

논문

닫힌계 챔버를 활용한 농업잔재물 연소성분별 배출계수 산정 - 유기성분 중심

Determination of Emission Factor for Chemical Compounds from Agricultural Crop Residues Burning using Closed Chamber System - Distributions of Organic Compounds

유근혜^{1),2)}, 송명기^{1),2)}, 김민성^{1),2)}, 오세호^{1),2)}, 유근배³⁾, 이병태⁴⁾,
한경만⁵⁾, 배민석^{1),2),*}

¹⁾국립목포대학교 환경공학과, ²⁾국립목포대학교 대기환경정밀분석연구소,

³⁾광주과학기술원 환경분석센터, ⁴⁾광주과학기술원 중앙연구기기센터,

⁵⁾광주과학기술원 지구환경공학부

접수일 2022년 3월 30일

수정일 2022년 4월 28일

채택일 2022년 4월 28일

Received 30 March 2022

Revised 28 April 2022

Accepted 28 April 2022

*Corresponding author

Tel : +82-(0)61-450-2485

E-mail : minsbae@mnu.ac.kr

Geun-Hye Yu^{1),2)}, Myoung-Ki Song^{1),2)}, Minsung Kim^{1),2)}, Sea-Ho Oh^{1),2)},
Keun-Bae Yu³⁾, Byung-Tae Lee⁴⁾, Kyung-Man Han⁵⁾, Min-Suk Bae^{1),2),*}

¹⁾Department of Environmental Engineering, Mokpo National University, Muan, Republic of Korea

²⁾Institute of Precision Analysis for Atmospheric Environment, Mokpo National University, Muan, Republic of Korea

³⁾Environmental Analysis Center, Gwangju Institute of Science and Technology, Gwangju, Republic of Korea

⁴⁾Central Research Facilities, Gwangju Institute of Science and Technology, Gwangju, Republic of Korea

⁵⁾School of Earth Sciences and Environmental Engineering, Gwangju Institute of Science and Technology, Gwangju, Republic of Korea

Abstract This study aims to analyze the Emission Factor (EF) for chemical compounds from agricultural crop residues burning (i.e., rice straw, barley, watermelon stem, onion stem, weed, garlic stalk, persimmon, citrus eggplant, corn stalk, Sweet Potato Stem, and peanut stalk). A closed chamber system for agricultural crop residues burning was utilized under controlling the exact flow rate using mass flow controllers. Emission Factor for the detailed compounds such as PM_{2.5} mass, Organic Carbon (OC), Elemental Carbon (EC), Ionic Compounds (IC), Levoglucosan, etc, Poly Aromatic Hydrocarbons (PAHs), and Volatile Organic Compounds (VOCs) using gas chromatography - mass spectrometry were investigated for eleven agricultural crop residues. In the case of incineration of agricultural residues, the average PM_{2.5} emission factor was 16.8 g/kg with the highest in persimmon. The average emission factors of CO, SO_x, and NO_x were 180.9, 0.4, and 11.4 g/kg, respectively. Watermelon stem and onion stem showed a high NH₃ emission factor due to the influence of fertilizer. The average emission factors for VOCs and PAHs were 0.36 and 0.06 g/kg, respectively. Benzene, toluene, ethylbenzene, m&p-xylene, o-xylene, acrylonitrile, and naphthalene accounted for about 80% in the VOCs. The results can be applied to database in Clean Air Policy Support System and will be able to calculate the emission rate for the air quality analyses.

Key words: PAHs, VOCs, Levoglucosan, Source, Biomass, Combustion, Emission

1. 서 론

바이오매스 연소는 대기오염을 가중시키는 중요한
부문으로 음식연소, 농업잔재물 및 생활폐기물의 노

천소각, 아궁이, 목재난로와 보일러, 직화구이, 숯가마
등을 포함하는 주 배출원이다. 이와 같은 연소는 대부
분 적절한 관리가 이루어지지 않기 때문에 불완전 연
소가 수반되며 대기오염물질이 다량 배출된다. 특히,

농업잔재물 연소배출은 농촌에서 맥류, 잡곡, 서류, 채소, 특용작물, 과수 등의 잔재물 소각 시 발생하는 부문이다(Kim *et al.*, 2016). 농업잔재물 소각은 여러 단계의 화학반응을 거치면서, 분자구조의 쪼개짐, 탈수화 반응, 열분해 반응과 불완전 연소가 동시에 일어나면서 거대분자 바이오매스는 분자량이 작은 성분으로 변화하고, 최종산물인 검댕, 먼지 입자들로 발생된다(Kim *et al.*, 2016; Seo, 2014). 농업잔재물의 연소로 인하여 발생하는 입자상 물질은 유기탄소(Organic Carbon, OC), 원소탄소(Elemental Carbon, EC), 이온 성분, 금속과 비금속 성분 등으로 구성되어 있다.

유기탄소는 비휘발성의 levoglucosan과 같은 극성 유기성 입자, 중간 정도 혹은 비휘발성을 가진 분자량이 큰 다환방향족 탄화수소(Poly Aromatic Hydrocarbons, PAH), 휘발성을 가진 PAH 화합물 등 다양한 화학적 구조를 가진 유기화합물을 함유하고 있다(Li *et al.*, 2021; Seo, 2014). 연소배출은 탄소성분의 주요 배출원으로 목재, 짚, 풀 등을 태우는 것과 같은 바이오매스 연소는 수확기 시기에 지배적인 연소배출원이다(Hong *et al.*, 2022). Liu *et al.* (2019)은 중국 난징에서 바이오매스 연소로부터 발생하는 OC가 전체 OC 농도의 약 21%를 차지한다고 발표하였다. PAHs는 둘 이상의 방향족 고리가 결합된 유기탄소 화합물로 석탄, 석유, 목재 등의 유기성 화석연료 및 바이오매스의 불완전 연소 과정에서 발생하며, 자동차 매연 등에서도 배출된다(Baek *et al.*, 2019; Kim *et al.*, 2012). PAHs 중 벤젠고리가 5개인 benzo[a]pyrene은 발암성이 매우 큰 성분으로 대표적인 잔류성유기오염물질(POPs: Persistent Organic Pollutant)로 분류되며, 유럽에서는 장거리 이동 대기오염 국제협약의 POPs 의정서의 규제 대상물질로 선정되었다(Baek *et al.*, 2019; Kim *et al.*, 2012; Kim, 2003). 선행 연구들에서 바이오매스 연소과정에서 많은 양의 PAHs가 발생할 수 있으며, benzo[a]pyrene의 발생이 분석 조건에 따라 달라짐을 나타냈다(Vicente and Alves, 2018; Vicente *et al.*, 2016; Gonçalves *et al.*, 2012).

2014년 기준 모든 배출원에서 발생하는 SO₂ 배출 기여도를 추정한 결과, 발전소(43%), 사업(35%) 부문에서 가장 많이 배출되었다(Zhong *et al.*, 2020). 또한 바이오매스 연소는 인위적인 배출 및 자연 화재로 인한 SO₂ 배출량의 4.0%를 차지하였다. 일반적으로 석탄은 가장 큰 SO₂ 배출원이지만 일부 지역에서는 바이오매스 연소의 배출 기여도를 무시할 수 없다. 아프리카 SO₂ 총 배출량의 29%를 바이오매스 연소가 차지할 것으로 추정되었다(Smith *et al.*, 2001). 농업잔재물은 생활폐기물로 소각 시 과태료 처분 대상이지만 여전히 대다수 농민들은 관행적으로 불법 소각 활동을 하고 있다(Jeong *et al.*, 2018). 이러한 대기 중 농업잔재물 등에 의해 기여되는 대기오염물질의 정량적 기여량을 분석하기 위해서는 각 작물별 연소배출 성분을 파악하고, 이를 데이터로 축적해야 한다. 하지만 PM_{2.5} 배출원 관련 연구는 대부분 자동차, 비산먼지, 산업활동을 중점으로 진행되고 바이오매스 연소에 의한 배출원 관리는 여전히 미흡한 실정이다. 또한 바이오매스 연소 관련 배출량 추정이 국외 배출계수 연구 결과를 활용하여 진행되어 국내 현황을 반영한 연구는 아직까지 활성화되어 있지 않다(Park *et al.*, 2015; KEITI, 2014). 현재 국내 대기보전정책지원시스템(Clean Air Policy Support System; CAPSS)은 이를 관리하고 자료화하고 있지만, 기여량을 분석하기에 아직은 축적 자료의 한계성이 있다. 더 나아가, 기존 배출량 실험에 활용된 열림아궁이(open burning system) 방법은 배출량 산정에 불확도가 매우 크기 때문에 정확한 배출량 산정을 위한 연소실험 방법이 고안되어야 한다.

본 연구에서는 직접 설계·제작한 닫힌계 챔버를 활용하여 농업잔재물 연소에 따른 성분별 배출계수를 산정하였다. 또한 국가 대기인벤토리에 해당하는 대기오염물질 항목뿐만 아니라 이온 성분, levoglucosan, PAHs 배출계수를 추가로 산정하였다. 향후, 이 배출계수를 이용한 배출량 산정을 통해 대기질 관리의 기본자료로 활용될 수 있다.

2. 실험 방법

2.1 분석대상 선정

현재 CAPSS는 농업·농촌 분야 생물성 연소 중 농업잔재물의 소각에 의한 배출량 산정을 위해 과수(사과, 배, 복숭아, 포도), 두류(콩), 맥류(보리), 잡곡(옥수수), 채소(고추), 특용작물(참깨, 들깨, 땅콩), 기타(벼짚, 옥수수대)로 구분하여 13개 세분류 농업 배출원 자료를 구축하였다. 또한 수록된 바이오매스 연소 관련 농업잔재물의 배출계수 중 옥수수는 고추대의 배출계수를 적용하고 있으며, 땅콩은 콩의 배출계수를 적용하고 있다. 그러나 작물의 종류에 따라 잔재물의 성상이 다르므로 연소 시 배출되는 대기오염물질의 종류와 양이 상이하다. 따라서 옥수수, 땅콩 등 2종의 CAPSS 내 배출계수를 갱신할 필요가 있다. 또한 논 및 밭두렁과 경작지 주변의 소각은 주로 야생에서 서식하는 초본식물이 대상이 되고 있다. 하지만 현재 농업잔재물 소각에는 밭두렁 등의 소각활동은 고려되지 않고 있다.

따라서 연구에서는 농업잔재물의 배출계수에 대한

보완이 필요한 2종(옥수수, 땅콩)과 2018년 통계청 자료를 기준으로 경작지 면적 상위에 해당하는 작물 7종(벼짚, 수박, 양파, 마늘, 감, 감귤, 고구마)과 초본식물 1종을 포함한 10종을 최종 선정하였다. 또한 연소 시험 방법에 따른 배출 특성을 선행 연구 결과와 비교하기 위해 보리를 비교군으로 추가 선정하였다. 최종적으로 11종의 시료를 확보하여 연소시험을 통해 배출계수를 산정하였다.

2.2 연소시험 장치 설계

본 연구는 농업잔재물 연소배출계수를 산정하기 위해 챔버 연소 장치를 새롭게 구축하였다. 최적화된 연구 결과를 얻기 위해 ‘생물성 연소에 의한 대기오염물질 배출량 산정방법 편람(NIER, 2014)’, ‘생물성 연소에 의한 대기오염 배출자료 개선기술 개발(MOE, 2014)’ 및 ‘생물성연소배출량 산정법 개선(KEITI, 2014)’을 참고하여, EPA method5G 방법을 기준으로 설계·제작되었다. 더 나아가 외부유입에 따른 오염도가 증가되지 않는 닫힌계(closed system)로, 정확한 배출계수 산정을 위해 질량 유량계(mass flow controller)에 의해 유량이 측정 제어되도록 설계되어 운영되었다(그림 1).

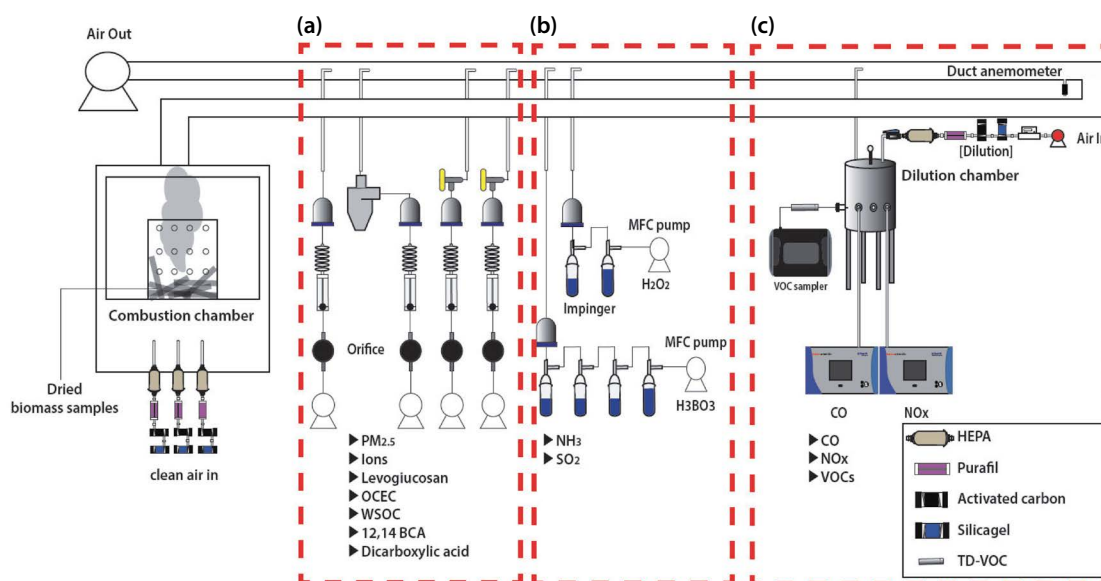


Fig. 1. Schematic diagram of closed chamber system for agricultural crop residues burning.

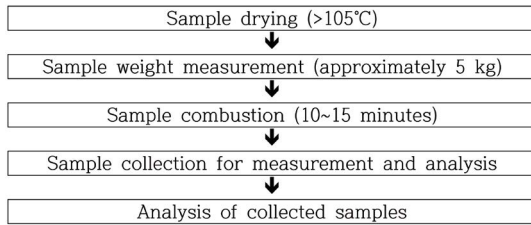


Fig. 2. Analytical sequence for samples from agricultural crop residues burning.

연소 시험 장치는 (1) 연소챔버, (2) 필터포집장치, (3) NH_3 및 SO_2 흡수액 포집장치, (4) 희석장치를 통한 CO , NO_x , Volatile Organic Compounds (VOCs) 측정 및 포집 장치로 총 4부분으로 구성되었다. 유입공기는 필터 (HEPA filter) 및 흡착제 (Silicagel, 활성탄 및 Purafil)에 의해 수분 및 배경가스 제거 후, 외기에 설치된 팬에 의한 음압에 의해 챔버로 유입되어 연소가 진행되며, 알루미늄 배관을 통해 등속 (0.2 m/sec) 하에 연소성 성분을 포집 분석하였다. 실험 결과의 정확도를 유지하기 위해 배연관 중간에 온도 및 유속 측정 장치를 설치하였으며 유속과 온도를 실시간 측정하여 실험 결과에 반영하였다.

연소실험을 위한 농업잔재물은 (1) 시료 건조, (2) 건조 시료의 중량 측정, (3) 연소, (4) 연소 중 가스상 물질의 측정 및 시료 포집, (5) 포집된 시료의 분석 순으로 진행하였다 (그림 2). 농업잔재물 연소는 수분함량에 따라 연소 시 발생하는 오염물질 양의 차이가 크기 때문에, 모든 시료를 4시간 이상 건조시켜 최대한 수분의 간섭을 받지 않도록 한 후 연소시험을 진행하였다. 건조된 시료의 무게를 측정한 후 10~15분 동안 시료를 연소시켜 발생하는 입자상 및 가스상 물질을 포집하였다.

2.3 시료 채취 및 분석

본 연구는 농업지역에서 수확 후의 농업잔재물 3~5 kg을 직접 확보하였다. 이때 초본식물은 밭 주변 야생식물이 서식하는 지역에서 채취했고, 감, 감귤 등 과수 시료는 가지치기 작업 시 발생하는 잔재물을 확보

Table 1. Target compounds for agricultural crop residues burning.

Class	Compounds
Carbonaceous	OC, EC
Organic molecular marker	Levoglucosan
Ionic compounds	Anion: F^- , Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} Cation: Na^+ , NH_4^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+}
PAHs	Naphtalene, Benzo[a]pyrene <i>et al.</i> , 16 species
Gas	CO , SO_2 , NH_3 , NO_x
VOCs	Acrylonitrile, Chloroform <i>et al.</i> , 29 species

하였다.

본 연구는 연소시험 시 발생하는 $\text{PM}_{2.5}$ 및 $\text{PM}_{2.5}$ 내 화학적 성분 (OC, EC, Levoglucosan, F^- , Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , Na^+ , NH_4^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+}), PAHs, NH_3 , CO , NO_x , SO_2 , VOC를 분석하였다 (표 1). NO_x (42iQ, thermoscientific, USA)는 화학발광법 (Chemiluminescence, CLD)을 이용하였고, CO (48iQ, thermoscientific, USA)는 시료에 특정 파장 (4.68 μm)의 적외선을 투과하여 흡수하는 원리를 이용한 비분산적외법 (Nondispersive Infrared, NDIR)으로 실시간 측정 농도를 정량화하였다. 본 연구에서 모든 장비는 측정 전 표준가스를 이용하여 검증 및 교정하였으며, 각각의 측정 기기 비교 측정을 통해 분석 신뢰성을 확보하였다. NH_3 는 샘플 투과 전과 후의 laser 강도 차이에 의해 흡광도를 계산하는 Lambert-Beer 법칙을 사용하는 Off-Axis Integrated Cavity Output Spectroscopy (OA-ICOS) 장비 (LGR, ABB Inc. Canada)를 이용하여 측정하였다 (Song *et al.*, 2020a). 연소 시 배출되는 SO_2 및 NH_3 는 고농도로 확인되어 실시간 관측 장비로 측정이 불가능하였다. 이에 대기오염공정시험법상의 과산화수소 및 붕산을 이용하여 시료를 포집한 후 SO_4^{2-} 와 NH_4^+ 이온을 이온크로마토그래피 (Metrohm 930, Switzerland)를 이용하여 분석하였다.

$\text{PM}_{2.5}$ 내 이온성분은 석영 여과지에 채취한 시료를 30 mL의 초순수액을 이용하여 추출하여 이온크로마토그래피를 이용하여 양이온 (Na^+ , NH_4^+ , Mg^{2+} ,

Ca^{2+}) 및 음이온(F^- , Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-}) 총 8가지의 성분을 분석하였다. 또한 현장 공시료(field blank) 분석을 통해 배경농도를 보정하여 시료 채취 시간에 따른 각 이온의 농도를 산출하였다. 음이온은 Metrohm Metrosep A Supp-5 칼럼, 0.7 mL/min 유속, 250 μL 주입량 및 3.7 mM Na_2CO_3 & 1.0 mM NaHCO_3 용리액 조건으로 분석하였으며 양이온은 Metrohm Metrosep C4-250 칼럼, 0.9 mL/min 유속 250 μL 주입량, 5 mM HNO_3 용리액의 조건으로 분석하였다. OC 및 EC 측정은 NIOSH5040 (National Institute of Occupational Safety & Health) 프로토콜(protocol)을 기초로 한 열광학적 투과도법을 이용하여 분석하였다. 시료분석 시 모든 항목에 대해서 분석시료의 10회 분석 후 재차분석 및 15회 분석 후 표준시료를 주입하여, 농도의 정확 정밀도를 오차율 5% 이내로 유지하였다(Song *et al.*, 2020a).

연소 시 발생하는 VOCs 분석은 유기용매를 사용하지 않고 유기 성분들을 완전히 분리하여 분석할 수 있는 Gas Chromatography/Mass Spectrometry-Thermal Desorption (GC/MS-TD)을 사용하였다. VOCs를 포집하기 위해 열탈착 전처리된 고체 흡착관을 이용하여 시료를 채취하였고, 연소가스를 포집 후 바로 밀봉팩으로 2단 밀봉 후 분석 전까지 4°C에서 냉장 보관하였다. 분석과정은 TD 기기에 시료가 포집된 고체 흡착관을 장착시킨 후 320°C에서 이동상 가스(Carrier gas) 헬륨을 사용하여 약 50 mL/min 유량으로 8분 동안 시료를 1차 열탈착시킨다. 저온 흡착관(Cold Trap)에서 -10°C로 1분간 시료를 저온 농축 및 재흡착을 유도한 후 320°C에서 다시 15분간 2차 열탈착하여 GC column으로 이동된다. GC column에 의해 분리된 시료들은 Quadruple MS를 통해 최종적으로 정성, 정량하였다. 또한 내부표준물질 Chlorobenzene-d5를 이용해 정량화하였다(Song *et al.*, 2021). PAHs의 경우 dichloromethane을 용리액으로 초음파기를 이용하여 추출한 후, 1 mL로 질소농축기를 이용하여 농축한 후, GC/MS를 이용하여 분석하였다. 사용된 GC 칼럼(HP-5MS, Length: 30 m, Diameter: 0.25 mm, Film thick-

ness: 0.25 μm)과, Quadruple MS를 통해 Selected Ion Monitoring (SIM) mode를 이용하여 최종적으로 검출하였다. 정확, 정밀도, 신뢰성 등에 대한 자세한 내용은 선행 연구에 나타냈다(Song *et al.*, 2020b).

연소 시 발생한 대기오염물질 농도를 이용하여 농업잔재물 연소에 대한 배출계수(EF)는 식 (1)을 이용하여 산정하였다.

$$EF(\text{g/kg}) = \frac{C \times D_f \times Q_i}{M \times Q_c} \quad (1)$$

여기서, C는 항목별 분석 방법에 의해 도출된 정량 값(g), D_f 는 희석기 희석배수, Q_i 는 연소시험 시설의 관유량(m^3/min), M은 연소시험에 사용한 시료 무게(kg), Q_c 는 포집유량(m^3/min)이다.

3. 결 과

3.1 연소시험 특성

농업잔재물 연소는 수분함량, 발열량, 밀도 등에 따라 발생하는 배출 특성이 다르게 나타난다(Park *et al.*, 2015). MOE (2014) ‘생물성 연소에 의한 대기오염 배출자료 개선기술 개발’의 연구 결과에 따르면 수분함량과 배출계수는 일정 부분 비례적인 관계를 보인다. 참깨대 연소 시 수분함량이 낮아질수록 PM 배출계수도 동일하게 낮아지는 것을 확인하였다. 이러한 결과는 동일한 농업잔재물을 소각하더라도 함유된 수분함량 차이에 의해 배출계수가 달라진다. 따라서 본 연구에서는 수분함량이 배출계수를 왜곡하는 것을 방지하기 위해 시료를 105°C에서 24시간 이상 건조시켜 수분을 배제한 후 연소시험을 진행하였다. 시료 내 수분을 배제함으로써 수분함량 차이에 의해 발생하는 실험 오차를 감소시켜 농업잔재물 고유의 배출계수를 제시할 수 있다.

본 연구에서 연소시험을 통해 발생한 수분량, 회분 및 가연분 기여도를 표 2에 정리하였다. 수분함량은 시료 건조 전후 무게를 비교하여 계산하였다. 시료에 포함된 수분은 1.0~24.6%로 다양하게 나타났으며 마

늘이 가장 많고, 감나무가 가장 낮게 나타났다. 다만 수분의 경우 시료 채취 및 수송 과정에 의한 손실 등을 고려할 경우 비교적 높은 불확도를 가지고 있을 것으로 판단된다. 11개의 시료 중 초본식물은 대부분이 연소해 5.5%만 회분으로 남았고, 감나무는 68.5%로 가장 많은 재를 생성하였다. 상대적으로 시료 상태가 단단할수록 회분이 많이 발생하는 것을 확인하였다.

3.2 PM_{2.5} 및 화학적 성분 배출계수

표 3은 11개 시료의 연소시험을 통해 PM_{2.5}와 PM_{2.5} 내 수용성 이온 성분(F⁻, Cl⁻, NO₃⁻, SO₄²⁻, Na⁺, NH₄⁺, Mg²⁺, Ca²⁺)의 합, PAHs, 2차 생성 미세먼지의 전구물질인 NO_x, SO₂ 및 NH₃, VOCs 배출계수 결과를 나타

Table 2. Relative amounts (%) of moisture, combustible components, and ash in samples from agricultural crop residues burning.

	Moisture (%)	Combustible components (%)	Ash (%)
Rice straw	7.1	75.3	17.6
Barley	13.1	81.4	5.5
Watermelon stem	22.5	41.2	36.3
Onion stem	22.3	55.3	22.4
Weed	11.5	83.1	5.5
Garlic stalk	24.6	57.6	17.8
Persimmon	1.0	30.5	68.5
Citrus eggplant	19.7	73.6	6.7
Corn stalk	7.5	52.4	40.0
Sweet potato stem	10.5	83.5	6.0
Peanut stalk	8.6	60.0	31.3

낸 것이다. 농업잔재물의 PM_{2.5} 배출계수를 감나무 연소가 39.9 g/kg으로 가장 높았고, 감귤이 1.2 g/kg으로 가장 낮아 감나무와 32배 차이를 보였다. 11개 시료의 PM_{2.5} 평균 배출계수는 16.8 g/kg이었다. 또한 농업잔재물 연소 시 탄소성분 및 levoglucosan, 수용성 이온 성분에 대한 배출계수를 산출하여 표 4에 나타났다. 본 결과는 향후 배출 오염원 분류표(source profile)를 개선하는 데 활용이 기대된다. OC 및 EC의 평균 배출계수는 10.1, 0.1 g/kg이었고, PM_{2.5} 내 각각 58.4(12.4~76.2), 0.8(0.2~4.7)%를 차지하였다. 땅콩 연소 시 가장 많은 OC를 배출하였고, 감귤이 가장 낮은 OC 배출계수가 산출되었다. 선행 연구 결과와 비교해 보면 Seo (2014)는 벚짚, 옥수수 연소 시 발생한 OC는 각각 44.1, 45.3%이었고, 본 연구는 53.7, 72.4%로 더 높은 기여율을 보여주었다. 앞선 연구의 EC의 기여도는 0.5, 0.3%이었고, 본 연구는 0.3, 0.6%로 낮은 기여율을 보여주었다. 또한 Jung *et al.* (2014a)은 벼 수확시기에 발생하는 연소 활동에 의한 OC 기여도는 45%를 차지하였다. 선행 연구 결과와 비슷한 수준에서 OC는 높고, EC는 낮은 결과를 나타냈고, 이는 연소 시 발행하는 2차 오염물질을 일부 포함하는 것으로 판단된다 (Jung *et al.*, 2014b; Seo, 2014; Kang and Lee, 2012). 농업잔재물 연소 시 PM_{2.5} 내 9가지의 이온 성분의 평균 배출계수는 Cl⁻ (0.119 g/kg) > K⁺ (0.097 g/kg) > NH₄⁺ (0.053 g/kg) > SO₄²⁻ (0.046 g/kg) > F⁻ (0.041 g/kg) > Ca²⁺ (0.011 g/kg) > Na⁺ (0.007 g/kg) > Mg²⁺

Table 3. Emission factor for PM and gaseous compounds from agricultural crop residues burning (g/kg).

	PM _{2.5}	ΣIons	ΣPAHs	CO	NO _x	SO ₂	NH ₃	ΣVOCs
Rice straw	22.88	0.24	0.23	158.20	0.50	0.38	0.30	0.23
Barley	16.80	0.35	0.04	65.27	0.05	0.14	0.10	0.52
Watermelon stem	19.36	1.40	0.01	257.20	0.41	109.78	3.92	0.42
Onion stem	13.17	0.22	0.03	374.67	0.02	11.56	0.93	0.53
Weed	16.87	0.16	0.11	88.97	0.10	0.54	0.56	0.05
Garlic stalk	5.11	0.16	0.01	154.05	0.32	0.32	0.38	0.13
Persimmon	39.93	0.35	0.12	121.93	0.50	0.31	1.84	0.88
Citrus eggplant	1.24	0.09	0.01	180.75	0.62	0.22	1.03	0.05
Corn stalk	11.54	0.58	0.01	210.66	1.28	0.77	0.91	0.74
Sweet potato stem	11.63	0.24	0.01	122.05	0.38	0.85	0.68	0.18
Peanut stalk	26.30	0.40	0.03	256.17	0.53	0.34	1.24	0.34

Table 4. Emission factor for OCEC and Ionic compounds from agricultural crop residues burning (g/kg).

	OC	EC	Levo	F ⁻	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	Na ⁺	NH ₄ ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺
Rice straw	12.29	0.07	0.88	0.091	0.038	0.002	0.039	0.002	0.040	0.012	0.005	0.014
Barley	7.23	0.05	0.18	0.062	0.101	0.000	0.022	0.008	0.024	0.101	0.004	0.024
Watermelon stem	9.81	0.92	0.12	0.024	0.501	0.019	0.111	0.013	0.100	0.604	0.013	0.014
Onion stem	7.65	0.06	0.03	0.014	0.049	0.001	0.045	0.007	0.022	0.067	0.004	0.008
Weed	9.51	0.04	0.97	0.063	0.009	0.001	0.024	0.004	0.028	0.006	0.010	0.020
Garlic stalk	3.25	0.02	0.05	0.005	0.081	0.000	0.018	0.001	0.014	0.044	0.000	0.001
Persimmon	16.93	0.07	0.06	0.091	0.035	0.005	0.037	0.003	0.101	0.069	0.001	0.007
Citrus eggplant	0.84	0.02	0.23	0.000	0.035	0.001	0.010	0.005	0.007	0.025	-	-
Corn stalk	8.36	0.07	0.17	0.014	0.335	0.005	0.036	0.016	0.127	0.044	-	0.002
Sweet potato stem	8.87	0.04	0.29	0.009	0.105	0.002	0.050	0.010	0.041	0.027	-	0.000
Peanut stalk	26.55	0.08	0.67	0.080	0.025	0.006	0.110	0.002	0.077	0.066	0.012	0.018

(0.006 g/kg) > NO₃⁻ (0.004 g/kg) 순으로 나타났다. Seo (2014)는 농업잔재물 연소 시 K⁺, Mg²⁺, Ca²⁺를 제외한 이온 성분의 기여도를 확인한 결과 벧짚의 경우, Cl⁻이 7.8%로 가장 높게 나타났고, 다음으로 SO₄²⁻, NH₄⁺, F⁻가 높아 본 연구와 유사한 결과를 확인하였다.

현재 바이오매스 연소는 대기오염의 주요 원인 중 하나로 일반적으로 OC, Cl⁻, K⁺, Levoglucosan이 배출되어 주요 추적자 성분으로 알려져 있다(Bhattarai *et al.*, 2019; Kim *et al.*, 2015; Kang and Lee, 2012; Kim *et al.*, 2012). 본 연구에서 PM_{2.5} 화학적 성분의 배출계수를 산출한 결과 OC (60.2%), EC (0.8%), Levoglucosan (2.0%), Cl⁻ (0.7%), K⁺ (0.6%) 순으로 기여도를 차지하여 동일한 결과를 나타냈다. Levoglucosan과 K⁺는 바이오매스 연소 과정, 즉 그을음과 화염에 크게 의존한다(Jung *et al.*, 2014b). Levoglucosan (Levo)은 연기 연소(smoldering)에서 배출량이 증가하고 K⁺는 화염 연소(flaming)로 인한 배출량이 증가하기 때문에 Levo/K⁺ 비율은 상대적으로 화염 연소보다 연기 연소가 더 높게 나타난다(Li *et al.*, 2021; Jung *et al.*, 2014b). 또한 연기 연소는 불완전 연소물인 CO, NH₃ 등이 발생될 가능성이 매우 높다. 본 연구에서 Levo/K⁺ 비율은 평균 23.3 (0.5~146.3)이었다. 초본식물과 벼가 각각 146.3, 82.7로 가장 높게 나타났고, 감나무, 고구마, 옥수수, 땅콩, 보리, 감귤, 마늘, 양파, 수박 순으로 높았다. 또한 Levo/OC 비율은 바이오매스 연소

로부터 OC에 대한 기여도를 추정하는 데 사용된다(Kim *et al.*, 2015). Jung *et al.* (2014a)에서 바이오매스 연소에 의한 Levo/OC 비율은 0.030 (0.016~0.046) 이었고, 본 연구에서 Levo/OC 비율 평균은 0.033 (0.008~0.093)이었다. 초본식물이 가장 큰 비율을 나타냈고, 벼, 감나무, 수박, 땅콩, 보리, 옥수수, 고구마, 양파, 마늘, 감귤 순으로 나타났다.

비료는 토지의 생산력을 높이고 식물의 성장을 촉진하는 물질로 작물에 따라 뿌려지는 무기질 및 유기질 비료의 영향을 받아 농업잔재물에 관련된 화학 원소 등이 잔류해 있기도 한다(Seo, 2014). 본 연구에서 연소 시 발생하는 PM_{2.5} 내 이온 성분의 평균 농도는 비료 제초제의 주요소인 N, K⁺, Cl⁻ 성분이 높은 것으로 분석되었다(Zhang *et al.*, 2017; Seo, 2014). 이러한 결과는 농업잔재물 연소배출계수 산정에 농업 활동 시 사용되는 비료 성분에 대한 추가 조사도 필요할 것으로 판단된다.

3.3 PAHs 배출계수

본 연구에서 농업잔재물 소각 시 발생하는 PAHs (Naphtalene, Biphenyl, Acenaphthylene, Acenaphene, Fluorene, Dibenzothiophene, Phenanthrene, Anthracene, Fluoranthene, Pyrene, Benzo[ghi]fluoranthene, Benzo[c]phenanthrene, Benz[a]anthracene, Cyclopenta[cd]pyrene, Chrysene, Benzo[b]fluoranthene, Benzo[a]pyrene, Indeno[1,2,3-cd]pyrene) 18개 항목에 대해 분

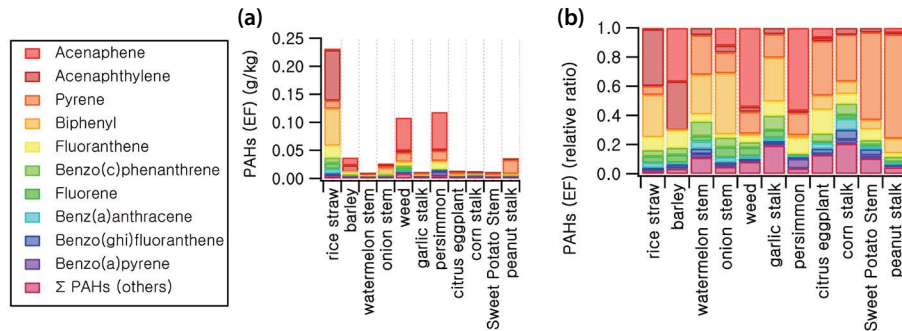


Fig. 3. Emission factor (EF) for (a) mass (g/kg) and (b) relative ratio of PAHs from agricultural crop residues burning.

Table 5. Emission factor for PAHs from agricultural crop residues burning (g/kg).

	Rice straw	Barley	Watermelon stem	Onion stem	Weed	Garlic stalk	Persimmon	Citrus eggplant	Corn stalk	Sweet potato stem	Peanut stalk
Acenaphene	0.0022	0.0137	0.0000	0.0032	0.0586	0.0000	0.0674	0.0008	0.0000	0.0000	0.0011
Acenaphthylene	0.0901	0.0124	0.0004	0.0013	0.0037	0.0004	0.0018	0.0003	0.0005	0.0003	0.0005
Pyrene	0.0143	0.0000	0.0022	0.0038	0.0162	0.0015	0.0182	0.0046	0.0034	0.0057	0.0248
Biphenyl	0.0663	0.0003	0.0022	0.0112	0.0015	0.0028	0.0023	0.0012	0.0009	0.0006	0.0035
Fluoranthene	0.0209	0.0042	0.0004	0.0006	0.0048	0.0009	0.0127	0.0020	0.0007	0.0007	0.0008
Benzo(c)phenanthrene	0.0098	0.0018	0.0008	0.0017	0.0040	0.0009	0.0021	0.0007	0.0008	0.0003	0.0012
Fluorene	0.0103	0.0020	0.0003	0.0019	0.0062	0.0005	0.0000	0.0001	0.0003	0.0001	0.0002
Benz(a)anthracene	0.0080	0.0005	0.0004	0.0009	0.0021	0.0002	0.0006	0.0005	0.0008	0.0002	0.0005
Benzo(ghi)fluoranthene	0.0042	0.0009	0.0003	0.0006	0.0019	0.0002	0.0015	0.0004	0.0007	0.0004	0.0004
Benzo(a)pyrene	0.0012	0.0002	0.0002	0.0002	0.0005	0.0001	0.0078	0.0001	0.0003	0.0002	0.0002
Σ PAHs ¹⁾	0.0041	0.0013	0.0009	0.0013	0.0088	0.0018	0.0044	0.0016	0.0022	0.0010	0.0016

¹⁾Σ PAHs = Benzo(b)fluoranthene, Chrysene, Cyclopenta(cd)pyrene, Naphtalene, Indeno[1,2,3-cd]pyrene, Anthracene, Dibenzothiophene, Phenanthrene

석하였다. 총 PAHs 배출계수는 벼가 0.2316 g/kg으로 가장 높았고, 수박이 약 28.6배 낮은 0.0081 g/kg으로 가장 낮았다. 또한 감나무 (0.1188 g/kg)와 초본식물 (0.1083 g/kg)의 PAHs 배출계수가 0.1 g/kg을 초과하였고, 그 외 8개 시료는 평균 0.0186 g/kg으로 낮은 배출계수를 나타내었다. 11종의 농업잔재물에서 배출된 PAHs 성분별 배출계수의 합은 Acenaphene, Acenaphthylene, Pyrene, Biphenyl, Fluoranthene이 각각 0.1470, 0.1117, 0.0947, 0.0928, 0.0487 g/kg 순으로 높았다. 상위 5개 성분의 배출계수 합은 총 PAHs의 평균 74.5 (51.9~88.2)%를 차지하였고, 땅콩이 가장 높았다. 그림 3과 표 5는 11종의 농업잔재물 연소시험으로부터 산출한 PAHs의 배출계수이며, 공통적으로 높았던

PAHs 상위 10개 항목 및 그 외 8개 항목의 합을 나타낸 것이다. 시료별 18개 항목의 PAHs 기여율을 분석한 결과, 벼는 Acenaphthylene (38.9%)가 가장 컸고, 보리, 초본식물, 감나무는 Acenaphene이 각각 36.7, 54.1, 56.7%를 차지하였다. 수박, 마늘, 양파는 Biphenyl이 각각 27.2, 30.1, 41.9%를 차지하였고, 옥수수, 감귤, 고구마, 땅콩은 Pyrene이 각각 32.1, 37.4, 60.0, 71.3%를 차지하였다. 연소로부터 발생하는 주요 PAHs는 Naphthalene, Phenanthrene, Pyrene 등이 있다 (Li *et al.*, 2019). 본 연구에서 11종의 시료는 공통적으로 Pyrene, Biphenyl, Acenaphthene, Fluorene, Fluoranthene 등으로 벤젠고리가 3~4개인 성분이 높은 배출계수를 나타냈다. 반면 벤젠고리가 5 이상인 Indeno[1,2,3-cd]

pyrene, Benzo[a]pyrene, Chrysene 등은 비교적 낮은 배출계수를 보였다. 또한 발암물질로 알려진 Benzo[a]pyrene 배출계수는 전체 PAHs의 약 1.7%를 차지하였고, 감나무가 6.6%로 가장 많은 기여율을 나타냈다. 일반적으로 벤젠고리 수가 2~3개인 가벼운 PAH는 기체상 분할과 관련된 성분으로 본 연구의 시료 포집 과정에서 이 성분들의 측정불확도가 높다. 4~5개 이상인 좀 더 무거운 PAH는 연료가 냉각됨에 따라 흡착 또는 응축에 의해 배출되는 입자상에 빠르게 부착되어 존재한다. 따라서 농업잔재물 연소에서 배출되는 PAHs는 주로 기체나 고체에 흡착된 형태로 존재하고 있다는 것을 알 수 있다. 이는 농업잔재물 연소로 인해 배출되는 PAHs가 비교적 넓은 범위에 영향을 미칠 수 있음을 시사한다. 연기 연소는 연소온도가 낮고 연소가스의 체류시간이 짧은 특징으로 불완전 연소물이 발생될 가능성이 매우 높다(Park *et al.*, 2015). 이에 본 연구는 연기 연소에 의해 주로 배출되는 Levoglucosan과 불완전 연소에 의해 주로 배출되는 PAHs의 상관성을 알아본 결과, 결정계수(R^2) 값이 0.83으로 높은 결과를 보였다(Li *et al.*, 2021; Park *et al.*, 2015).

3.4 가스상 물질 배출계수

11종의 농업잔재물 연소의 가스상 물질 CO, SO₂, NH₃, NO_x 배출계수 평균은 각각 180.9 g/kg, 0.4 g/kg, 11.4 g/kg, 1.1 g/kg이었고, CO가 비교적 높은 배출계수를 보여주었다(표 3). CO는 화석연료 연소와 바이오매스 연소로부터 주로 배출된다(Jung *et al.*, 2014a).

CO 배출계수는 양파가 374.7 g/kg으로 가장 높았고, 보리가 65.3 g/kg으로 가장 낮았다. SO₂ 배출계수는 옥수수가 1.3 g/kg으로 가장 높았으며 양파가 0.02 g/kg으로 CO와 반대로 가장 낮게 나타났다. NH₃ 배출계수는 수박이 다른 시료들보다 비교적 높은 배출계수 109.8 g/kg이 산출되었고, 보리가 0.1 g/kg으로 가장 낮게 나타났다. 마찬가지로 NO_x 배출계수는 수박이 유일하게 2 g/kg을 초과하는 3.9 g/kg으로 가장 높았으며 보리가 0.1 g/kg으로 가장 낮았다. 특이점은 수박과 양파의 NH₃ 배출계수가 1 g/kg 미만인 다른 시료들보다 높은 배출계수 특성을 보여주었다. 그림 5는 본 연구에서 연소시험을 진행한 농업잔재물이며 수박과 양파 시료의 겉면에 백색가루가 존재하는 것을 볼 수 있다. 정확한 원인을 파악하기 위해 본 연구에서 수박 시료의 표면 흰 가루를 증류수에 용해시켜 이온 성분을 측정 분석한 결과 비료의 주요 성분인 K⁺ 및 NH₄⁺가 10~30 mg/g으로 나타났다. 따라서 NH₃의 높은 배출계수는 연소시험에 사용된 수박과 양파 시료 표면에 함유된 비료 성분의 영향으로 판단된다. 결과적으로 농촌 지역에서 소각 활동 시 소각물질 표면에 잔류하는 비료 및 퇴비 성분이 연소 과정에서 대기오염물질 배출량을 증가시켜 대기에 악영향을 미칠 수 있음을 시사하고 있다. 2014년 기준, 전 세계적으로 발생한 바이오매스 연소로부터 SO₂ 배출량은 평균 4.26 Tg이었다. 이는 인위적인 배출 및 자연 화재로 인한 SO₂ 총 배출량의 4.0%를 차지하였고, 바이오매스가 주요 배출원이었던 일부 나라는 80%를 차지하였다(Ren *et*

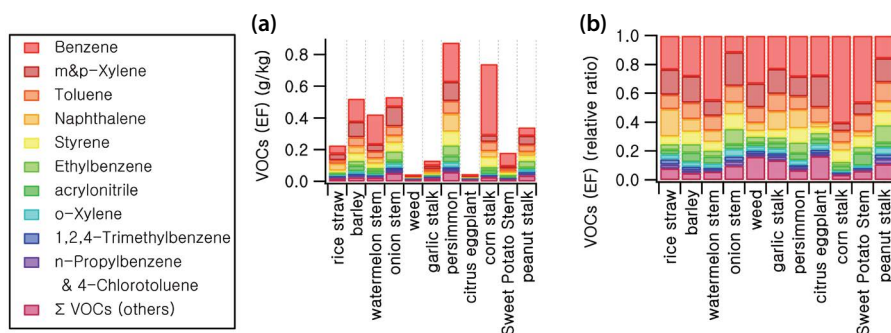


Fig. 4. Emission factor (EF) for (a) mass (g/kg) and (b) relative ratio of VOCs from agricultural crop residues burning.



Fig. 5. Pictures of raw agricultural samples for burning.

al., 2021). 일반적으로 SO_2 는 석탄과 석유 연소로부터 주로 배출되지만 바이오매스 연소에 의한 배출도 무시할 수 없다(Ren *et al.*, 2021). Zhong *et al.* (2020)의 연구에서 농업잔재물 SO_2 배출계수는 0.49 g/kg이었 고, 본 연구의 SO_2 배출계수는 0.43 g/kg으로 유사한 결과를 확인하였다.

인위적 또는 생물학적 활동을 통해 발생한 VOCs는 대기로 유입되어 오존과 $\text{PM}_{2.5}$ 생성에 기여한다(Regina *et al.*, 2018). 본 연구는 농업잔재물 소각 시 발생하는 VOCs (Acrylonitrile, Chlorobenzene, Ethylbenzene, m&p-Xylene, Styrene, 1,1-Dichloroethane, 1,2-DiChlorobenzene, 1,2-Dichloroethane, 1,1,1-Trichloroethane, Benzene, Toluene, Carbon tetrachloride, Trichloroethylene, Tetrachloroethylene, o-Xylene, Bromobenzene, Hexachloro-1,3-butadiene, 1,2,4-Trichlorobenzene, Naphthalene, n-Butylbenzene, 1,4-DiChlorobenzene, tert-Butylbenzene, sec-Butylbenzene, 1,3-DiChlorobenzene, Isopropylbenzene, 2-Chlorotoluene, n-Propylbenzene & 4-Chlorotoluene, 1,3,5-Trimethylbenzene, p-Isopropylbenzene, 1,2,4-Trimethylbenzene, Chloroform) 31개의 항목에 대해 TD-GC/MS를 이용하여 분석하였다. VOCs 평균 배출계수는 0.3698 g/kg 이었고, 감나무와 옥수수 배출계수가 각각 0.8758, 0.7399 g/kg으로 가장 높았다. 11종의 농업잔재물에서 배출된 VOCs 성분별 배출계수의 합은 Benzene이

Table 6. Emission factor for VOCs from agricultural crop residues burning (g/kg).

	Rice straw	Barley	Watermelon stem	Onion stem	Weed	Garlic stalk	Persimmon	Citrus eggplant	Corn stalk	Sweet potato stem	Peanut stalk
Benzene	0.0532	0.1463	0.1903	0.0615	0.0153	0.0302	0.2482	0.0130	0.4470	0.0836	0.0535
m&p-Xylene	0.0399	0.0963	0.0448	0.1243	0.0076	0.0225	0.1196	0.0102	0.0421	0.0151	0.0570
Toluene	0.0228	0.0589	0.0436	0.0606	0.0050	0.0160	0.0819	0.0051	0.0591	0.0212	0.0455
Naphthalene	0.0431	0.0465	0.0334	0.0446	0.0027	0.0166	0.1125	0.0015	0.0418	0.0059	0.0239
Styrene	0.0122	0.0441	0.0257	0.0538	0.0017	0.0067	0.0861	0.0017	0.0568	0.0129	0.0320
Ethylbenzene	0.0092	0.0310	0.0172	0.0574	0.0020	0.0050	0.0661	0.0020	0.0212	0.0078	0.0414
Acrylonitrile	0.0073	0.0336	0.0214	0.0171	0.0011	0.0051	0.0406	0.0017	0.0252	0.0155	0.0108
o-Xylene	0.0076	0.0174	0.0117	0.0270	0.0015	0.0042	0.0301	0.0018	0.0112	0.0030	0.0167
1,2,4-Trimethylbenzene	0.0082	0.0133	0.0064	0.0182	0.0011	0.0032	0.0149	0.0012	0.0046	0.0019	0.0107
n-Propylbenzene & 4-Chlorotoluene	0.0063	0.0095	0.0049	0.0172	0.0008	0.0034	0.0173	0.0009	0.0050	0.0019	0.0127
Σ VOCs ²⁾	0.181	0.0252	0.0244	0.0519	0.0074	0.0177	0.0585	0.0077	0.0259	0.0111	0.0372

²⁾ Σ VOCs = 2-Chlorotoluene, n-Butylbenzene, Bromobenzene, 1,3,5-Trimethylbenzene, 1,2-Dichloroethane, p-Isopropylbenzene, tert-Butylbenzene, Isopropylbenzene, 1,2-DiChlorobenzene, Chloroform, sec-Butylbenzene, Hexachloro-1,3-butadiene, Carbon tetrachloride, 1,2,4-Trichlorobenzene, 1,3-DiChlorobenzene, 1,4-DiChlorobenzene, 1,1,1-Trichloroethane, 1,1-Dichloroethane, 1,1,1-Trichloroethylene, Tetrachloroethylene

1.3421 g/kg으로 가장 높았고, 총 VOCs의 31.2 (11.5~60.4)%를 차지하였다. Benzene 다음으로 m&p-Xylene, Toluene, Naphthalene, Styrene, Ethylbenzene 순으로 각각 0.5794, 0.4197, 0.3725, 0.3337, 0.2603 g/kg의 높은 배출계수가 산출되었다. 또한 시료별 31개 항목의 VOCs 기여율을 분석한 결과, 땅콩과 양파는 m&p-Xylene이 각각 16.7, 23.3%로 31개 항목 중 가장 높았다. 땅콩과 양파를 제외한 9개 시료는 모두 Benzene 기여율이 가장 높았다. 그림 4와 표 6은 11개 농업잔재물 연소시험으로부터 산출한 VOCs 배출계수가 공통적으로 높았던 상위 10개 항목과 그 외 21개 항목의 합을 시료별로 정리하였다. 11종의 농업잔재물 연소 시 주요 VOCs 물질은 BTEX (Benzene, Toluene, Ethylbenzene, m&p-xylene, o-Xylene) 및 Acrylonitrile, Naphthalene 등으로 나타났으며, 이들 물질이 분석된 전체 31개의 VOCs의 약 80 (73~88)%를 차지하고 있었다. 그중에서 BTEX 배출계수는 67 (58~78)%를 차지하였고, 옥수수가 가장 높은 기여율을 차지하였다. 특히 Benzene은 BTEX의 46 (25~77)%를 차지하고 있었으며, 땅콩이 가장 낮고 옥수수가 가장 높았다. 국제암연구기관(IARC)에 의해 발암성 물질로 지정된 Benzene이 가지는 위해성을 생각했을 때 각별한 관리가 필요할 것으로 판단된다(Regina *et al.*, 2018).

NOx와 VOCs는 오존 전구물질로서 VOCs/NOx 비율이 8 이하로 낮은 경우에는 VOCs 농도를 감소시키고, 높은 경우는 NOx 농도를 감소시키는 것이 오존농도 저감에 효과적이다(Lee *et al.*, 2020; Sillman, 1999; Seinfeld, 1989). 본 연구 VOCs/NOx 비율은 양파

(34.2)와 보리(10.9)를 제외하고 평균 0.65 (0.4~1.7)로 낮게 나타났다. 이에 농업잔재물 연소 시 VOCs가 오존 생성에 영향력이 클 것으로 판단된다.

3.5 CAPSS 배출계수 비교

표 7은 CAPSS 데이터베이스가 반영된 한국환경산업기술원의 ‘생물성연소에 의한 대기오염 배출자료 개선기술 개발’에 제시된 결과와 본 연구에서 산출한 농업잔재물 배출계수이다. CAPSS의 경우 옥수수와 땅콩의 배출계수가 각각 고추와 콩의 배출계수를 적용하여 배출량 산정에 활용하였다. 하지만 잔재물의 종류에 따라 배출되는 대기오염물질 특징이 달라지기 때문에 본 연구에서 옥수수와 땅콩 잔재물을 채취해 연소실험을 진행하였다. 그 결과, 땅콩 잔재물 연소 시 NH₃ 배출계수가 CAPSS보다 약 62배 높았다. 또한 PM_{2.5}, CO 배출계수는 각각 약 2.6, 1.4배 높았고, 기존에 배출되지 않았던 SOx의 배출계수가 0.34 g/kg으로 배출되는 특성을 보여주었다. 반면에 7.17 g/kg이었던 NOx 배출계수가 0.53 g/kg으로 감소한 특성도 확인되었다. 고추의 배출계수를 적용했던 옥수수는 기존에 배출되지 않았던 SOx와 NH₃가 각각 0.77, 0.91 g/kg의 배출계수가 확인되었다. CO의 배출계수는 유사한 결과를 나타냈고, PM_{2.5}는 약 1.5배 높았다. 반면에 VOC 배출계수가 약 54.4배 감소하였다. 결과적으로 농업잔재물 종류에 따라 배출계수 특징을 다르게 나타내기 때문에 유사한 계열이라고 해도 대체할 수 없다. 또한 연소 방법에 따른 배출 특성을 비교하기 위해 비교군으로 보리를 선정하였다. CAPSS에

Table 7. Comparison of this study and CAPSS results (g/kg).

		Emission factor					Note
		CO	NOx	SOx	VOC	PM _{2.5}	
1	Peanut stalk	184.38	7.17	–	27.36	10.11	CAPSS
		256.17	0.53	0.34	0.34	26.30	update
2	Corn stalk	206.58	4.94	–	40.25	7.94	CAPSS
		210.66	1.28	0.77	0.74	11.54	update
3	Barley	200.58	5.21	–	105.2	35.24	CAPSS
		65.27	0.05	0.14	0.52	16.80	update

선 배출되지 않았던 SO_x 배출계수가 0.14 g/kg이었고, 0.01 g/kg으로 낮았던 NH₃ 배출계수가 0.1 g/kg으로 10배 증가하였다. 반면에 CO, NO_x, VOCs, PM_{2.5} 배출계수는 각각 3.1, 104.2, 202.3, 2.1배 감소하였다. 이러한 결과는 CAPSS 배출계수 산정방법과 다르게 불확도를 줄이기 위해 (1) 닫힌계 챔버를 이용하고, (2) 시료를 건조시켜 수분의 함량을 배제시킨 영향이 큰 것으로 판단된다. 앞서 언급했듯이 수분함량은 배출계수와 비례관계에 있기 때문이다.

4. 결 론

본 연구에서는 CAPSS에 포함되지 않은, 농업잔재물에 대한 연소배출계수를 산정하고자, 연소챔버, 필터포집장치, NH₃ 및 SO₂ 흡수액 포집장치, 희석장치를 통한 CO, NO_x, VOCs 측정장치로 구성된 닫힌계 챔버를 활용하여 성분별 배출계수를 산정하였다. 연소시험에 의해 11개 작물(옥수수, 땅콩, 벼, 수박, 양파, 마늘, 감, 감귤, 고구마, 초본식물)의 배출계수를 분석한 결과 각 작물의 특성에 따라 고유의 값을 나타냈다. PM_{2.5} 내 이온 성분의 평균 배출계수는 바이오매스 연소 추적자 역할을 하는 Cl⁻, K⁺이 가장 높은 것으로 분석되었다. 또한 수박과 양파의 경우, 사용된 비료가 시료 표면에 남아있어 비료 주요 성분들이 검출되어 배출계수 산정에 영향을 주었다. 이러한 결과는 농업 활동에 사용되는 비료의 영향도 고려되어야 할 사항으로 판단된다. 또한 본 연구는 연기 연소에 의해 주로 배출되는 Levoglucosan과 불완전 연소에 의해 주로 배출되는 PAHs의 상관성을 알아본 결과, 0.83의 높은 상관성을 보여주었으며, 11종의 시료 연소 시 주요 VOCs 물질은 BTEX (Benzene, Toluene, Ethylbenzene, m&p-xylene, o-Xylene) 및 Acrylonitrile, Naphthalene 등으로 분석된 전체 31개의 VOCs의 약 80 (73~88)%를 차지하였다. 특히 1급 발암물질로 지정된 Benzene은 BTEX의 46 (25~77)%를 차지하여 상대적으로 높은 배출량을 나타냈다. 본 연구 결과는 농업

활동에 의한 활동도와 함께 배출량 계산에 활용될 수 있으며, 우리나라 농업잔재물에 따른 대기 중 오염성분의 정량적 기여량을 산출하는 데 기여할 것으로 판단한다. 또한 향후 연소활동으로부터 발생하는 대기오염물질들이 기후 및 건강에 미치는 영향을 평가할 때 활용될 것으로 기대된다.

감사의 글

본 연구는 농림축산식품부의 재원으로 농림식품기술기획평가원의 농생명산업기술개발사업의 지원(과제번호: 319108-2) 및 한국연구재단의 지원(NRF-2020M3G1A1115000)으로 수행되었습니다. 본 챔버 연소 실험에 도움을 주신 목포대학교 김문수 및 박혜령 연구원님께 깊은 감사 드립니다.

References

- Baek, J.M., Se, Y.K., Baek, S.O. (2019) Occurrence of Particulate Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Phthalates in the Ambient Air of Yeosu · Gwangyang Area, *Journal of Korean Society for Atmospheric Environment*, 35(6), 767-785. <https://doi.org/10.5572/KOSAE.2019.35.6.767>
- Bhattarai, H., Saikawa, E., Wan, X., Zhu, H., Ram, K., Gao, S., Kang, S., Zhang, Q., Zhang, Y., Wu, G., Wang, X., Kawamura, K., Fu, P., Cong, Z. (2019) Levoglucosan as a tracer of biomass burning: Recent progress and perspectives, *Atmospheric Research*, 220, 20-33. <https://doi.org/10.1016/j.atmosres.2019.01.004>
- Gonçalves, C., Alves, C., Pio, C. (2012) Inventory of fine particulate organic compound emissions from residential wood combustion in Portugal, *Atmospheric Environment* 50, 297-306. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2011.12.013>
- Hong, Y., Cao, F., Fan, M.Y., Lin, Y.C., Gul, C., Yu, M., Wu, X., Zhai, X., Zhang, Y.L. (2022) Impacts of chemical degradation of levoglucosan on quantifying biomass burning contribution to carbonaceous aerosols: A case study in Northeast China, *Science of The Total Environment*,

- 819(1), 152007. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.152007>
- Jeong, J.H., Lim, J.M., Lee, J.H. (2018) Source Apportionment and Chemical Characteristics /of Atmospheric PM_{2.5} in an Agricultural Area of Korea, *Journal of Environmental Impact Assessment*, 27(5), 431-449. <https://doi.org/10.14249/eia.2018.27.5.431>
- Jung, J.S., Lee, S.I., Kim, H.S., Kim, D.Y., Lee, H.E., Oh, S.H. (2014a) Quantitative determination of the biomass-burning contribution to atmospheric carbonaceous aerosols in daejeon, Korea, during the rice-harvest period, *Atmospheric Environment*, 89, 642-650. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2014.03.010>
- Jung, N.E., Heo, S.H., Jo, M.R., Kim, H.C., Jang, S.K., Hong, J.H., Dong, J.I., Lee, S.B. (2014b) The Characterization of Incomplete Combustion Products in Open Burning, *Journal of Korean Society for Atmospheric Environment*, 30(1), 48-58. <https://doi.org/10.5572/KOSAE.2014.30.1.048>
- Kang, B.W., Lee, H.S. (2012) A Study on the Source Profile Development for Fine Particles (PM_{2.5}) Emitted from Biomass Burning, *Journal of Korean Society for Atmospheric Environment*, 28(4), 384-395. <https://doi.org/10.5572/KOSAE.2012.28.4.384>
- Kim, D.K., Lee, T.J., Kim, S.C., Kim, D.S. (2012) Sources Apportionment Estimation of Ambient PM_{2.5} and Identification of Combustion Sources by Using Concentration Ratios of PAHs, *Journal of Korean Society for Atmospheric Environment*, 25(5), 538-555. <https://doi.org/10.5572/KOSAE.2012.28.5.538>
- Kim, D.Y., Choi, M.A., Han, Y.H., Park, S.K. (2016) A Study on Estimation of Air Pollutants Emission from Agricultural Waste Burning, *Journal of Korean Society for Atmospheric Environment*, 32(2), 167-175. <https://doi.org/10.5572/KOSAE.2016.32.2.167>
- Kim, H.S., Jeong, J.S., Lee, J.H., Lee, S.I. (2015) Seasonal Characteristics of Organic Carbon and Elemental Carbon in PM_{2.5} in Daejeon, *Journal of Korean Society for Atmospheric Environment*, 31(1), 28-40. <https://doi.org/10.5572/KOSAE.2015.31.1.028>
- Kim, Y.S. (2003) Characteristics and status of persistent organic pollutants and heavy metals in ambient air, *Journal of Korean Society for Atmospheric Environment*, 19(2), 113-132.
- Korea Environmental Industry and Technology Institute (KEITI) (2014) Improvement of Air Pollution Emission Data by Biomass burning.
- Lee, H.K., Choi, E.L., Lee, H.J., Lee, S.Y., Lee, J.Y. (2020) A Study on the Seasonal Correlation between O₃ and PM_{2.5} in Seoul in 2017, *Journal of Korean Society for Atmospheric Environment*, 36(4), 533-542. <https://doi.org/10.5572/KOSAE.2020.36.4.533>
- Li, W., Ge, P., Chen, M., Tang, J., Cao, M., Cui, Y., Hu, K., Nie, D. (2021) Tracers from Biomass Burning Emissions and Identification of Biomass Burning, *Atmosphere*, 12(11), 1401. <https://doi.org/10.3390/atmos12111401>
- Li, Z., Wang, Y., Guo, S., Li, Z., Xing, Y., Liu, G., Fang, R., Hu, Y., Zhu, H., Yan, Y. (2019) PM_{2.5} Associated PAHs and Inorganic Elements from Combustion of Biomass, Cable Wrapping, Domestic Waste, and Garbage for Power Generation, *Aerosol and Air Quality Research*, 19(11), 2502-2517. <https://doi.org/10.4209/aaqr.2019.10.0495>
- Liu, X., Zhang, Y.L., Peng, Y., Xu, L., Zhu, C., Cao, F., Zhai, X., Haque, M.M., Yang, C., Chang, Y., Huang, T., Xu, Z., Bao, M., Zhang, W., Fan, M., Lee, X. (2019) Chemical and optical properties of carbonaceous aerosols in Nanjing, eastern China: regionally transported biomass burning contribution, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 19(17), 11213-11233. <https://doi.org/10.5194/acp-19-11213-2019>
- Ministry of Environment (MOE) (2014) Improvement of Air Pollution Emission Data by Biomass Burning. <https://doi.org/10.23000/TRKO201500001374> (accessed on May, 16, 2015).
- National Institute of Environment Research (NIER) (2014) A guide book on the calculation method of air pollution emission from biomass burning.
- Park, S.K., Hong, Y.S., Kim, D.K., Kim, D.Y., Jang, Y.K. (2015) Emission of Air Pollutants from Agricultural Crop Residues Burning, *Korean Society for Atmospheric Environment*, 31(1), 63-71. <https://doi.org/10.5572/KOSAE.2015.31.1.063>
- Regina, M.M., Rocio, L.V., Omar, A.A. (2018) Volatile Organic Compounds in Air: Sources, Distribution, Exposure and Associated Illnesses in Children, Sources, Distribution, Exposure and Associated Illnesses in Children, *Annals of Global Health*, 84(2), 225-238. <https://doi.org/10.29024/aogh.910>
- Ren, Y., Shen, G., Shen, H., Zhong, Q., Xu, H., Meng, W., Zhang, W., Yu, X., Yun, X., Chen, Y., Li, B., Cheng, H., Zhu, D., Tao, S. (2021) Contributions of biomass burning to global and regional SO₂ emissions, *Atmospheric Research*, 260, 105709. <https://doi.org/10.1016/j.atmosres.2021.105709>
- Seinfeld, J.H. (1989) Urban air pollution, State of the science, *Science*, 243, 745-752.
- Seo, Y.H. (2014) Source profile of PM₁₀ emitted upon agricultural

- biomass combustion, *Journal of Korea Society of Environmental Administration*, 20(1), 1-7.
- Sillman, S. (1999) The relation between ozone, NOx and hydrocarbons in urban and polluted rural environments, *Atmospheric Environment*, 33, 1821-1845.
- Smith, S.J., Pitcher, H., Wigley, T.M.L. (2001) Global and regional anthropogenic sulfur dioxide emissions, *Global and Planetary Change*, 29(1-2), 99-119. [https://doi.org/10.1016/S0921-8181\(00\)00057-6](https://doi.org/10.1016/S0921-8181(00)00057-6)
- Song, M., Kim, M., Kim, M., Lee, K.-H., Bae, M.-S. (2020a) Relationship between Long-range Transport of Ammonia and Ammonium in Wintertime in Suburban Area, *Journal of Korean Society for Atmospheric Environment*, 36(4), 543-557. <https://doi.org/10.5572/KOSAE.2020.36.4.543>
- Song, M., Lee, K., Oh, S.-H., Bae, M.-S. (2020b) Impact of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) from an Asphalt Mix Plant in a Suburban Residential Area, *Applied Science*, 10, 4632. <https://doi.org/10.3390/app10134632>
- Song, M., Lee, H., Oh, S.-H., Park, C., Jeon, Y., Bae, M.-S. (2021) Prospects of Standard Analysis for Ambient VOCs using TD-GCMS - Comparison of External and Internal Calibration Methods, *Journal of Korean Society for Atmospheric Environment*, 37(2), 355-366. <https://doi.org/10.5572/KOSAE.2021.37.2.355>
- Vicente, E.D., Alves, C.A. (2018) An overview of particulate emissions from residential biomass combustion, *Atmospheric Research*, 199, 159-185. <https://doi.org/10.1016/j.atmosres.2017.08.027>
- Vicente, E.D., Vicente, A.M., Musa Bandowe, B.A., Alves, C.A. (2016) Particulate phase emission of parent polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and their derivatives (alkyl-PAHs, oxygenated-PAHs, azaarenes and nitrated PAHs) from manually and automatically fired combustion appliances, *Air Quality, Atmosphere & Health*, 9(6), 653-668. <https://doi.org/10.1007/s11869-015-0364-1>
- Zhang, H., Hu, J., Qi, Y., Li, C., Chen, J., Wang, X., He, J., Wang, S., Hao, J., Zhang, L., Zhang, L., Zhang, Y., Li, R., Wang, S., Chai, F. (2017) Emission characterization, environmental impact, and control measure of PM_{2.5} emitted from agricultural crop residue burning in China, *Journal of Cleaner Production*, 149, 629-635. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.02.092>
- Zhong, Q., Shen, H., Yun, X., Chen, Y., Ren, Y., Xu, H., Shen, G., Du, W., Meng, J., Li, W., Ma, J., Tao, S. (2020) Global sulfur dioxide emissions and the driving forces, *Environmental Science & Technology*, 54, 6508-6517. <https://doi.org/10.1021/acs.est.9b07696>

Authors Information

유근혜 (국립목포대학교 연구교수) (fanygh89@mnu.ac.kr)

송명기 (국립목포대학교 연구교수) (msong@mnu.ac.kr)

김민성 (국립목포대학교 석사과정연구원)

(s153702@365.mokpo.ac.kr)

오세호 (국립목포대학교 박사과정연구원)

(d17418202@365.mokpo.ac.kr)

유근배 (광주과학기술원 선임연구원) (goodfish@gist.ac.kr)

이병태 (광주과학기술원 연구교수) (btleee@gist.ac.kr)

한경만 (광주과학기술원 연구교수) (kmhan@gist.ac.kr)

배민석 (국립목포대학교 교수) (minsbae@mnu.ac.kr)