춘천과 서울에서 측정한 PM_{2.5} 내 탄소성분의 농도 특성에 관한 연구

A Study on the Characteristics of Carbonaceous Compounds in PM_{2.5} Measured in Chuncheon and Seoul

정진희 · 김성락 · 최보라¹⁾ · 김계선¹⁾ · 허종배¹⁾ · 이승묵¹⁾ · 한영지*
강원대학교 자연과학대학 환경과학과, ¹⁾서울대학교 보건대학원 환경보건학과
(2009년 1월 9일 접수, 2009년 4월 1일 채택)

Jin-Hee Jung, Sung-Rak Kim, Bo-Ra Choi¹⁾, Kye-Sun Kim¹⁾,
Jong-Bae Huh¹⁾, Seung-Muk Yi¹⁾ and Young-Ji Han*
*Department of Environmental Science, College of Natural Science,
Kangwon National University*
¹⁾*Department of Environmental Health, School of Public Health,
Seoul National University*

(Received 9 January 2009, accepted 1 April 2009)

Abstract

PM_{2.5} samples were collected from December 2005 through November 2007 in two cities including Chuncheon and Seoul in order to investigate the characteristics of carbonaceous aerosol. The average PM_{2.5} concentration in Seoul (43.2 µg/m³) was approximately 1.2 times higher than that measured in Chuncheon (36.1 µg/m³), however there was no statistical difference on PM_{2.5} concentration between those two cities. Backward trajectories were passing through Seoul area before arriving Chuncheon for about half of the samples, and PM_{2.5} largely increased in Chuncheon when back-trajectories originated from Seoul area. Total carbon (TC) was calculated as sum of OC and EC, contributing 20.5% and 29.2% to total PM_{2.5} mass in Chuncheon and Seoul, respectively. The average ratio of secondary organic carbon (SOC) to total OC was 40% at both sites, and the highest SOC concentration was observed in summer probably due to enhanced volatilization of organic species and active photochemical reaction. J value was calculated to determine if acidic condition affected the increase of secondary organic carbon. In both Chuncheon and Seoul SOC/OC ratios were fairly enhanced when J < 100% of acidic condition.

Key words : PM_{2.5}, Trajectory, OC, EC, SOC, J value

*Corresponding author.
Tel : +82-(0)33-250-8579, E-mail : youngji@kangwon.ac.kr

1. 서 론

공기역학직경이 $2.5\ \mu\text{m}$ 미만인 미세먼지($\text{PM}_{2.5}$)는 지구의 복사 평형에 중요한 역할을 하고 기후변화에도 영향을 미치며, 인체의 건강에 악영향을 끼치는 가장 중요한 대기오염물질 중의 하나이다(Kim *et al.*, 2006; 이종태, 2003). 우리나라는 아직 $\text{PM}_{2.5}$ 의 대기환경기준을 설정하지 않았으나 미국 환경청의 경우 $\text{PM}_{2.5}$ 의 연평균 농도를 $15\ \mu\text{g}/\text{m}^3$, 그리고 일평균 농도를 최근 $65\ \mu\text{g}/\text{m}^3$ 에서 $35\ \mu\text{g}/\text{m}^3$ 으로 하향조정하여 기준을 강화하였다(U.S. EPA, 2006). 대기 중 $\text{PM}_{2.5}$ 는 발생원에서 직접 배출되거나 화산활동 등에서 자연적으로 배출되는 1차 입자(primary particle)와, 대기 중에서 화학 반응에 의해 새로 생성되는 2차 입자(secondary particle)로 구성된다. $\text{PM}_{2.5}$ 는 주로 수용성 이온성분, 미량 원소 그리고 탄소 성분으로 구성되는데, 이 중 약 10~70%를 차지하는 탄소성분(Turpin *et al.*, 2000; Gray and Cass, 1998)은 다른 무기성분에 비해 배출원을 밝혀내기가 매우 까다로워 많은 연구가 진행 중이다. 입자상 탄소는 원소탄소(elemental carbon, EC)와 유기탄소(organic carbon, OC)로 구분된다. EC는 화학적 구조가 불순물이 섞인 흑연과 비슷하고 주로 연소 발생원에서 대기 중으로 직접 배출되는 화석 연료연소, 식물의 탄소동화작용, 식생(biomass)연소 등에 의해서 생성되는 1차적 오염물질이다(Harrison and Grieken, 1998). 반면에 OC는 탄소가 유기분자와 결합된 상태이며, 인위적 또는 자연적 발생원에서 직접 배출되는 1차 OC와 가스상 전구물질의 개입으로 대기 중에서 반응이 일어나 생성되는 2차 OC로 구성된다(Daisey, 1980). 인위적으로 생성된 1차 OC는 육류요리과정(21.2%), 도로 포장(15.9%), 난방장치(14%), 비축매 자동차(11.6%), 경유 자동차(6.2%), 산불(2.9%), 축매 자동차(2.9%), 담배(2.7%)를 통해 각각 대기 중으로 배출되고(Seinfeld and Pandis, 1998), 자연적으로 생성된 1차 OC는 식물 부스러기(나무껍질, 나뭇잎), 부식질 성분, 꽃가루와 미생물 입자로부터 생성된다(Artaxo and Hansson, 1995). 2차 OC는 휘발성 유기화합물(VOC)의 광산화로 인해 낮은 증기압을 갖는 생성물이 형성되어 가스-에어로졸 교환 반응(gas-aerosol partitioning)에 의해 OC가 생성된다. 유기탄소(OC)

중 1차 OC와 2차 OC를 정확히 분별하여 측정하기란 불가능할 뿐만 아니라, OC는 EC에 비해 배출원, 전구물질 및 화학반응에 대해 여전히 많은 부분이 불확실하여 2차 OC의 기여도를 예측하기도 매우 어렵다(Turpin *et al.*, 2000).

2차 OC의 주요 전구물질로는 육상식물로부터 방출된 테르펜(terpene)과 인위적 오염원으로부터 방출된 방향족 화합물(aromatic)로 알려져 있으나 확실히 밝혀지지 않은 다른 여러 경로가 있을 것으로 추정된다(Kroll and Seinfeld, 2008). 가스상 휘발성 유기 화합물은 일반적으로 OH, NO_3 , O_3 에 의해 광화학 산화반응이 시작되고, 생성된 분자의 증기압은 극성(polarity)과 크기(size)에 의해 결정된다. 때때로 유기화합물은 입자 위에서도 반응이 일어나고 이를 일반적으로 불균질 반응(heterogeneous reaction)이라고 하며, 이는 기존의 균질 반응(homogeneous reaction)만으로 설명하기에는 2차 에어로졸 생성량이 예상보다 높기 때문에 주목되었다. 최근에는 Jang (2003, 2002)의 실험실 연구에 의해 가스 중 황산의 존재 하에 알데하이드(aldehyde)가 불균질 반응을 하면 에어로졸의 생성이 크게 증가한다고 밝혀졌다. 따라서 대기 중에 황산과 질산이 다량 존재하여 에어로졸이 염기성이 아닌 산성으로 존재할 때, 이 산성입자가 촉매작용을 함으로써 불균질 반응을 통한 입자상 2차 유기 에어로졸의 생성이 촉진될 수 있다.

본 연구는 뚜렷한 차이점을 지닌 두 지역, 즉 대도시인 서울지역과 외곽 지역인 춘천시의 대기 중 $\text{PM}_{2.5}$ 농도를 비교하기 위해 시작되었다. 춘천지역은 전국 인구수의 1% 미만을 차지하고 있으며, 중-대규모 공업단지가 없고 자동차 등록대수가 98,081대에 불과하다. 반면, 서울지역은 전국 인구수의 25%를 차지하고 있으며, 주된 산업 및 공업단지가 근처에 위치해 있고 자동차 등록대수(2,950,000대)는 전국의 19%를 차지하고 있기 때문에 오염물질 발생량이 상대적으로 많다. 또한 춘천은 서울의 북동쪽에 위치해 있어서 때때로 공기 덩어리가 서울을 거쳐 춘천으로 유입되기 때문에, 서울 및 수도권에서 배출된 오염물질의 영향을 받을 수 있는 지역이다. 따라서 두 지역에서의 $\text{PM}_{2.5}$ 농도를 비교하는 동시에, $\text{PM}_{2.5}$ 내 탄소 성분을 분석하여 두 지역의 EC와 OC의 농도 및 계절적 분포의 차이점을 파악하고자 하였다. 특히 두 지역에서 측정한 OC 성분을 1차 OC와 2차 OC로

구분하여 어떠한 특징을 가지는지 살펴보는 것이 주요한 연구의 목적이다.

2. 연구 방법

2.1 시료 채취 및 분석

본 연구는 2005년 12월부터 2007년 11월 30일까지는 주로 3일에 한 번씩 24시간 동안 채취하여, 춘천은 총 161개, 서울은 총 224개의 시료를 채취하였으며, 이 중 같은 날 같은 시간에 측정된 시료는 총 74개이다. 각 시료는 춘천지역의 강원도 춘천시 효자 2동에 위치한 강원대학교 자연과학대학 2호관 옥상(경도 127°44'E, 위도 37°52'N)에서 채취되었고, 서울지역의 서울특별시 연건동 서울대학 보건환경대학원의 옥상(경도 127°00'E, 위도 37°51'N)에서 채취되었다.

두 지역에서의 연구 방법은 공통적으로 미국 환경청의 대기 중 미세먼지의 측정 방법(U.S. EPA, 1999)을 준용하였다. 대기 중 PM_{2.5} 질량 농도를 측정하기 위해서 16.7 Lpm의 유량에서 먼저 2.5 µm 이상인 입자를 제거하기 위해 싸이클론을 장착시킨 후 37 mm 테플론 필터(Pall Life Sciences, Teflo)를 사용하여 시료를 채취하였다. 채취하기 전과 채취한 후에는 최소 24시간 동안 데시게이터에서 항량 건조시켰다. 채취가 끝나 항량 건조된 테플론 시료는 검출한계 10⁻⁵ g인 화학저울(Sartorius CP225D)로 정량하였다. PM_{2.5}의 탄소 성분의 측정을 위해서는 FH95 입자상 물질 채취기(Andersen)로 450°C에서 12시간 동안 전처리된 석영 필터를 이용하여 16.7 Lpm의 유량에서 PM_{2.5}를 채취하였다. 채취된 시료는 NIOSH(National Institute of Occupational Safety and Health) 방법 5040(Birch and Cary, 1996)에 의한 TOT(thermal optical transmittance, Sunset Lab) 방법을 이용하여 미국 Clarkson 대학교에서 분석하였다.

2.2 QA/QC

PM_{2.5}의 중량농도에 관한 블랭크 보정은 비교 필터를 같이 보관하고 무게를 측정하여 매 시료마다 실시하였다. 시료의 현장 블랭크(field blank)는 6개 시료 채취마다 한번씩 해주었으며, 춘천지역은 OC(0.229 µg/m³), EC(0.005 µg/m³) 그리고 서울지역은

OC(0.215 µg/m³), EC(0.007 µg/m³)를 나타냈다. 탄소성분의 MDL(method detection limit)은 현장 블랭크 표준편차의 3배로서 춘천에서 OC의 경우 0.483 µg/m³, EC의 경우 0.042 µg/m³로 계산되었고, 서울에서 OC의 경우 0.387 µg/m³, EC의 경우 0.030 µg/m³으로 계산되었다. 분석 시 같은 시료를 두 번씩 주입하여 결과 값의 차이에 대한 재현성은 춘천과 서울이 동일하게 OC의 경우 3.4%, EC의 경우 2.1%로 산정되었다. 모든 시료를 현장 블랭크로 보정해 주었으며, MDL 이하인 시료는 0.5×MDL로 계산하여 춘천에서 OC의 경우 0.242 µg/m³, EC의 경우 0.021 µg/m³로 계산되었고, 서울에서는 OC의 경우 0.194 µg/m³, EC의 경우 0.015 µg/m³로 계산되었다.

2.3 역궤적 모델

본 연구에서는 미국 해양대기국(NOAA)의 HYSPLIT 4 모델(Draxler and Hess, 1997)을 사용하여 시료 채취 지점으로부터 5일간의 역궤적을 계산하였다. 이 용한 기상장은 GDAS(Global Data Assimilation System)이었다. 기상 자료는 지형에 맞춰 선형적으로 내삽되며, 1°×1°의 수평 해상도와 3h의 시간 해상도 및 높이 10,000 m까지 23개의 수직층을 지니고 있다. 역궤적은 매 시료에 대한 시작 시간과 종결 시간 사이에서 6시간 간격으로 계산하여 한 시료당 4개의 역궤적을 얻었다. HYSPLIT에서 역궤적은 한시간마다 계산되며, 시작 고도를 100 m, 500 m, 1,000 m로 모두 고려하여 시작 높이로 인한 오차를 최대한 감소시키고자 하였다. Draxler(1996)는 실제 풍선을 5일 동안 띄워서 궤적을 추적한 결과 HYSPLIT의 결과와의 오차는 이동거리의 10%라고 밝혔다. 본 연구에서는 3개의 시작 고도를 동시에 사용함으로써 역궤적의 오차를 일부 감소시켰다. 또한 많은 시료 갯수로 인해 임의적(random)이고 비체계적인(not systematic) 오차가 상당히 상쇄되었다고 판단된다(Han, 2003).

3. 결과 및 고찰

3.1 PM_{2.5}의 질량 농도

전체기간 동안 대기 중 PM_{2.5} 평균 질량농도는 춘천과 서울지역이 각 36.1 µg/m³, 43.2 µg/m³를 보이고

있으며, 서울이 춘천지역에 비해 1.2배 높은 농도를 나타내고 있었다(표 1). 각 계절별 $PM_{2.5}$ 의 질량농도 특성을 파악하기 위하여 봄(3월, 4월, 5월), 여름(6월, 7월, 8월), 가을(9월, 10월, 11월) 그리고 겨울(12월, 1월, 2월)로 구분하였다. 춘천과 서울지역의 $PM_{2.5}$ 질량농도는 공통적으로 봄철과 겨울철이 전체기간 $PM_{2.5}$ 평균 질량농도와 같거나 1.2~1.3배 높게 나타나는 반면, 여름철과 가을철은 0.6~0.9배 낮게 나타나는 추세를 보였다(표 1, 그림 1). 봄철에는 기상상

Fig. 1. Seasonal $PM_{2.5}$ concentrations measured in two cities. The error bars indicate one standard deviation.

태가 건조하며, 강한 풍속으로 인해 고비 사막과 내몽골 및 만주 지역의 사막을 거쳐 유입되는 황사의 영향을 많이 받고(정진희와 한영지, 2008), 겨울철에는 주풍향이 편서풍으로 중국 내륙 산업지역의 영향을 많이 받기 때문으로 파악된다. 또한, 겨울철에는 낮은 온도로 인해 화석 연료의 사용량이 증가되고, 대기 혼합 고도가 낮으므로 오염 물질의 확산이 어려워 $PM_{2.5}$ 의 농도 증가에 많은 영향을 끼친 것으로 판단된다(Han *et al.*, 2008; Schwarz *et al.*, 2008; Viana *et al.*, 2006). 겨울철 중에 특히 2006~2007년 겨울철에는 2005~2006년에 비해 춘천과 서울 모두에서 평균보다 약 1.3배 높은 고농도 현상을 나타내었다(춘천= $47.3 \mu\text{g}/\text{m}^3$, 서울= $57.4 \mu\text{g}/\text{m}^3$). 이는 2005~2006년 겨울 동안은 주풍향이 북풍과 동풍인 반면, 2006~2007년 겨울은 중국의 주요산업지대인 동부의 영향을 받았기 때문이다(정진희와 한영지, 2008). 봄철 및 겨울철과 달리 우리나라의 여름철은 주풍향이 남풍으로써 청정한 해양성 기단과 중국 산업지대인 동부의 영향을 덜 받아 중국으로부터의 장거리 이동의 영향을 덜 받아 일반적으로 농도가 낮게 나타나며(Han *et al.*, 2008), 본 연구에서도 여름철 농도는 봄이나 겨울에 비해 낮게 나타났다. 주풍향에 의한 원인뿐 아니라 여름철에는 대기혼합고도가 높아서 $PM_{2.5}$ 의 확산이 활발할 뿐만 아니라 여름철의 습식 침적에 의한 제거에 의해서도 농도가 낮아진다(Schwarz *et al.*, 2008; Park *et al.*, 2004). 본 연구에서

Fig. 2. Correlations of $PM_{2.5}$ concentrations in between Seoul and Chuncheon. Left panel includes all data set while right panel excludes samples obtained during Asian dust events.

Table 1. Summarized concentrations and mass fractions of PM_{2.5}, OC, EC, SOC, and TC in two cites (μg/m³).

Period	Site	PM _{2.5}	N	Concentrations: arithmetic mean ± standard deviation (mass fractions, %)				N
				OC	SOC	EC	TC	
Winter 2005 ~ 2006	Chuncheon	35.9 ± 21.2	30	7.4 ± 2.6 (20.6)	4.2 ± 1.2 (11.8)	1.9 ± 0.9 (5.3)	9.3 ± 3.5 (25.9)	9
	Seoul	43.8 ± 18.3	25	13.2 ± 4.3 (30.0)	4.5 ± 2.8 (10.3)	3.0 ± 1.4 (6.7)	16.1 ± 5.5 (36.7)	25
Spring 2006	Chuncheon	47.0 ± 34.7	26	5.8 ± 2.3 (12.3)	2.8 ± 1.4 (6.0)	1.6 ± 0.6 (3.4)	7.3 ± 2.8 (15.6)	30
	Seoul	52.1 ± 24.9	24	11.6 ± 3.1 (22.6)	6.0 ± 2.1 (11.5)	2.5 ± 1.1 (4.8)	14.3 ± 4.0 (27.4)	24
Summer 2006	Chuncheon	21.5 ± 17.0	18	5.6 ± 4.6 (26.0)	2.8 ± 3.8 (13.1)	1.6 ± 0.6 (7.2)	7.2 ± 5.1 (33.2)	26
	Seoul	38.6 ± 24.4	24	10.5 ± 5.1 (27.3)	7.2 ± 4.0 (18.7)	2.6 ± 1.1 (6.7)	13.1 ± 6.0 (34.0)	23
Fall 2006	Chuncheon	33.7 ± 27.0	21	3.8 ± 2.3 (11.1)	1.5 ± 1.1 (4.3)	2.2 ± 1.7 (6.7)	6.0 ± 3.9 (17.8)	23
	Seoul	32.0 ± 22.8	32	10.7 ± 4.2 (33.4)	5.6 ± 2.2 (17.5)	3.0 ± 1.6 (9.4)	13.7 ± 5.6 (42.8)	32
Winter 2006 ~ 2007	Chuncheon	47.3 ± 24.5	22	7.2 ± 3.8 (15.2)	2.5 ± 2.1 (5.1)	2.9 ± 1.5 (6.1)	10.1 ± 5.1 (21.2%)	25
	Seoul	57.4 ± 26.3	28	14.9 ± 6.1 (26.0)	3.7 ± 3.3 (6.4)	3.8 ± 1.8 (6.7)	18.8 ± 7.6 (32.7)	28
Spring 2007	Chuncheon	45.4 ± 31.5	13	4.6 ± 2.2 (10.1)	1.6 ± 1.5 (3.5)	1.6 ± 0.7 (3.6)	6.2 ± 2.7 (13.6)	17
	Seoul	50.4 ± 27.7	41	7.4 ± 2.6 (14.7)	2.3 ± 1.4 (4.5)	2.2 ± 0.9 (4.4)	9.7 ± 3.4 (19.2)	41
Summer 2007	Chuncheon	26.4 ± 18.1	11	5.6 ± 1.1 (21.1)	2.3 ± 1.0 (8.7)	1.8 ± 0.2 (6.9)	7.4 ± 1.2 (28.0)	5
	Seoul	35.2 ± 25.0	32	5.5 ± 2.3 (15.6)	2.9 ± 1.8 (8.3)	2.0 ± 0.6 (5.6)	7.5 ± 2.7 (21.2)	32
Fall 2007	Chuncheon	25.1 ± 15.8	20	4.2 ± 2.4 (16.8)	2.1 ± 1.6 (8.5)	2.0 ± 1.2 (8.1)	6.2 ± 3.5 (24.8)	18
	Seoul	32.4 ± 29.0	18	6.7 ± 4.0 (20.8)	2.4 ± 2.2 (7.3)	2.6 ± 1.2 (7.9)	9.3 ± 5.1 (28.7)	18
Total	Chuncheon	36.1 ± 26.2	161	5.4 ± 3.2 (15.1)	2.4 ± 2.2 (6.6)	2.0 ± 1.2 (5.4)	7.4 ± 4.1 (20.5)	153
	Seoul	43.2 ± 26.2	224	9.9 ± 5.0 (23.0)	4.2 ± 3.0 (9.7)	2.7 ± 1.3 (6.2)	12.6 ± 6.2 (29.2)	223

2006년 여름철의 춘천지역의 농도는 21.5 μg/m³으로 다른 계절에 비해 극히 낮을 뿐 아니라 서울과 비교해서도 다른 계절에 비해 큰 차이를 보였다(약 1.8 배 낮게 나타남). 모든 계절에 비해서 춘천이 서울보다 낮은 PM_{2.5} 농도를 나타냈지만 2006년 가을에는 특이하게 춘천이 서울지역보다 높은 PM_{2.5} 농도를 나타냈다. 2006년 가을에는 서울이 춘천에 비해 강

우일이 다소 많았기 때문에 파악되며 다른 뚜렷한 차이점은 발견할 수 없었다.

서울과 춘천의 PM_{2.5} 농도를 더 정확하게 비교하기 위하여 본 연구기간 동안 춘천과 서울에서 동일한 날에 동일한 시간 동안 채취한 시료만을 대상으로 분석을 수행하였다(n=74). 동일한 날에 채취한 PM_{2.5} 농도의 두 지역간 상관 계수(r)는 0.45로 유의수준

Fig. 3. Box-and-whisker plots of seasonal OC and EC concentrations in two cities.

0.01에서 상관관계가 있었으며 서울의 $PM_{2.5}$ 평균 농도가 춘천에 비해 약간 높았다(그림 2의 왼쪽 패널; 서울=38 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, 춘천=33 $\mu\text{g}/\text{m}^3$). 그러나 서울과 춘천의 t-test 결과 서울의 $PM_{2.5}$ 농도가 춘천에 비해 유의하게 높다고 볼 수 없었다. 동일한 날에 채취한 시료의 갯수 74개 중 황사가 나타난 5일을 제외한 서울과 춘천의 $PM_{2.5}$ 농도의 상관계수는 0.58로 증가하여(그림 2의 오른쪽 패널), 서울과 춘천의 $PM_{2.5}$ 농도를 좌우하는 주요 배출원은 유사할 가능성이 높다는 것을 시사한다. 역제적을 이용하여 공기 덩어리의 이동 결과를 파악한 결과 동일한 날에 채취된 74개의 시료 세트 중 서울 및 수도권을 거쳐 춘천으로 유입된 시료는 그 중 50%를 차지하였다. 나머지 50%는 주로 북풍의 영향으로 공기가 서울을 통과하지 않고 춘천으로 유입된 경우이다. 두 그룹에서의 춘천 지역 $PM_{2.5}$ 농도의 평균은 서울 및 수도권을 통과하여 춘천으로 유입된 경우가 40.7 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 으로 그렇지 않은 경우의 29.4 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 에 비해 크게 높았다. 또한 서울 및 수도권을 통과하여 춘천으로 유입된 경우의 춘천 지역 $PM_{2.5}$ 농도는 서울의 $PM_{2.5}$ 농도(평균 39.8 $\mu\text{g}/\text{m}^3$)와 매우 유사한 고농도 수준을 보여주었다. 이는 서울 및 수도권에서 배출된 $PM_{2.5}$ 가 춘천의 $PM_{2.5}$ 농도를 증가시키는 데 결정적인 역할을 한다는 것을 시사한다. 그러나 서울을 통과하여 춘천으로 유입되는 공기 덩어리는 중국의 산업지대를 거쳐 서울을 통과하여 춘천으로 유입되는 경우가 대부분이었기 때문에, 서울 및 수도권에서 배출된 $PM_{2.5}$ 뿐만 아니라 중국에서 배출된 $PM_{2.5}$ 의 영향도 무시할 수 없다.

춘천의 $PM_{2.5}$ 농도에 영향을 미치는 국내 배출원과 중국 배출원의 상대적인 기여도를 평가하기 위해서는 향후 각 국가의 배출량 자료의 확보와 더불어 모델링의 적용을 필요로 하며, 본 연구에서는 정량적 기여도를 평가할 수 없는 한계가 있다.

3.2 탄소 성분의 농도

전체 연구기간 동안 서울의 탄소성분 농도(12.6 $\mu\text{g}/\text{m}^3$)는 춘천(7.4 $\mu\text{g}/\text{m}^3$)에 비해 1.7배 높게 관측되었으며, $PM_{2.5}$ 에 대한 비율도 서울이 29%로 춘천의 21%에 비해 높은 결과를 나타냈다(표 1). 서울의 상대적으로 높은 탄소의 비율은 중-소도시인 춘천에 비해 인위적인 배출원이 많아 토양 등 자연적 배출원에서 주로 배출되는 미량원소의 비율이 춘천에 비해 작기 때문으로 추정된다. 전체 탄소성분 중 OC의 비율이 춘천과 서울 모두에서 전체 탄소의 70% 이상을 차지하여 EC에 비해 OC가 $PM_{2.5}$ 를 구성하는 주요 성분임을 알 수 있다. 탄소성분의 계절적 분포 특성을 살펴본 결과 EC와 OC 모두 큰 계절적 변동을 나타내지 않았으나 춘천과 서울 모두에서 겨울철에 가장 높은 농도를 나타내었다(그림 3). OC의 절대 농도의 평균값은 춘천과 서울 모두 겨울이 가장 높았으나, 춘천의 경우 $PM_{2.5}$ 내 OC의 비율은 여름이 높고 봄이 낮은 뚜렷한 계절적 경향을 보였다(표 1). 이는 여름철 활발한 광화학반응으로 인한 2차 유기탄소의 생성이 활발해지기 때문이라고 고려되며, 자세한 2차 유기탄소의 농도 특성은 아래에서 구체적으로 설명하고자 한다. 반면에 봄에는 황사의 영향

Fig. 4. Correlation between OC and EC in two cities.

으로 토양성분이 PM_{2.5} 중 차지하는 비율이 커지기 때문이며, 실제로 춘천에 황사가 발생한 날의 PM_{2.5}에 대한 OC 비율은 불과 6%에 불과하였다. 서울의 경우 여름철에 춘천처럼 뚜렷하게 증가하는 OC의 비율을 관찰할 수 없었으나 춘천과 마찬가지로 봄에 가장 낮은 OC의 비율을 나타냈다(표 1).

춘천과 서울의 전체 측정기간 동안 OC와 EC 사이에는 뚜렷한 상관관계가 존재하였다(그림 4). 이는 EC와 OC를 다량 배출하는 연소 배출원이 두 지역의 OC와 EC 농도에 중요한 영향을 미친다는 것을 시사한다. OC와 EC 간 계절에 따른 피어슨(Pearson) 상관계수(r)는 춘천과 서울지역 모두 공통적으로 봄철이 각각 0.74, 0.72로 가장 낮게 나타났으며, 다른 계절은 0.81~0.86으로 높게 관측되었다. 봄철에는 중국으로부터 유입되는 황사의 영향이 존재하므로 OC와 EC의 상관계수가 낮게 나타난 것으로 보인다. 황사기간에는 사막지대를 거쳐 중국의 동부 산업지역을 통과한 후 우리나라에 도달하는 경우가 많기 때문에(정진희와 한영지, 2008), 국내에서 배출되는 탄소에 대한 중국 산업지대에서 배출되는 탄소 물질의 상대적 기여도가 다른 시기에 비해 상대적으로 높다고 추측된다.

3.2.1 이차 유기탄소의 특성

EC는 주로 연소발생원에서 대기 중으로 직접 배출되는 1차 오염물질이기 때문에 EC는 종종 1차 OC의 추적자로 사용된다(Turpin and Huntziker, 1991). 여러 연구에서 OC/EC 비율과 2차 유기 에어로졸의

생성을 연관시켰다. 과거 연구에 의하면 OC/EC 비가 2를 초과하지 않으면 대기의 OC가 오염원에서 직접 배출되는 1차 성분이고, 2를 초과할 경우 대기 중의 화학반응에 의해 생성되는 2차 성분이라고 간주하였다(Lee and Kang, 2001; Turpin and Huntzicker, 1995; Gray *et al.*, 1986). 또 다른 연구는 1차 OC/EC 비율을 2.2로 적용시키고 있으나(Lin and Tai, 2001; Turpin and Huntziker, 1991) 정확한 값을 판별하기는 어렵다. 전체 연구기간 동안 춘천과 서울지역의 OC/EC 비는 각각 3.0, 3.9으로 나타남으로써 두 지역은 공통적으로 상당부분의 2차 OC가 생성되었을 것으로 추정할 수 있다. OC/EC 비율을 계절별로 나타낸 결과, OC/EC 평균비율은 춘천지역의 경우 봄철이 3.4 (1.8~6.5), 여름철이 3.4 (1.4~8.3)로 높게 나타난 반면 서울은 겨울철이 가장 높은 4.5 (2.8~11.7), 여름철이 가장 낮은 3.3 (1.1~6.3)으로 나타났다. 여름에는 생물 및 인위적 VOCs의 배출량이 일반적으로 커지고 강한 빛에 의해 2차 유기 에어로졸의 형성이 활발해지기 때문에, 여름철 OC/EC 비율이 가장 클 것이라고 일반적으로 추정된다. 춘천의 경우 여름의 OC/EC 비율이 높았으나, 서울은 여름의 높은 OC/EC 비율을 관측할 수 없었다. 이에 대한 한 가지 설명 가능한 이유로 여름에 형성된 반휘발성 OC (semi-volatile OC)가 채취 필터에서 휘발하여 과소평가되는 오차의 발생을 들 수 있다. 그러나 Viana *et al.* (2006)의 실험에 의하면 디누더를 장착한 필터와 디누더를 장착하지 않은 필터로 채취한 OC의 농도는 서로 잘 일치하였기 때문에, 서울의 여름철 낮은

Fig. 5. Seasonal profiles of OC/EC ratios in two cities (left: Chuncheon, right: Seoul).

OC/EC 비율을 반휘발성 OC의 휘발로 인한 손실로 설명하기 어렵다. 기타 다른 연구에서도 여름철에 낮은 OC/EC 비율이 나타나거나(Lonati *et al.*, 2005; Kubátová *et al.*, 2002), OC/EC 비율의 계절적 변화가 존재하지 않는 결과가 나타난 경우(Viana *et al.*, 2006)가 종종 존재하므로 단순히 OC/EC의 평균값으로 2차 OC의 생성률을 판단하기란 매우 어렵다.

본 연구에서는 측정된 총 OC 중 2차 OC의 농도를 계산하기 위해서 아래의 식을 사용하였다(Lim and Turpin, 2002).

$$OC_{pri} = Z + (OC/EC)_{pri} \times EC \quad (1)$$

$$OC_{sec} = OC_{toc} - OC_{pri} \quad (2)$$

식(1)에서 1차 OC (primary organic carbon: POC)인 OC_{pri} 는 비연소 OC (Z: 자연 배출에 의한 OC)와 연소 발생원에서 대기 중으로 직접 방출되는 OC로 구성되어 있다. 자연 배출에 의한 입자상 OC는 거의

존재하지 않으므로, Z는 대부분의 기존 연구와 마찬가지로 무시하였고, $(OC/EC)_{pri}$ 는 1차 OC/EC 비율로서 연구기간 동안 측정된 최소의 OC/EC 비율을 이용하였다(Lim and Turpin, 2002; Turpin and Huntzicker, 1995). 그리고 식(2)의 OC_{toc} 는 필터에서 분석된 총 OC 농도로서 1차 OC와 2차 OC가 모두 포함된 농도이다. 이를 토대로 앞서 계산된 OC_{pri} 를 이용하여 OC_{sec} 인 2차 OC (secondary organic carbon: SOC)를 추정하였다. 그런데 $(OC/EC)_{pri}$ 는 오염원에 따라 다르게 나타나며 계절적인 온도 변화에 의한 영향을 받을 수 있으므로 본 연구에서는 최소값이 아닌 각 계절별로 하위 5%의 평균을 $(OC/EC)_{pri}$ 로 이용하였다. 봄, 여름, 가을과 겨울의 $(OC/EC)_{pri}$ 는 춘천지역이 각각 1.9, 1.8, 1.0과 1.7이었고, 서울지역이 각각 2.3, 1.3, 1.7과 2.9이었다(그림 5). 이를 바탕으로 계산한 각 계절별 SOC 평균농도는 춘천지역이 1.8~2.9 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, 서울지역이 3.7~4.7 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 범위를 나타냈으며, OC에 대한 SOC의 비율은 서울과 춘천 모두 평

Fig. 6. Average concentrations (top) and mass fractions (bottom) of carbonaceous compounds in PM_{2.5} for each season in two cities.

균 약 40%로 나타나 지역간 평균값의 차이는 존재하지 않았다(표 1).

3.2.2 PM_{2.5}에 대한 각 탄소성분의 기여율

그림 6은 춘천과 서울 지역에서 측정되고 식(1)과(2)로 추정된 1차 OC(POC), 2차 OC(SOC), EC 및 PM_{2.5} 농도 및 PM_{2.5}에 대한 각 탄소 성분의 비율을 보여준다. 춘천은 모든 계절에서 POC가 SOC보다 1.1~1.5배 높은 농도를 나타내었다. 반면 서울은 여름철에 SOC 농도가 가장 높은 4.7 µg/m³이었고 다른 계절은 POC가 SOC보다 1.1~2.5배 높은 농도였다. 두 지역의 PM_{2.5} 중 총 탄소성분의 기여율은 춘천과 서울지역이 각각 14.9~30.8%, 22.3~37.7%를 차지하고 있었으며, 서울이 춘천지역에 비해 평균적으로 1.4배 높은 기여율을 나타내었다. 계절별 탄소성분의 기여율은 춘천지역이 여름, 가을, 겨울과 봄의 순서로 나타났으나, 서울지역은 가을, 겨울, 여름, 봄의 순서로 나타났다. 총 OC에 대한 SOC의 비율은 춘천과 서울 모두에서 여름철에 가장 높게 나타난 반면 POC의 비율은 겨울에 가장 높게 나타났다. 여름철 높게 조사된 SOC의 비율은 대기 중 광화학 반응의 영향으로 판단되며, 겨울철 높게 나타난 POC의 비율은 약해진 광화학 반응과 더불어 빈번한 바이오매스 연소 때문일 것으로 고려된다(Andreae and Merlet, 2001).

그림 6은 전체 측정기간을 4계절로 구분하여 나타낸 반면, 그림 5는 연도별 차이를 파악하기 위하여

각 계절별로 2006년과 2007년의 OC/EC 비율을 나타내었다. 서울은 뚜렷하게 모든 계절에서 2007년에 비해 2006년의 OC/EC 비율이 높게 나타났다. 반면 춘천의 경우 겨울철에만 2005~2006년의 OC/EC 비율(4.1)이 2006~2007년의 OC/EC 비율(2.5)에 비해 1.6배 높게 나타났다.

Jang *et al.* (2003, 2002)은 실험실 연구에 의해 대상 가스 중에 산성입자가 존재하면 SOC의 불균질 생성 반응(heterogeneous reaction)에 촉매 작용을 함으로써 SOC의 생성율이 급속하게 증가한다는 것을 처음으로 밝혀내었다. 이러한 결과가 실제 대기에서 적용되는지 알아보기 위하여 춘천과 서울 지역 에어로졸의 산성도 여부를 계산하였다. 에어로졸의 산성도 여부를 계산하기 위해서 Chu (2004)가 정의한 NH₄⁺ 이온의 이용 가능한 수치(J)를 이용하였다(식(5)). 식(3)과(4)에 따라 SO₄²⁻ 1몰은 NH₄⁺ 2몰과 먼저 반응하고 여분의 NH₄⁺는 대기 중의 NO₃⁻와 1:1로 반응하므로, NH₄⁺가 대기 중에 존재하는 SO₄²⁻와 NO₃⁻와 반응하고도 여분이 존재하면 에어로졸은 염기성을 띠게 된다.

$$J = \frac{[\text{NH}_4^+]}{2 \times [\text{SO}_4^{2-}] + [\text{NO}_3^-]} \times 100 \quad (5)$$

식(5)에 의해 J < 100%의 경우는 NH₄⁺이온의 결

Fig. 7. Effect of J value on SOC/OC ratio in two cities.

립 상태로 에어로졸이 산성 조건하에 존재하며, J=100%의 경우는 SO₄²⁻, NO₃⁻와 NH₄⁺이온이 완전히 중화된 중립상태이고, J>100%의 경우는 NH₄⁺이온이 과잉 상태이므로 에어로졸은 염기성 조건하에 존재한다. J를 계산하기 위해 측정된 PM_{2.5} 내 SO₄²⁻, NO₃⁻ 및 NH₄⁺ 농도를 사용하였다. 이온성분은 OC와 EC가 측정된 같은 기간에 동일한 장소에서 측정되었으며, 측정 및 분석 방법은 다음의 문헌(정진희와 한영지, 2008)에서 자세하게 다루어진 바 있다. 계산된 춘천 지역의 J의 기하평균은 모든 계절이 100%를 초과하였지만, 특이하게 2005~2006년 겨울철만이 47.1%로 상당한 산성상태를 나타내었다. 실제 춘천에서의 2005~2006년 겨울은 OC에 대한 SOC의 비율이 58.4%로 2006~2007년 겨울의 30.7%에 비해 약 2배 정도 높게 나타나, 2005~2006년 겨울철에 존재하는 산성입자가 SOC의 불균질 생성반응을 크게 촉진시켜 SOC의 생성율이 증가하였다고 추측된다(그림 7). 2006~2007년 겨울철 춘천의 J 값은 175.5%로 에어로졸의 염기성 상태를 나타내었다(그림 7). 서울의 경우 OC에 대한 SOC의 기여율은 계절 중 2006년 여름철이 67.0%로 가장 높았으나, 2007년 여름철은 54.4%로 낮게 나타났다(그림 7). 또한 같은 겨울철이지만 2005~2006년 겨울은 2006~2007년 겨울에 비해 SOC의 비율이 1.5배 높게 나타났다(그림 7). 이러한 경향이 대기 중 산성 에어로졸의 영향인지 파악하기 위하여 J를 계산한 결과, 산정된 J의 기하평균은 2006년과 2007년 여름철에 각각 90.1%와 148.5%로 나타나 2006년 여름철은 대기 중 일부 에어로졸이 산성상태로 존재하였다. 또한 2005~2006년 겨울의 J는 75%로 역시 산성 에어로졸의 존재를 나타냈다. 이는 대기 중 존재하는 산성 에어로졸이 2차 유기 에어로졸의 불균질 생성반응을 증가시켰을 가능성을 나타낸다. 서울의 경우 2006년 여름과 2005~2006년 겨울을 제외한 모든 계절에서는 100% 이상의 J를 나타냄으로써, 그림 5의 2006년 봄과 가을이 2007년 봄과 가을에 비해 높은 OC/EC 비율을 가지는 것을 산성 에어로졸의 촉매 작용으로 설명하지 못한다. 그러나 본 연구의 결과는 실험실 연구 결과로 존재하던 SOC 비균질 반응에서의 산성 에어로졸의 촉매 작용이 실제 대기에서 가능하다는 것을 증명하였으며, 지속적으로 실제 대기 중에서 탄소성분의 측정이 필요하다고 생각된다.

4. 결 론

춘천과 서울지역의 2005년 12월에서 2007년 11월 까지 약 2년 동안 PM_{2.5}시료의 평균농도는 각각 36.1 µg/m³, 43.2 µg/m³로 측정되었으며, 서울이 춘천지역보다 1.2배 높은 농도를 보이고 있었다. 계절별 PM_{2.5}의 질량농도는 두 지역이 공통적으로 봄철과 겨울철이 높게 나타나는 반면, 여름철과 가을철은 낮게 나타나는 추세를 보였다. 본 연구기간 동안 황사기간을 제외한 시료의 춘천과 서울지역 PM_{2.5} 농도의 상관계수는 0.575이며, 유의수준 0.01에서 통계적으로 유의한 상관관계가 있었다. 두 지역에서 동일한 날 채취된 시료의 역궤적을 살펴본 결과 공기의 이동은 전체시료의 50%가 서울지역을 거쳐 춘천으로 유입되는 것으로 나타났다. 서울지역을 거쳐 춘천으로 유입된 경우는 그렇지 않은 경우보다 유의하게 높은 PM_{2.5} 농도를 나타내었다. 이에 따라 서울의 PM_{2.5} 농도에 영향을 미치는 오염원은 춘천의 PM_{2.5} 농도를 증가시키는 데에도 일정부분 기여를 한다고 볼 수 있다.

측정된 두 지역의 탄소 성분 중 OC의 비율은 전체 탄소의 70% 이상을 차지하였으며, OC에 대한 SOC의 비율은 두 지역 모두 평균 40%로 나타났다. 총 OC에 대한 SOC의 비율은 춘천과 서울 모두에서 여름철에 가장 높게 나타나 여름철의 활발한 광화학 반응의 영향을 시사한다. 대기 중 산성 에어로졸이 SOC의 생성반응을 촉진시키는지 파악하기 위해 J 값을 계산한 결과, 같은 계절임에도 불구하고 산성 에어로졸이 존재할 때 높은 SOC의 비율을 나타내었다. 이러한 결과는 실제 대기에서 산성 에어로졸이 SOC의 생성 반응에 가장 중요한 영향을 끼친다고 결론내릴 수는 없지만, 일부 관여한다는 것을 보여준다. 이는 향후 보다 집중적인 연구를 통해 보완되어야 할 필요성이 있다.

감사의 글

본 연구는 강원지역 환경기술개발센터의 2008년도 환경기술연구 개발 사업(과제번호: C1002431-01-01(120080255)) 및 2008년도 정부(교육과학기술부)

재원으로 한국학술진흥재단의 지원을 받아 수행된 연구이기에 (과제번호: KRF-2008-331-D00278), 이에 감사드립니다. 또한 저자 중 1인 (정진희)은 2단계 BK21 사업의 지원비를 받았으며 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

- 이종태 (2003) 미세먼지 건강영향에 대한 국내 역학연구 사례, 한국환경독성학회 춘계학술대회, pp. 129-142.
- 정진희, 한영지 (2008) 춘천시 $PM_{2.5}$ 의 질량농도 및 이온성 분 농도의 특성에 관한연구, 한국대기환경학회지, 24(6), 682-692.
- Andreae, M.O. and P. Merlet (2001) Emission of trace gases and aerosols from biomass burning, *Global Biogeochemical Cycles*, 15(4), 955-966.
- Artaxo, P. and H.C. Hansson (1995) Size distribution of biogenic aerosol particles, *Atmos. Environ.*, 29, 393-402.
- Birch, M.E. and R.A. Cary (1996) Elemental carbon-based method for monitoring occupational exposure to particulate diesel exhaust, *Aerosol Sci. Technol.*, 25(3), 221-241.
- Chu, S.H. (2004) $PM_{2.5}$ episodes as observed in the speciation trends network, *Atmos. Environ.*, 38, 5237-5246.
- Daisey, J.M. (1980) Organic compounds in urban aerosol, *Ann. N. Y. Acad. Sci.*, 338, 50-69.
- Draxler, R.R. (1996) Trajectory optimization for balloon flight planning, *Weather and Forecasting*, 11, 111-114.
- Draxler, R.R. and G.D. Hess (1997) Description of the Hysplit4 modeling system. NOAA Technical Memorandum, ERL ARL-224.
- Gray, H.A. and G.R. Cass (1998) Source contributions to atmospheric fine carbon particle concentrations, *Atmos. Environ.*, 32, 3805-3825.
- Gray, H.A., G.R. Cass, J.J. Huntzicker, E.K. Heyerdahl, and J.A. Rau (1986) Characteristics of atmospheric organic and elemental carbon particle concentration in Los Angeles, *Environ. Sci. Technol.*, 20, 580-589.
- Han, Y.J. (2003) Mercury in New York State: Concentrations and source identification using hybrid receptor modeling, Ph.D. dissertation, Clarkson University, Potsdam, NY.
- 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.
- Harrison, R.M. and R.E. Grieken (1998) Atmospheric Particles, IUPAC Series on Analytical and Physical Chemistry of Environmental Systems, Volume 5, John Wiley & Sons, Chichester-New York-Brisbane-Toronto-Singapore.
- Jang, M.S., B. Carroll, B. Chandramouli, and R.M. Kamens (2003) Particle growth by acid-catalyzed heterogeneous reactions of organic carbonyls on preexisting aerosols, *Environ. Sci. Technol.*, 37, 3828-3837.
- Jang, M.S., N.M. Czoschke, S. Lee, and R.M. Kamens (2002) Heterogeneous atmospheric aerosol production by acid-catalysed particle-phase reactions, *Science*, 298, 814-817.
- Kim, Y.J., K.W. Kim, S.D. Kim, B.K. Lee, and J.S. Han (2006) Fine particulate matter characteristics and its impact on visibility impairment at two urban sites in Korea: Seoul and Incheon, *Atmos. Environ.*, 40, S593-S605.
- 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), 3539-3624.
- Kubátová, A., R. Vermeylen, M. Claeys, J. Cafmeyer, and W. Maenhaut (2002) Organic compounds in urban aerosols from Ghent, Belgium: characterization, sources, and seasonal differences, *Journal of Geophysical Research*, 107(D21), 8343, doi:10.1029/2001JD000556.
- Lee, H.S. and B.W. Kang (2001) Chemical characteristics of principal $PM_{2.5}$ species in Chongju, South Korea, *Atmos. Environ.*, 35, 739-746.
- Lim, H.J. and B.J. Turpin (2002) Origins of primary and secondary organic aerosol in Atlanta: results of time-resolved measurements during the Atlanta supersite experiment, *Environ. Sci. Technol.*, 36, 4489-4496.
- Lin, J.J. and H.S. Tai (2001) Concentrations and distributions of carbonaceous species in ambient particles in kaohsiung city Taiwan, *Atmos. Environ.*, 35, 2627-2636.
- Lonati, G., M. Giugliano, P. Butelli, L. Romele, and R. Tardivo (2005) Major chemical components of $PM_{2.5}$ in Milan (Italy), *Atmos. Environ.*, 39, 1925-1934.
- Park, M.H., Y.P. Kim, C.H. Kang, and S.G. Shim (2004) Aerosol composition change between 1992 and 2002 at Gosan, Korea, *J. Geophysical Research*, 109, D19-S13, doi:10.1029/2003JD004110.
- Schwarz, J., X. Chi, W. Maenhaut, M. Civiš, J. Hovorka, and J. Smolík (2008) Elemental and organic carbon in atmospheric aerosols at downtown and suburban sites in Prague, *Atmos. Res.*, 90, 287-302.
- Seinfeld, J.H. and S.N. Pandis (1998) Atmospheric Chemistry

- and Physics from Air Pollution to Climate Change, John Wiley & Sons, New York.
- Turpin, B.J. and J.J. Huntziker (1991) Secondary formation of organic aerosol in the Los Angeles Basin: a descriptive analysis of organic and elemental carbon concentrations, *Atmos. Environ.*, 29, 3527-3544.
- Turpin, B.J. and J.J. Huntziker (1995) Identification of secondary organic aerosol episodes and quantitation of primary and secondary organic aerosol concentrations during SCAQS, *Atmos. Environ.*, 29, 3527-3544.
- Turpin, B.J., S. Pradeep, and A. Elisabeth (2000) Measuring and simulating particulate organics in the atmosphere: problems and prospects, *Atmos. Environ.*, 34, 2983-3013.
- U.S. EPA (1999) Compendium Method IO-4.2; Determination of reactive acidic and basic gases and strong acidity of atmospheric fine particles (<2.5 μm), EPA/625/R-96/010a.
- U.S. EPA (2006) Review of the National Ambient Air Quality Standards for Particulate Matter: Policy Assessment of Scientific and Technical Information, OAQPS Staff Paper. Research Triangle Park, NC 27711: Office of Air Quality Planning and Standards; EPA report no. EPA EPA-452/R-05-005a.
- Viana, M., X. Chi, W. Maenhaut, X. Querol, A. Alastuey, P. Mikuska, and Z. Vecera (2006) Organic and elemental carbon concentrations in carbonaceous aerosols during summer and winter sampling campaigns in Barcelona, Spain, *Atmos. Environ.*, 40, 2180-2193.