

선박용 경유와 육상용 초저황 경유의 연소과정에서 배출되는 입자상물질에 대한 라만 분석값 비교 연구

노범석¹ · 최재혁² · 박설현³ · 이원주⁴ · 조권희[†]

(Received April 13, 2018 ; Revised May 1, 2018 ; Accepted May 18, 2018)

Comparison of Raman analysis values for particulate matter emitted from combustion process of marine gas oil and ultra low-sulfur diesel oil

Beom-Seok Rho¹ · Jae-Hyuk Choi² · Seul-Hyun Park³ · Won-Ju Lee⁴ · Kwon-Hae Cho[†]

요약: 선박 연료유가 연소하는 과정에서 배출되는 오염물질은 대기오염을 유발하고 인체에 유해한 영향을 미치는 것으로 알려져 있다. 하지만 입자상물질(Particulate Matter: PM)에 대한 규제는 아직 논의단계에 있으므로 선제적인 대응이 필요하다. 이번 논문의 목적은 국제 협약에 대응하기 위해 요구되는 측정 장치 및 저감 기술 개발에 필요한 선박연료유에서 배출되는 입자상물질의 기초적인 데이터 구축이다. 첫 번째 단계로 선박용 연료유 중에서 선박용 경유(MGO)급에 해당하는 연료를 분석하였다. 분석 방법으로는 입자상물질의 화학적 특성을 파악할 수 있는 라만 분광법을 통해 분석값을 측정하였다. 특성 비교를 위해 디젤 자동차 엔진에 사용되는 초저황 경유(ULSD)를 같은 방법으로 측정하였다. 라만 분석값은 532 nm의 레이저를 이용하는 광학적인 방법을 통해 라만 시프트에 대한 산란 강도를 측정하였다. 532 nm 대역에서 측정된 D피크와 G피크의 비인 I_G/I_D 값은 MGO의 경우 0.74, ULSD의 경우 1.22으로 계산되었다. MGO 샘플의 경우 I_G/I_D 비가 1보다 작은 값을 나타내므로 무정형 탄소 구조 경향을 지니고 있음을 확인하였고, ULSD 샘플의 경우 I_G/I_D 비가 1보다 크므로 흑연화된 탄소 구조 경향을 지니고 있음을 확인하였다.

주제어: 선박용 경유, 초저황 경유, 라만 분광법, 흑연화, 무정형

Abstract: The pollutant emitted owing to the combustion process of marine fuel oil causes air pollution and influences the human body negatively. The regulations on particulate matter are still being debated however, and thus, preemptive action is needed. The purpose of this research is to obtain the basic data required to develop measurement devices for particulate matter emitted from marine fuel oil, and abatement technologies needed to comply with guidelines from international conventions. In the first step, the fuel corresponding to the Marine Gas Oil (MGO) grade was analyzed. Chemical characteristics of emitted particulate matter were analyzed using Raman spectroscopy. The Ultra Low-Sulfur Diesel Oil (ULSD) used in a diesel automobile was evaluated in the same manner to compare characteristics. The scattering intensity for the Raman shift was measured by an optical method, by using a laser of 532 nm. The I_G/I_D value, which is the ratio of the D_{peak} and G_{peak} measured at 532 nm, was calculated to be 0.74 for MGO and 1.22 for ULSD. The sample of MGO had an amorphous carbon structure because the I_G/I_D ratio was less than 1, whereas the ULSD sample had a graphitized carbon structure because the I_G/I_D ratio was larger than 1.

Keywords: Marine gas oil, Ultra low sulfur diesel oil, Raman spectroscopy, Graphitizing, Amorphous

1. 서론

최근의 기술 발전은 효율성 측면보다는 환경 보호가 바탕이 되는 방향으로 진행되고 있다. 선박 배기가스가 전 세계 대기 및 해양 오염에 영향을 주고 있는 것을 인식하고

있기 때문에 국제 사회 및 각 국가들의 자발적인 개선 노력과 증가되고 있는 오염 방지를 위한 규칙 및 규정 등에 직면하고 있다(V. Eyring *et al.* [1]).

이에 발맞춰 IMO에서는 선박으로부터 배출되는 대기

[†] Corresponding Author (ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-1539-655X>): Department of Offshore Plant Management, Korea Maritime and Ocean University, 727, Taejong-ro, Yeongdo-gu, Busan 49112, Korea, E-mail: khcho@kmou.ac.kr, Tel: 051-410-4252

1 Education & Management Team, Korea Institute of Maritime and Fisheries Technology, E-mail: bsro@seaman.or.kr, Tel: 051-620-5779

2 Division of Marine System Engineering, Korea Maritime and Ocean University, E-mail: choi_jh@kmou.ac.kr, Tel: 051-410-4257

3 Department of Mechanical Systems Engineering, Chosun University, E-mail: isaac@chosun.ac.kr, Tel: 062-230-7174

4 Division of Marine Engineering, Korea Maritime and Ocean University, E-mail: skywonju@kmou.ac.kr, Tel: 051-410-4262

This is an Open Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>), which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

오염물질을 규제하는 협약이 제정되어 시행되고 있는데 선박으로부터 NO_x, SO_x, CFCs, 할론가스는 물론 선박 폐기물을 소각할 때 나오는 가스까지 거의 모든 대기오염물질의 배출을 통제함으로써 선박에 의한 대기오염 발생을 억제하고 있다(IMO [2]). 그리고 최근에는 선박 엔진 연소에 의해 발생하는 입자상물질 규제에 대한 논의도 활발하게 이루어짐에 따라 규제 표준이 도출되었다(S. C. Choi *et al.* [3]).

탄화수소 계열의 연료를 연소하는 과정에서 배출되는 입자상물질은 대기오염을 유발하고 인체에 유해한 영향을 미치는 것으로 알려져 있다(J. Y. Lee *et al.* [4]). 인체 유해성 측면에서 보면 기관의 연소에 의한 배기가스는 암 발생 위험을 증가시키는 것으로 알려져 있으며, PAH 등을 포함하는 입자상물질은 입자 자체만으로도 암을 유발시킬 수 있다고 보고되고 있다. 그리고 천식과 기관지 질환을 지속적으로 유발시키는 것으로 드러나고 있다(WHO [5]).

현대 사회에서는 경제 성장의 이슈에서 예전보다 얼마나 더 환경적이고 얼마나 인체에 덜 유해한가에 대한 문제를 더 중요한 부분으로 인식하고 있다. 이에 따라 선진국을 중심으로 디젤 기관이나 산업용 가스터빈 등과 같은 연소 기관에서 발생하는 입자상물질이 대기로 배출되는 것에 대해서 강력한 규제를 실시하고 있다.

이러한 배출 규제가 제대로 진행되기 위해서는, 이에 대한 실효성과 대책 마련에 필요한 다양한 연구가 수행되어야 하는데 육상 분야에서는 연소 과정에서 배출되는 입자상물질이나 BC에 대한 관련 연구가 많이 수행되었다.

제한적이지만 해사 분야의 연구 사례를 살펴보면, 다양한 종류의 선박엔진으로부터 배출되는 배기가스를 실측하고 배출특성을 정리하여 선박용 엔진의 배기 배출물 현황을 파악하는 기초 연구가 수행되었다(D. A. Cooper [6]).

2행정 기관에 선박용 정제유 및 중유를 적용하고, Scanning Mobility Particle Sizer Spectrometer(SMPS)를 이용하여 PM의 배출량 및 입경분포를 규명하는 연구를 수행하여, 통상 알려진 육상용 엔진의 PM 배출경향과 선박용 엔진의 PM배출경향이 다소 상이함을 규명한바 있다(A. Kasper *et al.* [7]).

H. Agrawal *et al.* (2008)의 경우 원양항해를 하는 컨테이너 선박에서 PM 배출 경향을 파악하는 연구를 수행하였다(H. Agrawal *et al.* [8]).

선박용 4행정 기관에 고풍유와 저황유를 사용하며 디젤 미립자 필터(Diesel Particulate Filter, DPF)의 영향을 연구하여, 입자상물질 배출에 DPF가 효과적임을 규명한 바 있다(G. F. Moon *et al.* [9]).

바이오디젤과 디젤유 연기입자에 대한 광학특성 및 무차원 광소멸계수 측정에 대한 연구가 수행되었다(J. H. Choi *et al.* [10]).

운항 중 한국해양대학교 한바다호 2행정 주기관을 이용

하여, 엔진 부하, RPM 등의 조건 등을 변경하면서 배출되는 배기가스 내 입자상물질의 구조 특성에 대한 연구가 수행되었다(W. J. Lee *et al.* [11]).

각국 정부 및 국제기구는 앞서 설명한바와 같이 입자상물질에 대한 배출 규제에 대해 지속적인 논의가 진행되고 있다. 이에 따라, 이러한 규제에 대응하기 위해 필요한 입자상물질 측정 장치 및 저감 기술 개발이 반드시 수반되어야 하는 상황이다.

본 논문의 목적은 이러한 측정 장치 및 저감 기술 개발에 필요한 선박연료유에서 배출되는 입자상물질의 기초적인 데이터 구축이며, 첫 번째 단계로 선박연료유 중에서 선박용 경유(MGO)급에 해당하는 연료를 분석하였다. 분석 방법으로는 입자상물질의 화학적 특성을 파악할 수 있는 라만 분광법을 통해 분석값을 측정하였다. 특성 비교를 위해 디젤 자동차 엔진에 사용되는 초저황 경유(ULSD)를 같은 방법으로 측정하였다.

2. IMO의 입자상물질 규제 현황

PPR(해양오염방지대응 전문위원회: Sub-Committee on Pollution Prevention and Response) 1차 회의에서는 국제항해를 하는 선박에서 배출되는 BC(Black Carbon)에 의한 북극 지방에 미치는 영향에 대해 논의하였다. BC 정의 수립과 관련하여 제시된 4가지 정의 중 eBC (Equivalent Black Carbon) 및 LAC(Light-Absorbing Carbon) 두 개 중에서 정하는 것으로 좁히는데 합의하여 이를 MEPC에 보고하고 추가로 지침을 받는데 동의하였다(MEPC PPR [12]).

PPR 2차 회의에서는 BC의 정의가 극지방의 기후 변화에 적합하도록 도출되었으나, 선박의 엔진에서 배출되는 실측 데이터를 통해서 정의에 대한 추가적인 검토를 진행하기로 하였다. 실선 및 엔진 테스트를 통하여 다양한 BC 측정 방법을 연구하여 관련된 사항을 추가 검토하기로 하였다(MEPC PPR [13]).

PPR 3차 회의에서는 BC 측정 및 제어 방법에 대한 초안을 만들기 위해서는 BC 배출 자료 수집이 필요하다는 판단 하에 ‘측정보고 프로토콜(Measurement Protocol)’을 수립하고 자발적인 데이터 수집 및 연구에 대한 협력에 이 프로토콜을 적용하는 문제가 논의되었다(MEPC PPR [14]).

PPR 4차 회의에서는 측정 연구들의 자료들을 검토하여 BC의 검토를 위한 작업 계획(Work Plan) 및 정의 등에 지속적으로 논의하였는데, 정의는 기존 내용을 그대로 사용하기로 하였고 작업 계획을 마련하였다(MEPC PPR [15]).

PPR 5차 회의에서는 BC 데이터 수집을 위한 자발적 측정 연구에 대한 BC 보고 프로토콜을 완료하였다. 동 회의 기간 동안 제안된 FSN(Filter Smoke Number), LII(Laser Induced Incandescence), PAS(Photo-Acoustic Spectrometry)를 가장 적절한 측정 방법으로 선정하였다(MEPC PPR [16]).

3. 연료유 성상 및 실험장치

3.1 실험장치 및 연료유성상

Figure 1는 입자상물질을 채집하기 위한 실험장치이다. 실험 연료유의 연소 과정에서 배출되는 배기가스를 진공 펌프를 통해 TC(Transmission Cell) 쪽으로 흡입한다. TC 하류 쪽에는 입자상물질 채집 장치인 기공(Pore) 크기가 0.7 μm의 광섬유 필터가 장착되어 있으며, 입자상물질만을 일정 시간동안 채집한다.

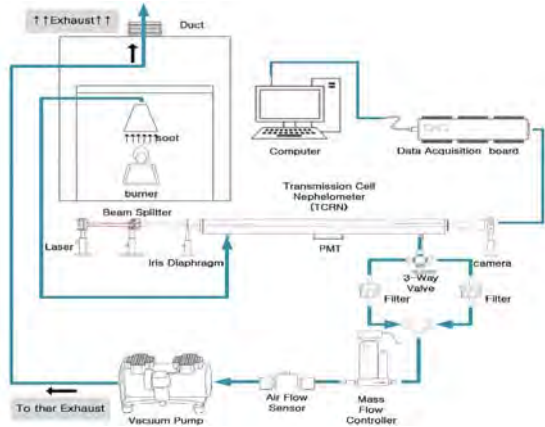


Figure 1: Schematic diagram of an experimental-setup for light extinction measurements

Figure 1의 시스템을 통해 채집된 입자상물질을 라만 분광기를 통해 분석값을 측정하였다. 측정에 사용된 라만 분광기는 NANOBASE사의 XperRam Compact 제품이다.

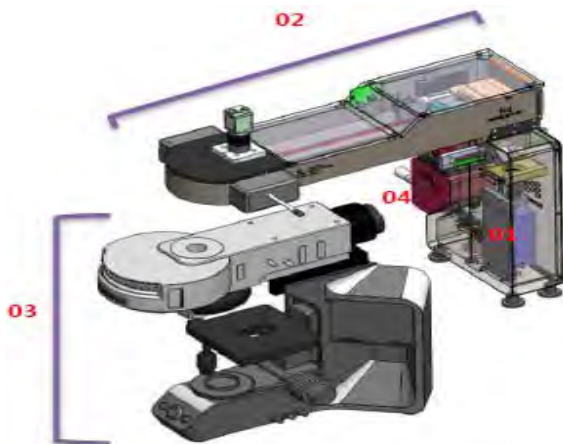


Figure 2: Images of Raman spectroscopy of Raman spectrometer (<https://www.nanobase.co.kr/xperam-compact> [17])

Figure 2는 이번 실험에 사용된 라만 분광기이다. 532 nm의 파장(01) 이 Scanning Part(2)를 거쳐 Microscope Part(3)에서 입자상물질에 입사광이 투여되고 분광기(4)에서 특정 주파수 대별로 얼마만큼 산란강도를 나타내었는지를 분석하였다.

라만 효과는 본래 약하게 나타나기 때문에 초기에 실험

용으로 사용될만한 광원이 없어 연구가 활발하지 못했다. 안정된 광원과 산란되어 나오는 빛의 강도에 적합한 연속 레이저가 1960년대 발달되면서 라만 측정이 활발해지기 시작했다. 라만 산란광을 측정함으로써 분자의 진동 및 회전을 확인할 수 있게 되었는데 물질의 미세 구조를 연구하는데 있어 중요한 정보를 제공한다.

이번 실험에 사용된 MGO 및 ULSD의 성상을 Table 1에 정리하였다.

Table 1: Specification of sample fuel oil

Analysis Item	Unit	MGO	ULSD
Density(15 °C)	g/cm ³	0.8536	0.815~0.835
Carbon Residue	(m/m) %	0.01	0.015
Sulfur Content	(m/m) %	0.03	0.001 or less
Water&Sediment	(V/V) %	0.025 or less	0.02 or less
Flash Point	°C	74.0	40.0 or less
Ash Content	(m/m) %	0.001	0.02 or less
Kinematic Viscosity(40 °C)	mm ² /s	3.002	1.9~5.5
Pour Point	°C	-6.0	-6.0

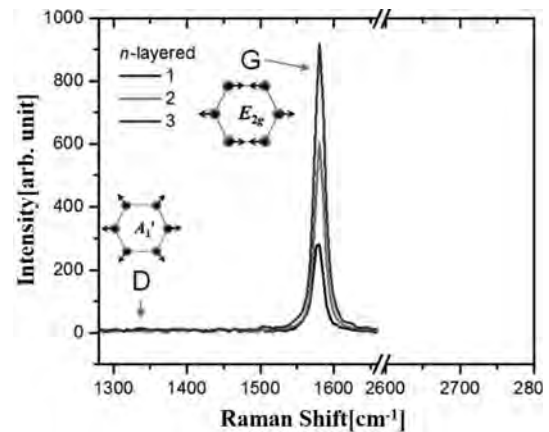


Figure 3: Raman peak distribution for graphene and graphite(S. Reich. et al. [18])

3.2 라만 분광법에 의한 분석 방법

라만분광법은 분자에 입사된 빛이 산란으로 방출될 때 입사된 빛 중 일부가 물질의 진동에너지만큼 포논(phonon)을 방출하거나 흡수하면서 그 만큼 에너지를 잃거나 얻어서 산란되는 라만 현상을 측정한다. 일반적으로 라만 분석은 포논의 에너지와 대칭성 등을 알아내고, 이를 통해 물질의 화학 및 결정 구조에 관한 정보를 얻는 실험방법이다.

그래핀에 대한 라만분광법은 비파괴적인 실험방법이기 때문에 다른 실험 방법보다 여러모로 유용하다. Figure 3는 라만 분광법을 통해 구한 그래핀과 흑연의 라만 피크 분포를 나타내는 그래프이다. X축은 라만 시프트(Raman shift: 라만 변이 또는 이동)로서, 입사된 빛과 산란된 빛 사이의

에너지 차이를 나타낸다. Y축은 산란강도(Scattering intensity)를 나타내고 있다. 라만분광법에 의한 라만 피크 분포 그래프에서 발견되는 중요한 피크(peak)는 2가지이다. 첫 번째로 대략 라만시프트 1,580~1,585cm⁻¹ 부근에서 관찰되는 G피크인데 운동량이 0인 면내포논모드(in-plane phonon mode)에 의해 생성된다. 흑연 관련물질들에서 공통적으로 나타나는 피크이기 때문에 흑연(Graphite)의 앞 글자인 G로 표기하고 흑연화 경향내지 정도를 나타낸다. 두 번째로 대략 라만시프트 1,350cm⁻¹ 부근에서 미세하게 관찰되는 D피크인데 포논에 의한 비탄성 산란과 결손(defect)/치환 지점 주변에서 탄성산란 순서에 상관없이 연이어서 발생할 경우에 나타난다. 결손/치환이 많이 된 구조물일수록 강도가 크며(A. C. Ferrari *et al.* [19], F. Tuinstra *et al.* [20]), 무정형화 경향 내지 정도를 나타낸다.

라만분광법에 의한 분석에서 G피크(1,580~1,600cm⁻¹)는 흑연화(graphitic)된 탄소구조가 존재하고 있음을 의미하는 것이며 D피크(1,350cm⁻¹)는 무정형(amorphous)하게 배열된 탄소구조를 의미하는 것이다. G피크와 D피크의 비(I_G/I_D)를 이용하면 SP² 혼성화된 탄소의 정도를 나타낼 수 있으며 I_G/I_D의 비가 상대적으로 커질수록 SP² 혼성화된 탄소의 비율이 증가하게 되므로 흑연화 정도가 커지는 것으로 알려져 있다(A. C. Ferrari *et al.* [19]). 하지만, 반대로 I_G/I_D의 비가 상대적으로 작아지면 SP² 혼성화된 탄소의 비율이 감소하게 되고 무정형하게 배열된 탄소구조가 커지게 된다.

4. 실험 결과 및 고찰

4.1 선박용 경유 입자상물질의 라만 분석

MGO 샘플에서 배출되는 입자상물질에 대해서 라만분광법을 통해 분석을 진행하였다. 라만분광법 분석 과정에서 라만시프트에 따른 산란강도 측정값과 두 요소 사이의 상관관계를 Table 2와 Figure 4에 나타내었다.

Table 2: Summary of measured Raman analysis value for marine fuel oil

Raman Shift	Scattering Intensity	Raman Shift	Scattering Intensity
1308.33	4083.33	1441.67	2555.56
1316.67	4250.00	1458.33	2430.56
1325.00	4444.44	1475.00	2291.67
1331.64	4635.00(D_{peak})	1491.67	2180.33
1333.33	4583.33	1512.50	2083.33
1341.67	4486.11	1529.17	2250.00
1350.00	4152.78	1533.33	2416.67
1354.17	4375.00	1537.50	2513.89
1358.33	4027.78	1558.33	2652.78
1362.50	3805.56	1566.67	2972.22
1375.00	3638.89	1583.33	3125.00
1391.67	3222.22	1584.73	3410.00(G_{peak})
1400.00	3041.67	1587.50	2847.22
1408.33	2875.00	1591.67	2611.11
1433.33	2736.11	1595.83	2333.33

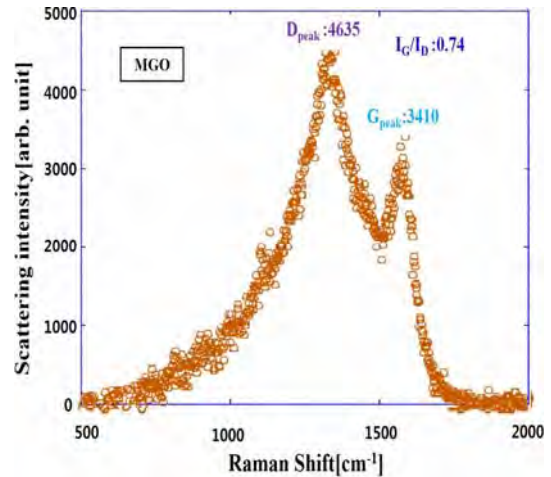


Figure 4: Raman intensities plot for marine fuel oil PM

Figure 4은 MGO에 대해서 Table 2에서 측정된 라만 시프트에 따른 산란강도 측정값을 그래프로 나타낸 것이다.

그래프에서 보면 1,331cm⁻¹ 부근에서 산란강도 4635의 D 피크가 나타내고, 1,584cm⁻¹ 부근에서 산란강도 3410의 G 피크가 나타난다. 이 두 피크를 비(I_G/I_D)를 계산하면 0.74이다.

4.2 초저유황 경유 입자상물질의 라만 분석

디젤 자동차에 연료로 사용되는 ULSD에서 배출되는 입자상물질에 대해서 라만분광법을 통해 분석을 진행하였다. Table 3은 라만분광법을 통해 측정된 데이터 값들이다.

Table 3: Summary of measured Raman analysis value for ULSD

Raman Shift	Scattering Intensity	Raman Shift	Scattering Intensity
1300.10	612.16	1446.80	547.50
1312.40	767.11	1454.30	529.05
1324.70	863.99	1463.40	509.87
1338.50	905.11	1477.00	485.19
1347.70	915.76	1493.60	556.99
1353.80	976.76(D_{peak})	1516.10	624.73
1363.00	909.08	1537.10	698.61
1379.80	852.64	1558.10	804.77
1387.50	800.10	1568.50	914.21
1393.60	776.06	1580.40	988.12
1402.70	725.71	1590.90	1109.90
1413.40	668.52	1595.30	1195.60(G_{peak})
1421.00	660.08	1602.80	1122.10
1433.10	591.85	1604.20	1087.80
1439.20	565.92	1610.20	1061.90

Figure 5는 ULSD 샘플에 대해서 Table 3에서 측정된 라만 시프트에 따른 산란강도 측정값을 그래프로 나타낸 것이다. 그래프에서 보면 1,353cm⁻¹ 부근에서 산란강도 976.76의 D피크가 나타내고, 1,595cm⁻¹ 부근에서 산란강도 1195.60의 G피크가 나타난다. 이 두 피크를 비(I_G/I_D)를 계산하면 1.22이다.

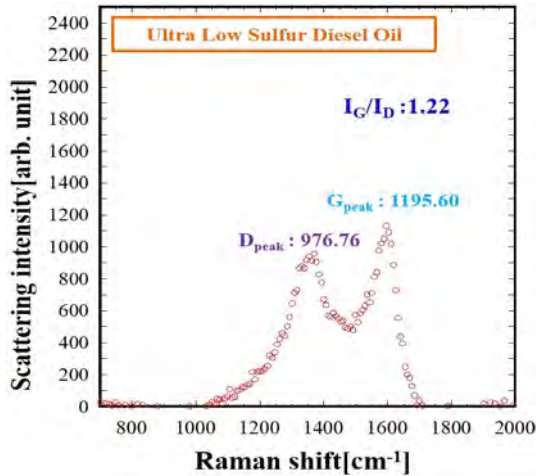


Figure 5: Raman intensities plot for ULSD PM

G피크는 흑연화된 탄소구조가 존재함을 의미하고, D피크는 무정형하게 배열된 탄소구조를 의미하므로, 산란강도에 따른 두 구조의 비를 보고 흑연화 경향 또는 무정형 경향을 판단한다. 선박연료유 샘플의 경우, I_G/I_D 의 비가 ULSD보다 훨씬 작으므로 무정형의 탄소 구조를 가지고 있다고 볼 수 있다.

4.3 라만 분석 고찰

MGO에 대해 라만 분석을 통한 탄소 구조 특성을 분석하기 위해 ULSD에 대해서도 같은 실험 방법을 이용하여 산란강도를 측정하였다. 측정 결과에 따라 비교 분석한 그래프와 표를 Figure 6과 Table 4에 나타내었다.

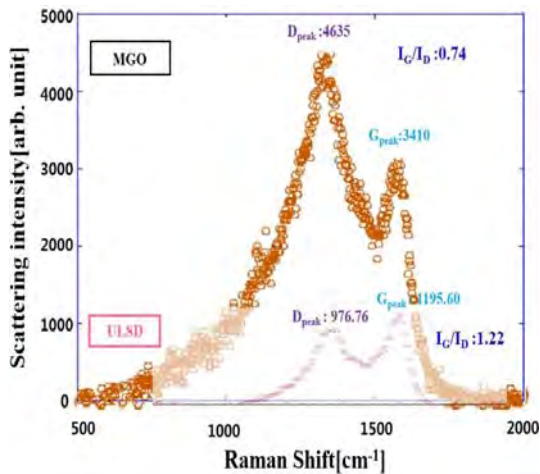


Figure 6: Raman intensities plot for marine fuel oil & diesel oil PMs

Table 4: Summary of Raman spectroscopy analysis for Marine fuel oil & ULSD

	MGO	ULSD
I_D (arb. unit)	4635.00	976.76
I_G (arb. unit)	3410.00	1195.60
I_G/I_D	0.74	1.22

Figure 6과 Table 4에 제시되어있는 바와 같이 MGO 샘플의 경우 I_G/I_D 비가 상대적 작은 값을 나타내므로 무정형 탄소 구조를 지니고 있다면, ULSD 샘플의 경우 흑연화된 탄소구조를 지니고 있음을 확인할 수 있다.

여기서 D피크와 G피크 수치는, 채집된 입자상물질이 많으면 크게 나타날 수 있다. 따라서 연료유별 D피크와 G피크의 수치 차이보다는 두 피크 사이의 강도비가 중요한 요소이다.

5. 결 론

본 연구에서는 황을 포함한 MGO와 황이 거의 없는 ULSD에 대해서 라만 분석을 통해 탄소 구조를 차이를 확인할 수 있었다. 분석 결과 MGO의 경우 ULSD에 비해 훨씬 무정형 탄소구조의 특성을 가지고 있다 이에 따라 MGO 계열의 연료유에서 배출되는 입자상물질의 측정이나 저감 기술 개발 시 ULSD와는 다른 무정형 탄소구조 요소가 고려되어야 한다. 이렇게 다른 형태의 탄소구조를 보이는 것은 황함유량 차이에 의한 것으로 판단된다. 연소과정에서 연료유의 황성분은 산소와 결합하여 SO_2 와 SO_3 등의 황산화물로 변한다. 이것은 다른 기체 상태의 화학종과의 충돌과 결합으로 더 큰 오염물질을 형성하고 결과적으로 SP^3 결합을 가지는 무정형 분자 구조가 만들어진다(R. L. Vander *et al.* [21]).

이번 연구는 실험실에서 한 종류의 선박연료유를 대상으로 실시하였기에 한계점이 있으며, 이에 따라 다양한 종류의 선박 연료유에 대한 추가 실험이 필요하다. 또한 라만분석 이외에 HRTEM 등의 분석 기법을 활용하여 입자상물질의 형상 및 응집 구조에 대한 연구를 통해 MGO에서 배출되는 입자상물질의 특성을 규명하는 연구를 진행할 예정이다.

하지만 MGO의 화학적 특성을 일부분 확인할 수 있었고 황의 포함 여부에 따라 탄소 구조가 달라지므로 측정 기술 및 저감 기술 개발 과정에 기초 데이터로서 유용하게 사용될 수 있다고 판단된다.

후 기

본 연구는 2017년도 정부(과학기술정보통신부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 기초 연구 사업입니다.(No. 2017R1A2B4006194)

References

- [1] V. Eyring, I. Isaksen, I. S. A. Berntsen, T. Collins, W. J. Corbett, J. J. Endresen, O. Grainger, R. G. Moldanova, J. Schlager, and D. S. Stevenson, "Transport impacts on atmosphere and climate: Shipping," *Atmospheric Environment*, vol. 44, no. 37, pp. 4735-4771, 2010.
- [2] IMO, Regulations for the prevention of air pollution from ships and NOx technical code, ANNEX VI of

- MARPOL 73/78; London; IMO, 1998.
- [3] S. C. Choi, Y. S. Jang, S. H. Park, and Y. K. Kim, "A study of optical characteristics for biodiesel and diesel smoke particles and measuring their dimensionless light extinction constants," *FIRE SCIENCE AND ENGINEERING*, vol. 30, no. 1, pp. 37-42, 2016 (in Korean).
- [4] J. Y. Lee, S. B. Lee, J. Y. Kim, H. C. Jin, H. B. Lim, and G. N. Bae, "Characteristics of gas and particle phase polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) distribution in tunnels," *Journal of Korean Society for Atmospheric Environment*, vol. 30, no. 6, pp. 519-530, 2014 (in Korean)
- [5] World Health Organization, "Health effects of black carbon," pp. 1-50, 2012.
- [6] D. A. Cooper, "Exhaust emissions from ships at berth," *Atmospheric Environment*, vol. 37, no. 27, pp. 3817-3830, 2013.
- [7] A. Kasper, S. Aufdenblatten, A. Forss, M. Mohr, and H. Burtscher, "Particulate emissions from a low-speed marine diesel engine," *Aerosol Science and Technology*, vol. 41, no. 1, pp. 24-32, 2007.
- [8] H. Agrawal, Q. J. Malloy, W. A. Welch, J. W. Miller, and D. R. Cocker, "In-use gaseous and particulate matter emissions from a modern ocean going container vessel," *Atmospheric Environment*, vol. 42, no. 21, pp. 5504-5510, 2007.
- [9] G. F. Moon, H. B. Prak, I. S. Lee, Y. W. Nam, S. C. Ko, and S. H. Cho, "A study on application of diesel particulate filter in four-stroke marine diesel engine," *Proceeding of the KOSOMES Fall Conference*, pp. 119-121, 2015 (in Korean).
- [10] J. H. Choi, I. S. Cho, J. S. Lee, S. K. Park, W. J. Lee, H. Kim, H. J. Chang, J. Y. Kim, S. Jeong, and S. H. Park, "Characterization of carbonaceous particulate matter emitted from marine diesel engine," *Journal of Mechanical Science and Technology*, vol. 30, no. 5, pp. 2011-2017, 2016 (in Korean).
- [11] W. J. Lee, S. H. Jang, S. Y. Kim, M. K. Kang, K. W. Chun, K. H. Cho, S. H. Yoon, and J. H. Choi, "Experimental study on structure characteristics of particulate matter emitted from ship at various sampling conditions," *Journal of the Korean Society of Marine Environment & Safety Research Paper*, vol. 22, no. 5, pp. 547-553, 2016 (in Korean).
- [12] Korean Register (KR), Technical Information of International Maritime Organization(IMO), Briefings of Pollution Prevention and Response(PPR) 1th, 2014.
- [13] KR, Technical Information of IMO, Briefings of PPR 2th, 2015.
- [14] KR, Technical Information of IMO, Briefings of PPR 3th, 2016.
- [15] KR Technical Information of IMO, Briefings of PPR 4th, 2017.
- [16] KR, Technical Information of IMO, Briefings of PPR 5th, 2018.
- [17] Nanobase, <https://www.nanobase.co.kr/xperram-compact>, Brochure pdf, Accessed May 10, 2018.
- [18] S. Reich and C. Thomsen, "Raman spectroscopy of graphite," *Philosophical Transactions of the Royal Society A*, vol. 362, no. 1824, pp. 2271-2288, 2004.
- [19] A. C. Ferrari and J. Robertson, "Raman spectroscopy of amorphous, nanostructured, diamond-like carbon, and nanodiamond," *Philosophical Transactions of The Royal Society A*, vol. 362, no. 1824, pp. 2477-2512, 2004.
- [20] F. Tuinstra, J. Koenig, and J. Chem, "Raman spectrum of graphite," *Journal of Chemical Physics*, vol. 53, no. 3, p. 1126, 1970.
- [21] R. L. Vander Wal and A. J. Tomasek, "Soot nanostructure: Dependence upon synthesis conditions," *Combustion and Flame*, vol. 136, no. 1-2, pp. 129-140, 2004.