

대전지역 대기 중 PM_{2.5}의 유기탄소와 원소탄소의 계절별 특성 연구

Seasonal Characteristics of Organic Carbon and Elemental Carbon in PM_{2.5} in Daejeon

김효선¹⁾ · 정진상 · 이진홍¹⁾ · 이상일*

한국표준과학연구원 대기환경표준센터, ¹⁾충남대학교 환경공학과

(2015년 2월 2일 접수, 2015년 2월 13일 수정, 2015년 2월 13일 채택)

Hyosun Kim¹⁾, Jinsang Jung, Jinhong Lee¹⁾ and Sangil Lee*

Center for Gas Analysis, Korea Research Institute of Standards and Science

¹⁾Department of Environmental Engineering, Chungnam National University

(Received 2 February 2015, revised 13 February 2015, accepted 13 February 2015)

Abstract

To investigate the seasonal variations of carbonaceous aerosol in Daejeon, OC (organic carbon), EC (elemental carbon) and WSOC (water soluble organic carbon) in PM_{2.5} samples collected from March 2012 to February 2013 were analyzed. PM_{2.5} concentrations were estimated by the sum of organic matter ($1.6 \times \text{OC}$), EC, water-soluble ions (Na^+ , NH_4^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Cl^- , SO_4^{2-} , NO_3^-). The estimated PM_{2.5} concentrations were relatively higher in winter ($29.50 \pm 12.04 \mu\text{g}/\text{m}^3$) than those in summer ($13.72 \pm 6.92 \mu\text{g}/\text{m}^3$). Carbonaceous aerosol ($1.6 \times \text{OC} + \text{EC}$) was a significant portion (34~47%) of PM_{2.5} in all season. The seasonally averaged OC and WSOC concentrations were relatively higher in winter ($6.57 \pm 3.48 \mu\text{gC}/\text{m}^3$ and $4.07 \pm 2.53 \mu\text{gC}/\text{m}^3$ respectively), than those in summer ($3.07 \pm 0.8 \mu\text{gC}/\text{m}^3$, $1.77 \pm 0.68 \mu\text{gC}/\text{m}^3$, respectively). OC was correlated well with WSOC in all season, indicating that they have similar emission sources or formation processes. In summer, both OC and WSOC were weakly correlated with EC and also poorly correlated with a well-known biomass burning tracer, levoglucosan, while WSOC is highly correlated with SOC (secondary organic carbon) and O₃. The results suggest that carbonaceous aerosol in summer was highly influenced by secondary formation rather than primary emissions. In contrast, both OC and WSOC in winter were strongly correlated with EC and levoglucosan, indicating that carbonaceous aerosol in winter was closely related to primary source such as biomass burning. The contribution of biomass burning to PM_{2.5} OC and EC, which was estimated using the levoglucosan to OC and EC ratios of potential biomass burning sources, was about $70 \pm 15\%$ and $31 \pm 10\%$, respectively, in winter. Results from this study clearly show that PM_{2.5} OC has seasonally different chemical characteristics and origins.

Key words : PM_{2.5}, Organic carbon, Elemental carbon, Water-soluble organic carbon, Carbonaceous aerosol

*Corresponding author.

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

1. 서 론

대기 중 초미세먼지 (PM_{2.5}, 공기역학적 직경이 2.5 μm 이하인 입자상 물질)는 인체에 호흡기 및 심혈관 질환에 영향을 주며, 사망률 증가와도 밀접한 연관이 있는 것으로 밝혀졌다. 또한 미세먼지는 시정장애를 발생키는 것으로 알려져 있으며 (EPA, 2009; Laden *et al.*, 2006; Pope *et al.*, 2006; Slaughter *et al.*, 2004), 태양복사에너지를 산란하고 흡수하여 지구-대기시스템의 복사균형을 바꾸어 기후변화를 직접적으로 야기하거나 구름 응결핵으로 구름을 형성하는 등 간접적인 기후변화를 야기한다 (Jacob and Winner, 2009; IPCC, 2007; Lohmann and Feichter, 2005; Kaufman *et al.*, 2002).

PM_{2.5}는 화학적으로 탄소성분, 이온성분 및 원소성분으로 구성되어 있으며, 그 중 상당부분을 차지하고 있는 탄소성분은 크게 유기탄소(OC)와 원소탄소(EC)로 구분할 수 있다 (Moon *et al.*, 2011; Cao *et al.*, 2005; Turpin *et al.*, 2000; Chow *et al.*, 1996). EC는 태양광을 흡수하여 기후 온난화에 기여도가 높고 (Ramanathan and Carmichael, 2008; Menon *et al.*, 2002), 화석연료 (디젤자동차 등)와 생체소각 (biomass-burning) 으로부터 대기 중으로 직접배출 (1차 배출)된다. 반면, OC는 화석연료의 연소 등에 의해 직접 배출될 뿐만 아니라 대기 중 휘발성유기화합물 (Volatile organic compounds, VOCs)의 광화학 반응으로부터 생성되는 낮은 증기압의 생성물이 응축되는 과정에 의해 생성된다 (Secondary OC) (Seinfeld and Pandis, 2012). OC는 다시 수용성 유기탄소 (WSOC)와 비수용성 유기탄소 (Water insoluble organic carbon, WISOC)로 나눌 수 있다. WSOC는 OC의 20~80% 정도 차지하는 것으로 나타났다 (Du *et al.*, 2014; Park and Cho, 2011; Aggarwal and Kawamura, 2009; Jaffrezo *et al.*, 2005; Sullivan *et al.*, 2004). WSOC는 입자의 흡습성에 영향을 주고, 구름의 응결핵으로 작용하여 기후변화에 영향을 주는 것으로 알려져 있다 (Facchini *et al.*, 1999). WSOC는 2차유기성입자 (Secondary organic aerosol, SOA)와 밀접한 관계가 있는 것으로 발표하였다 (Miyazaki *et al.*, 2006; Sullivan *et al.*, 2004). 따라서 SOA를 추정하는데 있어 중요하게 여겨진다. 또한 WSOC는 대기 중으로 직접 배출되기도 한다. 특히 생체소

각에 의해 배출되는 것으로 보고 되었으며 (Du *et al.*, 2014; Wonaschutz, 2011; Park and Cho, 2011), Huang *et al.* (2006)의 연구 결과에 의하면 도심지역에서 측정한 WSOC의 주요 배출원이 생체소각인 것으로 나타났다. 반면 도로변에서 측정한 WSOC/TC 비는 $9 \pm 3\%$ 로 다른 배출원 (생체소각 등)보다 낮게 나타났으며 (Ruellan and Cachier, 2001), WSOC 중 하나인 옥살산 (oxalic acid)은 주변 대기 농도와 비교하여 도로터널에서의 농도상승이 발견되지 않았으며, EC와의 상관관계가 낮고 옥살산/EC의 비는 주변 대기보다 터널에서 15배 낮게 나와 차량으로부터 배출 영향이 적은 것으로 나타났다 (Huang *et al.*, 2007). 또한 차량으로부터 직접 배출되는 유기 화합물은 대부분 연소되지 않은 연료이거나 윤활유로 구성되어 있으며 (Tobias *et al.*, 2001), 이들은 물에 녹지 않는 성질을 가지고 있다. 따라서 차량으로부터의 배출은 WSOC의 주요 배출원이 아닌 것으로 밝혀졌다 (Weber *et al.*, 2007; Huang *et al.*, 2006; Ruellan and Cachier, 2001).

PM_{2.5}의 배출원에 대한 제어 및 관련 정책 수립을 위해 성분 분석을 실시하여 대기 중으로 배출되는 오염원의 파악 및 기여도를 평가가 필요하며, 특히 PM_{2.5}의 상당부분을 차지하는 탄소성분의 분석이 중요하다. 본 연구에서는 2012년 3월부터 2013년 2월까지의 PM_{2.5}를 채취하여 대전시의 연간 PM_{2.5} 중 탄소성분의 계절별 농도 특성을 파악하고자 하였다. 또한 유기탄소 중 2차적으로 생성된 OC를 추정하고 생체소각 추적자로 알려진 levoglucosan, mannosan, galactosan (Simoneit, 2002; Andreae and Marelet, 2001)을 분석하여 생체소각에 의한 영향을 파악하고자 하였다.

2. 실험 방법

2.1 시료채취

본 연구는 2012년 3월 13일부터 2013년 2월 27일까지 대전시 유성구 연구단지내에 소재하고 있는 한국표준과학연구원 화학동 옥상 (36.389°N, 127.372°E, 지면으로부터 약 15m)에서 7일 혹은 8일 간격으로 진행되었으며, 550°C로 12시간 동안 전기로에서 구운 석영섬유필터 (8×10 in, Pall-Life Science, USA)

에 분리입경이 2.5 μm 인 임팩터 (Tisch Environment Inc., USA)를 설치한 하이 볼륨 에어 샘플러 (PM10 HVPLUS, Tisch Environment Inc., USA)를 사용하여 68 m^3/hr 의 유량으로 24시간 동안 포집하였다. 채취 후 필터는 -20°C 로 냉동 보관하였다. 대기 중 오존의 농도는 시료 채취지점에서 대략 1.8 km 떨어진 대전시 보건환경연구원에서 측정된 데이터를 이용하였다 (<http://www.airkorea.or.kr/index>).

2. 2 분석방법

2. 2. 1 유기탄소와 원소탄소 분석

유기탄소와 원소탄소는 펀치를 이용하여 필터를 1.5 cm^2 의 넓이로 잘라내 Thermal optical OCEC analyzer (Sunset laboratory Inc., USA)로 분석하였다. 분석은 NIOSH (National Institute of Occupational Safety and Health) 온도 프로토콜에 의해 실시하였다. 분석 시 유기탄소와 원소탄소의 구분은 빛 (레이저)의 투과도 (Transmittance)를 이용하였다 (Brich and Cary, 1996).

2. 2. 2 이온분석

샘플필터를 펀치 (지름 35 mm)로 잘라내어 10 mL의 초순수에 초음파추출기를 사용하여 30분간 추출하였다. 추출한 용액은 실린지 필터 (Millipore, Millex-GV, 0.2 μm)로 걸러 이온크로마토그래피 (Ion chromatography, Thermo, Dionex ICS-5000, USA)를 이용하여 표 1과 같은 분석조건으로 수용성 이온성분 (Na^+ , NH_4^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Cl^- , SO_4^{2-} , NO_3^-)을 분석하였다.

2. 2. 3 수용성 유기탄소 분석

$\text{PM}_{2.5}$ 를 포집한 필터에 펀치 (지름 20 mm)를 이용하여 잘라 유리병에 초순수 20 mL과 함께 넣어 초음파추출기를 이용하여 30분간 추출하였다. 추출한 용액은 실린지 필터 (Pall corp., 0.45 μm PTFE)로 거

른 후 Total organic carbon analyzer (Shimadzu TOC-L CSH, Japan)를 사용하여 분석하였다. 먼저 시료에 포함된 무기탄소는 HCl로 산성화 시킨 후 이산화탄소로 산화시켜 제거한다. 무기탄소가 제거된 시료는 650°C 의 고온에서 연소시키고, 백금촉매로 산화시켜 이산화탄소로 전환시킨다. 발생한 이산화탄소는 NDIR (Non Dispersion Infrared Detector)로 검출하여 정량한다. 분석 시 사용한 표준용액은 프탈산수소칼륨 ($\text{C}_6\text{H}_4(\text{COOK})\text{COOH}$, Nacal tesque Inc., Japan)으로 조제하여 검량곡선을 작성하였다.

2. 2. 4 단당물질 분석

Levogluconan, mannosan, galactosan는 Ion chromatogh (Dionex ICS-5000, USA) 장비를 이용하여 High-performance anion-exchange chromatography (HPAEC) - pulsed amperometric detection (PAD) 방법으로 분석하였다 (Iinuma *et al.*, 2009). 분석조건은 표 1과 같으며, levogluconan, mannosan, galactosan의 검출 한계는 각각 3.0, 0.7, 1.0 ng/m^3 이다 (Jung *et al.*, 2014).

3. 결과 및 고찰

3. 1 $\text{PM}_{2.5}$ 질량농도 추정

측정기간의 $\text{PM}_{2.5}$ 질량농도를 분석한 탄소성분과 수용성 이온성분 (Na^+ , NH_4^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Cl^- , SO_4^{2-} , NO_3^-)의 합으로 추정하였다. $\text{PM}_{2.5}$ 내의 유기화합물의 농도는 OC의 농도에 질량환산인자를 곱하여 추정할 수 있으며, 도시지역의 경우 1.6을, 시골지역의 경우 2.1을 곱하여 추정한다 (Turpin *et al.*, 2001). 본 연구에서는 1.6을 곱하여 유기화합물의 농도를 산정하였다. 추정한 $\text{PM}_{2.5}$ 의 질량농도는 봄은 $28.67 \pm 13.49 \mu\text{g}/\text{m}^3$, 여름 $13.72 \pm 6.92 \mu\text{g}/\text{m}^3$, 가을 $22.63 \pm 16.17 \mu\text{g}/\text{m}^3$, 겨울 $29.50 \pm 12.04 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 봄과 겨울의 $\text{PM}_{2.5}$ 농도가 여름보다 2배 이상 높은 것으로

Table 1. Analytical conditions for ions and carbohydrates analysis.

Parameter	Cation	Anion	Carbohydrates
Column	IonPac CS-12A (4 × 250 mm)	IonPac AS15-5 μm (3 × 150 mm)	CarboPac MA1 (4 × 250 mm)
Detector	Thermal conductivity detection (TCD)		Pulsed amperometric detection (PAD)
Suppressor	CSRS 300 (4 mm)	ASRS 300 (2 mm)	No
Eluent	Methanesulfonic acid (MSA)	KOH	NaOH
Eluent flow rate (mL/min)	1	0.5	0.4

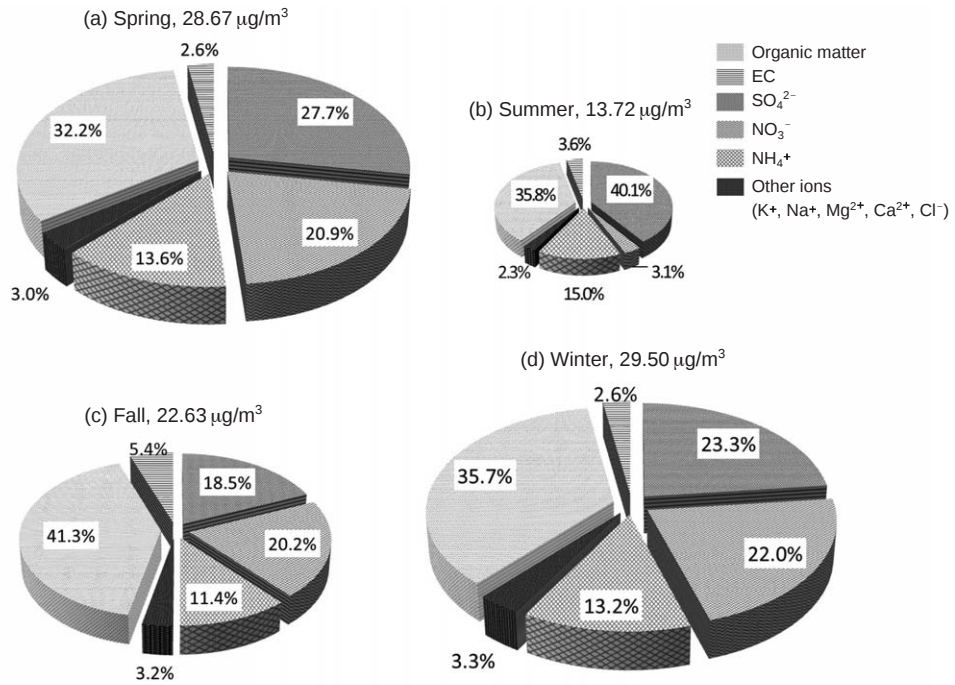


Fig. 1. Seasonal $PM_{2.5}$ composition measured in Daejeon. Size of the pie chart is proportional to seasonal $PM_{2.5}$ concentration.

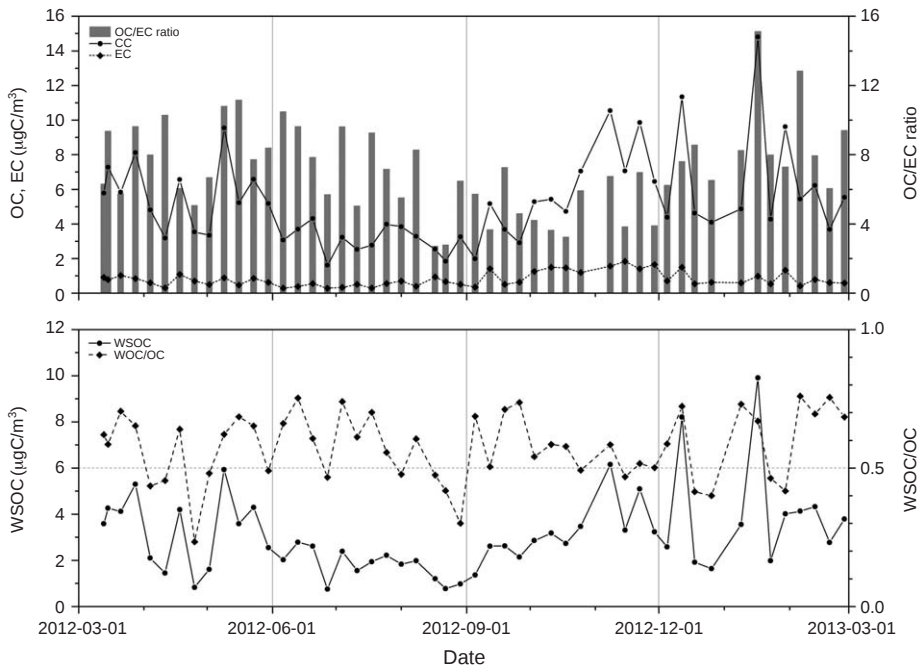


Fig. 2. Temporal variations of OC, EC and WSOC concentration and OC/EC ratio, WSOC/OC ratio in $PM_{2.5}$.

나타났다. 계절별 $PM_{2.5}$ 의 각 성분들 간의 구성 비율을 그림 1에 나타내었으며, 파이차트의 크기는 추정된 $PM_{2.5}$ 의 질량농도에 비례하여 나타내었다. 계절에 상관없이 SO_4^{2-} 와 NH_4^+ 의 $PM_{2.5}$ 내 비율은 높게 나타났으며, NO_3^- 역시 여름을 제외한 모든 계절에서 상당부분을 차지하였다(표 3). 또한 탄소성애어로졸($1.6 \times OC + EC$)도 계절에 상관없이 $PM_{2.5}$ 의 상당부분을 차지하였다(34~47%).

3. 2 탄소농도의 시계열 변화

시간에 따른 $PM_{2.5}$ 내 탄소성분의 농도를 그림 2에 나타내었으며, 표 2에 계절별 농도를 나타내었다. OC의 경우 $1.6 \sim 14.80 \mu gC/m^3$ (평균 $5.28 \pm 2.66 \mu gC/m^3$)의 농도로 나타났으며, 계절별 평균농도는 여름에 $3.07 \pm 0.80 \mu gC/m^3$ 로 가장 낮게 나타났으며, 겨울에 $6.57 \pm 3.48 \mu gC/m^3$ 로 여름철의 농도보다 약 2배가량

높게 나타났다. 반면 EC의 경우 가을에 가장 높은 농도($1.23 \pm 0.48 \mu gC/m^3$)를, 여름에 가장 낮은 농도($0.49 \pm 0.19 \mu gC/m^3$)로 나타나는 계절적 특성을 보이고 있다. 기온이 낮아지는 가을과 겨울의 경우 화석연료의 사용이 증가하고, 특히 아시아 지역에서는 생체소각이 탄소성분의 주요 배출원이며 (Streets *et al.*, 2003a), 일반적으로 농작물 수확 후 농작잔여물의 연소가 이루어지기 때문에 (Streets *et al.*, 2003b) 가을과 겨울의 탄소성분의 농도가 높은 것으로 추정된다. 또한 겨울철의 경우 대기가 안정하고 낮은 혼합고로 인해 확산이 어려워 겨울철 탄소성분의 농도 증가에 영향을 미친 것으로 판단된다 (Han *et al.*, 2008; Kim *et al.*, 2005).

WSOC의 농도는 겨울에 가장 높고, 여름에 농도가 가장 낮게 나타나 OC와 같은 계절적 변동을 보이고 있다. OC 중 WSOC의 구성 비율을 보면 봄 55.8%, 여름 56.7%, 가을 57.5%, 겨울 60.8%로 OC 중 WSOC가 상당한 부분을 차지함을 확인할 수 있다.

3. 2. 1 OC, EC, WSOC 상관 분석

OC, EC, WSOC간의 상관관계분석을 통해 탄소성분의 배출원을 추정해 보았으며, 그 결과를 그림 3과 4에 나타내었다. 먼저 OC와 EC의 상관분석결과를 살펴보면(그림 3), 상관계수(R^2)는 겨울(0.58)에 가장 높게 나왔으며, 가을(0.50), 봄(0.43), 여름(0.00) 순으로 나타났다. OC와 EC의 상관관계가 높다는 것으로부터 동일한 배출원에 많은 영향을 받았음을 추정할 수 있다. EC는 화석연료의 연소(디젤자동차 등)와 생체소각을 통해 주로 배출되는 것으로 알려져 있으며 (Lee *et al.*, 2009; Ho *et al.*, 2003; Streets *et al.*, 2003a), 1차 배출원의 추적자로서 고려된다. 따라서 EC와 상관관계가 낮은 여름철의 OC는 2차 생성 등 다양한 배출원의 영향을 받았을 것으로 판단할 수 있으며, 겨울철의 경우 1차 배출원의 영향을 받았을 것으로 추

Table 2. Seasonal OC, EC, TC and WSOC concentrations ($\mu gC/m^3$) in $PM_{2.5}$.

		Mean	SD	Min	Max
Spring (n=13)	OC	5.77	2.71	3.19	9.54
	EC	0.74	0.23	0.31	1.08
	TC ¹⁾	7.4	3.07	3.5	15.5
	WSOC	3.37	1.55	0.83	5.93
Summer (n=13)	OC	3.07	0.80	1.61	4.31
	EC	0.49	0.19	0.28	0.93
	TC	3.57	0.83	1.9	4.86
	WSOC	1.77	0.68	0.75	2.78
Fall (n=12)	OC	5.84	2.56	1.98	10.54
	EC	1.23	0.48	0.35	1.84
	TC	7.07	2.91	2.33	12.1
	WSOC	3.23	1.28	1.36	6.16
Winter (n=12)	OC	6.57	3.48	3.68	14.80
	EC	0.77	0.33	0.42	1.49
	TC	7.34	3.74	4.29	15.78
	WSOC	4.07	2.53	1.64	9.91

¹⁾TC (Total carbon)=OC (Organic carbon)+EC (Elemental carbon)

Table 3. Seasonal ionic species concentrations ($\mu g/m^3$) in $PM_{2.5}$. The values in parenthesis are standard deviations.

	Na ⁺	NH ₄ ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻
Spring	0.16 (0.16)	3.9 (2.03)	0.33 (0.24)	0.04 (0.04)	0.16 (0.11)	0.18 (0.22)	7.93 (4.77)	6.00 (6.28)
Summer	0.11 (0.09)	2.06 (1.51)	0.14 (0.15)	0.01 (0.02)	0.04 (0.02)	0.02 (0.02)	5.50 (4.58)	0.43 (0.39)
Fall	0.09 (0.05)	2.59 (2.10)	0.25 (0.27)	0.02 (0.02)	0.08 (0.04)	0.27 (0.3)	4.18 (4.05)	4.56 (6.03)
Winter	0.13 (0.03)	3.89 (1.59)	0.38 (0.27)	0.03 (0.02)	0.08 (0.04)	0.37 (0.21)	6.86 (4.18)	6.48 (4.20)

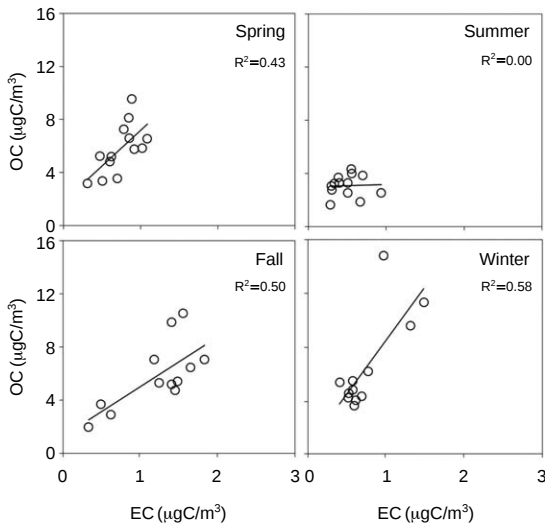


Fig. 3. Seasonal scatter plots of OC versus EC.

정할 수 있다.

WSOC와 OC의 상관분석결과(그림 4), 가을(0.93), 봄(0.92), 겨울(0.87), 여름(0.63) 순으로 나타났으며, 모든 계절에서 상관관계가 높게 나타났다. 이는 WSOC의 배출원 또는 생성과정이 OC와 같은 경로에 의한 영향을 받은 것으로 해석할 수 있다. 반면에 EC와 WSOC의 상관관계는 OC에 비해 대체적으로 낮은 상관관계를 보이고 있다. EC는 차량에 의한 배출이 주요 배출원 중 하나인 반면 WSOC의 경우 차량에 의한 배출이 적은 것으로 알려져 있다(Weber *et al.*, 2007; Huang *et al.*, 2006). 이러한 이유로 WSOC와 EC의 상관관계는 전반적으로 낮게 나온 것으로 보인다. 특히 다른 계절에 비해 여름의 상관계수(R^2)는 0.08로 상당히 낮은 결과를 보여주고 있으며, 이는 여름철 WSOC는 SOA (Secondary organic aerosol)과 밀접한 관련이 있을 것으로 추정할 수 있다.

3.3 2차 유기탄소의 추정

OC 중 화학반응으로 생성되는 SOA를 추정하기 위해 OC/EC 비를 이용한 다음의 식을 사용하였다(Turpin and Huntzicker, 1995).

$$OC_{sec} = OC_{tot} - OC_{pri} \quad (1)$$

$$OC_{pri} = EC \times (OC/EC)_{pri} \quad (2)$$

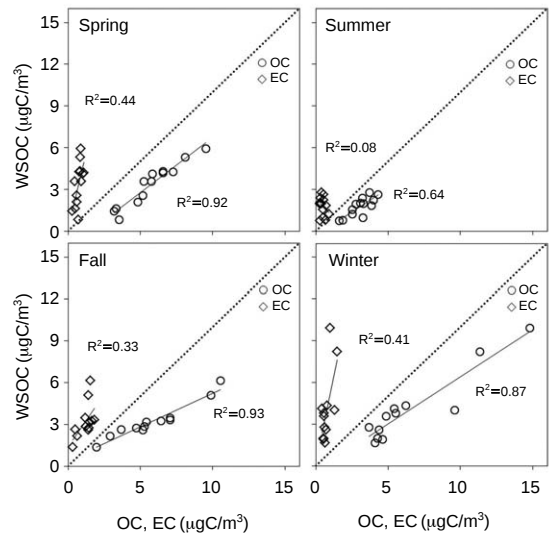


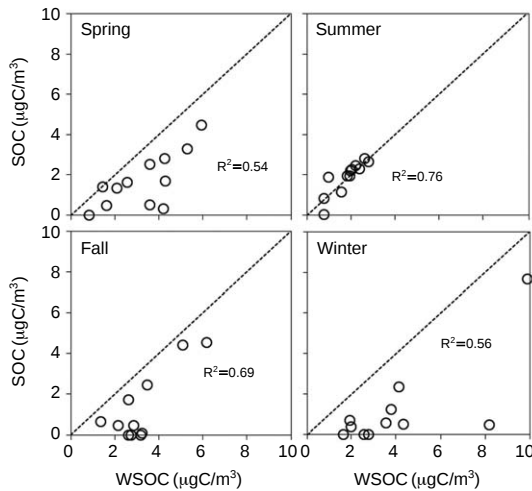
Fig. 4. Seasonal scatter plots of WSOC versus OC and EC. The dotted line indicates the 1 : 1 correspondence.

OC_{sec}는 2차 OC (Secondary organic carbon, SOC), OC_{tot}는 전체 OC (Total OC), OC_{pri}는 배출원에서 직접 배출되는 OC (Primary OC), (OC/EC)_{pri}는 배출원에서 직접 배출되는 OC/EC 비이다. (OC/EC)_{pri}는 정확히 (OC/EC)_{sec}와 구별하기 어렵기 때문에 불확실성이 존재한다. 또한 이는 일변동과 계절적 변동에 영향을 받으며 배출원의 종류에 따라 다르다. Castro *et al.* (1999)는 (OC/EC)_{pri} 대신 (OC/EC)_{min} 값을 사용하여 SOC를 추정하였다. 사용된 (OC/EC)_{min} 값은 측정된 OC/EC 비 중 가장 작은 값이며, 이 측정값은 SOC의 양이 거의 무시할 정도 수준이어야 한다. 본 연구에서는 계절별 (OC/EC)_{pri}를 산정하기 위해 대기 중 오존농도가 상대적으로 낮은 날(하위 20%)을 선택하여 SOA의 생성가능성이 낮을 것으로 추정되는 시료를 선별하였다. 선별된 시료들 중 OC/EC 비가 가장 낮은 값을 (OC/EC)_{pri}라 가정하여 SOC를 추정하였다.

계절별로 산정한 (OC/EC)_{pri}와 이를 이용하여 추정된 SOC의 농도를 표 4에 나타내었다. OC 중 SOC가 차지하는 비율은 여름에 58%로 가장 높았으며 겨울에 15%로 가장 낮았다. 따라서 OC와 EC의 상관관계가 상당히 낮은 여름철 OC의 경우 다른 계절

Table 4. Results of (OC/EC)_{pri}, SOC concentrations and SOC/OC ratio.

	(OC/EC) _{pri}	SOC ($\mu\text{gC}/\text{m}^3$)	SOC/OC ratio
Spring	5.74	1.71	0.28
Summer	2.72	1.88	0.58
Fall	3.84	1.35	0.21
Winter	7.28	1.26	0.15

**Fig. 5. Scatter plot of WSOC versus SOC. The dotted line indicates the 1:1 correspondence.**

에 비해 광화학반응으로 인한 영향을 받았음을 추정할 수 있다.

SOC와 WSOC의 상관분석을 실시하였으며, 그 결과 여름에 가장 높은 상관계수(R^2)가 나타났으며, 1:1 선에 가까운 분포를 보여주고 있다(그림 5). 대기 중 산화반응으로 인해 형성된 SOA의 대부분은 물에 녹는 성질을 가지고 있어(Saxena and Hildenann, 1996), SOA는 WSOC와 밀접한 관계를 가지고 있다. 또한 WSOC는 산화유기 에어로졸(Oxygenated organic aerosol, OOA)과의 높은 상관성을 나타내 SOA와 밀접한 관계가 있는 것으로 나타났다(Kondo *et al.*, 2007). 따라서 여름철 SOC와 WSOC의 상관관계가 높다는 것은 WSOC는 광화학반응에 의한 2차 생성의 영향이 큰 것으로 판단할 수 있으며, 또한 이산화질소와 휘발성 유기화합물(VOCs)등의 광화학 반응을 통해 생성되는 오존과 WSOC의 계절별 상관분석 결과, 봄

Table 5. Seasonal biomass burning tracers (levoglucosan, mannosan, galactosan) concentrations (ng/m^3) in $\text{PM}_{2.5}$.

		Mean	SD	Min	Max
Spring	Levoglucosan	115.63	82.54	18.26	294.13
	Mannosan	11.86	8.43	1.59	29.49
	Galactosan	2.95	4.95	0.00	13.17
Summer	Levoglucosan	18.58	9.38	4.16	30.93
	Mannosan	1.79	1.06	0.00	3.81
	Galactosan	ND ¹⁾	ND	ND	ND
Fall	Levoglucosan	227.68	161.54	15.71	544.02
	Mannosan	24.10	18.47	2.89	63.25
	Galactosan	6.00	6.71	0.00	17.43
Winter	Levoglucosan	312.84	184.98	145.30	712.23
	Mannosan	34.71	20.89	17.26	80.48
	Galactosan	15.73	6.46	8.99	27.75

¹⁾ND: not detected

은 0.03, 여름은 0.66, 가을은 0.31, 겨울은 0.00으로 여름의 상관계수가 다른 계절에 비해 높게 나타나 WSOC가 광화학반응에 의해 생성되었음을 추정할 수 있다.

3. 4 생체소각 기여도 추정

3. 4. 1 생체소각 추적자와 탄소성분 간 상관분석

초미세입자의 탄소성분의 주요 배출원 중 하나는 생체소각이다(Bond *et al.*, 2004; Streets *et al.*, 2003a). 생체소각으로부터 기인되는 영향을 확인하기 위해 일반적으로 생체소각 추적자(Tracer)로 쓰이는 levoglucosan, mannosan, galactosan을 분석하였으며, 분석 결과를 표 5에 나타내었다. 세 가지 물질 모두 겨울에 높은 농도를, 여름에 낮은 농도를 나타냈으며, 계절적으로 비슷한 경향을 보여주고 있다. 또한 생체소각 추적자로서 무기성분인 K^+ 이온 역시 바이오매스 연소의 기여도를 추정하는데 널리 사용되고 있다(Park and Cho, 2011; Duan *et al.*, 2004). 본 연구에서는 levoglucosan과 K^+ 의 상관분석결과 모든 계절에서 낮은 상관관계를 보여주고 있다. K^+ 은 levoglucosan과 달리 생체소각뿐만 아니라 해염, 토양입자 등 다양한 경로로부터 배출된다(Zhang *et al.*, 2010; Pio *et al.*, 2007; Schauer *et al.*, 1999). 따라서 K^+ 의 경우 생체소각뿐만 아니라 다른 배출원의 영향이 있을 것으로 보이며, 본 연구에서의 K^+ 는 생체소각 추적자

Table 6. Correlation coefficient (R^2) among levoglucosan, carbons, K^+ .

	Levoglucosan vs OC	Levoglucosan vs EC	Levoglucosan vs WSOC	Levoglucosan vs K^+
Spring	0.24	0.49	0.34	0.20
Summer	0.30	0.11	0.12	0.20
Fall	0.55	0.71	0.37	0.22
Winter	0.79	0.83	0.67	0.25

로서 사용하는 것은 적합하지 않은 것으로 판단하였다.

생체소각 추적자 중 가장 높은 농도를 보였던 levoglucosan을 이용하여 OC와 EC와의 상관분석을 실시하였으며, 표 6에 상관계수 (R^2)를 정리하였다. Levoglucosan은 OC, EC와의 상관성이 가을과 겨울철이 여름에 비해 상대적으로 높은 것으로 볼 수 있다. 이는 가을과 겨울에 배출된 OC와 EC는 생체소각에 의한 영향이 작음함을 추정할 수 있으며, 여름에는 생체소각에 의한 영향이 상당히 적음을 추정할 수 있다. 또한 levoglucosan과 WSOC의 상관분석 결과(표 6), 겨울의 상관계수 (R^2)는 0.67으로 가장 컸고, 여름의 상관계수는 0.12로 가장 낮았다. 이는 겨울의 WSOC는 다른 계절에 비해 생체소각에 의한 영향과 밀접한 연관이 있을 것으로 예측되며, 반면 여름의 WSOC는 생체소각에 대한 영향이 낮을 것으로 볼 수 있다. 다시 말해 PM_{2.5}의 탄소성분은 계절적으로 가을과 겨울철에 생체소각에 의한 영향을 받았음을 추정할 수 있다.

3. 4. 2 생체소각으로부터 배출되는 탄소성분 추정

일반적으로 levoglucosan/mannosan (levo./mann.)의 비는 바이오매스의 종류를 파악하는 데 이용된다(Jung *et al.*, 2014; Cheng *et al.*, 2013). 발표된 연구결과에 의하면 바이오매스의 종류별 levo./mann.비는 활엽수(hardwood)의 경우 10~35(평균 25.6±19.0, Schmidl *et al.*, 2008a; Fine *et al.*, 2004, 2002, 2001), 침엽수(softwood)의 경우 3~6(평균 4.4±1.1, Schmidl *et al.*, 2008a; Fine *et al.*, 2004, 2002, 2001), 나뭇잎(leaves)의 경우 5~6(평균 5.6±0.6, Schmidl *et al.*, 2008b), 풀(grass)의 경우 9~39(평균 18.2±9.4, Sullivan *et al.*, 2008), 작물잔류물(crop residue)의 경우 12~56(평균 32.0±16.1, Sullivan *et al.*, 2008; Zhang *et al.*, 2007; Sheesley *et al.*, 2003)로 발표되었다. 또한 바이오매스의 종류별 levoglucosan/galactosan (levo./

galac.)비를 살펴보면 활엽수는 19~82(평균 47.4±20.0, Fine *et al.*, 2004, 2002, 2001), 침엽수는 6.7~22(평균 16.3±10.8, Fine *et al.*, 2004, 2001), 나뭇잎은 1.1~1.5(평균 1.3±0.2, Schmidl *et al.*, 2008b), 풀은 9~49(평균 20.5±15.2, Sullivan *et al.*, 2008), 작물잔류물은 12~25(평균 14.9±4.84, Sullivan *et al.*, 2008; Zhang *et al.*, 2007; Sheesley *et al.*, 2003)로 발표되었다.

생체소각에 의한 영향을 많이 받았다고 추정되는 가을, 겨울철의 levo./mann.비는 5.4에서 12.4까지의 값을 나타내었으며 평균값은 9.46±1.75였고, levo./galac. 비는 10.8에서 27.7까지의 값이 나타났으며, 평균값은 20.92±4.34였다. 바이오매스의 종류별 levo./mann.비를 비교해보면 활엽수, 풀, 작물잔류물 보다 작으며, 침엽수, 나뭇잎보다는 크게 나타났고, levo./galac.비의 경우 침엽수와 작물잔류물, 나뭇잎보다 크고, 활엽수보다는 작으며, 풀과 비슷한 값을 보인다. Jung *et al.* (2014)은 대전 지역의 탄소성애어로솔이 주로 작물잔류물과 풀, 나뭇잎의 연소로부터 배출되었음을 보고한 바 있다. 본 연구에서도 이와 같이 다양한 생체소각으로부터 탄소성분이 기인하였을 것이라 판단된다.

생체소각으로부터 배출되는 OC를 추정하기 위해 여러 연구에서 levoglucosan/OC 비를 이용하여, 변환인자(conversion factor)를 계산하여 levoglucosan의 농도로부터 생체소각에서 배출되는 OC의 농도를 추정하였다. Puxbaum *et al.* (2007)는 변환인자 7.35를 이용하여, 유럽지역의 생체소각으로부터 배출된 OC의 값을 추정하였으며, Harrison *et al.* (2012)는 나무를 땀 연기(wood smoke)에 대한 변환인자를 11.2로 제시하였다. Jung *et al.* (2014)은 작물잔류물과 풀, 나뭇잎의 levoglucosan/OC와 levoglucosan/EC비를 이용하여 생체소각으로부터 배출되는 OC와 EC의 농도를 아래의 식 (3), (4)을 이용하여 추정하였다.

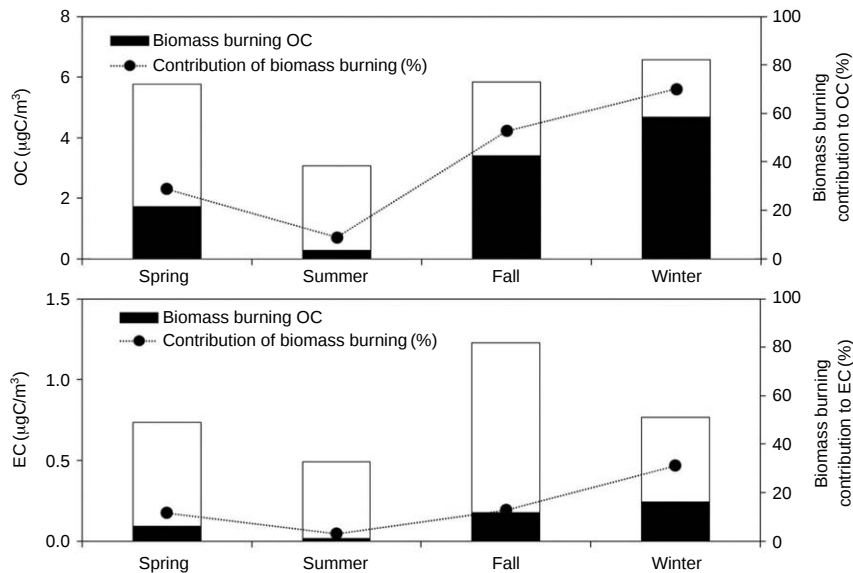


Fig. 6. OC and EC concentrations emitted from biomass burning and biomass burning contributions to OC and EC.

$$\text{Biomass burning OC} = \text{levoglucosan} \times 14.92 \quad (3)$$

$$\text{Biomass burning EC} = \text{levoglucosan} \times 0.78 \quad (4)$$

위 식을 이용하여 생체소각으로부터 배출되는 OC와 EC의 농도를 구하여 그림 6에 나타내었다. 계절별 생체소각으로부터 배출되는 OC와 EC 농도 모두 겨울철에 가장 높았으며 ($4.67 \pm 2.76 \mu\text{gC}/\text{m}^3$, $0.24 \pm 0.14 \mu\text{gC}/\text{m}^3$), 그 다음으로 가을 ($3.40 \pm 2.41 \mu\text{gC}/\text{m}^3$, $0.18 \pm 0.13 \mu\text{gC}/\text{m}^3$), 봄 ($1.73 \pm 1.23 \mu\text{gC}/\text{m}^3$, $0.09 \pm 0.06 \mu\text{gC}/\text{m}^3$), 여름 ($0.28 \pm 0.14 \mu\text{gC}/\text{m}^3$, $0.01 \pm 0.01 \mu\text{gC}/\text{m}^3$) 순으로 나타났다. 또한 전체 OC 중 겨울철 생체소각으로부터 배출되는 OC의 비율이 약 $70 \pm 15\%$ 정도인 것으로 나타났으며, 가을철의 경우 약 $53 \pm 30\%$ 정도 차지하는 것으로 나왔다. EC 역시 겨울에 생체소각으로부터 배출되는 비율이 약 $31 \pm 10\%$, 가을에 약 $13 \pm 6\%$ 정도 차지하는 것으로 나왔다. 식 (3), (4)의 변환인자는 바이오매스 종류별 기여도와 상관없이 산술평균에 의해 도출된 값이다. 또한 일별, 계절별로 영향 받는 바이오매스 종류가 다를 가능성이 있다. 따라서 추정된 OC와 EC의 값은 정확하다고 보기 힘들며, 이러한 이유로 추정한 생체소각으로부터 배출되는 OC의 농도가 15% 더 높게 계산된 것으로 사료된다. 따라서 생체소각으로부터 배

출되는 탄소성분을 좀 더 정확한 값으로 추정하기 위해서는 바이오매스 종류별 기여도를 고려한 변환인자가 필요하다. 또한 생체소각의 자료는 외국의 자료를 이용하였기에 국내 상황에 그대로 적용할 경우 정확한 추정에 한계가 있다. 따라서 국내 생체소각 배출원의 특성 (levoglucosan/OC, levoglucosan/EC 등)과 배출경로에 대한 연구를 통해 생체소각으로부터 배출되는 탄소성분을 좀 더 정확하게 추정할 수 있을 것이라 사료된다.

4. 결 론

대전지역 $\text{PM}_{2.5}$ 내의 탄소성분, 수용성 이온성분, 생체소각 추적자를 분석하였다. 측정 기간의 $\text{PM}_{2.5}$ 의 질량농도는 탄소성에어로졸 ($1.6 \times \text{OC} + \text{EC}$)과 수용성 이온성분의 합을 통해 추정하였으며, 겨울 ($29.50 \pm 12.04 \mu\text{g}/\text{m}^3$)에 가장 높게, 여름 ($13.72 \pm 6.92 \mu\text{g}/\text{m}^3$)에 가장 낮게 나타났다. $\text{PM}_{2.5}$ 내 탄소성에어로졸은 계절에 상관없이 34~47%를 차지하는 것을 확인하였다.

탄소성분 (OC, EC, WSOC)의 농도 변화를 살펴보면, OC와 WSOC의 경우 겨울에 각각 $6.57 \mu\text{gC}/\text{m}^3$,

4.07 $\mu\text{gC}/\text{m}^3$ 로 가장 높았으며, 여름에 각각 3.07 $\mu\text{gC}/\text{m}^3$, 1.77 $\mu\text{gC}/\text{m}^3$ 로 가장 낮았다. OC 중 WSOC의 구성 비율은 모든 계절에서 50% 이상으로 상당 부분을 차지함을 확인할 수 있었다. EC의 경우 가을에는 1.23 $\mu\text{gC}/\text{m}^3$ 로 높고, 여름에 0.49 $\mu\text{gC}/\text{m}^3$ 로 낮게 나타났다.

탄소성분의 배출기원을 추정하기 위해 상관분석을 실시하였다. 여름의 OC와 WSOC는 EC와의 상관계수가 다른 계절에 비해 낮게 나타났다. 또한 OC, EC 및 WSOC 모두 생체소각 추적자인 levoglucosan과의 상관관계가 낮게 나타났다($R^2 < 0.3$). 이는 생체소각으로부터 배출되는 탄소성분이 적을 것으로 추정된다. 여름에 OC 중 SOC가 차지하는 비율이 대략 58%로 다른 계절에 비해 높게 나타났다. 특히, WSOC의 경우 SOC 및 O₃와의 상관계수($R^2 > 0.66$)가 높게 나타나, 여름철 PM_{2.5}의 탄소는 1차 배출에 의한 영향보다는 2차 생성으로 인한 영향이 있을 것으로 판단된다. 반면 겨울에는 OC와 EC의 상관계수가 다른 계절보다 상대적으로 높고($R^2 = 0.58$), levoglucosan과 OC, EC 및 WSOC와의 상관계수가 겨울철에 상대적으로 높게 나타났다. 이를 통하여 생체소각에 의한 배출영향을 다른 계절에 비해 많이 받았음을 추정할 수 있었다. 생체소각으로부터 배출되는 OC와 EC를 추정한 결과, 겨울에 가장 높은 농도로 나타났으며, 전체 OC와 EC 중 생체소각으로부터 배출되는 OC와 EC는 각각 $70 \pm 15\%$, $31 \pm 10\%$ 로 기여하는 것으로 추정되었다. 그러나 일별, 계절별로 영향 받는 바이오매스의 종류가 다를 수 있으며, 외국의 자료를 토대로 추정하였기에 국내에 적용할 때 정확한 추정에 한계가 있다. 따라서 국내 생체소각의 배출원 특성(Levoglucosan/OC, levoglucosan/EC 등)과 배출경로에 대한 자세한 연구가 필요할 것으로 판단된다.

감사의 글

이 연구는 국가과학기술 연구회의 “기후변화 대응 측정기술 개발(NAP-08-2)”와 환경부 글로벌탑 사업 그린페트를 측정기술개발사업단의 “초미세먼지 측정 분석장치 개발”의 연구비 지원을 받아 수행되었습니다.

References

- Aggarwal, S.G. and K. Kawamura (2009) Carbonaceous and inorganic composition in long-range transported aerosols over northern Japan: Implication for aging of water-soluble organic fraction, *Atmos. Environ.*, 43, 2532-2540.
- Andreae, M.O. and P. Marelet (2001), Emission of trace gases and aerosols from biomass burning, *Global Biogeochem. Cycles*, 15(4), 955-966.
- Andrew Gray, H. and G.R. Cass (1998), Source contributions to atmospheric fine carbon particle concentrations. *Atmos. Environ.*, 32(22), 3805-3825.
- Brich, M.E. and R.A. Cary (1996), Elemental carbon-based method for monitoring occupational exposures to particulate diesel exhaust, *Aerosol Sci. Technol.*, 25(3), 221-241.
- Cao, J.J., F. Wu, J.C. Chow, S.C. Lee, Y. Li, S.W. Chen, Z.S. An, K.K. Fung, J.G. Watson, C.S. Zhu, and S.X. Liu (2005) Characterization and source apportionment of atmospheric organic and elemental carbon during fall and winter of 2003 in Xi'an, China, *Atmos. Chem. Phys.*, 5(11), 3127-3137.
- Castro, L.M., C.A. Pio, R.M. Harrison, and D.J.T. Smith (1999) Carbonaceous aerosol in urban and rural European atmospheres: estimation of secondary organic carbon concentrations, *Atmos. Environ.*, 33, 2771-2781.
- Cheng, Y., G. Engling, K.-B. He, F.-L. Duan, Y.-L. Ma, J.-M. Liu, M. Zheng, and R.J. Weber (2013) Biomass burning contribution to Beijing aerosol, *Atmos. Chem. Phys.*, 13, 7765-7781.
- Chow, J.C., J.G. Watson, Z. Lu, D.H. Lowenthal, C.A. Frazier, P.A. Solomon, and K. Magliano (1996) Descriptive analysis of PM_{2.5} and PM₁₀ at regionally representative locations during SJVAQS/AUSPEX, *Atmos. Environ.*, 30(12), 2079-2112.
- Du, Z., K. He, Y. Cheng, F. Duan, Y. Ma, J. Liu, M. Zhang, and R. Weber (2014) A yearlong study of water-soluble organic carbon in Beijing I: Sources and its primary vs secondary nature, *Atmos. Environ.*, 92, 514-521.
- Duan, F., X. Liu, T. Yu, and H. Cachier (2004) Identification and estimate of biomass burning contribution to the urban aerosol organic carbon concentrations in Beijing, *Atmos. Environ.*, 38(9), 1275-1282.
- Facchini, M.C., M. Mircea, S. Fuzzi, and R.J. Charlson (1999)

- Cloud albedo enhancement by surface-active organic solutes in growing droplets, *Nature*, 401(6750), 257-259.
- Fine, P.M., G.R. Cass, and B.R. Simoneit (2001). Chemical characterization of fine particle emissions from fire-place combustion of woods grown in the northeastern United States, *Environ. Sci. Technol.*, 35(13), 2665-2675.
- Fine, P.M., G.R. Cass, and B.R. Simoneit (2002). Chemical characterization of fine particle emissions from the fireplace combustion of woods grown in the southern United States, *Environ. Sci. Technol.*, 36(7), 1442-1451.
- Fine, P.M., G.R. Cass, and B.R. Simoneit (2004). Chemical characterization of fine particle emissions from the wood stove combustion of prevalent United States tree species, *Environ. Eng. Sci.*, 21(6), 705-721.
- Han, Y.J., T.S. Kim, and H. Kim (2008) Ionic constituents and source analysis of PM_{2.5} in three Korean cities, *Atmos. Environ.*, 42, 4735-4746.
- Ho, K.F., S.C. Lee, C.K. Chan, J.C. Yu, J.C. Chow, and X.H. Yao (2003) Characterization of chemical species in PM_{2.5} and PM₁₀ aerosols in Hong Kong, *Atmos. Environ.*, 37(1), 31-39.
- Huang, X.F. and J.Z. Yu (2007) Is vehicle exhaust a significant primary source of oxalic acid in ambient aerosols?, *Geophys. Res. Lett.*, 34, L02808, doi:10.1029/2006GL028457.
- Huang, X.F., J.Z. Yu, L.Y. He, and Z. Yuan (2006) Water soluble organic carbon and oxalate in aerosols at a coastal urban site in China: Size distribution characteristics, sources, and formation mechanisms, *J. Geophys. Res.*, 111, D22212, doi:10.1029/2006JD007408.
- Inuma, Y., G. Engling, H. Puxbaum, and H. Herrmann (2009) A highly resolved anion-exchange chromatographic method for determination of saccharidic tracer for biomass combustion and primary bio-particles in atmospheric aerosol, *Atmos. Environ.*, 43, 1352-2310.
- IPCC (2007) Climate Change 2007 : the physical science basis. Contribution of Working group I to the fourth assessment report of the intergovernmental panel on climate change, Cambridge University Press, Cambridge, UK and New York, USA.
- Jacob, D.J. and D.A. Winner (2009) Effect of climate change on air quality, *Atmos. Environ.*, 43(1), 51-63.
- Jaffrezo, J.-L., G. Aymoz, C. Delaval, and J. Cozic (2005) Seasonal variations of the water soluble organic carbon mass fraction of aerosol in two valleys of the french Alps, *Atmos. Chem. Phys.*, 5, 2809-2821.
- Jung, J., S. Lee, H. Kim, D. Kim, H. Lee, and S. Oh (2014) Quantitative determination of the biomass-burning contribution to atmospheric carbonaceous aerosols in Daejeon, Korea, during the rice-harvest period, *Atmos. Environ.*, 89, 642-650.
- Kaufman, Y., D. Tanre, and O. Boucher (2002) A Satellite View of Aerosols in the Climate System, *Nature*, 219, 215-223.
- Kim, S.Y., M.H. Chung, B.S. Son, W.H. Yang, and K.H. Choi (2005) A study on airborne particulate matter of a local area in Seoul, Kor. *J. Env. Hlth*, 31(4), 301-308. (in Korean with English abstract)
- Kondo, Y., Y. Miyazaki, N. Takegawa, T. Miyakawa, R.J. Weber, J.L. Jimenez, Q. Zhang, and D.R. Worsnop (2007) Oxygenated and water soluble organic aerosols in Tokyo, *J. Geophys. Res.*, 112, D01203, doi: 10.1029/2006JD007056.
- Laden, F., J. Schwartz, F.E. Speizer, and D.W. Dockery (2006) Reduction in fine particulate air pollution and mortality: extended follow-up of the Harvard Six Cities study, *Am. J. Respir. Crit. Care Med.*, 173(6), 667-672.
- Lee, H.W., T.J. Lee, and D.S. Kim (2009) Identifying ambient PM_{2.5} source and estimating their contributions by using PMF : separation of gasoline and diesel automobiles sources by analyzing ECs and OCs, *J. KOSAE*, 25(1), 75-89. (in Korean with English abstract)
- Lohmann, U. and J. Feichter (2005) Global indirect aerosol effects: a review. *Atmos. Chem. Phys.*, 5(3), 715-737.
- Menon, S., J. Hansen, L. Nazarenko, and Y. Luo (2002) Climate effects of black carbon aerosols in China and India, *Science*, 297(5590), 2250-2253.
- Miyazaki, Y., Y. Kondo, N. Takegawa, Y. Komazaki, M. Fukuda, K. Kawamura, M. Mochida, and R.J. Weber (2006) Time resolved measurements of water soluble organic carbon in Tokyo, *J. Geophys. Res.*, 111, D23206, doi:10.1029/2006JD007125.
- Moon, K.J., S.M. Park, I.H. Song, S.K. Jang, J.C. Kim, and S.J. Lee (2011) Chemical characteristics and source apportionment of PM_{2.5} in seoul Metropolitan area in 2010, *J. KOSAE*, 27(6), 711-722. (in Korean with English abstract)
- Park, S.S. and S.Y. Cho (2011), Tracking sources and behav-

- iors of water-soluble organic carbon in fine particulate matter measured at an urban site in Korea, *Atmos. Environ.*, 45, 60-72.
- Pio, C.A., M. Legrand, T. Oliveira, J. Afonso, C. Santos, A. Caseiro, P. Fialho, F. Barata, H. Puxbaum, A. Sanchez-Ochoa, A. Kasper-Giebl, A. Gelencser, S. Preunkert, and M. Schock (2007) Climatology of aerosol composition (organic versus inorganic) at nonurban sites on a west-east transect across Europe, *J. Geophys. Res.*, 112, D23S02, doi:10.1029/2006JD008038.
- Pope, C.A., J.B. Muhlestein, H.T. May, D.G. Renlund, J.L. Anderson, and B.D. Horne (2006). Ischemic heart disease events triggered by short-term exposure to fine particulate air pollution, *Circulation*, 114(23), 2443-2448.
- Ramanathan, V. and G. Carmichael (2008). Global and regional climate changes due to black carbon, *Nature Geoscience*, 1(4), 221-227.
- Ruellan, S. and H. Cachier (2001) Characterisation of fresh particulate vehicular exhausts near a Paris high flow road, *Atmos. Environ.*, 35(2), 453-468.
- Saxena, P. and L.H. Hilemann (1996) Water-soluble organics in atmospheric particles: A critical review of the literature and application of thermodynamics to identify candidate compounds, *J. Atmos. Chem.*, 24, 57-109.
- Schauer, J.J., M.J. Kleeman, G.R. Cass, and B.R. Simoneit (1999) Measurement of emissions from air pollution sources. 1. C₁ through C₂₉ organic compounds from meat charbroiling, *Environ. Sci. Technol.*, 33(10), 1566-1577.
- Schmidl, C., H. Bauer, A. Dattler, R. Hitzenberger, G. Weissenboeck, I.L. Marr, and H. Puxbaum (2008b). Chemical characterisation of particle emissions from burning leaves, *Atmos. Environ.*, 42(40), 9070-9079.
- Schmidl, C., I.L. Marr, A. Caseiro, P. Kotianová, A. Berner, H. Bauer, A. Kasper-Giebl, and H. Puxbaum (2008a). Chemical characterisation of fine particle emissions from wood stove combustion of common woods growing in mid-European Alpine regions, *Atmos. Environ.*, 42(1), 126-141.
- Seinfeld, J.H. and S.N. Pandis (2012) *Atmospheric chemistry and physics: from air pollution to climate change*, John Wiley & Sons, USA, 628-690.
- Sheesley, R.J., J.J. Schauer, Z. Chowdhury, G.R. Cass, and B.R. Simoneit (2003). Characterization of organic aerosols emitted from the combustion of biomass indigenous to South Asia, *J. Geophys. Res.*, 108(D9), 4285, doi:10.1029/2002JD002981.
- Simoneit, B.R. (2002) Biomass burning-a review of organic tracers for smoke from incomplete combustion, *Applied Geochemistry*, 17(3), 129-162.
- Slaughter, J.C., E. Kim, L. Sheppard, J.H. Sullivan, T.V. Larson, and C. Claiborn (2004) Association between particulate matter and emergency room visits, hospital admissions and mortality in Spokane, Washington, *J. Expo. Sci. Environ. Epidemiol.*, 15(2), 153-159.
- Streets, D.G., T.C. Bond, G.R. Carmichael, S.D. Fernandes, Q. Fu, D. He, Z. Klimont, S.M. Nelson, N.Y. Tsai, M.Q. Wang, J.H. Woo, and K.F. Yarber (2003a) An inventory of gaseous and primary aerosol emissions in Asia in the year 2000, *J. Geophys. Res.*, 108(D21), 8809, doi:10.1029/2002JD003093.
- Streets, D.G., K.F. Yarber, J.H. Woo and G.R. Carmichael (2003b) Biomass burning in Asia: annual and seasonal estimates and atmospheric emissions, *Global Biogeochem. Cycles* 17(4).
- Sullivan, A.P., A.S. Holden, L.A. Patterson, G.R. McMeeking, S.M. Kreidenweis, W.C. Malm, W.M. Hao, C.E. Wold, and J.L. Collett Jr (2008) A method for smoke marker measurements and its potential application for determining the contribution of biomass burning from wildfires and prescribed fires to ambient PM_{2.5} organic carbon, *J. Geophys. Res.*, 113, D22302, doi:10.1029/2008JD010216.
- Sullivan, A.P., R.J. Weber, A.L. Clements, J.R. Tuner, M.S. Bae, and J.J. Schauer (2004) A method for on-line measurement of water-soluble organic carbon in ambient aerosol particles: Results from an urban site, *Geophys. Res. Lett.*, 31, L13105, doi:10.1029/2004GL019681.
- Tobias, H.J., D.E. Beving, P.J. Ziemann, H. Sakurai, M. Zuk, P.H. McMurry, D. Zarling, R. Waytulonis, and D.B. Kittelson (2001) Chemical analysis of diesel engine nanoparticles using a nano-DMA/thermal desorption particle beam mass spectrometer, *Environ. Sci. Technol.*, 35(11), 2233-2243.
- 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.
- Turpin, B.J. and H.J. Lim (2001) Species contributions to PM_{2.5} mass concentrations : Revisiting common assump-

- tions for estimating organic mass, *Aerosol Sci. Technol.*, 35, 602-610.
- U.S. EPA (U.S. Environmental Protection agency) (2009), Integrated science assessment for particulate matter, EPA/600/R-08/139F, December.
- Weber, R.J., A.P. Sullivan, R.E. Peltier, A. Russell, B. Yan, M. Zheng, J. de Gouw, C. Warneke, C. Brock, J.S. Holloway, E.L. Atlas, and E. Edgerton (2007) A study of secondary organic aerosol formation in the anthropogenic influenced southeastern United States, *J. Geophys. Res.*, 112, D13302, doi:10.1029/2007JD008408.
- Wonaschutz, A., S.P. Hersey, A. Sorooshian, J.S. Craven, A.R. Metcalf, R.C. Flagan, and J.H. Seinfeld (2011). Impact of a large wildfire on water-soluble organic aerosol in a major urban area: the 2009 Station Fire in Los Angeles County, *Atmos. Chem. Phys.*, 11 (16), 8257-8270.
- Yang, H., J.Z. Yu, S.S.H. Ho, J. Xu, W.S. Wu, C.H. Wan, X. Wang, X. Wang, and L. Wang (2005) The chemical composition of inorganic and carbonaceous materials in $PM_{2.5}$ in Nanjing, China, *Atmos. Environ.*, 39(20), 3735-3749.
- Zhang, X., A. Hecobian, M. Zheng, N.H. Frank, and R.J. Weber (2010) Biomass burning impact on $PM_{2.5}$ over the southeastern US during 2007: integrating chemically speciated FRM filter measurements, MODIS fire counts and PMF analysis, *Atmos. Chem. Phys.*, 10(14), 6839-6853.