

서울시 대기 중 미세먼지 내 탄소성 입자의 농도 및 특성: 2006 ~ 2007년 측정결과

Concentrations and Characteristics of Carbonaceous Compounds in PM₁₀ over Seoul: Measurement between 2006 and 2007

최나래¹⁾ · 이지이²⁾ · 정창훈³⁾ · 이선영⁴⁾ · 이승묵⁴⁾ · 김용표^{1),5),*}

¹⁾이화여자대학교 환경공학과, ²⁾조선대학교 환경공학과, ³⁾경인여자대학교 보건의료관리과

⁴⁾서울대학교 환경보건학과, ⁵⁾이화여자대학교 화학신소재공학과

(2015년 6월 19일 접수, 2015년 7월 14일 수정, 2015년 8월 5일 채택)

Na Rae Choi¹⁾, Ji Yi Lee²⁾, Chang Hoon Jung³⁾, Sun Yong Lee⁴⁾,
Seung Muk Yi⁴⁾ and Yong Pyo Kim^{1),5),*}

¹⁾*Department of Environmental Science and Engineering, Ewha Womans University*

²⁾*Department of Renewable Energy Convergence, Chosun University*

³⁾*Department Health Management, Kyungin Women's College*

⁴⁾*Department of Environmental Health, Seoul National University*

⁵⁾*Department of Chemical Engineering and Materials Science, Ewha Womans University*

(Received 19 June 2015, revised 14 July 2015, accepted 5 August 2015)

Abstract

Carbonaceous compounds in the atmospheric particulate matter with an aerodynamic diameter of less than or equal to a nominal 10 μm (PM₁₀) were analyzed for the samples collected during the period of August 2006 to August 2007 at Jongro in Seoul. A total 18 dicarboxylic acids (DCAs) and levoglucosan, as well as organic carbon (OC), elemental carbon (EC), and water soluble organic carbon (WSOC), were analyzed. Distinctive seasonal patterns of the concentrations of OC, EC, and WSOC including levoglucosan were observed with the highest concentrations in winter and the lowest concentrations in summer. In addition, OC, WSOC, and most of DCAs showed also higher concentration in summer than in winter. Using the seasonal patterns and relevant indicative ratios (WSOC/EC and OC_{sec}/OC_{tot}) of the carbonaceous compounds, it was verified that (1) primary emission sources were elevated in winter, and (2) the formation of secondary OC increased due to the prompted photochemical reaction in summer. Results from this study also suggest that some organic compounds were likely attributed to long-range transport.

Key words : Organic compounds, Seoul, PM₁₀, EC, OC, WSOC, DCAs, Levoglucosan

*Corresponding author.

Tel : +82-(0)2-3277-2902, E-mail : yong@ewha.ac.kr

1. 서 론

먼지는 인체 유해성 및 시정장애, 생태계로의 영향, 기후변화 등 때문에 그 물리 화학적 특성을 파악하는 연구가 활발히 진행되어왔다. 미세먼지(PM₁₀)는 크게 무기성분, 탄소성분 그리고 수분으로 구성되어 있다. 그 중 탄소성분의 대부분을 차지하는 유기성분은 미세먼지 전체 질량의 20~80%를 차지하며 약 1,000여 종이 넘는 개별 유기성분들로 구성되어 있다(Ackerman *et al.*, 2004). 서울에서 지난 수십 년에 걸쳐 대기 중 미세먼지를 구성하는 무기성분에 대한 연구는 어느 정도 진행되어 왔지만(Han and Kim, 2015; Hong *et al.*, 2008), 유기성분에 대한 연구는 유기탄소(organic carbon, OC)와 원소탄소(elemental carbon, EC)의 큰 구분에 대한 농도 측정만 이뤄져 있을 뿐, 개별 유기성분에 대한 종합적 측정은 거의 없는 실정이다.

서울은 1,000만이 넘는 인구가 거주하고 있고 경제 활동이 집중되기 때문에 에너지 사용량이 크고, 이에 따라 많은 양의 대기오염물질이 배출되고 있다(SI, 2010; Kim, 2006). 특히 한국은 여러 종류의 대기오염 물질이 대량으로 배출되는 중국의 풍하 측에 위치하고 있어, 대기오염물질의 장거리 이동 현상 또한 서울의 대기환경에 큰 영향을 미친다(Kim, 2006). 지난 30년에 걸쳐 서울의 대기질을 관리하기 위해 1차 대기오염물질 배출 저감에 대한 많은 정책이 시행되었으나(Kim and Yeo, 2013), 선진국의 대도시와 비교해 봤을 때 대기오염물질의 농도가 아직 높다.

미세먼지 중 유기성분의 배출원은 크게 인위적 배출원(석탄 연소나 자동차 운행 등), 그리고 자연적 배출원(plant wax와 꽃가루 등)으로 나눌 수 있고 이를 1차 배출원으로 분류한다. 1차 배출원으로부터 배출된 유기성분은 대기 중에서 광화학 반응을 통해 2차 오염물

질을 생성하기도 한다. 또한 대기오염물질의 장거리 이동현상은 서울의 미세먼지의 화학조성에 큰 영향을 미치기도 한다(Kim, 2006). 따라서 미세먼지의 화학조성에 대한 연구는 서울 대기 중 존재하는 미세먼지의 배출원, 생성 과정 및 특성 그리고 장거리 이동에 의한 유입특성에 대한 정보를 제공할 수 있기 때문에 매우 중요하다.

본 연구에서는 2006년 8월부터 2007년 8월에 걸쳐 채취한 미세먼지에서 EC, OC 그리고 WSOC (water soluble organic carbon)를 분석하였고, 총 18종의 DCAs (dicarboxylic acids)와 levoglucosan을 가스 크로마토그래피/질량분석기(gas chromatography/mass spectrometry, GC/MS)를 이용하여 정성, 정량분석 하였다. 미세먼지 내 탄소성분과 개별 유기성분 농도의 계절적 변동 추이와 화학적 특성 분석을 통해 서울에서 채취된 미세먼지 유기성분의 농도 수준과 주요 기여원 및 대기 중 특성을 파악하고 외부 영향도 확인하고자 한다.

2. 측정 및 분석

2.1 시료채취

표 1과 같이 2006년 8월부터 2007년 8월까지 모두 92차례 걸쳐 PM₁₀ 채취가 진행되었고, 이 시료들에서 EC, OC 그리고 WSOC와 총 19종의 유기성분이 측정되었다. 시료채취는 서울 도심지역(서울시 종로구 연건동 소재, 서울대학교 보건대학교 옥상, 3.75°N, 127.00°E, 지상 17 m)에서 12시간 동안 3일 간격으로 진행되었다. 고유량 입자채취기(Kimoto, model 121 series)를 사용하였고, 203 mm×254 mm 석염섬유 여과지(Whatman, 1851-865)를 이용하여 채취하였고 유량은 700 L/min으로 설정하였다. 온도, 상대습도와 같은 기상정보는 서울 종로구 송월동에 위치한 서울 기상센터에서

Table 1. Seasonal variations of measured PM₁₀ mass concentration and ambient meteorological parameters during the sampling period.

	Periods	Number of samples	Mass concentration (µg/m ³)	Temperature (°C)	Relative humidity (%)
Spring	2007.03 ~ 2007.05	15	160.6 ± 241.4	11 ± 7	57 ± 14
Summer	2007.06 ~ 2007.08	19	29.3 ± 18.7	24 ± 3	74 ± 11
Fall	2006.09 ~ 2006.11	33	50.7 ± 33.6	13 ± 7	59 ± 14
Winter	2006.12 ~ 2007.02	25	64.9 ± 44.8	2 ± 4	57 ± 12
Annual		92	68.3 ± 112.1	12 ± 9	61 ± 14

측정된 값을 사용하였다(KMA, 2011). 대기 시료를 채취하기 전 여과지에 흡착되어 있는 유기물을 제거하기 위하여 450°C에서 24시간 동안 구운 여과지를 사용하였다. 대기 시료를 채취한 여과지는 보관 중 여과지 오염을 최소화하기 위해 알루미늄 호일에 포장하여 기기 분석 전까지 -20°C에서 보관하였다.

2.2 시료분석

자세한 분석 방법은 Lee *et al.* (2014)에 기술되었다. 분석 과정을 간략히 설명하면, PM₁₀을 포집한 여과지에서 유기성분들을 디클로로메탄과 메탄올(3:1; V/V) 용매에 30분 동안 두 차례에 걸쳐 추출하였다. 정제 과정에서 회수율을 점검하기 위해 추출액에 100 ng씩 3개의 표준물질(succinic acid-d6, myristic acid-d27, levoglucosan-c13)을 주입하고 질소 농축기(Zymark Turbo Vap 500)를 이용하여 40°C에서 100 mL까지 농축하였다. 농축된 추출액은 Teflon filter(ID 25 mm; pore size 0.45 µm)을 이용하여 정제된 후, 다시 디클로로메탄과 헥산(3:1; V/V) 용매 30 mL로 용출시킨 후 질소 농축기(N₂ evaporator)를 이용하여 최종 부피인 0.5 ± 0.1 mL로 농축하여 분석하였다. 추출, 정제된 시료 500 µL를 히팅 블록(REACTI-THERM #18822 Heating module, Thermo Scientific)에서 75°C에서 1.5시간 동안 1%의 TMCS (50 µL)와 pyridine (50 µL)으로 구성된 N,O-Bis(trimethylsilyl) trifluoroacetamide (BSTFA)와 반응시켜 유도체화 하였다.

GC/MS (gas chromatography/mass spectrometry, Hewlett Packard 7890A GC/Agilent 5975 MS)로 총 19개의 개별 유기성분을 분석하였다. GC 칼럼은 DB-

5MS (30 m long × 0.25 mm ID × 0.1 µm film thickness, diphenyl-dimethyl polysiloxane phase capillary column)을 사용하였으며, 시료 1 µL를 splitless 모드로 주입하였다. GC 주입구 온도는 240°C 그리고 ion source 온도는 230°C로 맞춰 분석되었다. 분석법 검증을 위해 levoglucosan과 총 18종의 DCAs의 평균 회수율과 검출한계에 대한 실험을 추가적으로 진행하였고, 그 결과 본 연구에서 사용된 분석법은 타당하다고 판단되었다(표 2).

EC와 OC에 대한 자세한 분석 방법은 Heo *et al.* (2009)에 제시되어 있다. 간략히 설명하면 EC와 OC는 NIOSH (National Institute of Occupational Safety and Health) 방법 5040에 의한 TOT (Thermal/Optical Transmittance, Sunset Lab. 사) 방법으로 분석하였다. OC는 네 가지(OC1, OC2, OC3 그리고 OC4)로, EC는 여섯 가지(EC1, EC2, EC3, EC4, EC5 그리고 EC6)로 분류된다. 먼저 OC 성분을 헬륨 공기 조건하에서 온도에 따라 분류하여 측정한 후, 2%의 산소와 98%의 헬륨 공기 조건하에서 온도에 따라 EC를 측정하며 온도 분포는 표 3과 같다. OC는 OC1 + OC2 + OC3 + OC4으로, EC는 EC1 + EC2 + EC3 + EC4 + EC5 + EC6으로

Table 2. The quality assurance/quality control (QA/QC) results for organic compounds tested.

Group	Recovery (%)		MDL (ng/µL) ^a	
	Range	Average	Min.	Max.
DCAs	50 ~ 135	101	0.011	0.363
Levoglucosan	—	109	0.073	0.190

^a Method Detection Limit

Table 3. OC EC temperature programs used in this study.

Step	Carrier gas	Ramp time (seconds)	Program temperature (°C)
1	Helium	60	315
2	Helium	60	475
3	Helium	60	615
4	Helium	90	870
	Helium	Oven heaters turned off to cool oven	
5	Helium/Ox	45	550
6	Helium/Ox	45	625
7	Helium/Ox	45	700
8	Helium/Ox	45	775
9	Helium/Ox	45	850
10	Helium/Ox	120	910
	Cal Gas + Helium/Ox	External Std. Calibration and cool-down	

정의되었다. 또 대기 시료가 포집된 석영 여과지의 일부를 20 mL 증류수로 60분 동안 추출한 후, PTFE filter (Whatman, pore size 0.45 μm)로 여과하여 TOC (Shimadzu) 분석기를 사용하여 WSOC를 정량 분석하였다. 바탕시료의 오염도 수준은 5% 이내 이었고, 재현성은 10% 이내 수준에서 얻어졌기 때문에 분석 실험방법은 전반적으로 양호하였다고 판단되었다(Heo *et al.*, 2009).

3. 결과 및 토의

3.1 OC, EC 그리고 WSOC

대기 중 미세먼지에 함유되어 있는 탄소성분은 크게 OC와 EC로 나눈다. EC는 주로 연소과정에서 주로 발생하며 한 번 대기 중으로 배출되면 화학반응 또는 기체, 고체 간의 상 변화가 거의 일어나지 않기 때문에, 1차 인위적 배출원을 확인할 수 있는 지표로 사용된다(Kim *et al.*, 1999). 반면 OC는 인위적 배출원과 자연적 배출원에 의해 대기 중에 배출되기도 하며 대기 중 2

차 생성 반응을 통해서도 형성되기도 한다(Kim, 2006; Kim *et al.*, 1999). WSOC는 생체 소각과 같은 1차 배출원으로부터 기인하기도 하지만, 2차 반응 생성물은 대개 극성 작용기를 포함하고 있기 때문에, 일반적으로 SOA(이차 유기 에어로졸, secondary organic aerosol)의 지표로 사용된다(Yang *et al.*, 2004).

측정 기간 동안의 연 평균 OC와 EC는 표 4에서 보듯이 각각 $9.76 \pm 5.99 \mu\text{g}/\text{m}^3$, $2.74 \pm 1.76 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 이었다. OC는 총 미세먼지 질량 농도(표 1)의 약 21%를 차지하였다. OC와 EC 모두 여름철에 가장 낮고 겨울철에 가장 높은 특성을 보였다. WSOC의 연 평균 농도는

Table 4. The seasonal average concentration of EC, OC, and WSOC (Average $\pm$ SD; unit: $\mu\text{g}/\text{m}^3$) and seasonal distribution of WSOC/OC ratio.

	EC	OC	WSOC	WSOC/OC
Spring	2.54 ± 2.44	9.56 ± 6.46	4.11 ± 1.87	0.61 ± 0.34
Summer	1.81 ± 1.12	5.45 ± 4.02	3.05 ± 2.69	0.97 ± 1.15
Fall	2.86 ± 1.52	9.18 ± 4.21	2.63 ± 1.92	0.29 ± 0.13
Winter	3.44 ± 1.64	14.27 ± 6.23	6.65 ± 3.11	0.47 ± 0.13
Annual	2.74 ± 1.76	9.79 ± 5.99	3.97 ± 2.92	0.53 ± 0.61

Table 5. Comparison of the EC, OC, and WSOC concentration measured in the previous studies (unit: $\mu\text{g}/\text{m}^3$).

Location		Period	EC	OC	WSOC	Reference
Gosan, Korea	Background	2009.10 ~ 2010.06	0.7 ± 0.6	2.1 ± 1.4	—	Han <i>et al.</i> , 2013
Daejeon, Korea	Urban	2012.03 ~ 2013.02	Spring 0.74	5.77	3.37	Kim <i>et al.</i> , 2015
			Summer 0.49	3.07	1.77	
			Fall 1.23	5.84	3.23	
			Winter 0.77	6.57	4.07	
Incheon, Korea	Urban	2009.06 ~ 2010.05	Spring 1.5 ± 0.1	7.2 ± 1.3	—	Choi <i>et al.</i> , 2012
			Summer 1.6 ± 0.2	5.7 ± 0.5	—	
			Fall 2.0 ± 0.3	7.9 ± 1.4	—	
			Winter 1.8 ± 0.1	10.9 ± 0.8	—	
Gwangju, Korea	Urban	2008.06 ~ 2009.02	Summer 1.60	5.01	2.77	Park and Cho, 2011
			Winter 1.50	8.35	3.66	
Seoul, Korea	Megacity	2003.03 ~ 2005.02	Spring 3.8 ± 2.7	9.9 ± 4.4		Kim <i>et al.</i> , 2007
			Summer 4.1 ± 1.9	7.2 ± 3.0		
			Fall 5.0 ± 2.9	10.4 ± 6.5		
			Winter 3.6 ± 2.5	13.4 ± 5.4		
Sapporo, Japan	Urban	2005.08	$0.11 \sim 0.72$	$1.85 \sim 4.73$	$1.39 \sim 2.54$	Agarwal <i>et al.</i> , 2010
Beijing, China			4.9 ± 2.9	8.2 ± 3.7	4.5 ± 2.3	
Shanghai, China	Megacity	2005.06 ~ 2005.08	10.0 ± 5.5	16.9 ± 12.2	5.8 ± 4.2	Pathak <i>et al.</i> , 2011
Guangzhou, China			10.5 ± 3.7	14.9 ± 5.8	4.3 ± 1.2	
Seoul, Korea	Megacity	2006.08 ~ 2007.08	2.74 ± 1.76	9.76 ± 5.99	3.97 ± 2.92	This study

$3.97 \pm 2.92 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 OC, EC와 같이 겨울철에 농도가 가장 높았다. 이처럼 EC, OC 그리고 WSOC의 농도가 겨울철에 증가하는 이유는 겨울철에 증가한 1차 배출원과 낮은 혼합고의 영향 때문이라고 말할 수 있다. 하지만 OC와 WSOC는 1차 배출과 더불어 대기 중 2차 생성에 의한 영향도 받기 때문에, 겨울철에 증가한 1차 배출원과 2차 생성 모두 OC와 WSOC의 계절 변동 특성에 영향을 주었다고 추측된다.

표 5와 같이 다른 지역과 비교해 봤을 때, EC와 OC의 농도는 배경 지역인 고산, 도시지역에 속하는 광주, 인천 그리고 대전보다 높은 농도 수준을 보였다. WSOC의 경우, 광주보다는 높은 농도로 측정되었지만, 대전과 비교해 볼 때는 큰 차이를 확인할 수 없었다. 2003~2005년에 서울에서 측정된 값과 2006~2007년에 측정된 본 분석결과와 비교했을 때도, 큰 차이 없

이 비슷한 수치로 측정되었음을 알 수 있었다. 또한 일본의 사포로 보다는 높은 수치, 중국의 주요 도시인 광저우, 상하이 그리고 베이징과 비교해 보았을 때에는 서울의 유기성분의 농도가 다소 낮았음을 확인할 수 있었다.

WSOC/OC 비율을 계산해 본 결과, WSOC/OC의 연평균값은 0.53 ± 0.61 로 여름철에 가장 컸고(0.97 ± 1.15), 가을철에 가장 작은 수치(0.47 ± 0.13)를 보였다(표 4). 따라서 여름철에 2차 생성이 유기성분 형성에 미치는 영향이 겨울철보다 컸음을 알 수 있었다.

WSOC와 OC의 계절별 피어슨 상관계수는 각각 0.708(봄), -0.157 (여름), 0.714(가을) 그리고 0.752(겨울)로, 가을철과 겨울철에 0.01 신뢰수준에서 유의미한 상관관계를 보였다. 또 그림 1과 같이 WSOC와 OC의 계절별 상관관계수(R^2)도 겨울철에 가장 컸으며

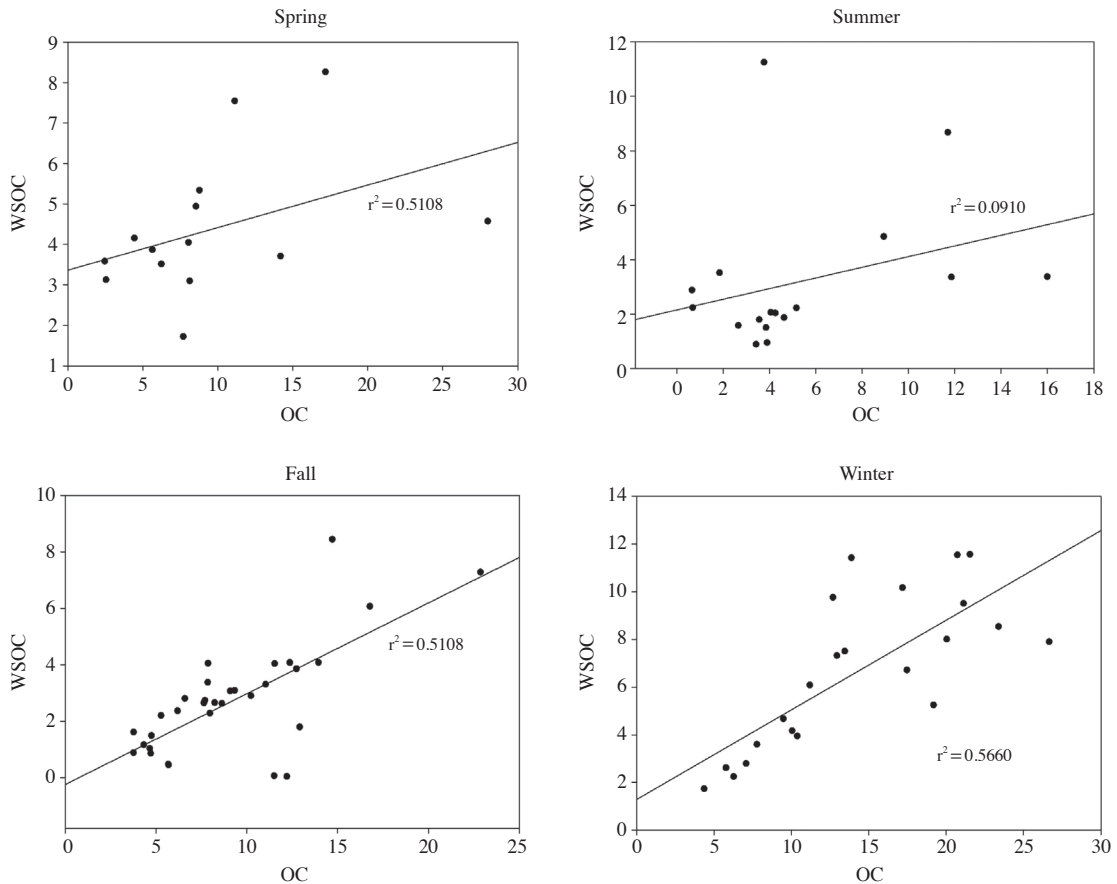


Fig. 1. Seasonal correlation of OC with WSOC.

여름철에 가장 작았다.

2차 생성 유기성분의 농도를 계산하기 위해 다음의 식을 사용하였다(Turpin and Huntzicker, 1995).

$$\begin{aligned} \text{OC}_{\text{sec}} &= \text{OC}_{\text{tot}} - \text{OC}_{\text{pri}} \\ \text{OC}_{\text{pri}} &= \text{EC} \times (\text{OC}/\text{EC})_{\text{min}} \end{aligned}$$

이때, OC_{sec} (secondary OC)는 2차 생성에 의해 생성된 OC, OC_{pri} (primary OC)는 1차 배출원에 의해 직접 배출된 OC 그리고 OC_{tot} (total OC)는 총 OC로 $\text{OC}_{\text{sec}} + \text{OC}_{\text{pri}}$ 로 구한다. $(\text{OC}/\text{EC})_{\text{min}}$ (minimum OC/EC)는 1차 배출에서 기인하는 OC와 EC의 비($(\text{OC}/\text{EC})_{\text{pri}}$) (primary OC/EC)을 대변하는데, $(\text{OC}/\text{EC})_{\text{min}}$ 값을 $(\text{OC}/\text{EC})_{\text{pri}}$ 를 대신하여 사용하는 이유는 1차 배출과 2차 생성반응이 OC와 EC를 형성하는 정확한 기여도를 알 수 없기 때문이다. $(\text{OC}/\text{EC})_{\text{min}}$ 값은 측정된 OC/EC비 중 가장 작은 값을 취한다(Turpin and Huntzicker, 1995). 이때, 2차 생성이 유기성분의 형성에 미치는 영향을 계절별로 비교해 보기 위해, $(\text{OC}/\text{EC})_{\text{min}}$ 은 표 6에서 보듯이 계절별로 각기 다르게 산정되었다. 계산 결과, 측정 기간 동안의 OC_{sec} 의 농도는 겨울철에 가장 높았고($2.69 \mu\text{g}/\text{m}^3$), 가을철에 가장 낮았다($1.74 \mu\text{g}/\text{m}^3$). 그렇지만 OC_{sec} 가 총 OC에 차지하는 비중은 여름철에 41%로 가장 높았고, 겨울철에 21%로 가장 낮았기 때문에 2차 생성

반응에 의한 OC 형성은 여름철에 겨울철보다 컸다고 할 수 있다. 반면에 $\text{OC}_{\text{pri}}/\text{EC}$ 가 겨울철에 가장 높고 (3.26), 여름철에 가장 낮았기(1.74) 때문에 1차 배출에 의한 OC 생성은 겨울철에 여름철보다 많았음을 알 수 있다(표 6).

3.2 DCAs(Dicarboxylic acids)

DCAs는 카르복실기(-COOH)를 2개 갖는 염기산으로 대기 유기성분의 20~50%를 차지한다(Zhang *et al.*, 2010). DCAs는 화석연료 연소와 생체 소각 등의 인위적 배출원을 통해 1차적으로 배출되기도 하고, 2차 생성 반응을 통해 대기 중에 존재하기도 하지만(Rogge *et al.*, 1993), 전구 물질이 다양하고, 반응 경로가 복잡하기 때문에 이에 대한 이해는 부족한 실정이

Table 6. Seasonal patterns of OC_{sec} , OC_{pri} ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) and $(\text{OC}/\text{EC})_{\text{min}}$ and $\text{OC}_{\text{sec}}/\text{OC}_{\text{tot}}$ ratio.

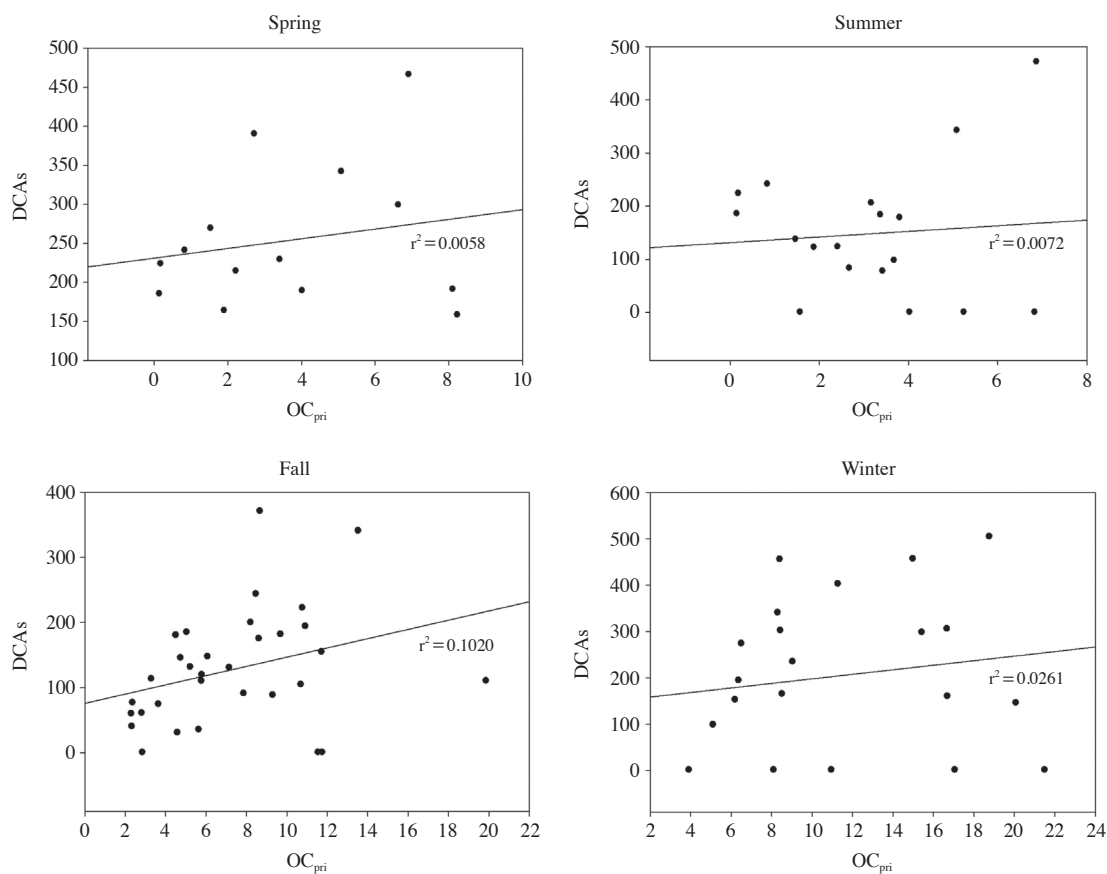
	$(\text{OC}/\text{EC})_{\text{min}}$	OC_{sec}	OC_{pri}	$\text{OC}_{\text{sec}}/\text{OC}_{\text{tot}}$
Spring	2.45	3.11 ± 3.45	5.81 ± 5.98	0.36 ± 0.21
Summer	1.74	2.17 ± 2.50	2.99 ± 2.02	0.41 ± 0.21
Fall	2.58	1.74 ± 1.32	7.17 ± 4.06	0.22 ± 0.15
Winter	3.26	2.69 ± 2.49	9.87 ± 6.20	0.21 ± 0.13
Annual	1.74	2.31 ± 2.41	6.82 ± 5.36	0.28 ± 0.19

Table 7. The seasonal average concentration of DCAs (Average $\pm$ SD; unit: ng/m^3).

Compound	Abbreviation	Spring	Summer	Fall	Winter	Annual
Malonic acid	MaA	34.91 ± 17.63	43.57 ± 27.04	21.40 ± 15.59	28.71 ± 15.54	29.90 ± 20.39
Succinic acid	SuA	51.98 ± 31.46	36.71 ± 20.59	23.59 ± 17.12	54.38 ± 31.09	38.69 ± 28.10
Glutaric acid	GluA	13.76 ± 7.56	7.08 ± 3.58	6.11 ± 3.62	17.06 ± 9.31	10.30 ± 7.75
Adipic acid	AdpA	8.06 ± 3.59	5.22 ± 2.86	4.42 ± 2.10	9.44 ± 4.23	6.43 ± 3.78
Pimelic acid	PmA	4.61 ± 1.72	3.24 ± 1.61	3.30 ± 1.37	6.16 ± 2.54	4.20 ± 2.16
Suberic acid	SbrA	4.76 ± 1.60	5.03 ± 2.22	3.85 ± 1.26	3.58 ± 1.88	4.19 ± 1.78
Azelaic acid	AzA	20.07 ± 8.76	19.20 ± 9.56	19.13 ± 10.29	28.53 ± 14.77	21.46 ± 11.73
Sebacic acid	SbcA	3.62 ± 1.22	3.15 ± 1.46	3.23 ± 1.17	5.00 ± 1.77	3.69 ± 1.57
Undecanedionic acid	UdcA	3.27 ± 1.22	3.31 ± 1.31	2.91 ± 1.03	4.35 ± 1.45	3.38 ± 1.34
Maleic acid	MA	3.39 ± 0.96	2.51 ± 0.74	2.15 ± 0.56	3.93 ± 1.24	2.87 ± 1.13
Fumaric acid	FA	1.79 ± 0.46	1.84 ± 0.56	1.72 ± 0.51	2.12 ± 0.61	1.85 ± 0.56
Methylmaleic acid	mMA	4.07 ± 1.49	3.05 ± 1.13	2.79 ± 1.24	5.75 ± 2.02	3.77 ± 1.89
Phthalic acid	PhA	31.88 ± 16.73	15.02 ± 9.60	16.32 ± 10.36	50.78 ± 30.39	27.00 ± 22.97
Iso-phthalic acid	iPhA	4.48 ± 2.20	2.71 ± 1.15	3.91 ± 2.83	6.67 ± 3.73	4.43 ± 3.04
Methylmalonic acid	iC ₄ A	1.71 ± 0.75	1.45 ± 0.62	0.94 ± 0.69	1.89 ± 0.85	1.41 ± 0.83
Methylsuccinic acid	iC ₅ A	6.42 ± 3.71	3.71 ± 0.67	3.57 ± 1.55	8.53 ± 3.52	5.29 ± 3.17
2-methylglutaric acid	iC ₆ A	2.63 ± 0.80	1.91 ± 0.63	1.51 ± 0.46	3.02 ± 1.23	2.15 ± 1.01
D-Malic acid	MalicA	34.66 ± 24.20	31.78 ± 39.46	20.61 ± 24.02	25.19 ± 20.24	26.54 ± 27.50
SUM		236.08 ± 105.89	140.36 ± 122.33	124.33 ± 88.38	180.26 ± 164.50	161.06 ± 129.09

Table 8. Comparison of the concentration of individual DCA compounds measured in other studies (unit: ng/m³).

Reference	Kawamura <i>et al.</i> , 1996	Kawamura and Yasui, 2005			Park <i>et al.</i> , 2006	Ho <i>et al.</i> , 2006	Agarwal <i>et al.</i> , 2010	Zhang <i>et al.</i> , 2010	This study
Period	1987.07	1989.06.02	1989.07.21	1989.11.20	2001.03	2003.01,	2005.08.08	2006.06	2006.08
	~ 1988.06	~ 1989.06.03	~ 1989.07.22	~ 1989.11.21	~ 2001.05	2003.06, 2003.11	~ 2005.08.11	~ 2007.05	~ 2007.08
Location	Alert, Canada	Tokyo, Japan			Gwangju, Korea	Hong Kong, China	Sapporo, Japan	Mainz, Germany	Seoul, Korea
Malonic acid	2.46	71.4	44	40.5	—	68.4	17	—	29.90 ± 20.39
Succinic acid	3.73	73.4	41	47.4	3.6	52.5	8.1	—	38.69 ± 28.10
Glutaric acid	0.9	23.1	11	18.2	1.2	13.5	7.7	1.28	10.30 ± 7.75
Adipic acid	0.82	25.8	13	14.2	0.8	11.7	1.7	0.78	6.43 ± 3.78
Pimelic acid	0.13	—	—	8.2	0.5	2.3	0.15	0.32	4.20 ± 2.16
Suberic acid	0.15	—	—	—	0.3	2.25	0.14	0.44	4.19 ± 1.78
Azelaic acid	0.26	15.1	—	—	1.6	12.9	0.81	1.6	21.46 ± 11.73
Sebacic acid	—	6.9	2.4	20.6	8.1	1.49	—	0.24	3.69 ± 1.57
Undecanedionic acid	0.06	—	—	—	—	2.6	0.12	0.09	3.38 ± 1.34
Maleic acid	0.19	11.7	5.7	8.4	—	16.2	0.8	—	2.87 ± 1.13
Fumaric acid	0.14	4.5	2.9	7.3	—	3.26	0.33	—	1.85 ± 0.56
Methylmaleic acid	0.034	17.5	5.7	10.9	—	6.46	0.6	—	3.77 ± 1.89
Phthalic acid	1.5	32.6	29	24	—	83.9	2.8	3.76	27.00 ± 22.97
Iso phthalic acid	—	—	—	—	—	14.1	0.14	—	4.43 ± 3.04
Methylmalonic acid	0.13	7.2	4	5.1	—	3.2	0.48	—	1.41 ± 0.83
Methylsuccinic acid	0.36	12.9	7.4	10.9	—	7.17	0.38	—	5.29 ± 3.17
2-methylglutaric acid	0.016	7.3	3.5	2.2	—	1.43	0.8	—	2.15 ± 1.01
D-Malic acid	0.026	11.7	3.8	8.8	—	4.53	0.16	—	26.54 ± 27.50
SUM	10.91	321.1	173.4	226.7	16.1	307.89	42.21	8.51	161.06 ± 129.09

Fig. 2. Seasonal correlation of OC_{pri} with DCAs.

다(Yang *et al.*, 2008). 본 연구에서는 DCAs의 연 평균 농도는 표 7과 같이 $161.06 \pm 129.09 \text{ ng/m}^3$ 이었으며, 눈에 띄는 총 DCAs의 계절 변동 특성은 나타나지 않았다. 선행연구와 비교해 볼 때, 2006.08~2007.08 서울의 DCAs 농도는 일본의 교토 그리고 중국의 홍콩보다는 낮은 수치를 보여왔지만, 한국의 광주 그리고 일본의 삿포로보다는 높은 수치로 측정되었다(표 8).

대부분의 DCAs는 겨울철에 농도가 증가하거나 뚜렷한 계절 변동을 보이지 않았다. OC_{pri}와 DCAs의 상관관계는 상대적으로 여름철과 봄철에 비해 가을철과 겨울철에 컸는데 이를 통해 볼 때, 여름철에 촉진된 광화학반응으로 인한 생성량 증가보다 겨울철에 증가한 1차 배출원에서 배출된 전구물질 농도 증가 영향이 더 지배적이었기 때문으로 추측된다(그림 2).

Table 9. The seasonal average concentration of Levoglucosan (Average $\pm$ SD; unit: ng/m^3).

	Levoglucosan
Spring	22.37 ± 16.93
Summer	7.67 ± 4.30
Fall	21.43 ± 18.31
Winter	30.91 ± 13.91
Annual	21.33 ± 17.05

또 봄철 황사 발생일(2007.03.06, 2007.04.01~2007.04.02, 2007.05.08, 2007.05.25)의 평균 DCAs 농도는 321.52 ng/m^3 으로 비 황사일(441.80 ng/m^3)보다 낮았기 때문에, 총 DCAs의 농도는 봄철에 가장 높았던 이유가 봄철에 발생한 중국 발 황사의 영향일 가능

Table 10. The concentration of Levoglucosan in the previous studies (unit: ng/m³).

Location		Period	Concentration	Reference
Daejeon, Korea	Urban	2012.08 ~ 2012.12	180	Jung <i>et al.</i> , 2014
Incheon, Korea	Urban	2009.06 ~ 2010.05	28.15 ± 9.86	Choi <i>et al.</i> , 2012
Gwangju, Korea	Urban	2001.03 ~ 2001.05	26.9	Park <i>et al.</i> , 2006
Gosan, Korea	Background	2007.03 ~ 2007.05	10.26	Stone <i>et al.</i> , 2011
Guangzhou, China	Megacity	2009.11 ~ 2009.12	118	Zhao <i>et al.</i> , 2014
Xi'an, China	Megacity	2008.07 ~ 2009.06	428	Zhang <i>et al.</i> , 2014
Beijing, China	Megacity	2002.07 ~ 2003.07	307	Zhang <i>et al.</i> , 2008
Seoul, Korea	Megacity	2006.08 ~ 2007.08	21.33	This study

성은 적다. 하지만 서울은 농업활동이 매우 활발한 경기도(KOSIS, 2013)에 둘러싸여 있고, 또 봄철이 농번기임을 감안하면, 봄철에 집중된 경기도에서의 농업활동이 서울의 봄철 DCAs 농도를 증가시켰을 가능성이 있다. 하지만, 봄철에 총 DCAs의 농도가 높았던 이유에 대해서는 향후 연구가 진행될 필요가 있다.

3. 3 Levoglucosan

Levoglucosan은 셀룰로우스의 열변환 생성물로, 생체소각에 인한 배출의 지표로 쓰인다(Bi *et al.*, 2008). 본 연구에서는 관측한 서울의 대기 중 Levoglucosan 농도는 연 평균 $21.33 \pm 17.05 \text{ ng/m}^3$ 이었다(표 9). 서울에서 측정된 Levoglucosan의 농도는 중국의 베이징, 광저우 그리고 시안 보다는 낮은 농도이지만, 배경지역에 속하는 한국의 고산보다는 높은 수치를 보였다. 도시지역이지만 서울보다 농업활동이 활발하게 행해지는 대전(KOSIS, 2013)은 서울보다 높은 수치를 보였다(표 10).

Levoglucosan의 농도는 계절별로 뚜렷한 추세를 보였는데, 겨울철에 가장 높은 농도($30.91 \pm 13.91 \text{ ng/m}^3$) 그리고 여름철에 가장 낮은 농도($7.67 \pm 4.30 \text{ ng/m}^3$)를 보였다(표 10). 이러한 계절 변동 특성은 생체 소각이 여름철보다는 겨울철에 만연하였기 때문으로 추측된다. 그렇지만 본 연구의 측정 장소가 거주, 상업 지역이기 때문에 생체 소각이 거의 일어나지 않았을 것(MOGAHA, 2013)으로 생각되기 때문에 서울에서 정량 분석된 Levoglucosan의 대기 중 농도는 서울 외의 지역의 1차 배출원의 영향을 받았을 것으로 추측된다. 하지만 외부영향을 정확히 진단하기 위해서는 이에 대한 향후 연구가 진행되어야 한다.

4. 결 론

본 연구에서는 서울에서 2006.08 ~ 2007.08 기간 동안 대기 중에서 채취한 PM₁₀ 내에서 분석된 EC, OC 그리고 WSOC와 18종의 DCAs와 levoglucosan을 정량 분석하였고 이들 화합물들의 계절적 추이를 확인하였다.

EC, OC 그리고 WSOC는 모두 겨울철에 농도가 증가하는데, EC의 농도와 OC_{pr}/EC가 겨울철에 증가하는 것으로 비춰봤을 때 1차 배출원이 OC 농도에 미치는 영향은 겨울철에 증가하는 것으로 보인다. 또 WSOC/OC와 OC_{sec}/OC_{tot}의 비율이 여름철에 증가하기 때문에, 여름철에 촉진된 2차 생성반응에 의해 총 OC에서 OC_{sec}가 차지하는 비중이 여름철에 겨울철보다 컸다고 말할 수 있다.

Malonic acid, Suberic acid, D-Malic acid와 같이 일부 DCAs 화합물의 경우 여름철에 촉진된 광화학 반응의 영향으로 여름철 농도가 겨울철 농도보다 높았지만, 이들을 제외한 대부분의 DCAs는 겨울철에 높은 농도를 보이거나 뚜렷한 계절 변동을 보이지 않았다. DCAs는 전구물질과 반응 메커니즘에 대한 이해가 부족한 실정이기 때문에 광화학 반응에 의한 농도 증가에 대해 단언할 수 없지만, 여름철에 촉진된 광화학 반응이 겨울철에 증가한 1차 배출원의 영향과 상쇄되었기 때문에 뚜렷한 계절 변동이 없었을 것으로 판단된다.

Levoglucosan의 농도가 겨울철에 증가하는 원인은 1차 배출이 겨울철에 높았기 때문으로 보인다. 서울에서의 levoglucosan의 배출원이 불분명함에도 불구하고 상당한 농도로 levoglucosan이 서울 대기에서 검출되는 것을 비춰볼 때, 서울 대기질은 외부로부터 유입되는 대기오염물질의 영향을 받았을 것으로 추측된다.

감사의 글

이 논문은 정부(미래창조과학부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 중견연구자지원사업(NRF-2014R1A2A2A05007038), 선도연구센터지원사업(NRF-2009-0083527), 기상청(CATER 2014-3190)과 Solvay scholarship (Choi, N.R.)의 지원을 받아 작성되었습니다.

References

- Ackerman, A.S., M.P. Kirkpatrick, D.E. Stevens, and O.B. Toon (2004) The impact of humidity above stratiform clouds on indirect aerosol climate forcing, *Nature*, 432, 1014-1017.
- Agawal, S., S.G. Aggarwal, K. Okuzawa, and K. Kawamura (2010) Size distributions of dicarboxylic acids, ketoacids, α -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, 5839-5858.
- Bi, X., B.R.T. Simoneit, G. Sheng, S. Ma, and J. Fu (2008) Composition and major sources of organic compounds in urban aerosols, *Atmos. Res.*, 88, 256-265.
- Choi, J.K., J.B. Heo, S.J. Ban, S.M. Yi, and Z.D. Zoh (2012) Chemical characteristics of $PM_{2.5}$ aerosol in Incheon, Korea, *Atmos. Environ.*, 60, 583-592.
- Han, J.H., B. Bhang, M. Lee, S.C. Yoon, S.W. Kim, L. Chang, and K.S. Kang (2013) Semi-continuous measurements of $PM_{2.5}$ OC and EC at Gosan: Seasonal variations and characteristics of high-concentration episodes, *J. Korean Soc. Atmos. Environ.*, 29, 237-250. (in Korean with English abstract)
- Han, S.H. and Y.P. Kim (2015) Long-term Trends of the Concentrations of Mass and Chemical Composition in $PM_{2.5}$ over Seoul, *J. Korean Soc. Atmos. Environ.*, 31, 143-156. (in Korean with English abstract)
- Heo, J.B., P.K. Hopke, and S.M. Yi (2009) Source apportionment of $PM_{2.5}$ in Seoul, Korea, *Atmos. Chem. Phys.*, 9, 4957-4971.
- Ho, K.F., S.C. Lee, J.J. Cao, K. Kawamura, T. Watanabe, Y. Cheng, and J.C. Chow (2006) Dicarboxylic acids, ketocarboxylic acids and dicarbonyls in the urban roadside area of Hong Kong, *Atmos. Environ.*, 40, 3030-3040.
- Hong, S.Y., J.J. Lee, J.Y. Lee, and Y.P. Kim (2008) Comparison of the fine particle concentrations in Seoul and other foreign mega-cities, *Par. Aerosol. Res.*, 4, 1-7. (in Korean with English abstract)
- 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.
- Kawamura, K. and O. Yasui (2005) Diurnal changes in the distribution of dicarboxylic acids, ketocarboxylic acids and dicarbonyls in the urban Tokyo atmosphere, *Atmos. Environ.*, 39, 1945-1960.
- Kawamura, K., H. Kasukabe, and L.A. Barrie (1996) Source and reaction pathways of dicarboxylic acid, ketoacids and dicarbonyls in arctic aerosols: one year of observations, *Atmos. Environ.*, 30, 1709-1722.
- Kim, H., J. Jung, J. Lee, and S. Lee (2015) Seasonal characteristics of organic carbon and elemental carbon in $PM_{2.5}$ in Daejeon, *J. Korean Soc. Atmos. Environ.*, 31, 28-70. (in Korean with English abstract)
- Kim, H.S., J.B. Huh, P.K. Hopke, T.M. Holsen, and S.M. Yi (2007) Characteristics of the major chemical constituents of $PM_{2.5}$ and some events in Seoul, Korea in 2003 and 2004, *Atmos. Environ.*, 41, 6762-6770.
- Kim, Y.P. (2006) Air pollution in Seoul caused by aerosols, *J. Korean Soc. Atmos. Environ.*, 22, 535-553. (in Korean with English abstract)
- Kim, Y.P. and M.J. Yeo (2013) The trend of the concentrations of the criteria pollutants over Seoul, *J. Korean Soc. Atmos. Environ.*, 29, 369-377. (in Korean with English abstract)
- Kim, Y.P., K.C. Moon, J.H. Lee, and M.J. Baik (1999) Concentrations of carbonaceous species in particles at Seoul and Cheju in Korea, *Atmos. Environ.*, 33, 2751-2758.
- KMA (Korean Meteorological Administration) (2011) Available at http://www.kma.go.kr/weather/climate/past_cal.jsp (accessed 2015/04/20).
- KOSIS (Korea Statistical Information Service), 2013. Available at <http://www.kosis.kr/> (accessed Apr. 20, 2015).
- Lee, J.Y., S.B. Lee, J.Y. Kim, H.C. Jin, H.B. Lim, and G.N. Bae (2014) Characteristics of gas- and particle-phase polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) dis-

- tribution in tunnels, *J. Korean Soc. Atmos. Environ.*, 6, 519-530. (in Korean with English abstract)
- MOGAHA (Korean Ministry of Government Administration and Home Affairs) (2013) Statistics city yearbook of Korea, 11-131100-000303-10. (in Korean with English abstract)
- Park, S.S. and S.Y. Cho (2011) Tracking sources and behavior of water-soluble organic carbon in fine particulate matter measured at an urban site in Korea, *Atmos. Environ.*, 45, 60-72.
- Park, S.S., M.S. Bae, J.J. Schauer, Y.J. Kim, S.Y. Cho, and S.J. Kim (2006) Molecular composition of $PM_{2.5}$ organic aerosol measured at an urban site of Korea during the ACE-Asia campaign, *Atmos. Environ.*, 40, 4182-4198.
- Pathak, R.K., T. Wang, K.F. Ho, and S.C. Lee (2011) Characteristics of summertime $PM_{2.5}$ organic and elemental carbon in four major Chinese cities: Implications of high acidity of water-soluble organic carbon (WSOC), *Atmos. Environ.*, 45, 348-325.
- Rogge, W.F., M.A. Mazurek, L.M. Hildemann, G.R. Cass, and B.R.T. Simoneit (1993) Quantification of urban organic aerosols at a molecular level: identification, abundance and seasonal variation, *Atmos. Environ.*, 27, 1309-1330.
- SI (The Seoul Institute) (2010) Indicator in this transition, Seoul, Available at <https://www.si.re.kr/indicator> (accessed 2015/04/12).
- Stone, E.A., S.C. Yoon, and J.J. Schauer (2011) Chemical characterization of fine and coarse particles in Gosan, Korea during springtime dust events, *Aerosol. Air. Qual. Res.*, 11, 31-43.
- 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, 3527-3544.
- Yang, H., J. Xu, W.S. Wu, C.H. Wan, and J.Z. Yu (2004) Chemical characterization of water-soluble organic aerosols at Jeju Island collected during ACE-Asia, *Environ. Chem.*, 13-17.
- Yang, L., M.B. Ray, and L.E. Yu (2008) Photooxidation of dicarboxylic acids-Part 2: Kinetics, intermediates and field observations, *Atmos. Environ.*, 42, 868-880.
- Zhang, T., J.J. Cao, J.C. Chow, Z.X. Shen, K.F. Ho, S.S.H. Ho, S.X. Liu, Y.M. Han, J.G. Watson, G.H. Wang, and R.J. Huang (2014) Characterization and seasonal variations of levoglucosan in fine particulate matter in Xi'an, China, *J. Air. Waste. Manag. Assoc.*, 64, 1317-1327.
- Zhang, T., M. Claeys, H. Cachier, S. Dong, W. Wang, W. Maenhaut, and X. Liu (2008) Identification and estimation of the biomass burning contribution to Beijing aerosol using levoglucosan as a molecular marker, *Atmos. Environ.*, 42, 7013-7021.
- Zhang, Y.Y., L. Mueller, R. Winterhalter, G.K. Moortgat, T. Hoffmann, and U. Poeschl (2010) Seasonal cycle and temperature dependence of pinene oxidation products, dicarboxylic acids and nitrophenols in fine and coarse air particulate matter, *Atmos. Chem. and Phys.*, 10, 7859-7873.
- Zhao, X., X. Wang, X. Ding, Q. He, Z. Zhang, T. Liu, X. Fu, B. Gao, Y. Wang, Y. Zhang, X. Deng, and D. Wu (2014) Compositions and sources of organic acids in fine particles ($PM_{2.5}$) over the Pearl River Delta region, south China, *J. Environ. Sci.*, 26, 110-121.