

## 서울 대기 중 PM<sub>2.5</sub> 내 OC와 EC로부터 SOC 추정방법의 비교 평가

유 하 영<sup>1)</sup> · 김 기 애<sup>1)</sup> · 김 용 표<sup>2)</sup> · 정 창 훈<sup>3)</sup> · 신 혜 정<sup>4)</sup> · 문 광 주<sup>4)</sup> · 박 승 명<sup>4)</sup> · 이 지 이<sup>1),\*</sup>

<sup>1)</sup>이화여자대학교 환경공학과

<sup>2)</sup>이화여자대학교 화학신소재공학과

<sup>3)</sup>경인여자대학교 보건의료관리과

<sup>4)</sup>국립환경과학원 기후대기연구부 대기환경연구과

(2020년 2월 24일 투고, 2020년 3월 30일 수정, 2020년 3월 30일 게재확정)

## Validation for SOC Estimation from OC and EC concentration in PM<sub>2.5</sub> measured at Seoul

Ha Young Yoo<sup>1)</sup> · Ki Ae Kim<sup>1)</sup> · Yong Pyo Kim<sup>2)</sup> · Chang Hoon Jung<sup>3)</sup> · Hye Jung Shin<sup>4)</sup> · Kwang Ju Moon<sup>4)</sup> · Seung Myung Park<sup>4)</sup> · Ji Yi Lee<sup>1),\*</sup>

<sup>1)</sup>Department of Environmental Science & Engineering, Ewha Womans University

<sup>2)</sup>Department of Chemical Engineering & Materials Science, Ewha Womans University

<sup>3)</sup>Department of Health Management, Kyungin Women's University

<sup>4)</sup>Department of Air Quality Research, Climate and Air Quality Research Division, National Institute of Environmental Research

(Received Feb 24 2020; Revised Mar 30 2020; Accepted Mar 30 2020)

### Abstract

The organic carbon in the ambient particulate matter (PM) is divided into primary organic carbon (POC) and secondary organic carbon (SOC) by their formation way. To regulate PM effectively, the estimation of the amount of POC and SOC separately is one of important consideration. Since SOC cannot be measured directly, previous studies have evaluated determination of SOC by the EC tracer method. The EC tracer method is a method of estimating the SOC value from calculating the POC by determining (OC/EC)<sub>pri</sub> which is the ratio of the measured values of OC and EC from the primary combustion source. In this study, three different ways were applied to OC and EC concentrations in PM<sub>2.5</sub> measured at Seoul for determining (OC/EC)<sub>pri</sub>: 1) the minimum value of OC/EC ratio during the measurement period; 2) regression analysis of OC vs. EC to select the lower 5-20% OC/EC ratio; 3) determining the OC/EC ratio which has lowest correlation coefficient value (R<sup>2</sup>) between EC and SOC which is reported as minimum R squared method (MRS). Each (OC/EC)<sub>pri</sub> ratio of three ways are 0.35, 1.22, and 1.77, respectively from the 1 hourly data. We compared the (OC/EC)<sub>pri</sub> ratio from 1hourly data with 24 hourly data and revealed that (OC/EC)<sub>pri</sub> estimated from 24 hourly data had twice larger than 1hourly data due to the low time resolution of sampling. We finally confirmed that the most appropriate value of (OC/EC)<sub>pri</sub> is that calculated by a regression analysis of 1 hourly data and estimated SOC amounts at PM<sub>2.5</sub> of the Seoul atmosphere.

**Keywords:** PM<sub>2.5</sub>, OC/EC ratio of primary emission, Primary organic carbon (POC), Secondary organic carbon (SOC), EC tracer method

\*Corresponding Author

Tel : 82-2-3277-5945

E-mail : yijiyi@ewha.ac.kr

## 1. 서론

미세먼지 내 유기탄소(Organic Carbon, OC)는 발생원에 따라 일차유기탄소(Primary Organic Carbon, POC)와 이차유기탄소(Secondary Organic Carbon, SOC)으로 구분된다. POC는 차량 배기(He et al., 2008)와 석탄의 연소(Zhang et al., 2008)와 같은 배출원에서 대기에 직접적으로 배출되는 탄소를 의미한다. SOC는 휘발성 유기 화합물(VOCs)과 대기 중 산화성 기체성분들이 광화학반응을 진행하여 생성된 유기물질들의 액상 또는 고체 상태의 유기탄소로 정의한다(Odum et al., 1997; Bowman et al., 1997). 대기에 직접 배출되는 POC는 제어를 통해 대기 중 농도를 감소시킬 수 있지만, 대기중에서 생성되는 SOC가 지배적일 경우에는 직접 배출되는 POC만을 관리해서는 대기 중의 OC를 제어하는 데에는 한계가 있다. 따라서, 미세먼지 내 탄소성분의 효과적인 저감을 위해서는 탄소성분들의 1차 배출원의 영향과 더불어 2차 생성의 정량화가 필요하다(Larson et al., 1989).

대기 중 SOC는 복잡한 생성과정으로 인해 직접 측정이 어렵기 때문에 OC와 원소탄소(Elementary Carbon, EC)의 측정값을 바탕으로 이들을 추정하는 연구들이 진행되어왔고, 이 중 EC tracer method가 가장 보편적으로 사용되고 있다. EC는 화석연료의 연소과정에서 발생하는 탄소로만 구성된 성분으로, POC와 배출특성이 유사하여 OC중의 POC의 특성을 파악하는 추적자로 사용된다(Turpin and Huntzicker, 1991; Gray et al., 1986; Wolff et al., 1982; Chu and Macias, 1981). EC tracer method에서는 OC는 대기 중에 배출된 후에도 대기의 화학반응에 의해 계속적으로 생성될 수 있어서 대기에 노출된 시간에 따라 농도가 증가할 수 있는 반면, EC는 배출 후에 대기 중 생성과정이 일어나지 않기 때문에 배출된 상태의 농도를 유지하는 OC와 EC의 특성이 반영되어 있다. 이 특성에 따라 EC tracer method에서는 (OC/EC)<sub>pri</sub> 비율은 측정기간 중 OC/EC 비율의 최소값으로 고려한다(Strader et al., 1999). (OC/EC)<sub>pri</sub>는 배출원별로 하나의 값을 가지고 있으나 배출원별로 차이가 크다(Gray, 1986). 다양한 배출원들이 혼합되어 있는 대기에서 (OC/EC)<sub>pri</sub>은 배출원별로 나타내는 고유 값을 반영하는 것은 불가능하고, 지

역별 및 시간별로 다르게 나타날 수 있다. 따라서, 지역별 또는 시간별로 배출원의 특성을 반영하는 (OC/EC)<sub>pri</sub>를 파악하는 데에는 오차를 가질 수 있다. 그럼에도 불구하고, EC tracer method에서는 OC와 EC의 측정값만을 이용하여 (OC/EC)<sub>pri</sub>를 간단하게 계산할 수 있고, SOC의 특성을 적절하게 반영한 추정방법이기 때문에 대기환경분야에서 SOC의 경향성을 파악하기 위하여 현재에도 많이 활용되고 있다(Kim et al., 2018; Jeon et al., 2015; Choi et al., 2012). 또한, 지역 및 시간별로 적절한 (OC/EC)<sub>pri</sub>를 유추하기 위한 다양한 연구들이 진행되어 오고 있다(Turpin and Huntzicker, 1995; Castro et al., 1999; Lim and Turpin, 2002; Lin et al., 2009; Wu and Yu, 2016).

EC tracer method에서 POC는 아래 (1)의 식과 같이 (OC/EC)<sub>pri</sub> 비율에 EC농도를 곱하여 연소로 인해 1차 배출되는 유기탄소량을 구하고, 비연소 배출원에서 대기로 배출된 유기탄소(OC<sub>non-comb</sub>)를 합하여 계산된다. SOC는 식 (2)와 같이 OC<sub>total</sub>에서 POC 값을 뺀 나머지를 SOC로 최종 추정한다(Turpin and Huntzicker, 1995):

$$POC = (OC/EC)_{pri} \times EC + OC_{non-comb} \quad (1)$$

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

이 때, 식물 파편 또는 포자와 꽃가루등의 비연소 배출원에서 발생하는 OC<sub>non-comb</sub>는 주로 조대 입자의 OC로 배출되며, PM<sub>2.5</sub>에서의 OC는 대부분 연소과정에서 배출되기 때문에 PM<sub>2.5</sub>에서 OC<sub>non-comb</sub>는 영향은 적다고 평가된다(Hildemann et al., 1991).

현재까지 (OC/EC)<sub>pri</sub> 비율을 추정하는 방법으로는 크게 세 가지 방법이 사용된다. 첫째, 측정기간 중 OC/EC 비율의 최소값으로 (OC/EC)<sub>pri</sub> 비율을 결정하는 방법이다(Castro et al., 1999). 이 방법은 EC tracer method가 처음 제안되었을 때, 가장 먼저 사용된 방법이고, 간단하게 (OC/EC)<sub>pri</sub>를 구할 수 있다. 두 번째는 측정기간 중 OC/EC 비율 데이터 중 하위 5-20% 데이터로 OC와 EC간의 회귀식을 구하고, 상관계수가 가장 높은 식의 기울기를 (OC/EC)<sub>pri</sub>로 결정하는 방법이 있다(Lim and Turpin, 2002; Lin et al., 2009). 마지막으로, EC와 SOC가 최소 상관관계(Minimum R Squared Method, MRS)를 갖는 OC/EC 비율로 (OC/EC)<sub>pri</sub>를 결정하는 방법이 제안되었다(Wu and Yu, 2016).

본 연구에서는 도심지역인 서울에서 2012년 10월부터 2013년 9월까지 1시간 간격으로 측정된 PM<sub>2.5</sub> 내 OC와 EC 데이터에 위 세 가지의 SOC 추정방법을 적용하여 각 방법에 대한 SOC 추정치를 비교 분석하여 서울 지역에서의 적절한 (OC/EC)<sub>pri</sub>를 제안하였다. 또한, 대기 중 OC와 EC 측정결과의 시간 해상도에 따른 SOC 추정결과의 차이를 비교하기 위하여 1시간 간격으로 측정한 데이터를 일별 평균을 적용한 데이터와 일반적으로 필터 포집 후 탄소성분을 분석하는 경우(24시간 동안 측정하는 경우)에 대한 (OC/EC)<sub>pri</sub>와 SOC 값을 추정하여, 1시간 단위로 측정한 데이터에서의 결과들과 비교, 분석하였다.

## 2. 연구방법

### 2.1 OC와 EC 측정 데이터

서울 대기 중 PM<sub>2.5</sub> 내 1시간 단위의 OC 와 EC 농도 측정데이터는 국립환경과학원(National Institute of Environmental Research, NIER)에서 운영하고 있는 수도권대기오염집중측정소(37.6°N, 126.9°E)에서 2012년 10월부터 2013년 9월까지 측정값을 활용하였다. 국립환경과학원에서 1시간 간격으로 생산되는 OC와 EC 농도는 석영 필터에 8 L/min의 유량으로 45분간 포집한 PM<sub>2.5</sub> 시료에서 NIOSH Method 및 EPA STN Method에 기초한 TOT (Thermal/Optical transmittance method)법과 비분산적외선 분석법(non-dispersive infrared method)을 이용하여 Sunset의 OCEC 분석장비(4F-Semi continuous Field analyzer, USA)로 15분간 분석한다. 데이터에서 상위 25%에 해당하는 값(Q<sub>3</sub>)과 하위 25%에 해당하는 값(Q<sub>1</sub>)의 차이를 사분위수 범위(interquartile range, IQR)라고 한다. 본 연구에서는 1년동안 측정된 OC와 EC 농도 데이터는 총 7324개였고, 이 중 Q<sub>3</sub>+1.5IQR (interquartile range) 보다 크거나 Q<sub>1</sub>-1.5IQR 보다 작은 데이터는 제외하고 사용하여, 봄(3~5월)기간에는 1998개, 여름(6~8월)에는 1214개, 가을(9~11월)에는 1828개, 겨울(12~1월)에 2040개 그리고 1년치는 7080개의 데이터를 사용하였다.

### 2.2 SOC 추정방법

방법 1: 측정기간 중 OC/EC의 최소값으로 (OC/EC)<sub>pri</sub> 결정

OC/EC 비율의 최소값으로 (OC/EC)<sub>pri</sub>를 결정하는 근거는 대기 중 OC는 SOC가 생성됨에 따라 증가하므로 OC에서 POC가 지배적이라면 OC/EC 값이 가장 낮은 값을 가질 것이라는 가정에서 비롯된다. Castro et al. (1999)에서는 OC/EC 비율의 최소값이 반복적으로 일관되게 나타나고, 다른 값에 비해 현저하게 낮게 나타나면, (OC/EC)<sub>pri</sub>로 설정이 가능한 적절한 OC/EC 최소값이라고 보고하였다. 따라서, 본 연구에서도 측정된 OC와 EC 데이터를 이용하여 OC를 EC로 나누어 각 날짜와 시간에 대한 OC/EC 비율을 구하였고, 이 비율들 중 최소값을 보이는 OC/EC 비율을 선정하여, (OC/EC)<sub>pri</sub>로 결정하였다.

방법 2: OC/EC 비율의 낮은 범위들에서 회귀 분석을 통한 (OC/EC)<sub>pri</sub> 결정

방법 1에서 제시한 바와 같이 OC/EC의 비율 증가는 SOC의 생성에 영향이 있는 것으로 판단하여, 낮은 범위의 OC/EC 비율을 (OC/EC)<sub>pri</sub> 값으로 선정한 다. 다만, 방법 1에서는 하나의 OC/EC 데이터를 (OC/EC)<sub>pri</sub> 비율로 선정하였다면, 방법2에서는 OC/EC 비율이 낮은 일정 범위를 설정하고, 그 범위에서 회귀분석을 통하여 낮은 범위의 OC와 EC 데이터들을 모두 반영할 수 있는 적절한 (OC/EC)<sub>pri</sub>를 추정한다. 즉, OC/EC의 하위 5~20%의 범위에서, 이 데이터들에 대한 회귀식을 그려 그 값의 기울기를 (OC/EC)<sub>pri</sub> 비율로 설정한다. 이러한 방법은 방법 1에서 (OC/EC)<sub>pri</sub>를 하나의 측정값에 의해 결정되어지는 불확실성을 줄일 수 있다. 본 연구에서는 OC/EC의 비율이 하위 5%, 10%, 15%와 20%에 해당하는 데이터를 이용하여 x축을 EC, y축을 OC로 하여 회귀식을 그려 각 데이터 범위에 따른 (OC/EC)<sub>pri</sub> 비율을 비교 분석하였다. 그리고, 이 값들 중 OC와 EC의 상관관계가 높을 수록 두 성분 모두 배출원에서의 직접 배출에 의한 영향이 지배적이기 때문에 (OC/EC)<sub>pri</sub>를 대표하는 값으로 판단한다. EC tracer method는 연소 배출원의 추적자를 활용한 방법으로 비연소 배출원(OC<sub>non-comb</sub>)의 영향이 최소이며 연소 배출원에서 발생한 POC가 지배적일 때 적합하다. 따라서, 데이터의 상관관계가 모두 0.9 이상으로 좋은 경우에는 비연소 배출원의 유기탄소(OC<sub>non-comb</sub>) 값이 0에 가까운 범위의 OC/EC를 (OC/EC)<sub>pri</sub>로 선택한다.

방법 3: Minimum R Squared Method (MRS) 방법을 적용한 (OC/EC)<sub>pri</sub> 결정

Millet et al. (2005)는 1차 배출과 2차 형성에 의한 오염물질 간의 독립성을 이용하여 (OC/EC)<sub>pri</sub>를 결정하는 방법을 고안했다. 측정데이터의 OC/EC 범위에 포함되는 하나의 OC/EC를 식 (1)의 (OC/EC)<sub>pri</sub>로 가정하여 POC와 SOC를 계산한다. 계산한 SOC와 측정 데이터 EC의 상관관계(R<sup>2</sup>)를 구한다. 이 과정을 OC/EC 범위 내 전체 OC/EC에 대하여 연속적인 간격으로 수행한다. 생성된 R<sup>2</sup> 데이터에서 R<sup>2</sup>이 최소값에 해당하는 OC/EC의 비율은 EC와 SOC의 상관관계가 가장 작을 때의 비율을 의미하므로, 이 비율을 최종 (OC/EC)<sub>pri</sub> 비율로 설정한다. Wu and Yu (2016)에서는 이 방법을 the minimum R squared (MRS) 이라 칭하고, 홍콩 대기에서 1년동안 측정한 OC와 EC 값을 이용하여 MRS 적용의 적절성을 평가하였다. 또한, Wu and Yu (2016)에서는 MRS를 손쉽게 계산할 수 있도록 컴퓨터 프로그램인 Igor Pro (WaveMetrics, Inc. Lake Oswego, OR, USA)를 제공하였다(<https://sites.google.com/site/wuchengust>). 본 연구에서는 Wu and Yu (2016)에서 제공된 프로그램을 활용하여 MRS 방법에 의한 (OC/EC)<sub>pri</sub> 비율을 산출하였다.

3. 결과

3.1 서울 대기 중 PM<sub>2.5</sub> 내 OC와 EC 분포 특성

표 1에 서울에서 1시간 간격으로 측정한 1년동안의 OC와 EC 농도, OC/EC 비율의 평균과 최소, 최대 농도값을 정리하였다. 계절별 OC와 EC 농도, OC/EC 비율의 분포를 표 2에 정리하였다. OC 농도의 평균은 겨울(4.51 μg/m<sup>3</sup>)에 가장 높고, 가을(2.79 μg/m<sup>3</sup>)에 가장 낮았다. EC 농도는 겨울(2.08 μg/m<sup>3</sup>)이 가장 높고, 여름(1.62 μg/m<sup>3</sup>)과 가을(1.62 μg/m<sup>3</sup>)이 가장 낮았다. OC/EC 비율의 평균은 여름(2.28)에 가장 높고, 가을(1.89)에 가장 낮은 비율을 보였다.

3.2 SOC 농도 예측을 위한 (OC/EC)<sub>pri</sub> 산정 결과

3.2.1 방법 1: 측정기간 중 OC/EC의 최소값으로 (OC/EC)<sub>pri</sub> 결정

Table 1. OC and EC concentrations and OC/EC ratio in PM<sub>2.5</sub> at Seoul, Korea during 1 year.

	Max (μg/m <sup>3</sup> )	Min (μg/m <sup>3</sup> )	Average ± Stdev. (μg/m <sup>3</sup> )
OC	15.03	0.65	3.76 ± 2.19
EC	7.07	0.34	1.83 ± 1.02
OC/EC	7.45	0.35	2.16 ± 0.78

Table 2. Seasonal variation of OC and EC concentrations and OC/EC ratio in PM<sub>2.5</sub> at Seoul, Korea during 1 year.

	OC (μg/m <sup>3</sup> )	EC (μg/m <sup>3</sup> )	OC/EC
Spring	4.05 ± 2.22	1.88 ± 0.90	2.23 ± 0.76
Summer	3.47 ± 2.00	1.62 ± 0.85	2.28 ± 1.12
Fall	2.79 ± 1.42	1.62 ± 0.90	1.89 ± 0.75
Winter	4.51 ± 2.46	2.08 ± 1.23	2.27 ± 0.46

OC/EC 비율의 최소값은 표 1에서 확인할 수 있다. 계절별 OC/EC 비율의 최소값((OC/EC)<sub>min</sub>)은 표 3에 정리하였다. 본 연구의 1시간 측정데이터에서는 (OC/EC)<sub>min</sub>이 봄에 0.37, 여름 0.46, 가을 0.35, 겨울 0.78로 겨울에 가장 높았고, 가을에 가장 낮은 값을 나타냈다(표 3). 1시간 측정결과에서 OC/EC의 최소값 0.35가 측정된 횟수는 1회로 최소값이 일관적으로 측정되지 않았다고 판단되었다. 따라서, (OC/EC)<sub>min</sub>이 실제 (OC/EC)<sub>pri</sub>를 제대로 반영하지 못한다고 생각되며, 본 연구에서는 OC/EC의 최소값으로 (OC/EC)<sub>pri</sub>를 결정하기에는 적절하지 않다고 판단된다.

3.2.2 방법 2: OC/EC 비율의 낮은 범위들을 선택한 후 회귀 분석을 통한 (OC/EC)<sub>pri</sub> 결정

1시간 측정결과에 대한 OC/EC 비율의 하위 5%, 10%, 15%와 20%의 데이터들을 회귀 분석한 결과를 그림 1에 나타내었다. 본 방법으로 1시간 측정결과 분석 시, 상관성(R)이 0.9 이상으로 선형 모형을 충족하여 데이터의 범위가 증가할수록 회귀

Table 3. Seasonal variation of (OC/EC)min ratio in Seoul. \* Number of observation (Total number).

(OC/EC)min	Spring	Summer	Fall	Winter	Whole period
1 hr	0.37	0.46	0.35	0.78	0.35
N*	1 (1998)	1 (1214)	1 (1828)	1 (2040)	1 (7080)

분석결과 기술키값((OC/EC)ratio)이 커지는 경향을 보였다. 본 연구에서의 회귀분석결과에서는 y절편이 음수의 값으로 나타났고, 이는 OC<sub>non-comb</sub>의 영향을 설명할 수 없다. Lin et al. (2009)에서는 y절편의 음수값은 OC와 EC 측정시 값을 과대평가하는 요소를 줄이기 위한 교정이 적용된 측정의 오류의 영향으로 설명하였다. 이러한 경우에는, y절편이 0에 가까운 회귀분석결과를 선택한다고 제시되어 있다. 본 연구에서는 데이터 범위와 무관하게 EC와 OC의 상관성은 모두 R > 0.9으로 높게 나왔다. 따라서, y절편이 0에 가장 가까운 하위 15% 데이터 범위의 회귀식 기술키인 1.22가 (OC/EC)pri이 기존 연구결과들에서 제안하는 조건에 가장 적절하다고 판단하였고, 계절별로 하위 15%에서의 (OC/EC)pri를 도출하였고(표 4), 계절별 (OC/EC)pri의 차이는 계절별로 최대 약 2배의 차이를 보였다.

선택한 (OC/EC)pri 비율로 POC와 SOC를 계산한 결과(표 5), 1년 전체의 POC는 2.08 ± 1.24 μg/m<sup>3</sup>, SOC는 1.68 ± 1.32 μg/m<sup>3</sup>으로 POC가 전체 OC의 58 ± 19%, SOC가 42 ± 19%를 차지한다. 1시간 측정결과에서 SOC가 OC 중 차지하는 비율이 봄에 43%(1.90 μg/m<sup>3</sup>), 여름에 46%(1.91 μg/m<sup>3</sup>)로 가장 높은 것은 광화학 반응으로 생성되는 SOC의 비율이 높은 여름의 대기환경 OC/EC 비율을 잘 반영하고 있다(그림 2).

3.2.3 방법 3: Minimum R Squared Method (MRS) 방법을 적용한 (OC/EC)pri 결정

본 연구에서는 Wu and Yu (2016)에서 제공되는 MRS 프로그램을 활용하여, 그림 3과 같이 MRS 지점에서의 (OC/EC)pri 비율이 도출하였다.

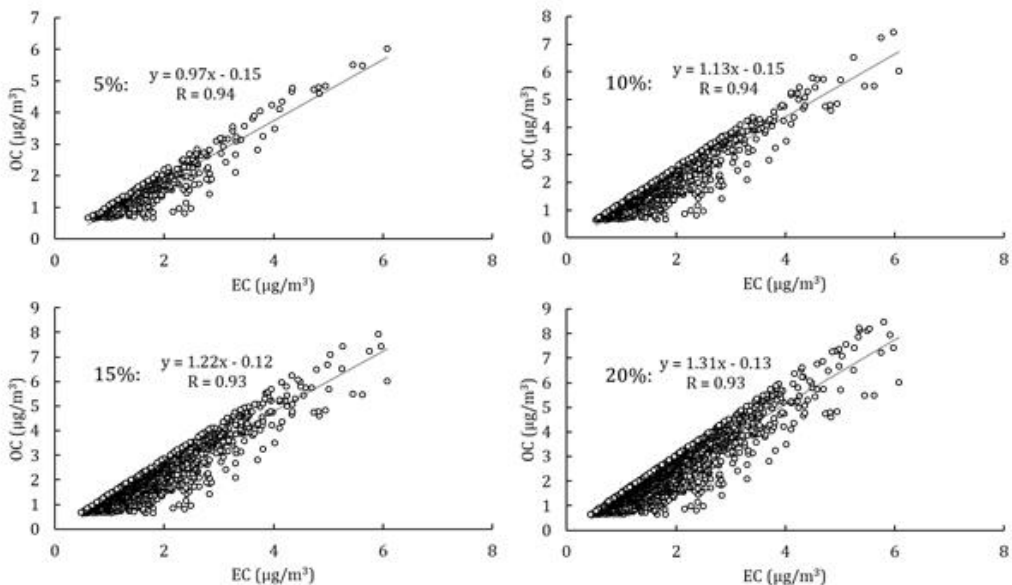


Figure 1. Regression analysis of OC and EC using the range of low (OC/EC) ratios in Seoul.

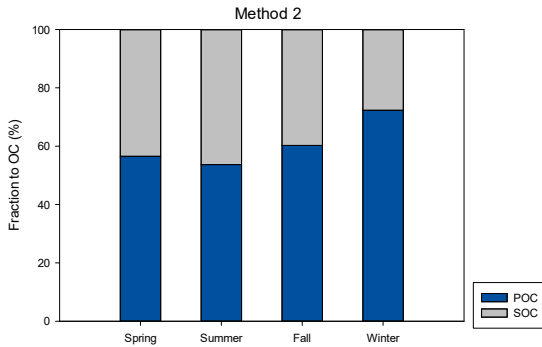


Figure 2. Mass fraction of POC and SOC to OC calculated by method 2.

본 연구에서는 1시간 측정 데이터로 추정시 전체 OC/EC 비율 중 31.64%에 해당하는 1.77이 (OC/EC)pri로 도출되었다(그림 3). 계절별로 MRS 방법을 적용하여 (OC/EC)pri를 계산한 결과(표 6), (OC/EC)pri는 1.28(가을)에서 1.94(봄)의 범위를 나타냈다.

Table 4. Seasonal variation of (OC/EC)pri ratio by Method 2 in Seoul with low 15 percentage data.

(OC/EC)pri (R)	Spring	Summer	Fall	Winter	Whole Period
1 hr	1.25 (0.87)	0.76 (0.94)	0.84 (0.95)	1.57 (0.97)	1.22 (0.93)

Table 5. Summary of Average and Standard deviation of estimated POC and SOC by 3 methods.

	( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	Method 1	Method 2	Method 3
1 year	POC	0.64 ± 0.36	2.08 ± 1.24	3.00 ± 1.74
	SOC	3.12 ± 1.90	1.68 ± 1.32	0.76 ± 0.96
Spring	POC	0.70 ± 0.33	2.15 ± 1.13	3.36 ± 1.97
	SOC	3.36 ± 1.97	1.90 ± 1.45	0.73 ± 0.99
Summer	POC	0.75 ± 0.39	1.56 ± 0.66	2.31 ± 1.25
	SOC	2.73 ± 1.77	1.91 ± 1.63	1.17 ± 1.38
Fall	POC	0.57 ± 0.31	1.58 ± 0.76	2.00 ± 1.11
	SOC	2.23 ± 1.18	1.22 ± 0.90	0.79 ± 0.73
Winter	POC	1.62 ± 0.96	3.27 ± 1.92	3.76 ± 2.20
	SOC	2.89 ± 1.60	1.24 ± 0.91	0.75 ± 0.70

MRS 방법으로 산정한 (OC/EC)pri 비율로 POC와 SOC를 계산한 결과(표 5), 1년 전체의 POC는  $3.00 \pm 1.74 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , SOC는  $0.76 \pm 0.96 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 으로 POC가 전체 OC의  $82 \pm 17\%$ , SOC가  $18 \pm 17\%$ 를 차지한다. 계절별 POC와 SOC 추정결과, 여름의 SOC가 OC 중 차지하는 비율(27%)이 가장 높았고, 이는 방법 2와 마찬가지로 여름철 활발한 광화학 반응의 특성을 반영한 결과라고 판단되었다(그림 4).

### 3.3 OC와 EC 측정데이터의 시간해상도에 따른 (OC/EC)pri 및 SOC 예측결과 비교

(OC/EC)pri 비율은 측정 시간의 해상도에 영향을 받는다. 서울에서 측정 해상도에 따른 (OC/EC)pri의 산정 결과를 비교하기 위해 서울시 1시간 간격의 데이터를 일별로 평균한 OC와 EC 농도 데이터와 서울시 성북구에 위치한 한국과학기술연구원에서 24시간 간격으로 채취한 PM<sub>2.5</sub> 시료들로부터 분석한 OC와 EC 농도 결과를 사용하여 (OC/EC)pri를 산출하였고,

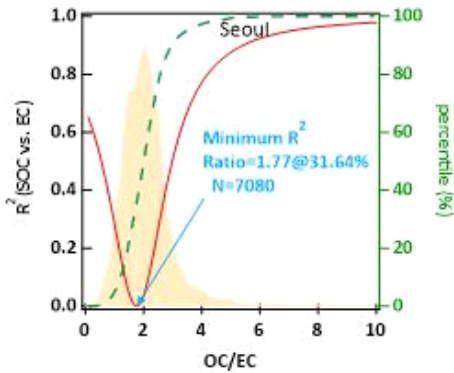


Figure 3. (OC/EC) ratio when minimum  $R^2$  is observed between SOC and EC for 1hr sampling data. The shaded area is the frequency distribution of the OC/EC ratio and green percentile represents the cumulative frequency rate. N represents the number of the entire data set.

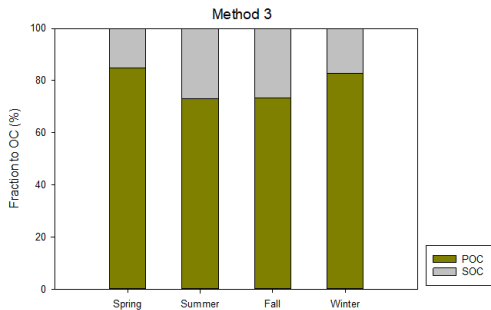


Figure 4. Mass fraction of POC and SOC to OC calculated by method 3.

이 결과를 3.2절에서 제시한 1시간 측정결과로부터 산출한 (OC/EC)<sub>pri</sub> 비율 결과와 방법별로 비교하였다.

1시간 데이터를 일별로 평균 낸 OC와 EC 데이터에서 방법 1의 (OC/EC)<sub>pri</sub> ((OC/EC)<sub>min</sub>) 비율은 0.95

이며, 이는 1시간 간격 데이터의 (OC/EC)<sub>min</sub>인 0.35와 비교하였을 때 약 3배 높은 결과이다. 서울에서 24시간 간격으로 측정된 OC와 EC 농도에서 방법 1의 (OC/EC)<sub>min</sub>이 2.22로 1시간 간격으로 측정했을 때의 (OC/EC)<sub>min</sub> 0.35에 비해 약 6배 높게 나타났다. 이는 방법 1을 이용하여 SOC를 예측시, 측정 시간의 해상도에 따라 POC의 기여도 비율이 약 3배 혹은 6배 정도 차이가 날 수 있음을 의미한다. 이에 따른 SOC의 농도가 과소평가될 수 있다. 기여도의 비율을 비교하면 일별 평균 데이터의 POC와 SOC는 49%와 50%, 24시간 데이터의 POC와 SOC는 48%와 52%로 1시간 간격 데이터의 18%와 81%에 비해 POC가 차지하는 비율은 30% 이상 크고, SOC가 차지하는 비율은 30% 작다.

방법 2 (회귀분석을 통한 방법)를 이용하여 구한 일별 평균 데이터의 (OC/EC)<sub>pri</sub>는 1.31이다. 24시간 간격으로 측정된 데이터에 방법 2으로 (OC/EC)<sub>pri</sub>를 구하면 24시간 측정 데이터의 하위 5%에 해당하는 2.66을 선택했다. 이는 1시간 측정 결과인 1.22에 비해 2배 큰 값이다. OC 중 POC와 SOC가 차지하는 비율은 일별 평균 데이터에서는 66%와 34%, 24시간 간격 데이터에서 54%와 46%, 1시간 간격 데이터에서는 58%와 42%로 (OC/EC)<sub>pri</sub>가 보여주는 차이에 비해서는 차이가 10% 이하로 작다. 일별 평균 데이터에서 (OC/EC)<sub>pri</sub> 비율의 계절별 편차는 가장 작은 비율이 가을(1.12)에 나타나고 겨울에 가장 크다(1.83). 24시간 단위 데이터에서 계절별로 (OC/EC)<sub>pri</sub> 비율이 겨울(2.14)에 가장 작고, 봄(4.42)이 가장 크며, (OC/EC)<sub>pri</sub> 비율이 2배 이상 차이가 난다. 1시간 간격으로 측정된 데이터를 이용하여 계산한 (OC/EC)<sub>pri</sub> 비율은 여름(0.76)에 가장 작고, 겨울(1.57)이 2배 크다. 이를 바탕으로 각 데이터에서 SOC가 OC 중 차지하는 비율 여름에 가장 높은지 확인하였다. 일별 데이터에서는 여름에 37%로 봄(63%)보다 낮고, 가을(29%)과 겨울(21%)에 비해 높았다. 24시간

Table 6. Seasonal variation of (OC/EC)<sub>pri</sub> by Method 3 in Seoul.

(OC/EC) <sub>pri</sub> (Distribution Percentage, %)	Spring	Summer	Fall	Winter	Whole Period
1 hr	1.94 (37%)	1.51 (26%)	1.28 (17%)	1.86 (17%)	1.77 (32%)

간격 측정 데이터에서는 SOC의 비율이 여름에 25%, 봄(42%)과 겨울(40%)보다 낮고, 가을(24%)보다 높았다. 1시간 간격 측정 데이터에서는 여름에 46%, 봄(43%), 가을(40%)과 겨울(28%)보다 높은 값으로 SOC가 여름에 가장 활발히 일어나는 계절성을 잘 반영하였다.

일별 평균 데이터를 방법 3에 적용하였을 때 (OC/EC)<sub>pri</sub>는 1.92이며, 24시간 간격으로 측정한 데이터에 방법 3을 이용한 (OC/EC)<sub>pri</sub> 값은 3.92다. 1시간 데이터의 (OC/EC)<sub>pri</sub> 비율(1.77)에 비해 24시간 측정 데이터의 (OC/EC)<sub>pri</sub>보다 약 2배 높다. POC와 SOC의 비율은 일별 데이터에서는 89%와 11%, 24시간 간격 데이터에서 77%와 23%, 1시간 간격 데이터는 82%와 18%이다. (OC/EC)<sub>pri</sub> 비율이 24시간 간격 데이터가 1시간 간격 데이터에 비해 3배 높지만 POC의 비율이 낮은 것은 전체 데이터의 OC의 평균(7.49  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )과 OC/EC의 평균(5.31)이 1시간 간격 데이터보다 약 2배 높기 때문이다. 방법 3을 통한 계절별 (OC/EC)<sub>pri</sub>를 파악한 결과, 일별 평균 결과에서 (OC/EC)<sub>pri</sub> 계절별 편차가 1.35(가을) ~ 2.16(봄), 24시간 측정결과에서도 같은 방법으로 계산하였을 때 계절별 (OC/EC)<sub>pri</sub>의 편차가 2.65(가을) ~ 6.45(겨울)로 크게 나타난 반면, 1시간 측정결과에서는 1.28(가을) ~ 1.94(봄)으로 편차가 크지 않았다. 계절별 SOC의 비율을 비교하면 일별 데이터는 여름에 21%, 봄(9%), 가을(20%), 겨울(12%)보다 크고, 24시간 데이터는 여름(99%)이 봄(82%), 가을(76%), 겨울(89%)보다 큰 계절성을 보여주었다.

일별 평균 데이터 사용시 해상도가 더 높은 1시간 측정 데이터의 최소값과 최대값이 다른 데이터들과 함께 평균치로 계산되어 하위 데이터 범위를 사용하는 EC tracer method에서 (OC/EC)<sub>pri</sub> 비율은 높아진다. 그 결과 POC와 SOC 비율이 POC의 비율은 1시간 간격 측정 데이터보다 크고, SOC의 비율은 1시간 측정 데이터보다 작은 것을 확인하였다. 측정 장소는 다르나 측정 지역과 기간이 동일한 24시간과 1시간 측정결과에서 (OC/EC)<sub>pri</sub> 비율을 구하여 POC와 SOC를 추정시 공통적으로 (OC/EC)<sub>pri</sub> 비율이 24시간 간격으로 측정된 데이터에서 2배 이상 크게 산정되었다. 이는 OC와 EC농도 측정 시간이 길어짐에 따라 배출원에서 배출된 OC가 대기 중에 체류함에 따라 이차 생성에 의한 영향을 포함하게 되어 1시간 측정데이터에 비해 (OC/EC)<sub>pri</sub> 비

율이 더 크게 나타나는 것으로 추측된다. 이를 통해, 방법 1과 3을 적용한 POC와 SOC 추정시에는 24시간 측정된 OC와 EC 농도를 바탕으로 (OC/EC)<sub>pri</sub>를 산정할 경우에는 POC가 과대평가될 수 있음을 확인하였다. 방법 2에서는 계절별 POC와 SOC의 비율을 비교하였을 때, SOC가 여름에 더 높은 특성을 1시간 간격 측정 데이터에서만 뚜렷하게 나타나는 것을 확인하였다.

### 3.4 서울 대기 중 SOC를 추정하기 위한 (OC/EC)<sub>pri</sub> 산정의 적절성 평가

그림 5에 3.2절에서 적용한 세 가지 방법을 통하여 산정된 (OC/EC)<sub>pri</sub>를 바탕으로 POC와 SOC의 농도와 OC 내 비율을 나타내었다.

(OC/EC)<sub>pri</sub>를 산정한 결과, 각 방법에 따른 (OC/EC)<sub>pri</sub> 비율의 편차를 확인하였고, 세 방법 중 MRS를 통한 (OC/EC)<sub>pri</sub>의 값이 측정의 시간해상도와 무관하게 모두 가장 크게 나타났다. 따라서, 방법 3에 기반한 (OC/EC)<sub>pri</sub> 값을 SOC 산정에 적용하게 되면, 그림 5에 나타난 바와 같이 방법 1과 방법 2의 SOC 값보다 방법 3의 SOC 값이 가장 낮게 예측되었다. 이는 EC와 함께 배출되는 대기 중 이차 생성 반응에 관여하는 전구물질들이 EC 배출과 SOC 생성과정 간에 영향을 주어 EC와 SOC 간의 상관성을 높인다. 따라서, 이 경우 SOC와 EC의 상관관계가 최소점이 되는 지점의 OC/EC가 SOC가 최소인 (OC/EC)<sub>pri</sub>가 아닐 수 있고, 실제 대기중에서는 SOC인 일부분이 POC로 반영되어 POC가 과대평가될 수 있다(Wu et al., 2019). 장거리 이동의 영향이 큰 서울의 경우에는 EC가 반드시 주변의 일차배출원의 영향으로만 결정되지 않고, 외부의 유입가능성이 있기 때문에, MRS 방법으로 SOC를 예측시 과소평가 될 가능성이 있다.

방법 1의 경우에는 1시간의 측정결과에서 (OC/EC)<sub>min</sub>이 일관적으로 관찰되지 않았기 때문에, 빈도수가 낮은 한 값으로 (OC/EC)<sub>pri</sub>를 적용한다면, 이에 따른 SOC 산정의 불확실도가 클 것으로 판단되었다. 그림 5에 POC와 SOC의 농도는 방법 1에 대해 방법 2와 방법 3의 차이가 작게는 1.09  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 에서 크게는 2.66  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 으로 나타났으며, POC와 SOC의 비율에서 방법 1이 방법 2와 3과는 달리 OC의 대부분을 SOC가 차지하는 것을 확인하였다. 이는



3.2.1절에서 적절하지 않다고 판단된 방법 1이 POC와 SOC 산정 결과에서도 적절하지 않다는 것을 확인하였다.

방법 2를 이용해서 구한 (OC/EC)<sub>pri</sub> 값은 하위 범위에 따른 OC와 EC의 상관관계가 높았고, 방법 2를 적용한 기존의 연구결과와도 유사한 (OC/EC)<sub>pri</sub>의 계절성을 가지는 것을 확인할 수 있었다(표 7). 또한, 여름에 높게 나타나는 SOC의 계절성도 반영하고 있다(그림 5). 따라서, 본 연구에서는 1시간 간격으로 측정된 OC와 EC의 데이터에서 방법 2인 OC/EC 비율의 하위 값들을 이용한 회귀분석법을 적용하였을 때, 서울 대기 중 PM<sub>2.5</sub>에서 SOC를 산정할 수 있는 적절한 (OC/EC)<sub>pri</sub>를 구할 수 있을 것으로 판단된다.

표 7에 EC tracer method를 이용하여 산정한 기존 연구결과들의 (OC/EC)<sub>pri</sub>를 정리하였다. 기존

연구결과들의 (OC/EC)<sub>pri</sub>는 1.0 ~ 2.8의 범위를 가지며, 이를 본 연구결과에서 산정한 각 방법들의 (OC/EC)<sub>pri</sub>와 비교하였을 때에 방법 1을 제외한 방법 2와 방법 3은 기존 연구결과들의 범위 내에 드는 것을 확인하였다. 따라서, 방법 2와 방법 3의 (OC/EC)<sub>pri</sub>는 기존 연구결과들을 바탕으로 연구가 진행되어온 EC tracer method의 적용이 적절하다고 판단된다.

#### 4. 요약 및 결론

PM<sub>2.5</sub> 내 SOC는 대기에서 이차생성되는 물질들 로써, SOC의 기여도는 직접 측정이 불가능하다. 때문에, POC의 추적자로 EC를 활용한 EC tracer method가 개발되었고, 측정된 OC와 EC의 값을 바

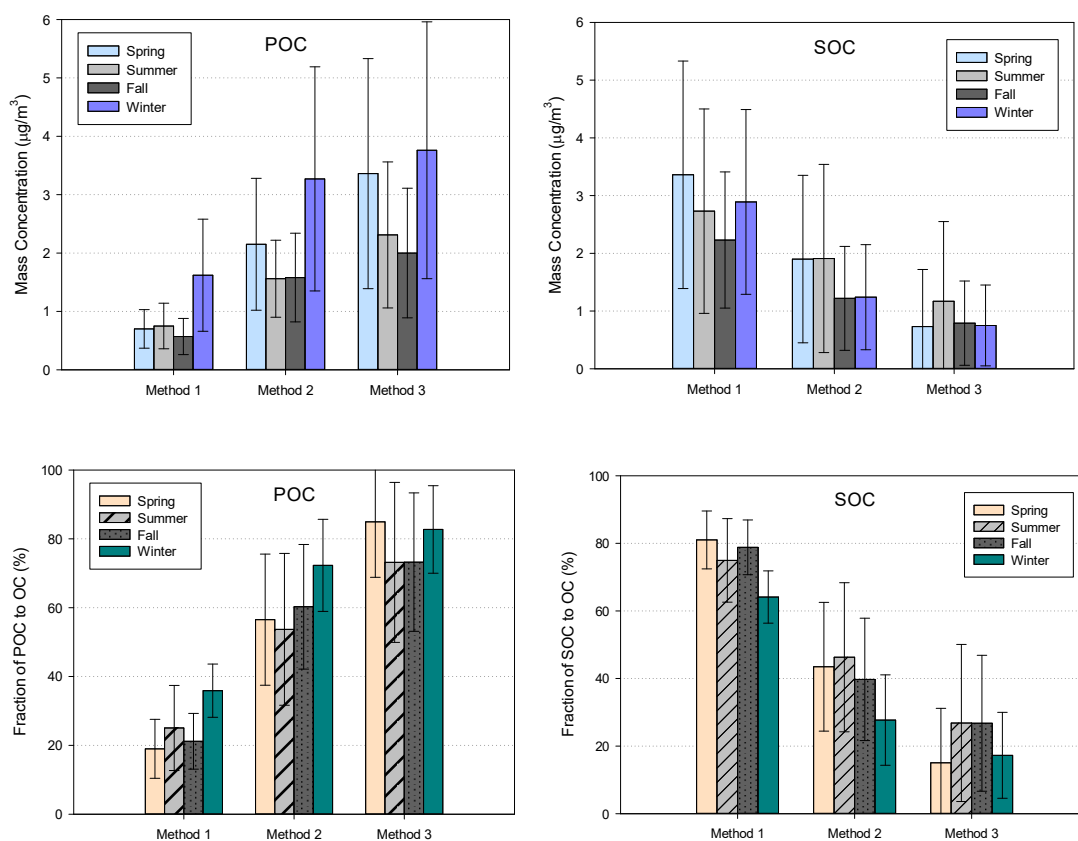


Figure 5. Average mass concentration and fraction of POC and SOC to OC.

Table 7. Values of (OC/EC)pri reported from previous studies.

Location	Site Type	Sampling Period	Time Resolution	Method	(OC/EC)pri	Ref.
Guangzhou	Suburban	Feb 2012-Jan 2013	1 hr	3	2.26	Wu and Yu (2016)
Beijing	Urban	Nov 2005-Jan 2006 Mar-Oct 2006	1 hr	2	2.6 (Win) 1.8, 1.5 (Spr) 1.5, 1.0 (Sum) 1.8, 1.4 (Fal)	Lin et al. (2009)
Atlanta	Supersite	Aug-Sep 1999	1 hr	2	2.1	Lim and Turpin (2005)
Europe	Coastal, Urban, Rural	Winter / Summer	24hr	1	1.1 in urban to 1.5 in rural	Castro et al. (1999)
Seoul	Urban	Oct - Nov 2012 Jan - Feb, Apr, Aug - Sep 2013	24hr	1	2.8 (Spr) 2.2 (Sum) 2.5 (Fal) 2.7 (Win)	Kim et al. (2018)
Seoul	Urban	Jan 2011 - Dec 2011	1hr	2	2.36 (Spr) 1.13 (Sum) 1.09 (Fal) 1.54 (Win)	Jeon et al. (2015)

탕으로 1차 연소 배출원을 대표할 수 있는 적절한 (OC/EC)pri를 예측하는 연구들이 진행되고 있고, 현재까지도 EC tracer method를 기반으로 한 여러 방법들이 SOC 예측 연구에 사용되고 있다(Kim et al., 2018; Jeon et al., 2015; Choi et al., 2012). 본 연구에서는 서울 대기 중 PM<sub>2.5</sub> 내 OC와 EC의 1년치 농도 데이터들을 이용하여 기존에 제안된 (OC/EC)pri를 산정하는 세 가지 방법들에 적용하여, 서울에서 SOC를 산정하기 위한 적절한 방법을 파악하고자 하였다.

세 가지 방법들을 1시간 간격으로 측정된 결과에 적용하여 (OC/EC)pri을 비교한 결과, 세 가지 방법에서 모두 24시간 측정결과가 1시간 측정결과에 비해 높은 (OC/EC)pri을 보였다. 이는 1시간 측정결과와 일별 평균 데이터를 통해 OC와 EC의 측정 시간이 길어짐에 따라 낮은 OC/EC와 높은 OC/EC의 시간을 합쳐 측정하여 증가하는 것을 확

인하였다. 또한, 측정을 24시간으로 진행하여 OC가 배출원에서 직접 배출된 상태의 OC를 반영하지 못하고, 계절적 대기환경 특성에 (OC/EC) 비율이 영향을 받기 때문으로 추정된다.

1시간 측정결과를 바탕으로 세 방법을 비교하였을 때에는, 방법 1의 경우에는 (OC/EC)min의 값이 일관적으로 측정되지 않았다. 따라서, 특정 배출원에 대한 배출영향을 일관적으로 나타내지 못한다고 판단하였다. 방법 3에서 산출된 (OC/EC)pri가 방법 2을 적용했을 때 보다 약 1.5배 정도 높은 값을 보였으며 이는 단순한 EC와 SOC의 상관관계 계산을 통해 EC와 SOC의 독립성을 충분히 설명할 수 없기 때문에 나타난 결과이다. 최종적으로 방법 2에서 도출된 (OC/EC)pri 값이 OC/EC이 최소값을 가질 때 (OC/EC)pri를 반영한다는 EC tracer method의 기본개념에 더 적합하다고 판단되었다.

따라서, 본 연구에서는 OC와 EC의 1시간 측정

결과를 바탕으로 OC/EC의 비율이 하위 5~20%를 가지는 데이터 범위를 활용하여 OC와 EC 농도의 회귀분석을 통한 (OC/EC)<sub>pri</sub> 산정이 가장 적절하다고 판단된다.

## 사사

이 논문은 2018년도 정부(교육부)의 재원으로 한국연구재단 (2018R1A6A1A08025520)과 2019년도 국립환경과학원 (NIER-2019-03-01-003)의 지원을 받아 수행하였음.

## 참고 문헌

- Bowman, F., Odum, J., Pandis, S.N., and Seinfeld, J.H. (1997). Mathematical model for gas-particle partitioning of secondary organic aerosols, *Atmospheric Environment*, 31, 3921-3931.
- Castro, L.M., Pio, C.A., Harrison, R.M., and Smith, D.J.T. (1999). Carbonaceous aerosol in urban and rural European atmospheres: Estimation of secondary organic carbon concentrations, *Atmospheric Environment*, 33(17), 2771-2781.
- Choi, J.K., Heo, J.B., Ban, S.J., Yi, S.M., and Zoh, K.D. (2012). Chemical characteristics of PM<sub>2.5</sub> aerosol in Incheon, Korea, *Atmospheric Environment*, 60, 583-592.
- Chu, L.C., and Macias, E.S. (1981). Carbonaceous urban aerosol primary or secondary? in *Atmospheric aerosol: source air quality relationships*, American Chemical Society, Washington, D. C, pp.251-268.
- Gray H. A. (1986). Control of atmospheric fine primary carbon particle concentrations, *EQL Report*, 23, 103-108.
- Gray, H.A., Cass, G.R., Huntzicker, J.J., Heyerdahl, E.K., and Rau, J.A. (1986). Characteristics of atmospheric organic and elemental carbon particle concentrations in Las Angeles, *Environmental Science and Technology*, 20, 580-589.
- Han, Y.M., Han, Z.W., Cao, J.J., Chow, J.C., Watson, J.G., An, Z.S., Liu, S.X., and Zhang, R.J. (2008). Distribution and origin of carbonaceous aerosol over a rural high-mountain lake area, Northern China and its transport significance, *Atmospheric Environment*, 42, 2405-2414.
- He, L.Y., Hu, M., Zhang, Y.H., Huang, X.F., and Yao, T.T. (2008). Fine particle emissions from on-road vehicles in the Zhujiang tunnel, China, *Environmental Science and Technology*, 42, 4461-4466.
- Hildemann, L.M., Markowski, G.R., and Cass, G.R. (1991). Chemical composition of emissions from urban sources of fine organic aerosol, *Environmental Science and Technology*, 27, 744-759.
- Jeon, H., Park, J., Kim, H., Sung, M., Choi, J., Hong, Y., and Hong, J. (2015). The characteristics of PM<sub>2.5</sub> concentration and chemical composition of Seoul metropolitan and inflow background area in Korea peninsula, *Journal of the Korean Society of Urban Environment*, 15(3), 261-271.
- Kim, Y., Seo, J., Kim, J.Y., Lee, J.Y., Kim, H., and Kim, B.M. (2018). Characterization of PM<sub>2.5</sub> and identification of transported secondary and biomass burning contribution in Seoul, Korea, *Environmental Science and Pollution Research*, 25, 4330-4343.
- Larson, S.M., Cass, R.G., and Gray, H.A. (1989). Atmospheric carbon particles and the Los Angeles visibility problem, *Journal of Environmental Science and Health*, 28, 1565-1579.
- Lim, H.J., and 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 and Technology*, 36(21), 4489-4496.
- Lin, P., Hu, M., Deng, Z., Slanina, J., Han, S., Kondo, Y., Takegawa, N., Miyazaki, Y., Zhao, Y., and Sugimoto, N. (2009). Seasonal and diurnal variations of organic carbon in PM<sub>2.5</sub> in Beijing and the estimation of secondary organic carbon,

- Journal of Geophysical Research, 114, D00G11.
- Millet, D.B., Donahue, N.M., Pandis, S.N., Polidori, A., Stanier, C.O., Turpin, B.J., and Goldstein, A.H. (2005). Atmospheric volatile organic compound measurements during the Pittsburgh Air Quality Study: Results, interpretation, and quantification of primary and secondary contributions, *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 110, D07S07.
- NIER (National Institute of Environmental Research) (2011). A Study on Concentration Characteristics and Secondary Production of Fine Particulate Matters (PM<sub>2.5</sub>), 242-244.
- NIER (National Institute of Environmental Research) (2012). 2011 Annual Report of Intensive Monitoring Station, NIER-GP2012-310.
- NIER (National Institute of Environmental Research) (2017). Case Study of High PM Episodes Observed in Intensive Monitoring Station (2016).
- Odum, J.R., Jungkamp, T.P.W., Griffin, R.J., Flagan, R.C., and Seinfeld, J.H. (1997). The atmospheric aerosol-forming potential of whole gasoline vapor, *Science*, 276, 96-99.
- Strader, R., Lurmann, F., and Pandis, S.N. (1999). Evaluation of secondary organic aerosol formation in winter, *Atmospheric Environment*, 33(29), 4849-4863.
- Turpin, B.J., and Huntzicker, J.J. (1995). Identification of secondary organic aerosol episodes and quantification of primary and secondary organic aerosol concentration during SCAQS, *Atmospheric Environment*, 29, 3527-3544.
- Turpin, B.J., and Huntzicker, J.J. (1991). Secondary formation of organic aerosol in the Los Angeles basin: a descriptive analysis of organic and elemental carbon concentrations, *Atmospheric Environment*, 25A, 207-215.
- Wolff, G.T., Groblicki, P.J., Cadle, S.H., and Countess, R.J. (1982). Particulate carbon at various locations in the United States, *Particulate Carbon: Atmospheric Life Cycle*, Plenum, New York, NY, pp.297-315.
- Wu, C., Wu, D., and Yu, J. Z. (2019). Estimation and uncertainty analysis of secondary organic carbon using 1 year of hourly organic and elemental carbon data, *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 124, 2774-2795.
- Wu, C., and Yu, J.Z. (2016). Determination of primary combustion source organic carbon-to-elemental carbon (OC/EC) ratio using ambient OC and EC measurements: secondary OC-EC correlation minimization method, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 16, 5453-5465.
- Zhang, Y., Schauer, J.J., Zhang, Y., Zeng, L., Wei, Y., Liu, Y., and Shao, M. Characteristics of particulate carbon emissions from real-world Chinese coal combustion, *Environmental Science and Technology*, 42(14), 5068-5073.