

NIOSH5040, IMPROVE_A, EUSAAR2을 이용한 탄소 분석 결과 비교

Intercomparison of Carbonaceous Analytical Results using NIOSH5040, IMPROVE_A, EUSAAR2 Protocols

오세호 · 박다정¹⁾ · 조지혜²⁾ · 한영지³⁾ · 배민석*

목포대학교 환경공학과, ¹⁾광주과학기술원 환경분석센터,

²⁾비엔테크(주), ³⁾강원대학교 환경융합학부

(2018년 6월 11일 접수, 2018년 6월 13일 수정, 2018년 6월 13일 채택)

Sea-Ho Oh, Da-Jeong Park¹⁾, Ji-Hye Cho²⁾, Young-Ji Han³⁾ and Min-Suk Bae*

Department of Environmental Engineering, Mokpo National University

¹⁾*Environmental Analysis Center, Gwangju Institute of Science and Technology*

²⁾*Bio & Environmental Technology*

³⁾*Department of Environmental Science, Kangwon National University*

(Received 11 June 2018, revised 13 June 2018, accepted 13 June 2018)

Abstract

Elemental carbon (EC) and organic carbon (OC) thermal/optical methods for the analysis of ambient particulate matter were used to analyze twenty-two PM_{2.5} samples along collected from May 28 to June 20 of 2016 at the Anmyeon measurement site (36.32°N; 126.19°E). The three laboratory OCEC protocols, which are the National Institute of Occupational Safety and Health (NIOSH5040), the Interagency Monitoring of Protected Visual Environments_A (IMPROVE_A), and European Supersites for Atmospheric Aerosol Research2 (EUSAAR2), were utilized for the aerosol characterization experiment as in intercomparisons between three protocols. There are excellent agreement for total carbon (i.e. sum of EC and OC), but statistically significant differences were observed in the split between the measured EC and OC. IMPROVE_A EC values were always larger than both NIOSH5040 and EUSAAR2 protocols. These methods exhibited significantly different temperature-distributions based on thermogram analysis, which is normalized to total carbon. In this study, a protocol for carbonaceous analysis is suggested for the Korean Peninsula.

Key words : OCEC, Organic carbon, Elemental carbon, NIOSH

1. 서 론

초미세먼지 (PM_{2.5})를 구성하고 있는 수천 가지의 유

기 에어로졸 (organic aerosol)을 모두 정량 분석하기에 현존하는 기술로는 한계가 있다 (Bae *et al.*, 2013). 이에, 초미세먼지 내 물질 수지 (mass balance)를 이해하는 정량적 측면에서, 유기 에어로졸의 총탄소 (Total Carbon, TC) 내, 유기탄소 (Organic Carbon, OC) 및 원

*Corresponding author.

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

소탄소(Elemental Carbon, EC)를 분석하는 기술이 오래전부터 개발되었다(Park *et al.*, 2015). 일반적으로 OCEC를 분석하는 기술은, 석영 여과지에 포집된 대기 중 초미세먼지를 열광학(thermal/optical)법을 이용하여 분석한다(Park *et al.*, 2016; Cho *et al.*, 2015). 간략히, OC는 무산소 조건에서 CO₂로 산화 후, 환원과정을 거쳐 생성된 CH₄을 불꽃이온화 검출기(Flame ionization detector, FID)로 분석한다. 이후 산소 주입 조건에서 EC가 같은 과정을 거쳐 분석된다. 또한, 분석 여과지 내 불균일하게 분포되어 있는 OCEC를 정확히 분리하고자 레이저를 이용한 광학적 방법이 이용된다. 레이저에 의해 결정된 분리점을 기준으로, 산소 주입 조건에서 분석되는 OC는 열분해 탄소(pyrolytical carbon, PC)라고 명명한다. OCEC 열광학 분석법은 (1) 승온 온도 및 단계별 지속시간 및 (2) 광투과/반사법에 의해 석영 여과지 내 포집된 TC 중, OC와 EC 분리되어 내부 표준물질(CH₄)에 의해 정량 결정된다.

1990년도 개발된 National Institute of Occupational Safety and Health(NIOSH5040) 분석법(Birch and Cary, 1996), Interagency Monitoring of Protected Visual Environments(IMPROVE) 분석법을 기반으로 분석 온도가 개선된 IMPROVE_A 분석법(Chow *et al.*, 2007, 1993), 마지막으로 European Supersites for Atmospheric Aerosol Research(EUSAAR) 분석법을 기반으로 한 EUSAAR2가 주 분석법으로 이용된다. 무산소 조건 최대 온도를 800°C 이상으로 규정하는 NIOSH5040 분석법은 PM_{2.5} 내 존재할 수도 있는 무기탄소(inorganic carbon, IC)를 분석할 수 있는 장점이 있다. 하지만, 높은 분석 온도에 따른 불확도 증가, EC의 휘발가능성 등과 함께, 일반적인 PM_{2.5} 내 무기탄소가 거의 존재하지 않고 있음을 가정하여, IMPROVE_A 및 EUSAAR2 분석법에서는 NIOSH5040에 비해 상대적으로 낮은 온도를 채택하고 있다. 그러나, 과거 연구에 따르면 상이한 열광학 분석 조건은 다른 분석 결과를 나타내고 있다. 즉, TC는 통계적으로 분석법 간 농도 차이를 보이고 있지 않으나, OCEC의 상대 분율이 매우 다르게 보고되고 있다(Wu *et al.*, 2016; Kim *et al.*, 2015; Bae *et al.*, 2009; Subramanian *et al.*, 2006; Currie *et al.*, 2002; Chow *et al.*, 2001; Schmid *et al.*, 2001). EC를 포함한 실제 대기 분진을 대변하는 탄소성 표준물질이 존재하지 않으므로, 분석법의 기준은 연구자마다 다르다. 그

리므로, 전 세계적으로 여러 분석법이 공존하는 현 상황에서, 장거리 이동 및 이차 유기성분 등 여러 오염원으로부터 영향을 받는 우리나라 대기 오염 현실에 맞는 탄소 분석법 선정은 매우 중요하다(Bae *et al.*, 2017; Oh *et al.*, 2017a, b).

본 연구에서는 안면도에 위치한 기상청 기후변화감시소에서 포집된 석영 여과지 시료를 NIOSH5040, IMPROVE_A 및 EUSAAR2에 의해 TC, OC, EC 분석하여 온도별 OCEC 분율 및 각 분석법에 따른 농도의 차이를 나타냈다. 또한, 다중회귀분석을 통해 각 분석법에 따른 분석 온도 단계별 상관관계를 나타내었다.

2. 방 법

2.1 포집장소

분석시료는 충청남도 태안군 안면읍에 위치한 기후변화감시소(36.32°N, 126.19°E, 해발 46 m)에서 2016년 5월 28일부터 6월 18일까지 매일 아침 10시를 기준으로 24시간 간격으로 포집되었다. 고용량 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(그림 1).

2.2 분석방법

본 연구에서는 NIOSH5040 분석법을 기초로 한 탄소분석기(Carbon Aerosol Analyzer, Sunset laboratory Inc., USA)를 이용하였다. 본 분석기기는 OCEC 분리점을 결정하기 위한 레이저 투과율 및 반사율을 동시에 측정할 수 있다. 이에, NIOSH5040, IMPROVE_A 및 EUSAAR2 분석법을 기초로 OCEC를 분석하고자 기후변화감시소에서 포집한 22개 시료에 대하여, 열광학조건을 다르게 하여 각각 3회씩 분석하였다. 본 연구에 이용한 NIOSH5040, IMPROVE_A 및 EUSAAR2 탄소분석법을 표 1에 요약하였다. NIOSH5040 분석법은 무산소 조건(He 이송 분석 단계)에서 최대 870°C로 광투과법을 이용하여 OCEC를 분리하며, 분석시간은 740초이다. IMPROVE_A 분석법은 무산소 조건 최대 580°C로 광반사법에 의해 OCEC를 분리한다. 이 방법의 경우 각 온도 단계에서 FID에 의해 분석되는 탄소 열광학 신호가 최대 580초 내에 바탕 값으로 떨어진다

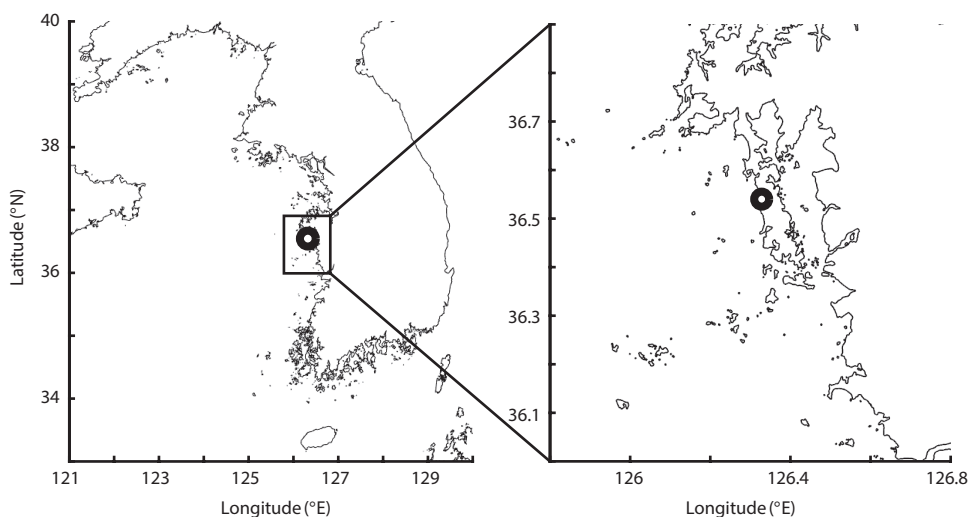


Fig. 1. Sampling site; Global Atmosphere Watch supersite of the World Meteorological Organization in South Korea.

Table 1. Experimental parameters of the thermal/optical analytical protocols.

Step	NIOSH5040		IMPROVE_A		EUSAAR2		
	Gas	Hold time (s)	Temperature (°C)	Hold time (s) ¹⁾	Temperature (°C)	Hold time (s)	Temperature (°C)
He		10	1	150~580	1	10	1
He		80	310	150~580	140	120	200
He		80	475	150~580	280	150	300
He		80	615	150~580	480	180	450
He		110	870	150~580	580	180	650
He		45	550	—	—	30	1
O ₂ in He		45	550	150~580	580	120	500
O ₂ in He		45	625	150~580	740	120	550
O ₂ in He		45	700	150~580	840	70	700
O ₂ in He		45	775	—	—	80	850
O ₂ in He		45	850	—	—	—	—
O ₂ in He		110	870	—	—	—	—
Total (s)		740	—	Vary	—	1060	—

¹⁾The residence time at each temperature in the IMPROVE_A protocol depends on when the flame ionization detector (FID) signal returns to the baseline.

후 다음 온도 단계로 넘어간다. 이에, 총 분석 시간은 시료의 열광학 분포 신호에 의해 다르게 나타난다. EUSAAR2 분석법은 무산소 조건에서 NIOSH5040와 IMPROVE_A의 중간 온도 인 최대 650°C로 광투과법을 이용하여 OCEC를 분리하며, 분석시간은 1060초이다. NIOSH5040 분석방법을 통해 외부표준물질인 당당(sucrose)의 의해 내부 표준물질의 정확도를 확인하였다. 그 결과, TC의 정확도는 0.25%로 분석되었다. 또한, 시료 재차분석 간의 상대차이백분율은 2.76%로 분

석되었다.

3. 결 과

2016년 5월 28일부터 22일간 기후변화감시소에서 포집한 석영 여과지를 NIOSH5040, IMPROVE_A, EUSAAR2 분석법을 이용하여, 광투과 및 광반사에 의한 OCEC 분석 결과를 표 2에 나타냈다. 본 연구에서

Table 2. Statistical results using NIOSH5040, IMPROVE_A, and EUSAAR2 protocols.

(µg/cm ²)	NIOSH5040					IMPROVE_A					EUSAAR2				
	Transmittance		Reflection			Transmittance		Reflection			Transmittance		Reflection		
	OC	EC	OC	EC	TC	OC	EC	OC	EC	TC	OC	EC	OC	EC	TC
Average	11.53	1.24	8.25	4.52	12.77	10.17	2.50	6.61	6.06	12.67	11.13	1.24	7.34	5.03	12.37
SE ¹⁾	1.25	0.12	0.90	0.48	1.35	1.13	0.24	0.76	0.59	1.33	1.26	0.13	0.83	0.54	1.37
STD ²⁾	5.86	0.55	4.24	2.26	6.34	5.29	1.12	3.54	2.77	6.24	5.91	0.63	3.91	2.54	6.41
min	4.10	0.51	2.92	1.16	4.68	3.69	1.07	2.66	2.14	4.80	4.46	0.50	3.07	1.89	4.96
max	25.93	2.49	18.78	9.42	28.20	24.35	5.18	14.59	12.95	27.53	28.23	2.81	18.26	11.67	29.92
n	22	22	22	22	22	22	22	22	22	22	22	22	22	22	22
CL ³⁾	2.60	0.25	1.88	1.00	2.81	2.34	0.49	1.57	1.23	2.77	2.62	0.28	1.73	1.13	2.84

¹⁾standard error²⁾standard deviation³⁾95% confidence level

사용된 일별 자료는 모두 분석 최저 한계 이상 나타났

다. TC의 경우 NIOSH5040 $12.77 \pm 1.35 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ (평균 ± 표준오차), IMPROVE_A $12.67 \pm 1.33 \mu\text{g}/\text{cm}^2$, EUSAAR 2 $12.37 \pm 1.37 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ 로 통계적 유의 수준에서 모두 같은 수준으로 분석되었다. 하지만, NIOSH5040 광투과 OC의 경우 $11.53 \pm 1.25 \mu\text{g}/\text{cm}^2$, IMPROVE_A 광반사 OC $6.61 \pm 0.76 \mu\text{g}/\text{cm}^2$, EUSAAR2 광투과 OC $11.13 \pm 1.26 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ 로 IMPROVE_A 분석결과가 다른 두 분석 결과에 비해 통계적으로 유의한 수준에서 매우 다르게 나타났다. EC의 경우, NIOSH5040 광투과 EC $1.24 \pm 0.12 \mu\text{g}/\text{cm}^2$, IMPROVE_A 광반사 EC $6.06 \pm 0.59 \mu\text{g}/\text{cm}^2$, EUSAAR2 광투과 EC $1.24 \pm 0.13 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ 로, IMPROVE_A EC 분석결과 역시 매우 다르게 나타났다.

탄소성 분진의 특성을 보다 자세하게 분석하고자 그림 2에 열광학 분포를 나타냈다. 탄소 열광학 분포는 강한 휘발성 성분이 상대적으로 낮은 온도 단계에서 검출되며, 방향족 탄화수소와 같은 고결합 성분은 고온 단계에서 분해되어 검출되어, 분석 탄소 시료의 특성을 이해하는 데 유용한 방법이다. 본 연구에서는 탄소 분석기로부터 분석된 각각의 FID 원자료를 추출하여, 시스템 바탕 값 보정, 광투과율 및 반사율, 내부표준물질 등을 최종 확인하여 열광학 분포를 계산하였다. 열광학 분포는 동자료 TC 농도 값으로 정규화하여 각 NIOSH5040, IMPROVE_A, EUSAAR2 분석법의 열광학 분포 특성을 비교 분석하였다. y축은 분석 날짜 별 분석 시간 대응 승온 단계를 나타낸다. 그래프의 적

색 면적은 FID에 의해 분석 포집날짜 별 CH₄의 ppm 농도(dCH₄ ppm dt⁻¹)를 분석된 전체 TC 농도로 정규화(dCH₄ ppm dt⁻¹/TC µg cm⁻² dt⁻¹)한 탄소 열광학 분포이다. 이를 통해 보다 정확한 승온 온도 단계에 따른 탄소 열광학 분포 특성을 알 수 있고, 분석법 간 비교를 할 수 있다. IMPROVE_A 분석법은 각 온도 단계에서 FID에 의해 분석되는 탄소 열광학 신호가 바탕 값으로 떨어진 후 다음 온도 단계로 넘어가기 때문에, 시료 내 다른 분석시간을 나타낸다. 이에, IMPROVE_A 분석법의 경우 각 온도 단계 내, 분석 시간으로 정규화하여 열광학 분포를 분석하였다.

그림 2에 NIOSH5040, IMPROVE_A, 그리고 EUSAAR2 분석법에 따른 다른 열광학 분포를 나타냈다. NIOSH5040, IMPROVE_A, EUSAAR2 분석법 모두 저온도 단계(약 300°C)에서 TC 농도 정규화 CH₄ 농도가 최대로 나타났다. 하지만, IMPROVE_A의 경우 480°C 승온 단계에서 차상위 CH₄ 농도가 나타난 반면, NIOSH5040, EUSAAR2 분석법에서는 각각 870°C, 650°C에서 차상위 CH₄ 농도가 분석되어, 열광학 분포 특성이 다르게 나타났다. 이는 각 온도별 대응하는 분석 탄소 농도가 상이함을 알 수 있다. 이를 좀 더 자세히 분석하고자 회귀분석을 수행하여 다음에 나타냈다.

IMPROVE_A, EUSAAR2, NIOSH5040에 의해 분석된 TC, OC, EC의 회귀분석 결과를 그림 3에 나타냈다. 결과, IMPROVE_A와 NIOSH5040의 TC 상관관계 결정계수(r²)가 1.00, 기울기 0.99로 통계적 유의수준에서 같게 분석되었다. 또한, EUSAAR2와 NIOSH5040의 경우, TC r²가 0.99, 기울기 0.98로 매우 높은 상관

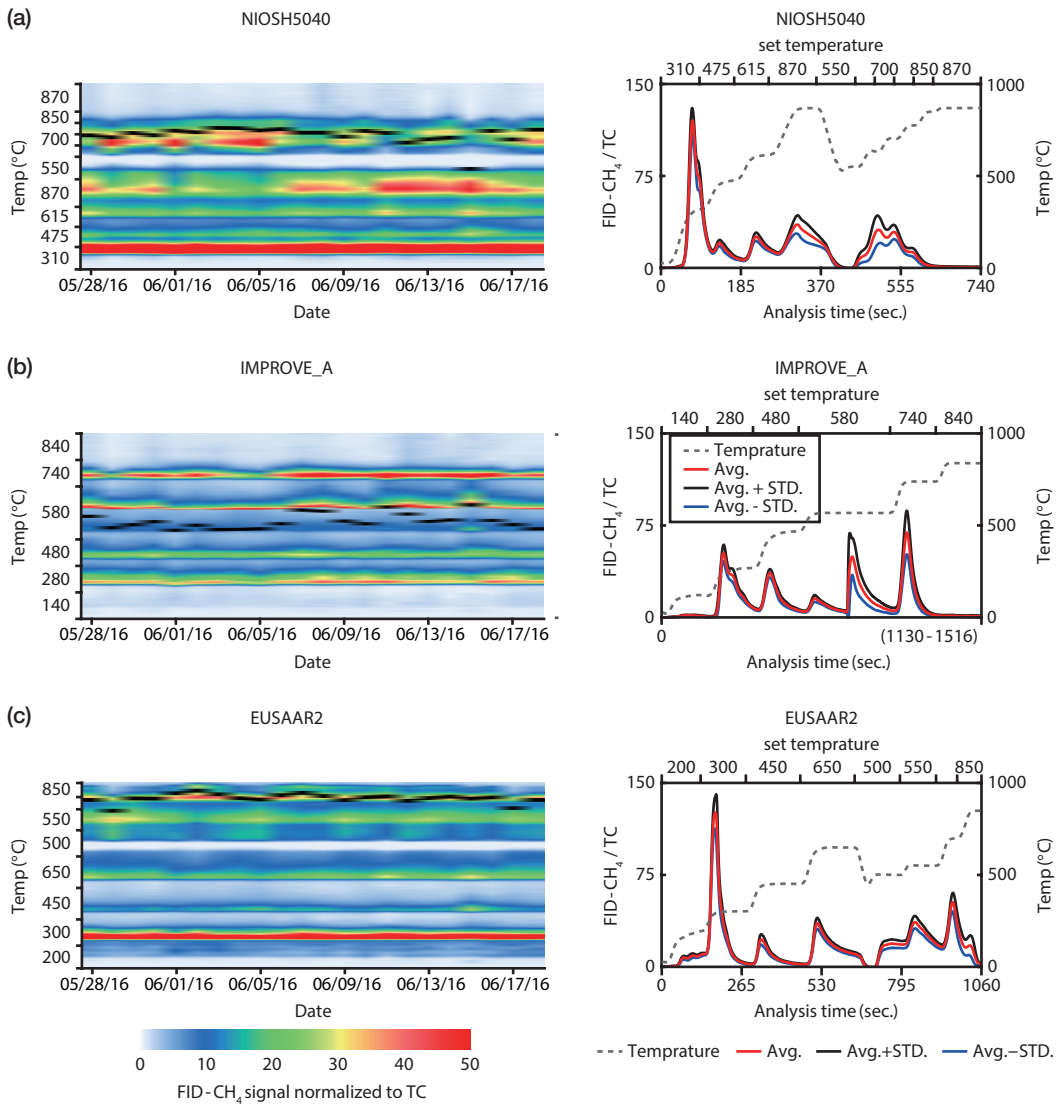


Fig. 2. Carbonaceous thermal distribution normalized to total carbon measurement for the sampling period using (a) NIOSH5040, (b) IMPROVE_A, and (c) EUSAAR2.

관계를 나타냈다. OC의 경우, EUSAAR2와 NIOSH 5040의 기울기가 0.97 ($r^2=0.98$)로 높은 상관성을 나타냈으며, IMPROVE_A와 NIOSH5040의 기울기가 0.58 ($r^2=0.98$)로 나타나, IMPROVE_A의 OC가 NIOSH 5040보다 통계적으로 낮은 농도로 분석되었다. 반면, EC의 경우, EUSAAR2와 NIOSH5040의 기울기가 0.99 ($r^2=0.73$)로 두 분석법의 평균 농도는 거의 같은 수준으로 분석되었으나, IMPROVE_A와 NIOSH5040

의 기울기가 4.81 ($r^2=0.79$)로 나타나, IMPROVE_A의 EC가 NIOSH5040보다 매우 높은 농도로 분석되었다. 즉, TC는 세 분석법 모두 통계적 유의 수준에서 같은 농도를 나타냈으나, OC 및 EC의 경우 IMPROVE_A가 NIOSH5040, EUSAAR2의 분석법에 비해 다른 비율로 분석되었다. 이를 통계적 유의 수준에서 두 분석값의 상대 일치성을 분석하고자 표 3에 발산계수(coefficient of divergence, COD)를 나타냈다(Hudda *et*

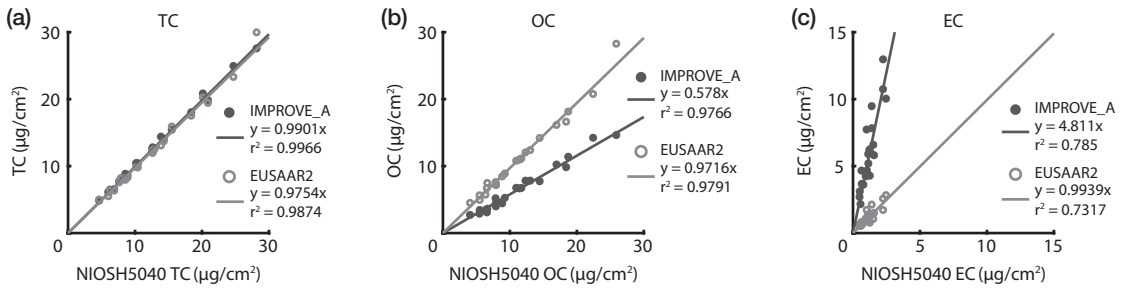


Fig. 3. Comparison of IMPROVE_A, EUSAAR2, and NIOSH5040 daily integrated fine particle carbon concentrations: (a) total carbon (TC); (b) organic carbon; and (c) elemental carbon (EC).

Table 3. Coefficient of Divergence (COD) between NIOSH5040 and IMPROVE_A & EUSAAR2.

	TC (NIOSH5040)	OC (NIOSH5040)	EC (NIOSH5040)
IMPROVE_A	0.013	0.280	0.657
EUSAAR2	0.030	0.037	0.118

al., 2010). 발산계수는 다음의 식에 의해 계산되었다.

$$COD_{a,k} = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \left(\frac{x_{ia} - x_{ik}}{x_{ia} + x_{ik}} \right)^2} \quad (1)$$

여기서, a, k는 IMPROVE_A, EUSAAR2, NIOSH5040 분석법에 의한 TC, OC, EC를 나타내고, n은 시료수 22이다. COD값은 0에 가까울수록 두 분석법의 값은 통계적으로 농도 값이 일치함을 나타내며, 1은 불일치를 나타낸다. 결과, TC의 경우 NIOSH5040와 IMPROVE_A 및 EUSAAR2는 각각 0.013, 0.030으로 통계적으로 농도 값이 일치하였다. 하지만, OC 및 EC의 경우 NIOSH5040와 IMPROVE_A에서 0.280, 0.657로 통계적으로 불일치하는 것으로 분석되어, TC 내 OCEC의 비율이 다르게 나타남을 확인했다.

이를 좀 더 자세히 분석하고자, 각 분석법에 따른 분석 온도 단계별 상관관계를 그림 4와 그림 5에 나타냈다. 온도 단계는 (1) 분석시작에서 400°C (Part 1), (2) 400°C에서 500°C (Part 2), (3) 500°C에서 산소주입 (Part 3), (4) 산소 주입 후 광투과/광반사에 의한 분리점 (PC)까지로 분류하였다. NIOSH5040 분석법의 경우 Part 3을 870°C를 기준으로 두 단계로 구분하였다 (Part 3, Part 4). 이에, 총 5분류를 4단계로 나누어 OC 농도

에 대한 회귀분석을 수행하였다. 결과, Part 1 (0~400°C)의 경우 EUSAAR2와 NIOSH5040은 높은 상관관계를 나타냈으나, IMPROVE_A와 NIOSH5040의 기울기가 0.69 (r²=0.98)로 통계적으로 다른 분석 값을 나타냈다. Part 2 (400~500°C)의 경우 EUSAAR2와 NIOSH5040은 Part 1과 같이 높은 상관관계를 나타냈으나, IMPROVE_A와 NIOSH5040의 기울기가 1.55 (r²=0.95)로 Part 1과는 상이하게 IMPROVE_A가 높은 OC를 나타냈다. Part 3 & 4 (500°C~O₂)의 경우 EUSAAR2가 NIOSH5040에 비해 기울기 0.50와 함께 낮은 OC가 분석되었으며, IMPROVE_A의 경우 더 낮은 값(기울기 0.20)을 나타냈다. 마지막으로 PC (O₂~splittime)의 경우 EUSAAR2가 NIOSH5040에 비해 높은 OC가 분석되었고, IMPROVE_A의 경우 낮은 값(기울기 0.52)을 나타냈다. 요약하면, EUSAAR2는 Part 3 (500°C~O₂)와 PC (O₂~splittime) 단계에서 NIOSH5040와 다른 값을 나타냈고, IMPROVE_A는 Part 2 (400~500°C)를 제외하고 모두 NIOSH5040보다 적은 값을 나타냈다. 이는, IMPROVE_A에서 분석된 낮은 OC 농도는 EC에서 NIOSH5040보다 상대적으로 높게 분석되었다. 선행연구에 의하면, NIOSH5040 분석법에서 산화중금속 등의 산소가 고온의 무산소 분석 조건에서 EC를 산화시켜 OC로 분석되었을 가능성 (Chow et al., 1993), IMPROVE_A 분석법에서 PC에 존재하는 이차유기성분 등이 EC로 분석되었을 가능성 (Bae et al., 2009) 등이 보고되었다. 하지만, 명확한 과학적 증명은 아직까지 보고된 바 없다. 이에 각 나라마다 보다 정확하고 일관된 OC와 EC의 측정값을 얻기 위해, 지역 대기 유기분진 특성에 맞는 분석법 개발을 진행하고 있으며, 분석

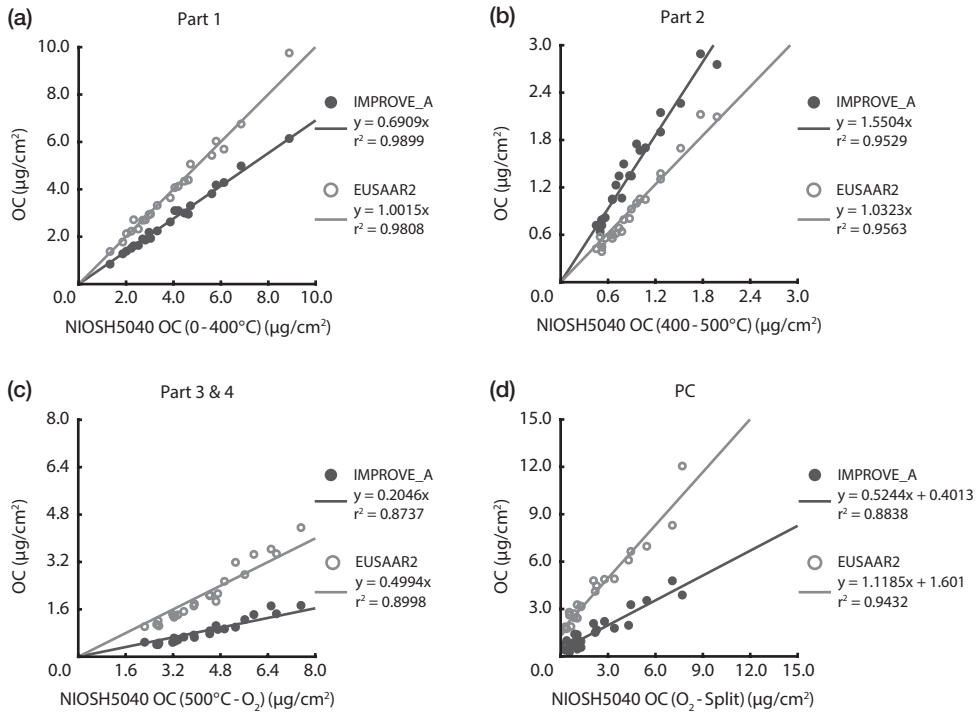


Fig. 4. Comparison of IMPROVE_A, EUSAAR2, and NIOSH5040 OC concentrations: (a) 0 ~ 400°C (Part 1); (b) 400 ~ 500°C (Part 2); (c) 500°C ~ O₂ (Part 3 & 4); (d) O₂ ~ Split (pyrolytic carbon, PC).

법 간 상관분석을 진행하고 있다. 이와 같은 목적으로 IMPROVE_A에서 분석된 높은 EC 농도가 상대적으로 NIOSH5040 및 EUSAAR2에서 각 단계별 상관성을 분석하고자 다중회귀분석을 수행하였다. 먼저, IMPROVE_A와 NIOSH5040 및 EUSAAR2의 EC의 농도차(ΔEC)를 종속변수, NIOSH5040 및 EUSAAR2의 각 단계에서 분석된 OC의 차이(Δpart1~ΔPC)를 독립변수로 다중회귀분석을 수행하여 식(2)와 (3)에 나타냈다. 다중회귀분석(NIOSH5040 vs IMPROVE_A)에서 870°C 이상의 무산소 조건은 NIOSH5040에만 존재하기 때문에 Δpart4는 ΔEC와 함께 상수값으로 가정하였다. 다중회귀분석 결과를 밑의 식에 나타냈다.

$$\begin{aligned} & \text{(NIOSH5040 vs. IMPROVE_A)} \\ \Delta EC &= 0.77 \times \Delta part1 - 0.14 \times \Delta part2 + 0.84 \times \Delta part3 \\ & \quad + part4 + 0.86 \times \Delta PC \end{aligned} \quad (2)$$

$$\begin{aligned} & \text{(EUSAAR2 vs. IMPROVE_A)} \\ \Delta EC &= 0.44 \times \Delta part1 - 2.11 \times \Delta part2 + 1.23 \times \Delta part3 \\ & \quad + 0.65 \times \Delta PC \end{aligned} \quad (3)$$

IMPROVE_A와 NIOSH5040의 다중회귀 분석 결과, 위 식(2)와 같이 Δpart1은 0.77, Δpart2는 -0.14, Δpart3은 0.84, ΔPC는 0.86으로 나타났다. 이는 각 단계에서 분석된 OC의 차이가 분석법 간의 EC 농도와의 관련성을 나타낸다. 즉, part4는 NIOSH5040의 100% 모두, 그리고 각 온도 단계(Δpart1~3, ΔPC)에서 두 분석 간 OC 농도 차이가, 계산된 계수의 강도만큼 IMPROVE_A EC와 높은 상관성을 나타낸다. 이에, ΔPC, Δpart3, Δpart1 순으로 IMPROVE_A EC와 높은 상관성을 나타낸다. 식(2)에서 part2의 -0.14는 IMPROVE_A part2에서 분석된 OC의 값이 NIOSH5040보다 높게 분석된 결과이며, IMPROVE_A EC와 가장 낮은 상관성을 나타냈다. 식(2)와 (3)으로부터 두 분석법 OCEC 간의 온도 단계별 상관성을 이해 할 수 있다.

좀 더 나아가, NIOSH5040 분석법으로 OCEC를 분석할 경우, IMPROVE_A OCEC를 추정하고자, 온도 단계별 NIOSH5040 OC 농도를 이용하여, IMPROVE_A EC 농도 기여량을 다중회귀분석으로 계산하였다.

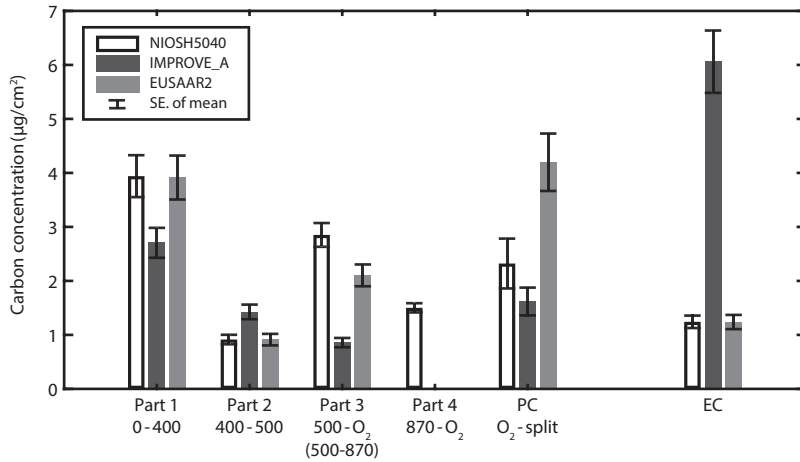


Fig. 5. Distributions of concentrations in analytical temperature steps (SE; standard error).

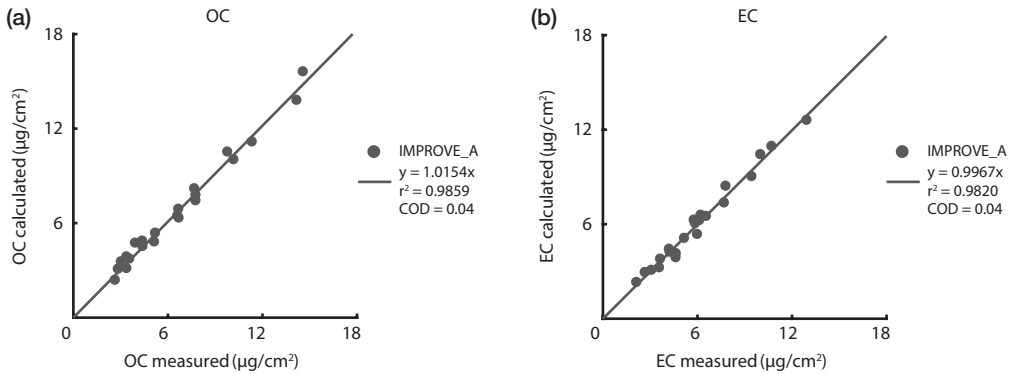


Fig. 6. Comparison of calculated and measured IMPROVE_A (a) organic carbon; and (b) elemental carbon (EC).

$$\begin{aligned}
 dEC(\text{IMPROVE_A}) &= 0.067 \times \text{part1}(\text{NIOSH5040}) \\
 &- 1.00 \times \text{part2}(\text{NIOSH5040}) + 0.92 \times \text{part3}(\text{NIOSH5040}) \\
 &+ 0.57 \times \text{partPC}(\text{NIOSH5040}) + \text{part4}(\text{NIOSH5040})
 \end{aligned}
 \tag{4}$$

식(4)에서 dEC (IMPROVE_A)는 NIOSH5040으로 분석된 EC에, IMPROVE_A EC 농도 추정을 위한 증가 농도를 나타내며, part1~4 (NIOSH5040)는 NIOSH 5040으로 분석된 OC의 농도를 나타낸다.

$$\begin{aligned}
 \text{IMPROVE_A EC} &= \text{EC}(\text{NIOSH5040}) \\
 &+ dEC(\text{IMPROVE_A})
 \end{aligned}
 \tag{5}$$

$$\begin{aligned}
 \text{IMPROVE_A OC} &= \text{TC}(\text{NIOSH5040}) \\
 &- \text{IMPROVE_A EC}
 \end{aligned}
 \tag{6}$$

식(5)로부터 계산된 IMPROVE_A EC와 NIOSH 5040 TC 농도 차이로부터 IMPROVE_A OC가 최종 계산된다(식(6)). 실제 분석된 IMPROVE_A OCEC 및 계산된 IMPROVE_A OCEC의 회귀분석 결과를 그림 6에 나타냈다. 결과, 실제 분석 IMPROVE_A와 계산 IMPROVE_A의 OC 상관관계 결정계수(r^2)가 0.99, 기울기 1.02 (COD=0.04)로 통계적 유의수준에서 같게 분석되었다. 향후, 우리나라에서 서로 다른 분석법으로 OCEC를 분석할 경우 위 식을 적용하여 각 온도 단계 별 상관성 및 분석별 간 농도를 계산할 수 있다. 이는, 대기 농도의 시계열 경향 분석, 대기질 확산 모델 및 수용모델 적용 등 일관성 있는 결과 도출을 위한 입력 자료로 활용하는 데 매우 유용하다.

4. 결 론

본 연구에서는 2016년 5월 28일부터 22일간 기상청 기후변화감시소에서 포집된 석영시료를 NIOSH5040, IMPROVE_A 및 EUSAAR2에 의해 TC, OC, EC 분석하여 온도별 OCEC 분율 및 회귀분석을 수행하였다. 그 결과, TC의 경우 세 가지 분석법 모두 통계적 유의 수준에서 모두 같게 분석되었다. 하지만, OC 및 EC의 경우 NIOSH5040와 IMPROVE_A에서 COD 값이 0.280, 0.657로 통계적으로 불일치하는 것으로 분석되어, TC내 OCEC의 분율이 다르게 나타났다. 각 분석법에 따른 분석 온도 단계별 상관관계 결과 EUSAAR2는 Part 3 (500°C~O₂)과 PC (O₂~splittime) 단계에서 NIOSH5040와 다른 값을 나타냈고, IMPROVE_A는 Part 2 (400~500°C)를 제외하고 모두 NIOSH5040보다 낮은 값을 나타냈다. 이는, NIOSH5040와 비교하여 IMPROVE_A에서 분석된 낮은 OC 농도는 EC에서 상대적으로 높게 분석되었다. IMPROVE_A와 NIOSH 5040의 다중회귀 분석 결과와 일치하였다.

본 연구를 통해 우리나라 대기 중 PM_{2.5} 내 OCEC 분율이 분석법에 따라 다르게 나타났다. 각 지자체에서 시군 단위별로 대기 측정소가 설치 예정인 상황에서, 향후 탄소 분석이 확대 분석될 것을 예상할 때, 측정소 간 일관된 자료 분석 및 해석은 매우 중요하다. 단일화 된 탄소 표준 분석법 선정은 물론, 승온 단계 기준 설정은 향후 수용모델 적용 등 일관성 있는 결과 도출에 매우 중요하다. 본 연구에 나타난 NIOSH5040, IMPROVE_A 및 EUSAAR2 분석법 중 어느 분석법이 과학적으로 표준 분석법임을 밝혀내기에는 한계가 있지만, 우리나라는 무기탄소를 포함하는 황사 등 토양 기원 원인이 다른 나라에 비해 상대적으로 크게 나타남을 고려해 볼 때, 이를 분석할 수 있는 NIOSH5040 분석법을 기준으로 선택하는 것이 향후 자료 해석에 보다 많은 기여를 할 수 있을 것으로 판단한다.

감사의 글

본 논문은 정부의 재원으로 한국연구재단(NRF-2017 R1D1A1B03029517 및 NRF-2017M3D8A1092222)의 지원을 받아 수행된 연구 결과입니다. 본 연구를 위해

탄소 분석에 애쓰신 목포대학교 환경공학과 대기분자 연구실 모든 연구원님께 깊은 감사를 드립니다.

References

- Bae, M.-S., Park, D.-J., Lee, K.-H., Cho, S.-S., Lee, K.-Y., Park, K. (2017) Determination of Analytical Approach for Ambient PM_{2.5} Free Amino Acids using LC-MSMS, *Journal of Korean Society for Atmospheric Environment*, 33(1), 54-63. (in Korean with English abstract)
- 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., Turner, J.R., Hopke, P.K. (2009) Seasonal variations of elemental carbon in urban aerosols as measured by two common thermal-optical carbon methods, *Science of The Total Environment*, 407(18), 5176-5183.
- Birch, M.E., Cary, R.A. (2007) Elemental carbon-based method for monitoring occupational exposures to particulate diesel exhaust, *Aerosol Science and Technology*, 25(3), 221-241.
- Cho, I.-H., Park, D.-J., Bae, M.-S. (2015) Time Resolved Analysis of Water Soluble Organic Carbon by Aerosol-into-Mist System, *Journal of Korean Society for Atmospheric Environment*, 31(6), 497-507. (in Korean with English abstract)
- Chow, J.C., Watson, J.G., Chen, L.-W.A., Chang, M.C.O., Robinson, N.F., Trimble, D., Kohl, S. (2007) The IMPROVE_A Temperature Protocol for Thermal/Optical Carbon Analysis: Maintaining Consistency with a Long-Term Database, *Journal of the Air & Waste Management Association*, 57(9), 1014-1023.
- Chow, J.C., Watson, J.G., Crow, D., Lowenthal, D.H., Merrifield, T. (2001) Comparison of IMPROVE and NIOSH Carbon Measurements, *Aerosol Science and Technology*, 34(1), 23-34.
- Chow, J.C., Watson, J.G., Pritchett, L.C., Pierson, W.R., Frazier, C.A., Purcell, R.G. (1993) The dri thermal/optical reflectance carbon analysis system: description, evaluation and applications in U.S. Air quality studies, *Atmospheric Environment. Part A. General*

- Topics, 27(8), 1185-1201.
- Currie, L.A., Benner, B.A., Kessler, J.D., Klinedinst, D.B., Klouda, G.A., Marolf, J.V., Slater, J.F., Wise, S., Cachier, H., Cary, R., Chow, J.C., Watson, J., Druffel, E.R.M., Masiello, C.A., Eglinton, T.I., Pearson, A., Reddy, C.M., Gustafsson, Ö., Quinn, J.G., Hartmann, P.C., Hedges, J.I., Prentice, K.M., Kirchstetter, T.W., Novakow, T., Puxbaum, H., Schmid, H. (2002) A Critical Evaluation of Interlaboratory Data on Total, Elemental, and Isotopic Carbon in the Carbonaceous Particle Reference Material, NIST SRM 1649a, *Journal of Research of the National Institute of Standards and Technology*, 107(3), 279-298.
- Hudda, N., Cheung, K., Moore, K.F., Sioutas, C. (2010) Intercommunity variability in total particle number concentrations in the eastern Los Angeles air basin, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 10(23), 11385-11399.
- Kim, H., Jung, J., Lee, J., Lee, S. (2015) Comparison of OC and EC Measurement Results Determined by Thermal-optical Analysis Protocols, *Journal of Korean Society for Atmospheric Environment*, 31(5), 449-460. (in Korean with English abstract)
- Oh, S.-H., Kim, J., Shon, Z.-H., Bae, M.-S. (2017) Assessing the Altitudinal Potential Source Contribution Function of Aerosol Optical Depth in the West Coast of Korean Peninsula during the DRAGON-KORUS-AQ Campaign, *Journal of Korean Society for Atmospheric Environment*, 33(1), 19-30. (in Korean with English abstract)
- Oh, S.-H., Lee, T., Park, T., Ahn, J.-Y., Park, J.-S., Choi, J.-S., Park, G., Bae, M.-S. (2017) Spatial Distribution of PM₁₀ Major Compounds from Long Range Transport at the Baegryungdo Super Site: Relationship between PSCF and Cluster Analysis, *Journal of Korean Society for Atmospheric Environment*, 33(4), 411-423. (in Korean with English abstract)
- Park, D.-J., Cho, I.-H., Lee, K.-Y., Park, K., Lee, Y.-J., Ahn, J.-Y., Bae, M.-S. (2016) Analysis of Poly Aromatic Hydrocarbon (PAH) Pollutants Originated from Local Road Dust by Spatial Measurements, *Journal of Korean Society for Atmospheric Environment*, 32(3), 272-279. (in Korean with English abstract)
- 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)
- Schmid, H., Laskus, L., Jürgen Abraham, H., Baltensperger, U., Lavanchy, V., Bizjak, M., Burba, P., Cachier, H., Crow, D., Chow, J., Gnauk, T., Even, A., ten Brink, H., Giesen, K.-P., Hitznerberger, R., Hueglin, C., Maenhaut, W., Pio, C., Carvalho, A., Putaud, J.-P., Toom-Sauntry, D., Puxbaum, H. (2001) Results of the "carbon conference" international aerosol carbon round robin test stage I, *Atmospheric Environment*, 35(12), 2111-2121.
- Subramanian, R., Khlystov, A.Y., Robinson, A.L. (2006) Effect of Peak Inert-Mode Temperature on Elemental Carbon Measured Using Thermal-Optical Analysis, *Aerosol Science and Technology*, 40(10), 763-780.
- Wu, C., Huang, X.H.H., Ng, W.M., Griffith, S.M., Yu, J.Z. (2016) Inter-comparison of NIOSH and IMPROVE protocols for OC and EC determination: implications for inter-protocol data conversion, *Atmospheric Measurement Techniques*, 9(9), 4547-4560.