivity)에 대한 정보는 전해조(cell)의 제조업체에서 구할 수 있다. 한편, 디젤 배출물의 분석에는 교차민감도(cross-sensitivity)가 작은 고품질의 전해조(cell)만 사용가능하다.
- 온도변화는 ±15%의 오차를 일으킬 수 있다.

- 압력변화는 $\pm 20\%$ 의 오차를 일으킬 수 있다. (Gangal, 1996)

3.2 Air Quality Index

대기질 지수(air quality index, AQI)에는 기체상(gas)과 입자상물질 등 모든 중요한 오염물질이 포함된다. AQI는 하나의 지수에 디젤 배출물의 독성(toxicity)을 표현하기 위한 도구로서 제안된 것이다. 이 지수는 오염물질의 실제의 농도를 각각의 노출한계(exposure limit)로 나눈 것이다.

다음 식은 CCMET (Canada Center for Mineral and Energy Technology)에서 정한 AQI의 정의식이다.

$$AQI = CO/50 + NO/25 + RCD/2 + 1.5(SO_2/3 + RCD/2) + 1.2(NO_2/3 + RCD/2) \quad (1)$$

여기에서,

CO, NO, SO₂, NO₂ : concentrations of the respective gases, ppm

RCD : respirable combustible dust, mg/m³

참 고 문 헌

1. Bauer, H., Dahmann, D., and Fricke, H., 1991, "Coulometric Determination of Diesel Engine Emissions in Non-Coal Mines," Staub-Reinhaltung der Luft, 51, pg. 319-325.
2. Cantrell, B. K., and Rubow, K. L., 1992, "Measurement of Diesel Exhaust Aerosol in Underground Coal Mines," Bureau of Mines, IC 9324, pg. 11-17.
3. Cantrell, B. K., and Watts, W. F., 1996, "Diesel Exhaust Aerosol: Review of Measurement Technology," Proceedings of The Canadian Adhoc Diesel Committee Plenary Conference, Toronto, 1996, pg. 7.1.
4. Dahmann, D., Fricke, H. H., and Bauer, H. D., 1996, "Diesel Engine Emissions in Workplace Atmospheres in Germany," Occ. Hygiene, 3, pg. 225-262.
5. Gangal, M., 1996, "Diesel Exhaust Measurement Technology," Proceedings of The Canadian Adhoc Diesel Committee Plenary Conference, Toronto, 1996, pg. 8.1.
6. Gangal, M., Ebersole, J., Vallieres, J., and Dainty, D., 1990, "Laboratory Study of Current (1990/91) SOOT/RCD Sampling Methodology for the Mine Environment," Mining Research Laboratory, Canada Centre for Mineral and Energy Technology (CANMET), Ottawa, 1990.
7. Gangal, M., et al., 1986, "Monitoring and Assessment of Air Quality in Dieselized Mines," CANMET Report MRL 86-81(OP), June 1986.
8. NIOSH, 1996, "Elemental Carbon (Diesel Exhaust) 5040," NIOSH Manual of Analytical Methods (NMAM), 4th Edition, March 15, 1996.
9. Watts, W. F., Cantrell, B. K., and Stachulak, J. S., 1997, "Diesel Aerosol Sampler Comparison in a Metal Mine," Proceedings of The Canadian Adhoc Diesel Committee Third Plenary Conference, Toronto, 1997, pg.

II.1.1.

10. Willeke, K (editor), 1993, "Aerosol Measurement: Principles, Techniques, and Applications," Van Nostrand Reinhold, New York.