

## 태화산 PM<sub>2.5</sub> OC와 EC의 변화 특성

### Variation of OC and EC in PM<sub>2.5</sub> at Mt. Taehwa

함지영<sup>1,2)</sup> · 이미혜<sup>1,\*</sup> · 김현석<sup>3,5,6,7)</sup> · 박현주<sup>4)</sup> · 조강남<sup>4)</sup> · 박정민<sup>4)</sup>

<sup>1)</sup>고려대학교 지구환경과학과, <sup>2)</sup>국립기상과학원 환경기상연구소

<sup>3)</sup>서울대학교 농업생명대학교 산림과학부 산림환경학전공

<sup>4)</sup>국립환경과학원 대기환경연구과, <sup>5)</sup>국가농림기상센터

<sup>6)</sup>서울대학교 농업생명과학 연구원, <sup>7)</sup>서울대학교 협동과정 농림기상학전공

(2015년 9월 9일 접수, 2015년 11월 30일 수정, 2015년 12월 15일 채택)

Jeeyoung Ham<sup>1,2)</sup>, Meehye Lee<sup>1,\*</sup>, Hyun Seok Kim<sup>3,5,6,7)</sup>, Hyunju Park<sup>4)</sup>,  
Gangnam Cho<sup>4)</sup> and Jungmin Park<sup>4)</sup>

<sup>1)</sup>Department of Earth and Environmental Sciences, Korea University

<sup>2)</sup>National Institute of Meteorological Sciences, Environmental Meteorology Research Division

<sup>3)</sup>Department of Forest Sciences, Seoul National University

<sup>4)</sup>National Institute of Environmental Research, Air Quality Research Division

<sup>5)</sup>National Center for AgroMeteorology, Seoul National University

<sup>6)</sup>Research Institute for Agriculture and Life Sciences, Seoul National University

<sup>7)</sup>Interdisciplinary Program in Agricultural and Forest Meteorology, Seoul National University

(Received 9 September 2015, revised 30 November 2015, accepted 15 December 2015)

### Abstract

Organic carbon (OC) and elemental carbon (EC) in PM<sub>2.5</sub> were measured with Sunset OC/EC Field Analyzer at Taehwa Research Forest (TRF) near Seoul metropolitan area from May 2013 to April 2014. During the study period, the mean concentrations of OC and EC were  $5.0 \pm 3.2 \mu\text{gC}/\text{m}^3$  and  $1.7 \pm 1.0 \mu\text{gC}/\text{m}^3$ , respectively. They showed clear seasonality reaching their maximum in winter ( $6.5 \mu\text{gC}/\text{m}^3$  and  $1.9 \mu\text{gC}/\text{m}^3$ ) and minimum in wet summer ( $2.5 \mu\text{gC}/\text{m}^3$  and  $1.4 \mu\text{gC}/\text{m}^3$ ). While OC showed greater seasonal variation, the diurnal variation was more noticeable for EC through all seasons with a clear maximum in the morning, which reveals the influence of vehicle emissions. In contrast, OC exhibited a broad second peak in the afternoon during May ~ June, when biological activities were the highest. Using the morning peaks of EC and OC, primary OC/EC ratio was assessed, which was assumed to be anthropogenic origin. It was the greatest in winter followed by spring and the lowest in wet summer. The seasonal difference in primary OC/EC ratio implies the influence of non-local sources of OC at the Mt. Taehwa.

**Key words** : OC, EC, Taehwa Research Forest, Primary OC/EC

\*Corresponding author.

Tel : +82-(0)2-3290-3178, E-mail : meehye@korea.ac.kr

## 1. 서 론

미세입자(particulate matter, PM)는 기후 변화, 가시거리 감소, 식물 성장 장애 등에 크게 기여한다(Ander-son *et al.*, 2012; Rattigan *et al.*, 2010; Hopke, 2009). 특히 직경 2.5  $\mu\text{m}$  미만인 초미세입자(PM<sub>2.5</sub>)는 이러한 영향뿐 아니라 인간의 폐나 호흡기에 악영향을 끼치는 것으로 알려져 있다(Bond *et al.*, 2013; Janssen *et al.*, 2011; Bates *et al.*, 2005; Li *et al.*, 2005). 이에 따라 국내에서도 2015년부터 초미세입자를 규제하기 위한 PM<sub>2.5</sub>의 대기환경기준이 도입되어 2014년 5월에 시범적 예보를 시행하였다(KMOE, 2013).

PM<sub>2.5</sub>를 구성하는 황, 질소, 탄소화합물 중 탄소성분은 크게 원소탄소(elemental carbon, EC)와 유기탄소(organic carbon, OC)로 구분된다(Chow *et al.*, 2009; Szidat *et al.*, 2009). EC는 주로 생체 소각(biomass burning)과 석탄 및 디젤 연소에서 검댕(soot)의 형태로 배출되며(Chow *et al.*, 2010), 대부분 대기 중으로 직접 배출되는 1차 오염물질이다(Sandrini *et al.*, 2014). OC는 형성과정에 따라 인위적 또는 자연적 배출원에서 불완전 연소로 직접 발생하는 1차 유기탄소(primary organic carbon, POC)와 대기 중 광화학 반응에 의한 2차 유기탄소(secondary organic carbon, SOC)로 구분된다(Gentner *et al.*, 2012). SOC는 주로 휘발성 유기화합물(volatile organic compounds, VOCs)의 광화학 산화반응으로 낮은 증기압을 갖는 생성물로 변환되는 과정을 통해 기체가 입자로 전환(gas-to-particle conversion)되어 생성된다(Seinfeld and Pandis, 2012; Kroll and Seinfeld, 2008; Na *et al.*, 2007). 이러한 SOC의 전구 기체들은 주로 육상식물에서 배출되는 자연발생 휘발성 유기화합물(biogenic volatile organic compounds, BVOCs)인 모노테르펜(monoterpenes), 아이소프렌(isoprene) 등과 대도시에서 배출되는 인위적 기원의 방향족 탄소화합물(benzene, toluene) 등의 기체들이 중요한 것으로 알려져 있다(Jung *et al.*, 2009; Atkinson, 2000; Andreae and Crutzen, 1997). 이외에 POC가 산화와 노화과정을 거치면서 SOC로 변환되기도 한다(Szidat *et al.*, 2009; Robinson *et al.*, 2007). 이렇듯 OC는 EC에 비해 생성원과 전구물질이 다양하고 생성과정 또한 복잡하므로 특히 SOC에 대한 이해는 매우 부

족하다(Turpin *et al.*, 2000). 따라서 대부분 POC를 추정하여 이를 기반으로 SOC의 농도를 간접적으로 계산하는 방법들이 개발되었다(Chou *et al.*, 2010).

또한 최근 들어서는 도시지역 녹지 증가와 주변 산림의 영향으로 인위적 오염물질과 자연적 배출물이 섞여 유기에어로졸 생성이 복잡해지면서 인위적 배출과 더불어 자연적 배출의 중요성이 커지고 있다. 관련 연구에서는 아이소프렌이 NO<sub>x</sub>와 혼합되는 경우 유기에어로졸 생성량이 증가하였고(Shilling *et al.*, 2013), 주변에 산림이 분포하는 도시에서 유기에어로졸과 황산염의 증가로 PM<sub>2.5</sub>가 증가하는 것으로 나타났다(Ying *et al.*, 2014).

우리나라는 전 국토의 65%가 산림지역이고, 인구가 밀집된 대도시의 경우 지형적으로 산에 둘러싸여 있는 곳이 많으며 또 최근 도시숲 등 녹지의 증가로 인해 산림지역은 72%로 더 크다(MOLIT, 2014; KFRI, 2010). 그러나 기존의 국내 대기환경 연구는 대부분 도시나 중국의 영향을 파악하기 위해 배경지역을 중심으로 수행되어, 산림지역은 물론 더 중요하게는 도시와 혼재하는 산림이 도시 대기질에 미치는 영향에 대한 이해는 매우 부족하다. 최근 산림지역 오존에 대한 연구가 시작되었고 더불어 탄소조성 분석과 함께 에어로졸에 대한 연구가 시작되었다(e.g., Kim *et al.*, 2015a; Kim *et al.*, 2015b; Kim *et al.*, 2013a; Kim *et al.*, 2013b).

본 연구는 도시의 NO<sub>x</sub> 배출과 산림의 BVOCs 배출의 영향이 혼재된 대기 중 오존과 에어로졸 변환과정을 이해하기 위한 목적으로 설치된 경기도 광주시 태화산 대기관측소에서 수행되었다. 태화산은 서울 및 경기 대도시와 근접하며 활엽수림과 침엽수림이 분포하는 지역으로, PM<sub>2.5</sub> 중 OC와 EC를 연속 측정하여 농도 분포와 계절변화를 파악하였다. 그리고 측정 자료를 기반으로 POC 기여도 추정을 통해 대도시 근교 산림지역의 PM<sub>2.5</sub> OC 특성을 이해하고자 하였다.

이 결과는 국내 최초 산림지역에서의 탄소성 에어로졸 분석으로, 추후 도시와 녹지 또는 산림이 혼재된 지역의 초미세먼지 이해와 정책 수립에 참고가 될 것이다.

## 2. 측 정

측정은 경기도 광주시 서울대학교 농업생명과학대



Fig. 1. Site map of atmospheric observatory at Mt. Taehwa.

학 태화산 학술림 내에 국립환경과학원에서 설치한 대기관측소(37°30'N, 127°32'E)에서 수행되었다. 태화산 대기관측소는 서울 남동쪽으로 약 45 km 거리에 위치하며 동쪽으로 제2중부고속도로(약 2.7 km)가 지나고 광주시가 북쪽에 있다(그림 1).

태화산의 최고 높이는 약 644 m이며, 대기관측소의 해발고도는 약 170 m이다. 태화산 식생은 참나무류 활엽수 천연림(476 ha, 59.8%)과 소나무, 잣나무 등의 침엽수 인공림(283 ha, 35.6%)으로 구성되며, 대기관측소는 사방이 침엽수 인공림(16 ha, 2%)으로 둘러싸여 있다.

PM<sub>2.5</sub> 중 OC와 EC를 2013년 5월 7일부터 2014년 4월 30일(강우로 인해 7월 결측)까지 1시간 간격으로 실시간 탄소분석기(Model-5 Semi-Continuous OC/EC Field Analyzer, Sunset Laboratory INC., USA)를 사용하여 열광학적 투과도법(thermal-optical transmittance, TOT)과 NIOSH 5040 프로토콜(protocol)을 기초로 연속 측정하였다(NIOSH, 1996). 이 기기는 오븐 안에 위치한 필터에 PM<sub>2.5</sub>를 포집한 후 온도를 올리며 탄소가 열분해되어 발생하는 CO<sub>2</sub>의 양으로 탄소농도를 결정한다. 외부 표준용액인 자당(설탕, sucrose: C<sub>12</sub>H<sub>22</sub>O<sub>11</sub>) 4.21 µg/µL의 탄소양과 기율기 보정상수(19.4)를 이용한 기기의 정확도 분석 결과(4.61 µg/µL) 오차 범위 ±5% 이내로 분석 과정의 불확도는 매우 낮았다.

석영 필터는 시간이 지남에 따라 흡광도가 증가하여 레이저 보정계수(laser correction factor)가 감소하므로 약 0.88 이하가 되기 전에 교체하는 것을 권장한다(Yu *et al.*, 2009). 이에 따라 필터를 교체하였고 레이저 보

정계수 변화에 따른 OC와 EC 사이의 관계를 살펴 보았으나 통계적으로 유의한 상관성을 찾지 못하였다. 하지만 레이저 보정계수의 감소는 누적 OC 농도의 증가와 변화 양상이 유사한 형태를 보였다. 따라서 레이저 보정계수 감소에 따른 필터 교체가 OC와 EC의 개별 분석 오차 감소에 직접적으로 기여하지는 않은 것으로 판단되었다(Ham, 2015).

석영 필터를 교체할 때마다 5회씩 공시료(filter blank)의 농도를 측정하였다. Q-test 결과 5회 측정 중 첫 번째와 두 번째 측정값은 다음 3회의 측정값들과 다른 것으로 판단되어 이를 제외한 모든 측정값의 평균농도를 OC와 EC의 공시료 농도로, 표준편차(σ)의 3배 값을 검출한계(detection limit)로 결정하였다. 이렇게 산출된 OC와 EC의 공시료 농도는 각각 0.2 µgC/m<sup>3</sup>와 0.004 µgC/m<sup>3</sup>, 그리고 검출한계는 각각 0.2 µgC/m<sup>3</sup>, 0.01 µgC/m<sup>3</sup>이었다.

태화산 대기 관측용 41 m 타워의 여섯 개 높이에 설치된 인렛을 통해 공기가 흡입되어 매니폴드를 거쳐 기기로 주입되어 O<sub>3</sub>, NO, NO<sub>2</sub>, CO, SO<sub>2</sub>가 1분 간격으로 측정되었고(49i, 42i, 42i, 48i, 43C, Thermo Electron Corporation, MA, USA), 기상요소는 5분 간격으로 측정되었다(LSI meteorological instrument). 이들 가스상 자료와 기상 자료는 OC, EC와의 비교를 위해 1시간 간격으로 평균하여 이용하였다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1 OC와 EC의 농도 변화

연구기간 동안 OC와 EC의 평균농도(±표준편차)는 각각 5.0±3.2, 1.7±1.0 µgC/m<sup>3</sup> 그리고 OC/EC 비는 평균(±표준편차) 3.2±1.4이었다. 타 지역과 비교 시 OC와 EC 평균농도는 도심지역인 서울(e.g., Kim *et al.*, 2007), 상해(e.g., Feng *et al.*, 2009), 광저우(e.g., Duan *et al.*, 2007)보다는 낮고, 제주 고산(e.g., Han *et al.*, 2013)과 국외의 교외지역(e.g., Yin *et al.*, 2008; Duan *et al.*, 2007)보다는 높았다(그림 2). 태화산 OC와 EC의 농도는 각각 0.2~24.1 µgC/m<sup>3</sup>, 0.2~8.0 µgC/m<sup>3</sup> 범위에 분포하며 최고 농도는 각각 2014년 1월 17일과 2013년 5월 28일에 관측되었다(그림 3). OC와 EC의 농도는 O<sub>3</sub>이 높았던 6~8월에 낮았으며 O<sub>3</sub>이 낮았던

겨울에 높았다. 2013년에 관측된 태화산 식생의 광합성량은 5~6월에 가장 높았다(Kim *et al.*, 2015a). 식생의 활동이 활발한 여름 특히 장마 이후에 에어로졸의

농도가 낮은 것은 우리나라 전반에 걸쳐 나타나는 특성으로 산림지역에도 종관기상의 영향이 큰 것을 나타낸다(Shim *et al.*, 2014).

겨울철 OC와 EC 농도 증가는 낮은 대기 혼합층과 기온 역전층의 형성 그리고 배출 증가에 의한 것으로 판단된다(Samara *et al.*, 2014). 이와 함께 겨울과 봄에는 연무, 황사, 연무를 동반한 황사 사례가 자주 발생했는데, 이때 주로 고농도 OC와 EC가 관찰되었다(Park *et al.*, 2013; Park *et al.*, 2005). 5~6월은 대륙 기단과 해양 기단이 교체되어 공기가 정제되는 몬순 전의 건조한 시기이다. 우리나라 O<sub>3</sub>의 농도가 높은 시기인 이때 OC와 EC의 농도도 겨울과 봄보다는 낮았지만 강수가 많은 늦여름에 비해서는 높았다. 여름은 아시아 몬순의 영향으로 대부분 대기 화학종들의 농도가 낮았고 OC도 가장 낮았다. 계절에 따른 OC와 EC의 농도 변화가 뚜렷하게 나타났으므로 OC와 EC를 계절별로 나누어 특성을 분석하였다. 3~4월은 봄, 5~6월은 몬순 전 이른 여름, 7월은 잦은 강수로 인해 측정이 실시되지 않았고, 8~9월은 늦여름, 10~11월은 가을, 12~2월은 겨울로 구분하였다. 다섯 계절별 OC와 EC 그리고 O<sub>3</sub>을 비롯한 기체상 물질의 농도와 기상요소의

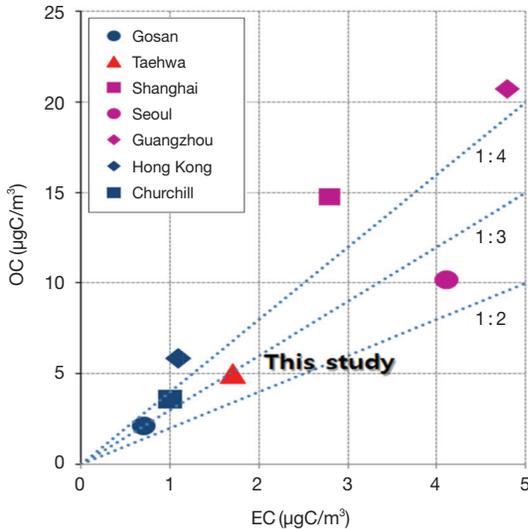


Fig. 2. Comparison of OC and EC concentrations measured at Mt. Taehwa with those from previous studies.

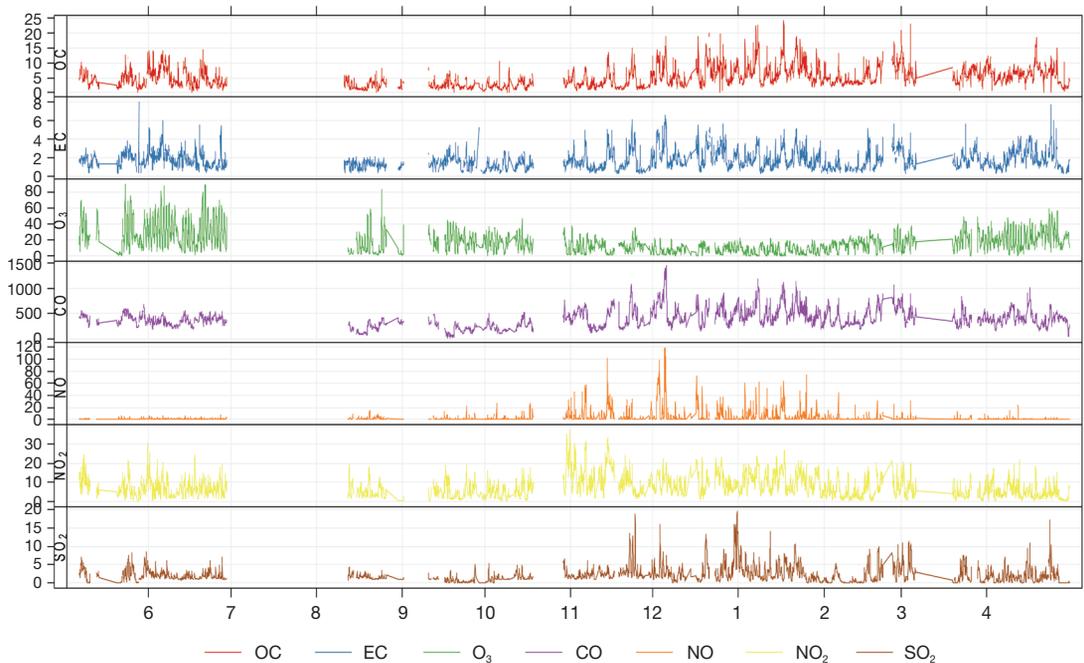
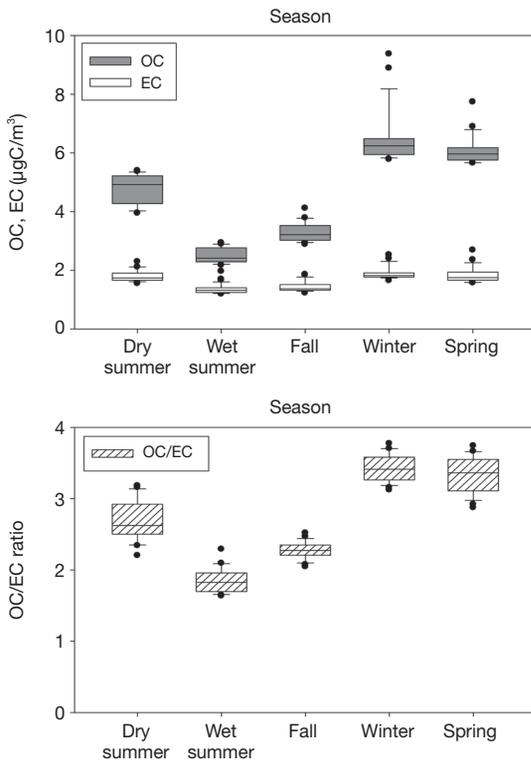


Fig. 3. Variations of OC and EC ( $\mu\text{gC}/\text{m}^3$ ) and gaseous species (ppbv) for the entire measurement period.

**Table 1. Seasonal mean and standard deviation of OC and EC concentrations with gases and meteorological parameters.**

Season	OC (µgC/m <sup>3</sup> )	EC (µgC/m <sup>3</sup> )	OC/EC	O <sub>3</sub> (ppbv)	CO (ppbv)	NO (ppbv)	NO <sub>2</sub> (ppbv)	SO <sub>2</sub> (ppbv)	RH (%)	Temp. (°C)
Dry summer <sup>a)</sup>	4.8±2.7	1.8±0.8	2.7±1.3	29±18	377±88	1.0±0.9	7.0±4.6	2.1±1.4	82±19	18.7±4.5
Wet summer <sup>b)</sup>	2.5±1.4	1.4±0.6	1.8±0.9	16±13	217±97	1.4±2.2	4.8±3.7	1.2±0.8	95±8.7	21.2±3.9
Fall <sup>c)</sup>	3.3±2.2	1.4±0.9	2.3±0.8	13±8.5	355±176	4.9±10	9.7±7.3	2.3±1.9	84±19	4.8±5.3
Winter <sup>d)</sup>	6.5±3.6	1.9±1.1	3.4±1.3	9.5±6.9	498±203	5.9±13	9.0±5.4	2.7±2.7	83±19	-2.3±3.8
Spring <sup>e)</sup>	6.1±2.7	1.8±1.0	3.3±1.5	22±11	411±136	0.7±2.1	5.0±3.9	2.1±2.3	76±24	9.2±5.8
Entire period	5.0±3.2	1.7±1.0	3.2±1.4	17±14	401±181	3.3±9.0	7.5±5.6	2.2±2.2	84±20	7.9±10.2

<sup>a)</sup> Dry summer : May ~ June  
<sup>b)</sup> Wet summer : August ~ September  
<sup>c)</sup> Fall : October ~ November  
<sup>d)</sup> Winter : December ~ February  
<sup>e)</sup> Spring : March ~ April



**Fig. 4. Seasonal variations of OC, EC, and OC/EC ratio.**

평균값이 표 1에 정리되었다.

OC의 농도는 겨울, 봄, 이른 여름, 가을, 늦여름의 순서로 높았으며 EC에 비해 계절별 평균농도 차이가 컸

다(그림 4). 계절별 OC/EC 비 역시 OC와 같이 겨울 (3.4±1.3), 봄(3.3±1.5), 이른 여름(2.7±1.3), 가을 (2.3±0.8), 늦여름(1.8±0.9)의 순으로 높았다. 기존의 연구 결과는 OC/EC 비가 주로 여름에 높는데(e.g., Park *et al.*, 2002, 2001), 본 연구는 산림에서 수행되었 음에도 불구하고 겨울과 봄에 OC/EC 비가 높았다. 계절별 OC 평균농도는 CO와 상관성이 EC와의 상관성 정도로 좋았다. 특히 겨울에는 OC와 EC 모두 CO와의 상관성이 R<sup>2</sup>=0.68와 R<sup>2</sup>=0.67로 가장 커서 인위적 영향을 크게 받음을 지지한다. 따라서 우리나라 에어로졸의 고농도 사례의 주 원인인 연무와 황사 사례를 계절별로 구분하였다(표 2). 연구기간 중 발생한 총 12회의 연무와 황사 사례 중 겨울과 봄에 9회가 발생했는데(KMA, 2013~2014), 이때 평균농도는 비 사례 시에 비해 OC는 1.7배, EC는 1.8배 높았다. 연무가 황사와 함께 발생한 경우도 있어 황사도 사례에 포함하였다.

OC와 EC 농도의 일변화도 계절별로 살펴보면 OC는 계절별로 일변화 양상과 농도 차이가 컸다(그림 5). 반면 EC는 오전에 증가해 최고 농도에 이른 후 감소하여 오후에는 낮은 농도를 유지하는 양상이 전 계절에 걸쳐 유사하게 나타났다. 이러한 OC와 EC의 일변화는 일차적으로 측정소의 풍계 변화를 반영한다(그림 6). 오전에는 남풍과 동풍이 우세하여 동쪽에 위치한 고속도로와 남쪽으로 이어진 산업시설 및 마을 도로의 영향이 컸다. 반면 오후에는 산림이 분포하는 서쪽과 북

**Table 2. Average concentrations of OC and EC during event and non-event in five seasons.**

		Dry summer	Wet summer	Fall	Winter	Spring	Entire period
OC ( $\mu\text{gC}/\text{m}^3$ )	event	5.5	3.2	4.6	8.0	6.9	6.6
	non-event	3.3	2.4	2.7	4.6	4.0	3.4
EC ( $\mu\text{gC}/\text{m}^3$ )	event	1.9	1.3	2.0	2.3	2.1	2.1
	non-event	1.5	1.4	1.1	1.4	1.0	1.3
Event (frequency)	haze	2		1	3	3	9
	dust				1		1
	haze & dust				1	1	2

쪽에서 바람이 불어와 도로의 직접적 영향은 주로 오전에 국한되는 것으로 나타났다. 12~17시 OC의 CPF (Conditional Probability Function)는 풍향에 관계없이 풍속이 낮을 때 확률값이 증가하여 OC의 산림영향을 고려할 수 있다. 하지만 간헐적으로 북서쪽에 위치한 수도권권의 영향을 받는 경우도 있었다. 이러한 특성은 NO와 CO의 일변화 분포에서도 분명하게 나타난다 (그림 5).

OC도 오전에 최고 농도에 이르는 양상은 EC와 유사하나 계절에 따라 달랐다. 겨울에 오전 시간 피크가 가장 분명했고 EC 분포와 가장 유사했다. 하지만 5~6월에는 오후에도 OC의 농도가 증가하여 저녁 시간까지 높게 유지되었고, O<sub>3</sub>의 피크 농도도 계절 중 가장 높았다. 또한 이 기간에는 BVOCs의 농도가 가장 높았으므로 (Kim *et al.*, 2015a) 식생에서 배출된 BVOCs에 의한 이차생성 에어로졸이 오후 시간의 OC 농도 증가에 기여했을 것으로 추정된다.

### 3.2 Primary OC/EC 비의 추정

PM<sub>2.5</sub>의 총 OC 중 SOC가 차지하는 비를 추정할 때 가장 널리 사용되는 방법은 OC/EC 비를 이용하여 POC를 결정하는 EC 추적자 법이다 (Turpin *et al.*, 1995). POC는 직접 배출되는 EC와 기원을 같이 한다는 가정 하에 OC/EC 비를 찾아 측정된 EC로부터 산출된다. 앞에서 살펴본 EC의 계절별 일별 농도 분포는 태화산 측정소에 미치는 인위적인 영향을 잘 나타냈으므로 이를 이용하여 OC에 미치는 인위적인 영향을 primary OC/EC 비로 파악하고자 하였다. 이를 위해 가장 널리 사용되는 deming regression과 linear regression (OC/EC 비의 최솟값과 하위 5%, 10%) 방법을 태화산 1년 자료에 적용해 본 결과 방법에 따른 차이가

매우 컸다 (Ham, 2015). 이는 계절에 따른 공기권과 고농도 사례 특성이 다른 우리나라 환경에서는 1년을 대표하는 primary OC/EC 비를 결정하는 것이 적절하지 않을 수 있음을 시사한다. 따라서 위에 기술된 OC와 EC의 분포 특성을 기반으로 태화산 측정소에서 계절별로 인위적 기원의 primary OC/EC 비를 결정하였다. 이 비는 EC를 기반으로 산출되었고 또 식생에서 기원하는 1차 에어로졸은 주로 조대 입자에 분포하는 것으로 알려져 (Agarwal *et al.*, 2010; Elbert *et al.*, 2007) 이에 의한 영향은 무시할만하다고 가정하였다.

EC의 일변화 분포는 직접 배출의 영향이 오전 시간에 지배적임을 시사하는데 계절별로 시간별 OC와 EC의 상관성을 분석한 결과 상관성은 오전 시간대에 가장 좋았다. 그리고 OC/EC 비의 빈도를 시간별로 분석한 결과 대부분의 시간대에서 정규분포로 나타났는데 이른 여름, 늦여름, 가을의 오전 6~10시에는 쌍봉분포가 분명했다. 이중 작은 값을 직접 배출에 의한 primary OC/EC 비로 선택했다 (Ham, 2015). 이 primary OC/EC 비는 이른 여름 1.5, 늦여름 1.2, 가을 1.4이었다. 겨울과 봄에는 정규분포로 나타나 선형 회귀 방법으로 primary OC/EC 비를 결정하였고 그 값은 각각 1.9와 1.7이었다. 국지적 배출만이 POC와 EC 농도에 영향을 미친다면 OC/EC 비가 계절에 따라 크게 다르지 않아야 한다 (강수의 영향이 가장 큰 7월에는 측정이 되지 않음). 게다가 산림지역에서 측정된 결과임에도 겨울의 primary OC/EC 비가 가장 높은 것은 종관기상상의 차이에 따른 계절적 배경대기의 특성으로 보인다. 이 방법을 사용하여 계절별로 평균한 POC와 OC에 대한 POC의 비(%)는 겨울 3.6  $\mu\text{gC}/\text{m}^3$  (55%), 봄 3.1  $\mu\text{gC}/\text{m}^3$  (51%), 이른 여름 2.7  $\mu\text{gC}/\text{m}^3$  (56%), 가을 2.0  $\mu\text{gC}/\text{m}^3$  (60%), 늦여름 1.6  $\mu\text{gC}/\text{m}^3$  (64%)로 OC에 대한

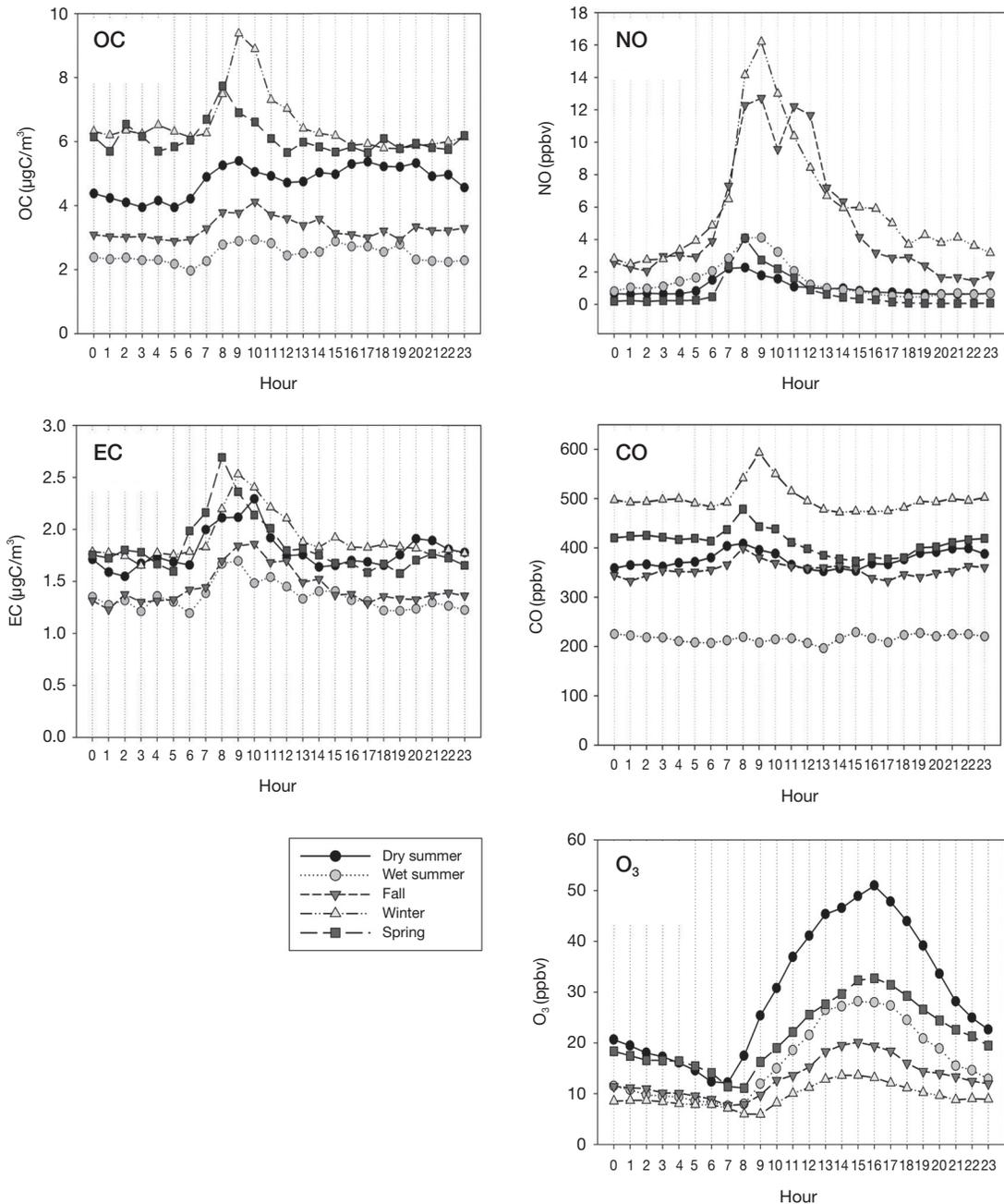


Fig. 5. Diurnal variations of OC, EC, NO, CO, and O<sub>3</sub> in five seasons.

POC의 비는 51~64% 범위였다. 이 비는 농도가 낮은 늦여름에 가장 높고 반대로 겨울에는 낮았는데 이는 주변의 인위적인 영향이 늦여름에 상대적으로 가장 크

다는 것을 의미한다.

이 결과는 OC와 EC의 분석 결과를 이용해 SOC를 추정할 때 어디서나 적용 가능한 보편적인 방법을 찾

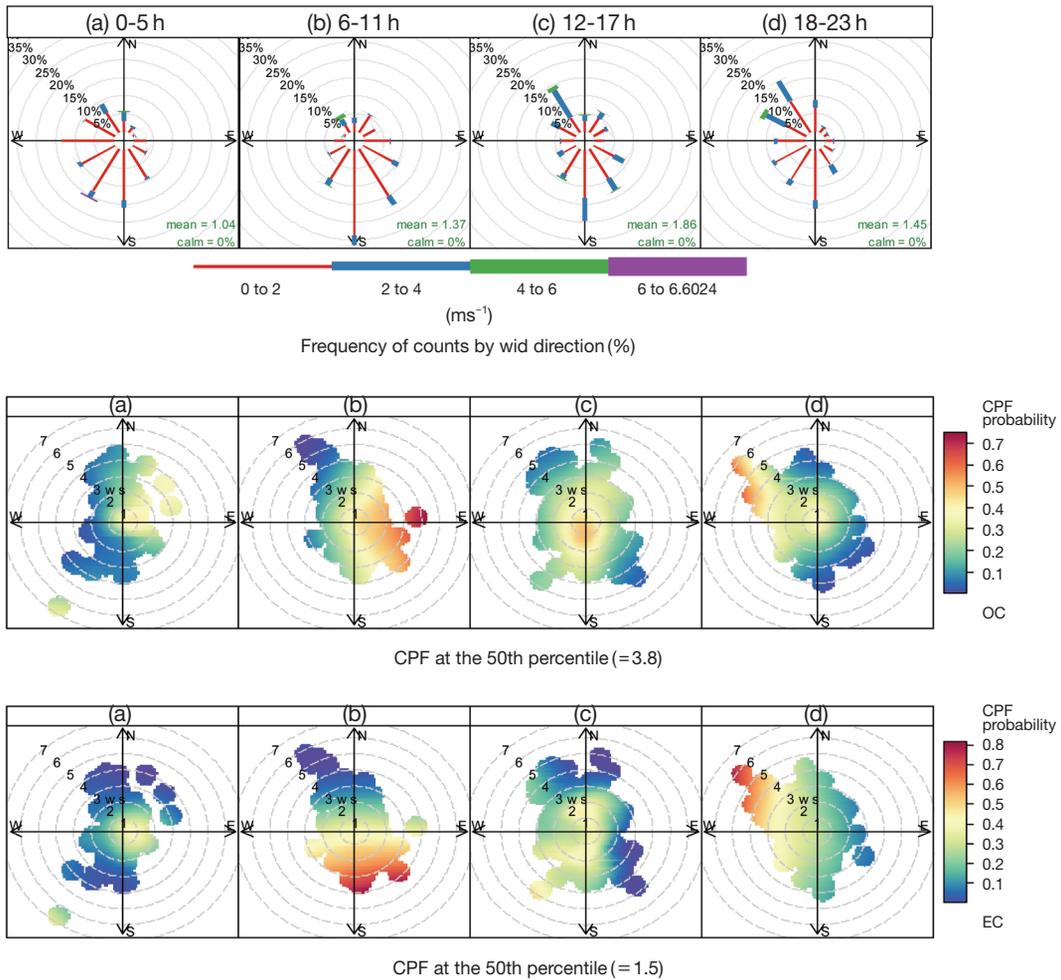


Fig. 6. Windrose and CPF plots of OC and EC for every 6 hours at Mt. Taehwa: (a) 0-5 h, (b) 6-12 h, (c) 13-18 h, and (d) 13-23 h.

기는 어려우며 특히 기간이 긴 경우 지역과 시기의 특성을 고려해야 함을 시사한다.

### 3. 결 론

경기도 광주 태화산 서울대 학술림 내 대기관측소 (37°30'N, 127°32'E)에서 2013년 5월부터 2014년 4월 (7월 결측)까지 PM<sub>2.5</sub> 중 OC와 EC를 1시간 간격으로 연속 측정하였다.

약 1년 동안 OC와 EC의 평균농도(±표준편차)는

각각  $5.0 \pm 3.2 \mu\text{gC}/\text{m}^3$ ,  $1.7 \pm 1.0 \mu\text{gC}/\text{m}^3$  그리고 OC/EC 비는 평균(±표준편차)  $3.2 \pm 1.4$ 이었다. OC의 농도는 겨울, 봄, 이른 여름, 가을, 늦여름의 순서로 계절 차이가 큰 반면 EC는 일변화가 더 분명했다. EC 농도는 오전에 증가해 최고에 이른 후 감소하는 양상이 모든 계절에서 유사하게 나타났다. OC도 오전에 최고 농도에 이르는 양상은 EC와 유사하나 계절에 따라 변화를 보였다. 5~6월에는 오후에도 OC의 농도가 증가하여 저녁 시간까지 높게 유지되었는데 이 기간 오후의 OC 농도 증가는 BVOCs의 기여로 추정된다.

EC의 일변화는 전 계절에 걸쳐 오전에 분명한 최대

값을 보이는데 이는 직접 배출의 영향이 지배적임을 시사한다. 이러한 OC와 EC의 분포 특성을 기반으로 태화산의 OC에 미치는 인위적인 영향을 추정하고자 primary OC/EC 비를 결정하였다. 동북아시아의 큰 계절적 차이와 산림지역의 자연적 배출원의 영향이 주변의 인위적 배출원과 혼재하므로 1년을 대표하는 primary OC/EC 비를 결정하는 것은 적절하지 않은 것으로 판단되어, 계절별로 나누어 시간별 OC/EC 비의 빈도 분석을 통해 직접 배출에 의한 primary OC/EC 비를 결정하였다. 이 비는 겨울에 가장 컸고 늦여름에 가장 낮았다. 이는 태화산 측정소가 산림지역임에도 불구하고 인위적인 영향을 받고 있으며 계절별로 지배적인 공기궤가 다른 동북아시아의 지역적인 특성에 기인한 것으로 판단된다.

## 감사의 글

본 연구는 국립환경과학원의 지원으로 수행되었습니다.

## References

- Agarwal, S., S.G. Aggarwal, K. Okuzawa, and K. Kawamura (2010) Size distributions of dicarboxylic acids, ketoacids,  $\alpha$ -dicarbonyls, sugars, WSOC, OC, EC and inorganic ions in atmospheric particles over Northern Japan: implication for long-range transport of Siberian biomass burning and East Asian polluted aerosols, *Atmos. Chem. Phys.*, 10(13), 5839-5858.
- Anderson, J.O., J.G. Thundiyil, and A. Stolbach (2012) Clearing the air: a review of the effects of particulate matter air pollution on human health, *Journal of Medical Toxicology*, 8(2), 166-175.
- Andreae, M.O. and P.J. Crutzen (1997) Atmospheric aerosols: Biogeochemical sources and role in atmospheric chemistry, *Science*, 276(5315), 1052-1058.
- Atkinson, R. (2000) Atmospheric chemistry of VOCs and NO<sub>x</sub>, *Atmos. Environ.*, 34(12-14), 2063-2101.
- Bates, T.S., P.K. Quinn, D.J. Coffman, J.E. Johnson, and A.M. Middlebrook (2005) Dominance of organic aerosols in the marine boundary layer over the Gulf of Maine during NEAQS 2002 and their role in aerosol light scattering, *J. Geophys. Res.*, 110 (D18), doi:10.1029/2005JD005797.
- Bond, T.C., S.J. Doherty, D.W. Fahey, P.M. Forster, T. Berntsen, B.J. DeAngelo, M.G. Flanner, S. Ghan, B. Kaercher, D. Koch, S. Kinne, Y. Kondo, P.K. Quinn, M.C. Sarofim, M.G. Schultz, M. Schulz, C. Venkataraman, H. Zhang, S. Zhang, N. Bellouin, S.K. Guttikunda, P.K. Hopke, M.Z. Jacobson, J.W. Kaiser, Z. Klimont, U. Lohmann, J.P. Schwarz, D. Shindell, T. Storelvmo, S.G. Warren, and C.S. Zender (2013) Bounding the role of black carbon in the climate system: a scientific assessment, *J. Geophys. Res.*, 118(11), 5380-5552.
- Chou, C.C.-K., C.T. Lee, M.T. Cheng, C.S. Yuan, S.J. Chen, Y.L. Wu, W.C. Hsu, S.C. Lung, S.C. Hsu, C.Y. Lin, and S.C. Liu (2010) Seasonal variation and spatial distribution of carbonaceous aerosols in Taiwan, *Atmos. Chem. Phys.*, 10(19), 9563-9578.
- Chow, J.C., J.G. Watson, D.H. Lowenthal, L.-W.A. Chen, and N. Motallebi (2010) Black and organic carbon emission inventories: review an application to California, *J. Air Waste Manage. Assoc.*, 60(4), 497-507.
- Chow, J.C., J.G. Watson, P. Doraiswamy, L.-W.A. Chen, D.A. Soderman, D.H. Lowenthal, K. Park, W.P. Arnott, and N. Motallebi (2009) Aerosol light absorption, black carbon, and elemental carbon at the Fresno Supersite, California, *Atmos. Res.*, 93(4), 874-887.
- Duan, J., J. Tan, D. Cheng, and X. Bi (2007) Sources and characteristics of carbonaceous aerosol in two largest cities in Pearl River Delta Region, China, *Atmos. Environ.*, 41(14), 2895-2903.
- Elbert, W., P.E. Taylor, M.O. Andreae, and U. Pöschl (2007) Contribution of fungi to primary biogenic aerosols in the atmosphere: wet and dry discharged spores, carbohydrates, and inorganic ions, *Atmos. Chem. Phys.*, 7(17), 4569-4588.
- Feng, Y., Y. Chen, H. Guo, G. Zhi, S. Xiong, J. Li, G. Sheng, and J. Fu (2009) Characteristics of organic and elemental carbon in PM<sub>2.5</sub> samples in Shanghai, China, *Atmos. Res.*, 92(4), 434-442.
- Gentner, D.R., G. Isaacman, D.R. Worton, A.W.H. Chan, T.R. Dallmann, L. Davis, S. Liu, D.A. Day, L.M. Russell, K.R. Wilson, R. Weber, A. Guha, R.A. Harley, and A.H. Goldstein (2012) Elucidating secondary organic aerosol from diesel and gasoline vehicles through detailed characterization of organic carbon

- emissions, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.*, 109(45), 18318-18323.
- Ham, J.Y. (2015) Continuous measurement of PM<sub>2.5</sub> organic carbon (OC) at Mt. Teahwa: Temporal variation and estimation of source, Korea University, Master's thesis.
- Han, J., B. Bahng, M. Lee, S. Yoon, S. Kim, L. Chang, and K. Kang (2013) Semi-continuous Measurements of PM<sub>2.5</sub> OC and EC at Gosan: Seasonal Variations and Characteristics of High-concentration Episodes, *J. Korean Soc. Atmos. Environ.*, 29(3), 237-250. (in Korean with English Abstract)
- Hopke, P. (2009) Contemporary threats and air pollution, *Atmos. Environ.*, 43(1), 87-93.
- Janssen, N.A., G. Hoek, M. Simic-Lawson, P. Fischer, L. van Bree, H. ten Brink, M. Keuken, R.W. Atkinson, H.R. Anderson, B. Brunekreef, and F.R. Cassee (2011) Black carbon as an additional indicator of the adverse health effects of airborne particles compared with PM<sub>10</sub> and PM<sub>2.5</sub>, *Environ. Health Perspect.*, 119(12), 1691-1699.
- Jung, J., S. Kim, B. Choi, and K. Kim (2009) A Study on the Characteristics of Carbonaceous Compounds in PM<sub>2.5</sub> Measured in Chuncheon and Seoul, *J. Korean Soc. Atmos. Environ.*, 25(2), 141-153. (in Korean with English Abstract)
- KFRI (2010) Information report.
- Kim, H.-S., J.-B. Huh, P.K. Hopke, T.M. Holsen, and S.-M. Yi (2007) Characteristics of the major chemical constituents of PM<sub>2.5</sub> and smog events in Seoul, Korea in 2003 and 2004, *Atmos. Environ.*, 41(32), 6762-6770.
- Kim, H., M. Lee, S. Kim, A. Guenther, J. Park, G. Cho, and H. Kim (2015a) Measurements of Isoprene and Monoterpenes at Mt. Taehwa and Estimation of Their Emissions, *Korean Journal of Agricultural and Forest Meteorology*, 17(3), 217-226. (in Korean with English abstract)
- Kim, S., M. Lee, S. Kim, S. Choi, S. Seok, and S. Kim (2013a) Photochemical Characteristics of High and Low ozone episodes observed in the Taehwa Forest Observatory (TFO) in June 2011 near Seoul South Korea, *Asia-Pacific J. Atmos. Sciences*, 49(3), 325-331.
- Kim, S.-Y., X. Jiang, M. Lee, A. Turnipseed, A. Guenther, J.-C. Kim, S.-J. Lee, and S. Kim (2013b) Impact of biogenic volatile organic compounds on ozone production at the Taehwa Research Forest near Seoul, South Korea, *Atmos. Environ.*, 70, 447-453.
- Kim, S., S.-Y. Kim, M. Lee, H. Shim, G. Wolfe, A. Guenther, A. He, H. Hong, and J. Han (2015b) Impact of isoprene and HONO chemistry on ozone and OVOC formation in a semirural South Korean forest, *Atmos. Chem. Phys.*, 15(8), 4357-4371.
- KMA (2013~2014) Monthly weather report.
- KMOE (2013) Air environmental conservation act.
- Kroll, J.H. and J.H. Seinfeld (2008) Chemistry of secondary organic aerosol: formation and evolution of low volatility organics in the atmosphere, *Atmos. Environ.*, 42(16), 3593-3624.
- Li, G., R. Zhang, J. Fan, and X. Tie (2005) Impacts of black carbon aerosol on photolysis and ozone, *J. Geophys. Res.*, 110 (D23206), doi:10.1029/2005JD005898.
- MOLIT (2014) Information report.
- Na, K., C. Song, C. Switzer, and D.R. Cocker III (2007) Effect of ammonia on secondary organic aerosol formation from  $\alpha$ -pinene ozonolysis in dry and humid conditions, *Environ. Sci. Technol.*, 41(17), 6096-6102.
- NIOSH, A. (1996) Method 5040 issue 1: Elemental carbon (Diesel Exhaust), NIOSH Manual of Analytical Methods, fourth ed. National Institute of Occupational Safety and Health, Cincinnati, OH.
- Park, S.S., Y.J. Kim, and K. Fung (2001) Characteristics of PM<sub>2.5</sub> carbonaceous aerosol in the Sihwa industrial area, South Korea, *Atmos. Environ.*, 35(4), 657-665.
- Park, S.S., Y.J. Kim, and K. Fung (2002) PM<sub>2.5</sub> carbon measurements in two urban areas: Seoul and Kwangju, Korea, *Atmos. Environ.*, 36(8), 1287-1292.
- Park, S.S., D. Harrison, P. Pancras, and J.M. Ondov (2005) Time resolved elemental and organic carbon measurements at the Baltimore Supersite in 2002, *J. Geophys. Res.*, 110 (D07S06), doi:10.1029/2004JD004610.
- Park, S.S., S.A. Jung, B.J. Gong, S.Y. Cho, and S.J. Lee (2013) Characteristics of PM<sub>2.5</sub> haze episodes revealed by highly time-resolved measurements at an air pollution monitoring Supersite in Korea, *Aerosol and Air Quality Res.*, 13, 957-976.
- Rattigan, O., H. Felton, M. Bae, J. Schwab, and K. Demerjian (2010) Multi-year hourly PM<sub>2.5</sub> carbon measurements in New York: Diurnal, day of week and seasonal patterns, *Atmos. Environ.*, 44(16), 2043-2053.

- Robinson, A.L., N.M. Donahue, M.K. Shrivastava, E.A. Weitkamp, A.M. Sage, A.P. Grieshop, T.E. Lane, J.R. Pierce, and S.N. Pandis (2007) Rethinking Organic Aerosols: Semivolatile Emissions and Photochemical Aging, *Science*, 315(5816), 1259-1262.
- Samara, C., D. Voutsas, A. Kouras, K. Eleftheriadis, T. Maggos, D. Saraga, and M. Petrakakis (2014) Organic and elemental carbon associated to PM<sub>10</sub> and PM<sub>2.5</sub> at urban sites of northern Greece, *Environ. Sci. Pollut. Res.*, 21(3), 1769-1785.
- Sandrini, S., S. Fuzzi, A. Piazzalunga, P. Prati, P. Bonasoni, F. Cavalli, M.C. Bove, M. Calvello, D. Cappelletti, C. Colombi, D. Contini, Gianluigi de Gennaro, A.D. Gilio, P. Fermo, L. Ferrero, V. Gianelle, M. Giugliano, P. Ielpo, G. Lonati, A. Marinoni, D. Masabò, U. Molteni, B. Moroni, G. Pavese, C. Perrino, M.G. Perrone, M.R. Perrone, J.-P. Putaud, T. Sargolini, R. Vecchi, and S. Gilardoni (2014) Spatial and seasonal variability of carbonaceous aerosol across Italy, *Atmos. Environ.*, 99, 587-598.
- Seinfeld, J.H. and S.N. Pandis (2012) *Atmospheric chemistry and physics: from air pollution to climate change*, John Wiley & Sons, USA, 628-690.
- Shilling, J.E., R.A. Zaveri, J.D. Fast, L. Kleinman, M.L. Alexander, M.R. Canagaratna, E. Fortner, J.M. Hubbe, J.T. Jayne, A. Sedlacek, A. Setyan, S. Springston, D.R. Worsnop, and Q. Zhang (2013) Enhanced SOA formation from mixed anthropogenic and biogenic emissions during the CARES campaign, *Atmos. Chem. Phys.*, 13(4), 2091-2113.
- Shim, C., J. Hong, J. Hong, Y. Kim, M. Kang, B.M. Thakuri, Y. Kim, and J. Chun (2014) Evaluation of MODIS GPP over a complex ecosystem in East Asia: A case study at Gwangneung flux tower in Korea, *Advances in Space Res.*, 54(11), 2296-2308.
- Szidat, S., M. Ruff, N. Perron, L. Wacker, H.A. Synal, M. Hallquist, A.S. Shannigrahi, K.E. Yttri, C. Dye, and D. Simpson (2009) Fossil and non-fossil sources of organic carbon (OC) and elemental carbon (EC) in Göteborg, Sweden, *Atmos. Chem. Phys.*, 9(5), 1521-1535.
- Turpin, B.J. and J.J. Huntzicker (1995) Identification of secondary organic aerosol episodes and quantitation of primary and secondary organic aerosol concentrations during SCAQS, *Atmos. Environ.*, 29(23), 3527-3544.
- Turpin, B.J., P. Saxena, and E. Andrews (2000) Measuring and simulating particulate organics in the atmosphere: problems and prospects, *Atmos. Environ.*, 34(18), 2983-3013.
- Yin, J.X. and R.M. Harrison (2008) Pragmatic mass closure study for PM<sub>1.0</sub>, PM<sub>2.5</sub> and PM<sub>10</sub> at roadside, urban background and rural sites, *Atmos. Environ.*, 42(5), 980-988.
- Ying, Q., I.V. Cureño, G. Chen, S. Ali, H. Zhang, M. Malloy, H.A. Bravo, and R. Sosa (2014) Impacts of Stabilized Criegee Intermediates, surface uptake processes and higher aromatic secondary organic aerosol yields on predicted PM<sub>2.5</sub> concentrations in the Mexico City Metropolitan Zone, *Atmos. Environ.*, 94, 438-447.
- Yu, X.Y., R.A. Cary, and N.S. Laulainen (2009) Primary and secondary organic carbon downwind of Mexico City, *Atmos. Chem. Phys.*, 9(18), 6793-6814.