

교외지역 수용성유기탄소 내 식생연소 및 2차 유기탄소에 의한 기여량 연구

Contribution of Biomass Burning and Secondary Organic Carbon to Water Soluble Organic Carbon at a Suburban Site

오세호 · 박은하¹⁾ · 이승묵¹⁾ · 손장호²⁾ · 박기홍³⁾ · 배민석*

목포대학교 환경공학과, ¹⁾서울대학교 보건대학원 환경보건학과,

²⁾동의대학교 환경공학과, ³⁾광주과학기술원 지구환경공학부

(2018년 1월 17일 접수, 2018년 3월 9일 수정, 2018년 3월 12일 채택)

Sea-Ho Oh, Eun-Ha Park¹⁾, Seung-Muk Yi¹⁾, Zang-Ho Shon²⁾,
Kihong Park³⁾ and Min-Suk Bae*

Department of Environmental Engineering, Mokpo National University

¹⁾*Department of Environmental Health, Graduate School of Public Health,
Seoul National University*

²⁾*Department of Environmental Engineering, Dong-Eui University*

³⁾*School of Earth Sciences and Environmental Science and Engineering,
Gwangju Institute of Science and Technology*

(Received 17 January 2018, revised 9 March 2018, accepted 12 March 2018)

Abstract

The PM_{2.5} samples were collected for every 6th day during one year at a suburban site in the Namwonsi, Jeollanamdo, Republic of Korea. Samples were analyzed for elemental carbon (EC), organic carbon (OC), and water-soluble organic carbon (WSOC), and levoglucosan. Although the water-soluble fraction of fine particulate OC consistently showed over a year, levoglucosan fraction of WSOC varied considerably from month to month. In this study, non-biomass-burning WSOC (WSOC_{NBB}) and biomass-burning WSOC_{BB} were calculated with measurements of organic source tracer, levoglucosan, to better understand the temporal distribution and sources of WSOC. Two methods of predicting the secondary organic carbon from the biomass-burning WSOC_{BB} Method and the EC-tracer Method were compared. Poor correlations between SOC estimated between two methods suggested that the use of the EC tracer method to estimate SOC may be significantly flawed. Direct measurements of levoglucosan and WSOC can provide a reasonable estimate of secondary organic carbon concentrations.

Key words : WSOC, SOA, Biomass burning, Levoglucosan

*Corresponding author.

Tel : +82-(0)61-450-2485, E-mail : minsbae@hotmail.com

1. 서 론

초미세먼지(PM_{2.5})의 70%까지 무게 분율을 나타내는 유기성분(Andrews *et al.*, 2000)은 현 분석기술로 모든 화학적 성분을 모두 밝힐 수 없다는 한계로, 유기 지표성분(organic molecular marker, OMM)을 중심으로 수용모델을 이용한 유기탄소의 발생원인 연구가 활발히 진행되고 있다(Khuzestani *et al.*, 2017; Zheng *et al.*, 2002; Schauer *et al.*, 1996).

초미세먼지 내 탄소성분은 유기탄소(organic carbon, OC)와 원소탄소(elemental carbon, EC)로 구성되며(Mader *et al.*, 2003), 대부분 석탄 및 디젤 연소 과정에서 발생하는 EC와는 다르게, OC의 주요 원인으로는 식생연소(biomass burning, BB)(Bae *et al.*, 2012), 도로변 발생(Park *et al.*, 2015), 각종 연소 성분 직접 배출에 의한 1차 유기탄소(primary organic carbon, POC), 그리고 광화학적 반응에 의한 2차 유기탄소(secondary organic carbon, SOC)(Bae *et al.*, 2017) 등이 있다. OC는 다시 수용성탄소(water-soluble organic carbon, WSOC)와 불용성탄소(또는 지용성탄소)로 나눌 수 있다. WSOC는 국지적으로 수분과 결합하여 스모그를 형성하며(Ciarelli *et al.*, 2017), 구름 응결핵(cloud condensation nuclei, CNN)으로 작용하여 기후변화에 영향을 미치는 것으로 알려져 있다(Saxena *et al.*, 1995). 또한, 최근 세포 독성 연구에 의하면, 인체 유해성과 깊은 관련성이 있다(Bae *et al.*, 2017; Wang *et al.*, 2013). WSOC 발생 원인으로 크게 (1) 휘발성 유기화합물(volatile organic compounds, VOCs) 또는 1차 배출 성분이 응결 또는 핵(nucleation) 형성에 따른 산화과정 에 의해 생성된 2차 유기탄소와(Kanakidou *et al.*, 2005), (2) 레보글루코산(levoglucosan, 1,6-anhydro-β-D-glucose, Mnemonic: LEVOG)의 유기지표성분을 포함하는 식생연소에 의한 1차 유기탄소로 구분된다(Sannigrahi *et al.*, 2006). 산업 배출의 영향을 받지 않고, 대기 중 난분해 성분인 레보글루코산은 가장 효과적인 식생연소 유기지표성분이다(Simoneit *et al.*, 1999). 이에, WSOC 내에 존재하는 2차 유기탄소와 식생연소의 정량적 기여량을 분석하는 것은, 전지구 기후변화, 인체 유해성과 관련한 대기질 정량 원인 분석 및 기후 모델 등에 적용하는데 매우 중요하다. 레보글루코산의 정량 분석은 Gas Chromatography/mass

spectrometer (GC/MS), Aerosol Mass Spectrometer (AMS), two dimensional Gas Chromatography with Time of Flight mass spectrometry (GC×GC-TOFMS)(Bae *et al.*, 2012; Hinwood *et al.*, 2008) 등 다양한 방법에 의해 분석되고 있다. GC/MS를 이용한 분석 방법은 유기용매를 이용한 추출 및 치환과정에 많은 시간이 요구되며, AMS는 레보글루코산과 같은 유기지표성분을 정성, 정량 분석하기에는 많은 질량 파편의 공존으로 아직까지 정량적 분석에 한계가 있다.

본 연구는 전라북도 남원시에 위치한 측정소에서 1년간 6일 간격, 24시간 포집한 시료를 바탕으로, 액체 크로마토그래피를 이용한 레보글루코산 분석을 통해 2차 유기탄소와 식생연소에 의한 WSOC의 정량적 기여량을 연구하였다. 또한, 기존의 OC 및 EC의 비율법에 의해 계산된 SOC와 비교 분석하였다.

2. 연구 방법

2.1 포집 장소

대기 중 OC, WSOC, 레보글루코산을 분석하고자 전라남도 남원시 강기리에 위치한 대기 측정소(35.46°N, 127.46°E)에서 2014년 12월부터 2015년 11월까지 매 6일 간격 24시간 동안 고품량 포집장치(Tisch Environmental, Inc., USA)를 이용하여, 1.13 m³/min 유량 하에 석영필터(2500QAT-UP, Pall Corp., USA)에 PM_{2.5}를 포집하였다. 본 측정소는 남원시의 도심 북쪽 끝에 위치해 있으며, 서쪽 약 1km에 12번 고속도로가 위치해 있다. 측정소 주변 동쪽 및 북쪽은 농업지역으로 교외지역이다(그림 1).

2.2 여과지 분석

OC 및 EC는 National Institute of Occupational Safety & Health (NIOSH) 5040 프로토콜(protocol)을 기초로 한 탄소분석기(Carbon Aerosol Analyzer, Sunset laboratory Inc., USA)를 이용하였다(Bae *et al.*, 2013). 간략히, NIOSH5040 승온에 따른 연소에 의한 탄소 분석과 함께 광학 투과율에 의해 OC 및 EC로 분리 분석된다. 0.789 cm²로 절단된 석영 여과지에 단당(sucrose)을 이용한 외부 표준물질 및 5% CH₄ 내부 표준물질을 분석하여 시료 내 OCEC를 정량 분석하였다. 외부 표

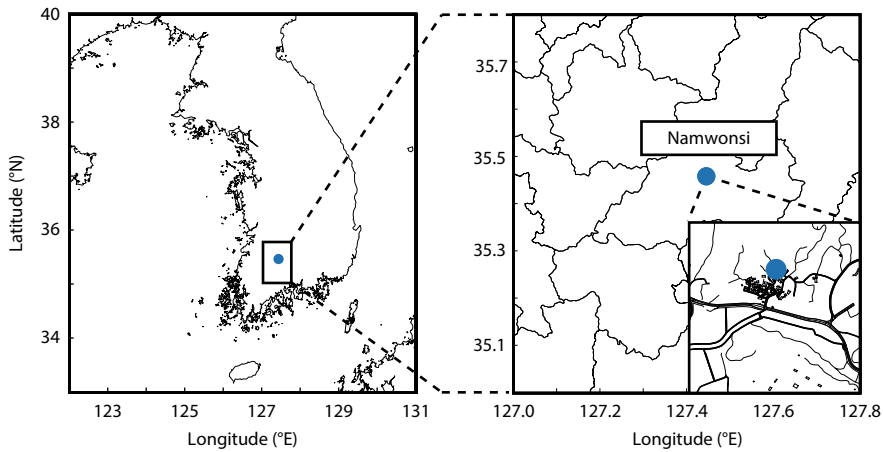


Fig. 1. Sampling site (Nanwonsi, Jeollanamdo, Republic of Korea).

준물질 및 내부 표준물질의 비율은 $100 \pm 3.00\%$ 로 유지했으며, 재차분석 결과 $100 \pm 3.68\%$ 이내의 정확도를 나타냈다.

WSOC는 16.50 cm²로 절단된 석영 여과지에 40 mL의 초순수액으로 120분간 초음파 추출하였다. 이후 시린지 여과지 (PVDF 0.45 μm pore size, Agilent, USA)를 사용하여 불용성 분진을 제거한 후, 최종 수용성 시료를 total organic carbon (TOC) 분석기 (Sievers M9, GE, USA)로 분석하였다. 간략히, 인산(H₃PO₄)과 과산화 황산염((NH₄)₂S₂O₈)을 각각 2 및 0.5 μL/min 유량으로 주입 반응시켜 UV 램프가 장착된 체류반응코일과 UV 램프가 장착되지 않은 체류반응코일로 이송되며, 254 nm의 UV에 의해 산화된 탄소가 전도도 검출기에 의해 분석된다. 전기전도도 검출기에 의해 분석된 총 탄소와 무기탄소의 차로부터 WSOC를 산출한다.

2.3 레보글루코산 (LEVOG) 분석

석영 여과지에 채취한 시료를 40 mL의 초순수액에 앞서 설명한 방법으로 추출하여 WSOC를 선분석 후, 잔량을 액체크로마토그래피 (Metrohm 930, Switzerland, Pulsed Amperometric Detector (PAD)를 이용하여 목포대학교 환경공학과에서 레보글루코산을 분석하였다. 분석 조건 및 분석 정확도를 표 1에 나타내었다. 간략히, Metrosep Carb 2 컬럼을 이용하여, 0.8 mL/min 유량 하에 5 mM NaOH 용리액 조건에서 250 μL 주입하여 PAD 내 Au 전극에 의해 시료 내 레보글루코산의

Table 1. Operational conditions of LC-PAD system and Analytical Quality Assurance.

| | |
|---|--|
| LC system | 930 compact flex |
| Column (Guard) | Metrosep Carb 2 - 250/4.0 (Metrosep Carb 2 Guard/4.0) |
| Eluent | 5 mM NaOH |
| Flow rate (mL/min) | 0.8 |
| Injection volume | 250 μL |
| Detector | Amperometric detector |
| Electrode | Au |
| Voltage step 1 | 0.05 V |
| Voltage step 2 | 0.55 V |
| Voltage step 3 | -0.1 V |
| Time step 1 | 300 ms |
| Time step 2 | 50 ms |
| Time step 3 | 200 ms |
| Retention time | 10.41 min |
| Analytical quality assurance | |
| Duplication (%) | $100 \pm 5.52\%$ |
| Recovery (Actual/Target, %) | $100 \pm 1.32\%$ |
| MDL ¹⁾ ng/m ³ (ppb) | 1.81 (3.31) |

¹⁾method detection limit

분석 암페어를 측정한다. 현장 공시료 (field blank) 분석을 통해 배경농도를 보정하여 시료 내 레보글루코산 농도를 산출하였다. 재차분석, 회수율 결과 각각 $100 \pm 5.52\%$ 및 $100 \pm 1.32\%$ 로 나타났다. 또한 약 10 ppb의 표준시료를 7번 분석한 표준편차의 3.14배로부터 분석 최저한계 (method detection limit, MDL)는 1.81 ng/m³ (분석 수용액 농도 3.31 ppb)로 나타났다. 본 연구에서는 MDL보다 낮은 시료는 총 시료 47개 중에는 나타

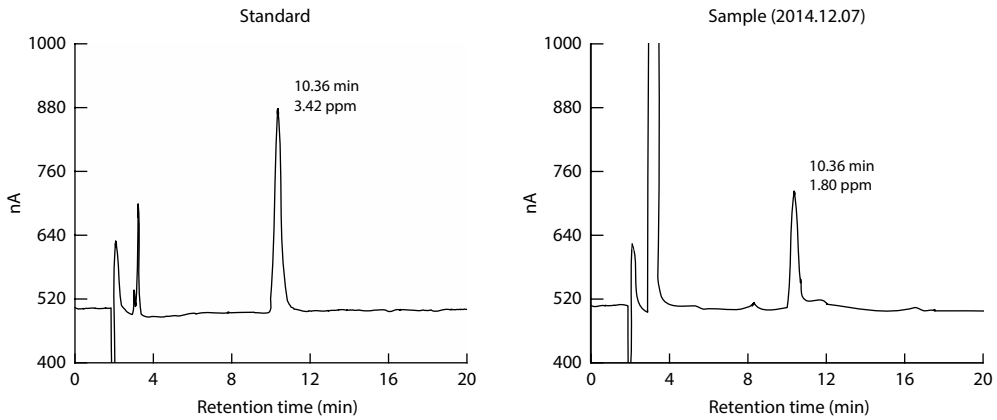


Fig. 2. Chromatogram for Levoglucosan from LC-PAD.

나지 않았다. 그림 2는 LC-PAD의 분석조건을 이용하여 표준시료 (3.42 ppm) 및 시료 (2014년 12월 7일)의 분석 크로마토그램을 예시로 나타내었다.

2.4 WSOC 내 식생연소 기여율 (WSOC_{BB}) 분석

2차 유기탄소와 식생연소에 의해 WSOC에 대한 정량적 기여량을 분석하고자 분석 레보글루코산을 이용한 식생연소 비율법을 이용하였다(Feng *et al.*, 2013).

$$WSOC_{BB} = \frac{WSOC_{BB}}{OC_{BB}} \times \frac{OC_{BB}}{Levoglucosan_{BB}} \times Levoglucosan \quad (1)$$

위 식(1)을 통해 WSOC 내 식생연소에 의한 기여량을 계산하였다. WSOC_{BB}/OC_{BB}는 Sannigrahi *et al.* (2006)의 연구결과로부터 계산되었으며, OC_{BB}/Levoglucosan_{BB}는 선행 연소실험에서 연구된 결과의 평균값을 이용하였다(표 2) (Salma *et al.*, 2017; Calvo *et al.*, 2015; Goncalves *et al.*, 2011; Puxbaum *et al.*, 2007; Fine *et al.*, 2004). 적용된 값은 0.24 ± 0.04 (평균 ± 95% 신뢰수준)을 적용하였다. 식(1)의 Levoglucosan은 본 연구에서 LC-PAD로 분석된 결과 값을 나타낸다.

$$WSOC_{NBB} = WSOC_T - WSOC_{BB} \quad (2)$$

식(1)로부터 산출된 WSOC_{BB}와 TOC로 분석된 WSOC의 결과 값의 차이로부터 WSOC 중 비식생연소 기여량, 즉 2차 유기탄소 기여량을 최종 산출하였다.

Table 2. Ratio of Levoglucosan (LEVOG) to OC_{BB}.

| LEVOG/OC _{BB} | References | Note |
|------------------------|--------------------------------|---------------------------|
| 0.136 | Puxbaum <i>et al.</i> , 2007 | - |
| 0.179 | Salma <i>et al.</i> , 2017 | - |
| 0.108~0.409 | Fine <i>et al.</i> , 2004 | - |
| 0.063~0.129 | Calvo <i>et al.</i> , 2015 | - |
| 0.101~0.582 | Goncalves <i>et al.</i> , 2011 | Except Briquettes & Olive |

본 연구에서, 레보글루코산을 이용하는 방법 외에 EC를 이용하여 1차 유기탄소와 2차 유기탄소를 구분하는 방법으로 ‘원소탄소 추정법 (EC tracer method)’을 이용하였다. 본 방법은 지금까지 많은 연구자들에 의해 널리 쓰이고 있으며, 이를 식(3)에 나타내었다(Aswini *et al.*, 2018; Yu *et al.*, 2015; Turpin and Huntzicker, 1995).

$$SOC = OC_T - ([OC/EC]_{prim} \times EC + OC_{non-comb}) \quad (3)$$

식(3)의 [OC/EC]_{prim}은 1차 배출원으로부터 기여된 OC와 EC의 비를 나타내며, OC_{non-comb}는 비연소 1차 유기탄소를 의미하며, OC_T와 EC는 본 연구에서 탄소분석기를 통해 분석된 대기 중 탄소농도를 나타낸다. 본 연구에서는 [OC/EC]_{prim}와 OC_{non-comb}에 대한 추정 방법들 중 최소 OC/EC를 구하여 적용하는 방법(Yu *et al.*, 2015; Lim and Turpin, 2002; Strader *et al.*, 1999)을 사용하였다. 즉, OC/EC 하위 10개의 직선 회귀식으로부터 계산된 기울기와 절편(OC = 5.63EC + 0.653, r² = 0.83)을 이용하여 2차 유기탄소를 계산하였다.

3. 결과 및 고찰

2014년 12월부터 2015년 11월까지 남원 측정소에서 분석된 OC, WSOC, 레보글루코산, EC, WSOC/OC, 그리고 레보글루코산(LEVOG)/WSOC의 전체 평균값을 표 3에 나타냈다. 본 연구에서 사용된 일별 데이터는 분석 MDL 이상 농도 총 47일 유효 데이터를 이용하여 분석하였다. OC의 경우 $5.69 \pm 2.08 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (평균±표준편차), WSOC ($3.32 \pm 0.97 \mu\text{g}/\text{m}^3$), 레보글루코산 ($0.30 \pm 0.38 \mu\text{g}/\text{m}^3$), EC ($0.59 \pm 0.23 \mu\text{g}/\text{m}^3$)로 나타났다. OC 내 WSOC의 비율(WSOC/OC)은 0.61로 분석되어, 약 61%가 수용성유성성분으로 구성되며, WSOC와 레보글루코산의 비율은 8%로 분석되었다. 일반적으로 레보글루코산 농도의 경우 계절적 영향을 많이 받는 것으로 보고되었다. 벨기에 도심에서 측정된 레보글루코산의 농도는 여름 $19 \text{ ng}/\text{m}^3$, 겨울철 $420 \text{ ng}/\text{m}^3$ 으로 나타났으며(Pashynska *et al.*, 2002), 오스트레일리아의 경우 여름 $270 \text{ ng}/\text{m}^3$, 겨울철 $5,200 \text{ ng}/\text{m}^3$ 으로 보고되었다(Jordan *et al.*, 2006). 또한, 인도네시아에서 스모그 발생시 $9,400 \text{ ng}/\text{m}^3$ 으로 고농도가 보고되었으며(Radzi bin Abas *et al.*, 2004), 브라질의 경우 건기에 $2,006 \text{ ng}/\text{m}^3$ 으로 우기 $4.4 \text{ ng}/\text{m}^3$ 에 비해 약 450배 이상 높은 농도가 나타나, 식생연소에 따른 계절적, 대기 상태에 큰 농도 변이를 나타냈다. 또한, 우리나라 광주에서 식생소각에 의한 영향으로 $1,754 \text{ ng}/\text{m}^3$ 이 보고되었고(Park *et al.*, 2006), 최근, 헝가리에서 대기 식생연소 기여율 계산을 위해 분석된 레보글루코산이 $717 \text{ ng}/\text{m}^3$ 으로 보고되었다(Salma *et al.*, 2017).

본 연구에서 분석된 월별 농도를 살펴보면, OC 및 WSOC 경우 2015년 1월 $9.13 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 및 $4.93 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 으로 분석 기간 중 가장 높은 평균값을 나타냈다. 7월에 4.28

$\mu\text{g}/\text{m}^3$ 및 $2.67 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 으로 가장 낮은 평균값을 나타냈다. 2016년 초여름철 서울 올림픽 공원에서 관측된 Korea US Air Quality 캠페인(KORUS-AQ 2016 Campaign)에서 분석된 OC 농도는 $4.85 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 으로 보고되었고(Jeong *et al.*, 2017), 2016년 2월에 목포대학교에서 분석된 WSOC 농도 $2.61 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 와 비교할 때, 남원 관측지점의 농도는 서울, 목포대 지역과 비교하여 겨울철에 OC 및 WSOC 모두 약 1.9배 높은 수준으로 분석되었다. 이는 겨울철에 OC 및 WSOC 모두 증가하는 것을 감안할 때, WSOC 중 SOC 증가보다 식생연소의 증가로 판단된다. 레보글루코산 농도는 2014년 11월에 증가하기 시작하여, 1월에 $1,155 \text{ ng}/\text{m}^3$ 으로 가장 높게 나타났으며, 이후 여름철로 갈수록 낮은 값을 나타내어 6월 $33 \text{ ng}/\text{m}^3$ 로 분석되었다. 이는, 1월이 7월에 비해 약 35배 높게 분석되어, 겨울철 지역 식생연소가 강하게 나타났다. 본 측정 지점은 남원시에서 북쪽에 위치한 농업 중심의 교외지역으로 지역 주민 대부분이 겨울철에 아궁이 난방연소를 이용함을 감안할 때, 레보글루코산 농도와 직접적 관련이 있다.

WSOC 및 OC의 월별 비율 변화를 살펴보면(그림 3(c)), 연중 큰 변화를 나타내지 않아, WSOC의 두 주 원인인 식생연소 및 2차 유기탄소의 계절적 영향이 모두 측정 기간 내내 존재함을 알 수 있다. 특히 레보글루코산 및 WSOC의 월별 비율 변화를 살펴보면(그림 3(d)), 겨울철 레보글루코산 농도와 높은 상관성을 나타내어, 겨울철 식생연소가 2차 유기탄소 영향보다 상대적으로 크게 나타남을 알 수 있다. Sannigrahi *et al.* (2006)의 연구결과 및 식(1)에서 사용된 0.24 ± 0.04 (평균±95% 신뢰수준) 값으로부터 산출된 레보글루코산과 WSOC의 비율은 0.34로 분석되어 본 연구에서 2014년 11월 0.27 및 2015년 1월 0.21과 비교해 볼 때, 유사한 값을 나타냈다(Salma *et al.*, 2017; Calvo *et al.*, 2015; Goncalves *et al.*, 2011; Puxbaum *et al.*, 2007; Fine *et al.*, 2004). 결과적으로 겨울철에 WSOC 내 식생연소에 의해 영향이 상대적으로 매우 크게 나타나며, 여름철에는 2차 유기탄소 영향이 크게 나타났다.

그림 4(a)는 식(3)의 원소탄소 추정법에 의해 계산된 월별 2차 유기탄소 농도 변화를 OC와 함께 나타낸 것이다. 월별 2차 유기탄소의 농도를 살펴보면, 2015년 1월 $4.83 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 으로 분석 기간 중 가장 높은 평균값을 나타냈으며, 이후 감소하기 시작하여 5월에 $2.65 \mu\text{g}/\text{m}^3$

Table 3. Results of OC, WSOC, Levoglucosan, EC, WSOC/OC, and Levoglucosan/WSOC.

| Compound | Unit | n ¹⁾ | Average | SD ²⁾ |
|------------|--------------------------|-----------------|---------|------------------|
| OC | $\mu\text{g}/\text{m}^3$ | 47 | 5.69 | 2.08 |
| WSOC | $\mu\text{g}/\text{m}^3$ | 47 | 3.32 | 0.97 |
| LEVOG | $\mu\text{g}/\text{m}^3$ | 47 | 0.30 | 0.38 |
| EC | $\mu\text{g}/\text{m}^3$ | 47 | 0.59 | 0.23 |
| WSOC/OC | - | 47 | 0.61 | 0.07 |
| LEVOG/WSOC | - | 47 | 0.08 | 0.08 |

¹⁾Number of sample

²⁾Standard deviation

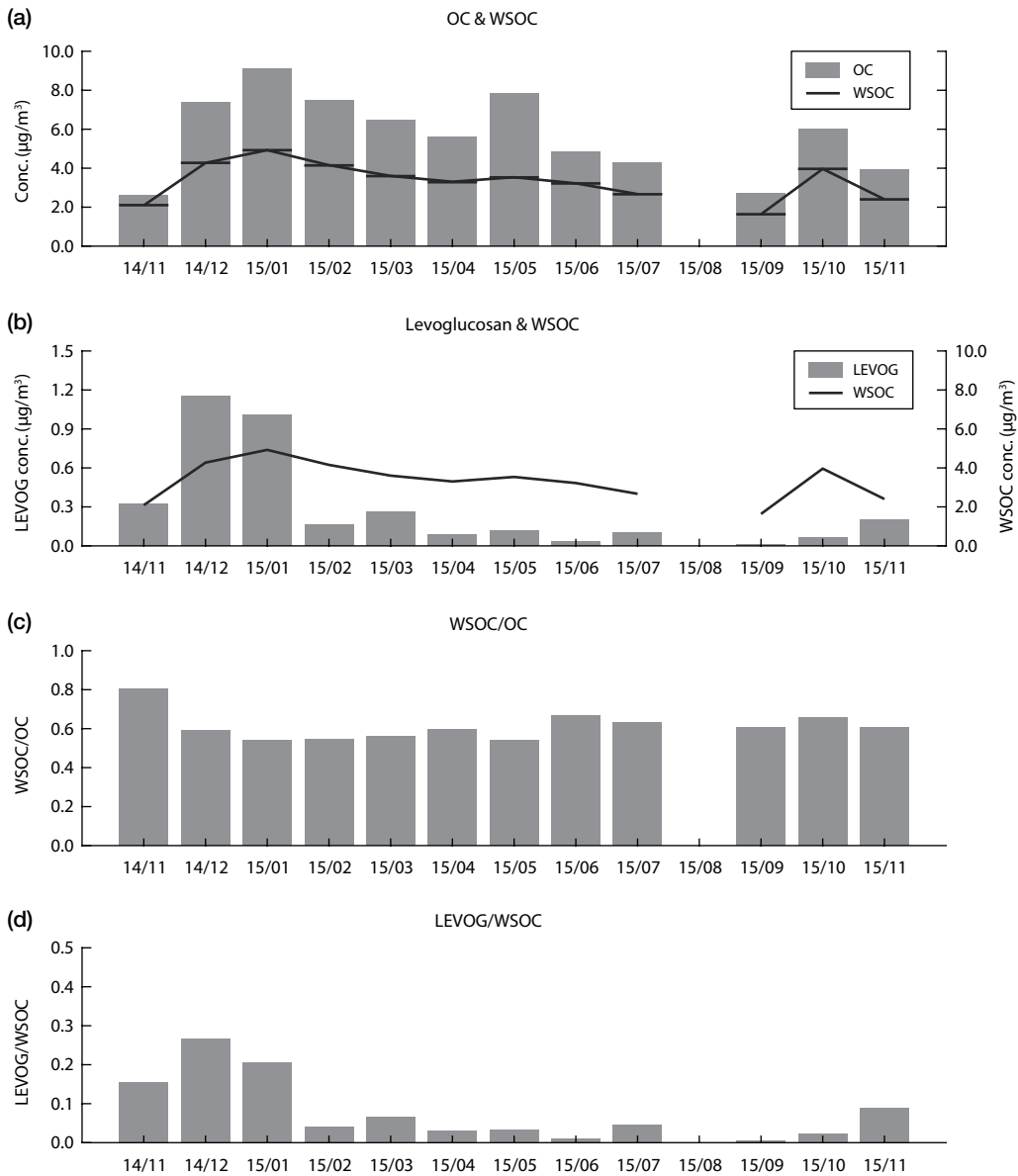


Fig. 3. Monthly variations of OC, WSOC, Levoglucosan, WSOC/OC, and Levoglucosan/WSOC.

으로 다시 증가하였다. 또한, 그림 4(b)에 식(2)에 의해 계산된 월별 $WSOC_{NBB}$ 농도를 나타내었다. 여기서, $WSOC_{NBB}$ 는 비식생연소, 즉 2차 유기탄소를 의미한다. 계산된 월별 $WSOC_{NBB}$ 농도는 2015년 1월 $0.86 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 의 최소값으로 분석되었으며, 이후 증가하기 시작하여 6월까지 지속되는 것으로 나타났다. 그림 4(c)에 식(1)

의 레보글루코산을 이용하여 분석한 월별 $WSOC_{BB}$ 농도를 나타내었다. 월별 $WSOC_{BB}$ 농도를 살펴보면, 2014년 12월 및 2015년 1월 평균 $3.19 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 으로 분석 기간 중 가장 높은 평균값을 나타냈으며, 이는 $WSOC$ 중 69%에 해당한다. 2015년 2월 이후 감소하기 시작하여 9월에 $0.02 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 으로 최소값을 나타냈다. 이에,

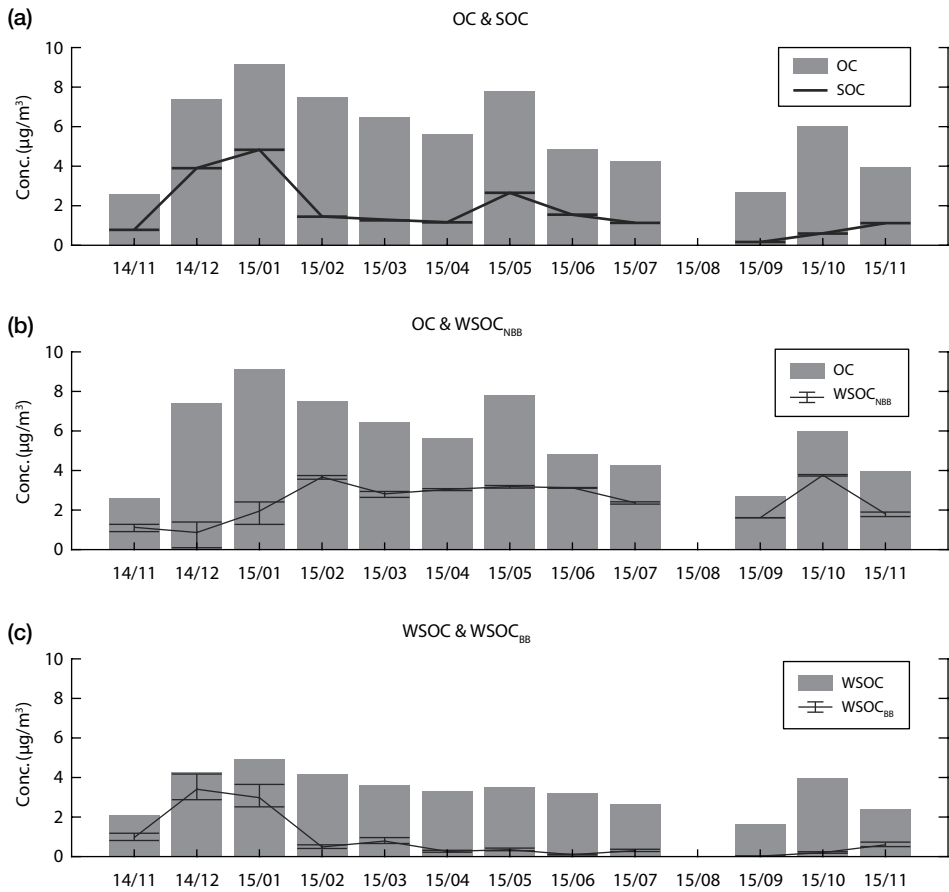


Fig. 4. Monthly variations of OC, SOC, WSOC_{NBB}, and WSOC_{BB} with 95% confidence level.

아궁이에 의한 식생연소 영향을 많이 받은 2014년 11월, 12월, 2015년 1월, 2015년 11월(cold season)과 나머지 달(warm season)에 대한 WSOC 내 WSOC_{BB} 및 WSOC_{NBB} 분율을 그림 5에 나타냈다. 분석 결과, cold season의 경우 WSOC 중 WSOC_{BB}에 의한 영향이 48%로 높게 나타났으며, warm season의 경우 WSOC_{NBB}에 의한 영향이 93%로 높게 나타나, WSOC의 주원인으로 겨울철 식생연소 및 여름철 SOC에 의한 영향으로 최종 분석하였다.

마지막으로, 원소탄소 추정법에 의해 계산된 SOC 농도와 식(2)에 의해 계산된 WSOC_{NBB} 농도에 대한 상관관계를 그림 6에 나타냈다. 결과, 전체 분석 자료에 대한 상관관계 결정계수(r^2)가 0.01로 나타나 상관성이 없는 것으로 나타났다. 하지만, warm season에 해당하는 4월부터 9월까지 상관관계 결정계수(r^2)가 0.63(그

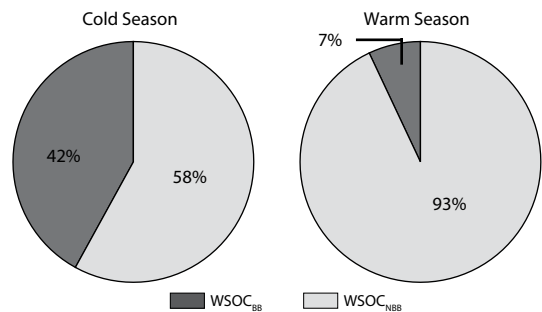


Fig. 5. Percent of WSOC contributed by WSOC_{NBB} and WSOC_{BB} for the cold and warm season.

림 6)으로 나타나 여름철에는 두 분석법이 상대적으로 높은 상관성을 나타냈다. 이는 원소탄소 추정법에 의해 계산된 SOC가 겨울철에 과대평가 될 가능성이 때

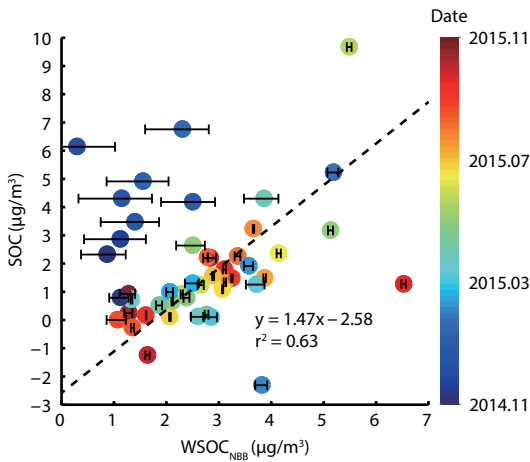


Fig. 6. Pairwise scatterplot between SOC calculated by EC tracer method and WSOC_{NBB} by Levoglucosan applied method colored by the sampling date. (Note: the correlation plot shows only from April to September in 2015)

우 큰 것으로 분석되었다. 이는 원소탄소 추정법이 많은 연구자들에 의해 SOC를 추정하는데 많이 이용되고 있지만, (1) 측정 수용체에 영향을 주는 다양한 원인이 존재할 경우, 즉 OC/EC 비율이 큰 범위를 나타낼 경우, (2) 비연소 1차 유기탄소 추정에 대한 가정 설정, (3) 식생연소에 대한 영향 등을 고려할 때, 큰 불확실성을 내포하고 있다. 본 연구에서의 겨울철 SOC 또한, 아궁이 연소에 의한 1차 발생 OC가 크게 증가한 반면, EC의 경우 상대적으로 증가하지 않아, 원소탄소추정법에 의한 2차 유기탄소 추정이 과대평가 되었다. 이는, 향후 2차 분진에 대한 대기모델연구 등에 적용 시 매우 주의해야 한다.

4. 결 론

본 연구는 전라북도 남원시에 위치한 측정소에서 포집한 시료를 OCEC, TOC, LC-PAD 분석기를 이용하여, SOC와 BB에 의한 WSOC의 정량적 기여량을 레보글루코산 분석을 통해 연구하였다. 결과, 겨울철의 WSOC 중 WSOC_{BB}에 의한 영향이 48%로 겨울철에는 식생연소에 의한 영향이 매우 크게 나타났으며, 여름철에는 2차 유기탄소에 의한 영향이 93%로 높게 나타

나, 식생연소에 의한 영향이 매우 미비한 것으로 분석되었다. 또한, 기존의 원소탄소 추정법에 의해 계산된 2차 유기탄소와 레보글루코산 분석에 의한 2차 유기탄소 비교 분석한 결과, 원소탄소 추정법에 의해 계산된 2차 유기탄소는 겨울철에 과대평가 되어, 본 모델을 이용한 2차 분진 추정에 매우 주의해야 한다.

감사의 글

본 논문은 정부의 재원으로 한국연구재단(NRF-2017RID1A1B03029517, NRF-2015R1A2A1A10053971 및 NRF-2017M3D8A1092222)의 지원을 받아 수행된 연구 결과입니다. 본 연구를 위해 서울대학교 보건대학원 환경보건학과 모든 연구원 및 탄소 분석에 애쓰신 목포대학교 환경공학과 조지혜 연구원님께 깊은 감사를 드립니다.

References

Andrews, E., Saxena, P., Musarra, S., Hildemann, L.M., Koutrakis, P., McMurry, P.H., Olmez, I., White, W.H. (2000) Concentration and Composition of Atmospheric Aerosols from the 1995 SEAVS Experiment and a Review of the Closure Between Chemical and Gravimetric Measurements, *Journal of the Air & Waste Management Association*, 50(2), 648-664.

Aswini, A.R., Hegde, P., Nair, P.R. (2018) Carbonaceous and inorganic aerosols over a sub-urban site in peninsular India: Temporal variability and source characteristics, *Atmospheric Research*, 199, 40-53.

Bae, M.-S., Lee, J.Y., Kim, Y.-P., Oak, M.-H., Shin, J.-S., Lee, K.-Y., Lee, H., Lee, S.Y., Kim, Y.-J. (2012) Analytical Methods of Levoglucosan, a Tracer for Cellulose in Biomass Burning, by Four Different Techniques, *Asian Journal of Atmospheric Environment*, 6(1), 53-66.

Bae, M.-S., Park, S.-S., Kim, Y.J. (2013) Characteristics of carbonaceous aerosols measured at Gosan - Based on analysis of thermal distribution by carbon analyzer and organic compounds by GCMS, *Journal of Korean Society for Atmospheric Environment*,

- 29(6), 722-733. (in Korean with English Abstract)
- Bae, M.-S., Schauer, J.J., Lee, T., Jeong, J.-H., Kim, Y.-K., Ro, C.-U., Song, S.-K., Shon, Z.-H. (2017) Relationship between reactive oxygen species and water-soluble organic compounds: Time-resolved benzene carboxylic acids measurement in the coastal area during the KORUS-AQ campaign, *Environmental Pollution*, 231(1), 1-12.
- Calvo, A.I., Martins, V., Nunes, T., Duarte, M., Hillamo, R., Teinilä, K., Pont, V., Castro, A., Fraile, R., Tarelho, L., Alves, C. (2015) Residential wood combustion in two domestic devices: Relationship of different parameters throughout the combustion cycle, *Atmospheric Environment*, 116, 72-82.
- Ciarelli, G., Aksoyoglu, S., Haddad, I.E., Bruns, E.A., Crippa, M., Poulain, L., Äijälä, M., Carbone, S., Freney, E., O'Dowd, C., Baltensperger, U., Prevot, A.S.H. (2017) Modelling winter organic aerosol at the European scale with CAMx: evaluation and source apportionment with a VBS parameterization based on novel wood burning smog chamber experiments, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 17(12), 7653-7669.
- Fine, P.M., Cass, G.R., Simoneit, B.R.T. (2004) Chemical characterization of fine particle emissions from the wood stove combustion of prevalent United States tree species, *Environmental Engineering Science*, 21(6), 705-721.
- Feng, J., Li, M., Zhang, P., Gong, S., Zhong, M., Wu, M., Zheng, M., Chen, C., Wang, H., Lou, S. (2013) Investigation of the sources and seasonal variations of secondary organic aerosols in PM_{2.5} in Shanghai with organic tracers, *Atmospheric Environment*, 79(2013), 614-622.
- Gonçalves, C., Alves, C., Fernandes, A.P., Monteiro, C., Tarelho, L., Evtyugina, M., Pio, C. (2011) Organic compounds in PM_{2.5} emitted from fireplace and woodstove combustion of typical Portuguese wood species, *Atmospheric Environment*, 45(27), 4533-4545.
- Hinwood, A.L., Trout, M., Meurby, J., Barton, C., Symons, R. (2008) Assessing urinary Levoglucosan and methoxyphenols as biomarkers for use in woodsmoke exposure studies, *Science of the Total Environment*, 402, 139-146.
- Jeong, B., Bae, M.-S., Ahn, J., Lee, J. (2017) A Study of Carbonaceous Aerosols Measurement in Metropolitan Area Performed during KORUS-AQ 2016 Campaign, *Journal of Korean Society for Atmospheric Environment*, 33(3), 205-216. (in Korean with English Abstract)
- Jordan, T.B., Seen, A.J., Jacobsen, G.E. (2006) Levoglucosan as an atmospheric tracer for woodsmoke, *Atmospheric Environment*, 40(27), 5316-5321.
- Kanakidou, M., Seinfeld, J.H., Pandis, S.N., Barnes, I., Dentener, F.J., Facchini, M.C., Van Dingenen, R., Ervens, B., Nenes, A., Nielsen, C.J., Swietlicki, E., Putaud, J.P., Balkanski, Y., Fuzzi, S., Horth, J., Moortgat, G.K., Winterhalter, R., Myhre, C.E.L., Tsigaridis, K., Vignati, E., Stephanou, E.G., Wilson, J. (2005) Organic aerosol and global climate modelling: a review, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 5(4), 1053-1123.
- Khuzestani, R.B., Schauer, J.J., Wei, Y., Zhang, L., Cai, T., Zhang, Y., Zhang, Y. (2017) Quantification of the Sources of Long-Range Transport of PM_{2.5} Pollution in the Ordos Region, Inner Mongolia, China, *Environmental Pollution*, 229, 1019-1031.
- Lim, H.-J., Turpin, B.J. (2002) Origins of Primary and Secondary Organic Aerosol in Atlanta: Results of Time-Resolved Measurements during the Atlanta Supersite Experiment, *Environmental Science & Technology*, 36(21), 4489-4496.
- Mader, B.T., Schauer, J.J., Seinfeld, J.H., Flagan, R.C., Yu, J.Z., Yang, H., Lim, H.J., Turpin, B.J., Deminter, J.T., Heidemann, G., Bae, M.-S., Quinn, P., Bates, T., Eatough, D.J., Huebert, B.J., Bertram, T., Howell, S. (2003) Sampling methods used for the collection of particle-phase organic and elemental carbon during ACE-Asia, *Atmospheric Environment*, 37(11), 1435-1449.
- Park, D.-J., Han, Y.-J., Lee, J.-Y., Lee, K.-Y., Cho, I.-H., Park, E.H., Yi, S.-M., Bae, M.-S. (2015) Source Profile of Road Dust for Statistical Apportionment Modeling in Seoul, *Journal of Korean Society for Atmospheric Environment*, 31(2), 105-117. (in Korean with English Abstract)
- Park, S.S., Bae, M.-S., Schauer, J.J., Kim, Y.J., Cho, S.Y., Kim, S.J. (2006) Molecular composition of PM_{2.5} organic aerosol measured at an urban site of Korea during the ACE-Asia campaign, *Atmospheric Environment*, 40(22), 4182-4198.
- Pashynska, V., Vermeylen, R., Vas, G., Maenhaut, W., Claeys, M. (2002) Development of a gas chromatographic/ion trap mass spectrometric method for the determination of Levoglucosan and saccharidic com-

- pounds in atmospheric aerosols. Application to urban aerosols, *Journal of Mass Spectrometry*, 37(12), 1249-1257.
- Puxbaum, H., Caseiro, A., Sánchez-Ochoa, A., Kasper-Giebl, A., Claeys, M., Gelencsér, A., Legrand, M., Preunkert, S., Pio, C. (2007) Levoglucosan levels at background sites in Europe for assessing the impact of biomass combustion on the European aerosol background, *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 112(D23).
- Radzi bin Abas, M., Oros, D.R., Simoneit, B.R.T. (2004) Biomass burning as the main source of organic aerosol particulate matter in Malaysia during haze episodes, *Chemosphere*, 55(8), 1089-1095.
- Salma, I., Németh, Z., Weidinger, T., Maenhaut, W., Claeys, M., Molnár, M., Major, I., Ajtai, T., Utry, N., Bozóki, Z. (2017) Source apportionment of carbonaceous chemical species to fossil fuel combustion, biomass burning and biogenic emissions by a coupled radio-carbon-levoglucosan marker method, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 17(22), 13767-13781.
- Sannigrahi, P., Sullivan, A.P., Weber, R.J., Ingall, E.D. (2006) Characterization of Water-Soluble Organic Carbon in Urban Atmospheric Aerosols Using Solid-State ¹³C NMR Spectroscopy, *Environmental Science & Technology*, 40(3), 666-672.
- Saxena, P., Hildemann, L.M., McMurry, P.H., Seinfeld, J.H. (1995) Organics alter hygroscopic behavior of atmospheric particles, *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 100(D9), 18755-18770.
- Schauer, J.J., Rogge, W.F., Hildemann, L.M., Mazurek, M.A., Cass, G.R., Simoneit, B.R.T. (1996) Source apportionment of airborne particulate matter using organic compounds as tracers, *Atmospheric Environment*, 30(22), 3837-3855.
- Simoneit, B.R.T., Schauer, J.J., Nolte, C.G., Oros, D.R., Elias, V.O., Fraser, M.P., Rogge, W.F., Cass, G.R. (1999) Levoglucosan, a tracer for cellulose in biomass burning and atmospheric particles, *Atmospheric Environment*, 33(2), 173-182.
- Strader, R., Lurmann, F., Pandis, S.N. (1999) Evaluation of secondary organic aerosol formation in winter, *Atmospheric Environment*, 33(29), 4849-4863.
- Turpin, B.J., Huntzicker, J.J. (1995) Identification of secondary organic aerosol episodes and quantitation of primary and secondary organic aerosol concentrations during SCAQS, *Atmospheric Environment*, 29(23), 3527-3544.
- Wang, D., Pakbin, P., Shafer, M.M., Antkiewicz, D., Schauer, J.J., Sioutas, C. (2013) Macrophage reactive oxygen species activity of water-soluble and water-insoluble fractions of ambient coarse, PM_{2.5} and ultrafine particulate matter (PM) in Los Angeles, *Atmospheric Environment*, 77, 301-310.
- Yu, G.-H., Cho, S.-Y., Bae, M.-S., Lee, K.-H., Park, S.-S. (2015) Investigation of PM_{2.5} Pollution Episodes in Gwangju, *Journal of Korean Society for Atmospheric Environment*, 31(3), 269-286. (in Korean with English Abstract)
- Zheng, M., Cass, G.R., Schauer, J.J., Edgerton, E.S. (2002) Source Apportionment of PM_{2.5} in the Southeastern United States Using Solvent-Extractable Organic Compounds as Tracers, *Environmental Science & Technology*, 36(11), 2361-2371.