

서울시 대기 중 OC, EC의 농도 특성

대기측정관리팀

윤종철 · 정호진 · 이순희 · 김영호 · 이용민 · 윤중섭 · 엄석원

Characteristics of OC and EC in the Ambient Air of Seoul

Seoul Metropolitan Government Research Institute of Public Health and Environment

**Jong-cheol Yoon, Ho-jin Jung, Soon-hee Lee, Young-ho Kim,
Yong-min Lee, Joong-sup Yun and Seok-won Eom**

Abstract

Elemental carbon(EC) and organic carbon(OC) are important atmospheric aerosols. This study was conducted to investigate the characteristics of atmospheric carbonaceous compounds at 5 sites from 2009 to 2012. Mean concentrations of EC, OC, PM_{2.5} and O₃ were 2.0~2.7 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, 6.0~7.5 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, 23.0~26.1 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, and 0.022~0.024 ppm respectively. The OC/EC ratio was 2.5~3.7, and EC, and OC comprised 32~42% of PM_{2.5}. The concentration of secondary organic carbon(SOC) was estimated to be 3.2~4.3 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, and was comprised of 46~58% of OC. OC and EC showed a clear seasonal variation with the highest values determined in winter and the lowest values determined in summer. The concentration of SOC was 3.1 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ and the SOC/OC ratio was 55% highly in summer. This showed that high temperatures and strong radiation induced photochemical reactions. Mean concentrations of EC, OC, PM_{2.5} and O₃ in yellow dust were 2.8 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, 8.5 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, 52.2 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ and 0.020 ppm, respectively. The mean OC/EC ratio was 4.0, and the concentration of EC, and OC comprised about 25% of PM_{2.5}. The correlation of OC and EC in spring, autumn, winter, and summer was 0.775, 0.762, 0.760, and 0.523, respectively. In summer, the correlation between OC and EC was lowest, which is thought to be due to photochemical reaction, as well as higher levels of precipitation at this time of year. In Bughan Mt, the OC/EC ration and concentration of O₃ was highest. In Jongro, the contribution of EC, and OC in PM_{2.5} was highest, and appeared to reflect urban emissions from vehicles.

Key words : EC(Elemental Carbon), OC(Organic Carbon), SOC(Secondary Organic Carbon), OC/EC, PM_{2.5}

서 론

서울은 지형적으로 3면이 산으로 둘러싸인 분지 형태이고, 기상학적으로 강수량의 70%가 여름철에 집중하여 오염물질의 제거가 어려우며, 주풍이 편서풍으로 인천, 경기도 공업지대의 영향을 받는다. 그리고 높은 인구밀도 및 자동차 운행대수 증가로 인한 오염물질 배출량이 증가하여 대기오염관리에 매우 어려운 실정이다. 특히 대기 미세먼지 중 공기역학적경이 2.5 um미만인 초미세입자(PM_{2.5})는 대기중에 장기간 체류하여 장거리 이동이 이루어지며, 인체에 깊숙이 침투하고, 배출되지 않고 축적되어 유해성이 매우 커 증점관리가 필요하다.

PM_{2.5}는 수용성 이온성분, 미량원소 그리고 탄소성분으로 구성되는데, 이 중 약 10~70%를 차지하는 탄소성분은 1차 배출원 및 2차 대기중 반응에 의해 생성되어 대기 중 에어로졸 및 오존 등 광화학산화물 생성에 기여하는 대기오염의 중요한 물질이다. 입자상 탄소는 원소탄소(elemental carbon, EC)와 유기탄소(organic carbon, OC)로 구분된다. EC는 Black Carbon(BC) 혹은 숯검댕(soot)이라고 알려져 있으며 주로 화석연료와 생체연료(biomass)의 불완전연소로 대기 중으로 직접 방출되고 토양과 육상퇴적물에는 항상 존재하는 1차적 오염물질이다. 이러한 EC는 비휘발성과 빛을 흡수하는 성격을 가지고 있으며, 도심에서는 디젤기관의 연소에 의해 주로 생성된다(1~2). 다양한 분자 형태로 존재하는 OC는 대기 중으로 직접 방출되기도 하고 가스상 물질의 광화학반응을 통하여 이차적으로 생성되기도 한다. 가스상 전구물질의 변형에 의하여 이차적으로 생성되는 SOC는 주로 생물기원 유기탄소의 광화학반응에 의하여 주로 생성되는 것으로 알려져 있다(3~4).

특히 식생은 많은 양의 반응성이 높은 유기탄소를 배출하여 질소산화물과 빛에 의해 광화학반응을 일으켜 오존과 이차유기탄소를 생성한다. 오존은 온실가스로 지구온난화에 영향을 주고, 이차유기탄소입자는 태양광을 분산시키고, 구름 응축핵으로 작용하여 대기에서의 수문학적 순환에 영향을 준다(5).

도심 대기중 PM_{2.5}는 매우 다양한 인위적 오염

원의 영향을 받으며, 지역 배출원뿐만 아니라 비교적 넓은 지역의 농도 변화를 유발하는 장거리 이동 오염물질, 대기중 광화학반응에 의해 생성되는 2차 에어로졸 등의 영향을 받아 매우 복잡한 농도변화 거동을 나타낸다. 따라서 향후 대기 중 PM_{2.5} 농도 감소를 위한 효과적인 정책을 수립하기 위해서는 우선적으로 도심지역 PM_{2.5}내 EC, OC의 주요특성을 파악함으로써 PM_{2.5}의 복잡한 물리·화학적 거동을 파악하고 발생원을 규명하는 기초 자료를 제공하기 위하여 본 연구를 수행하였다(6).

연구 방법

탄소분석은 열광학적 반사도법과 열광학적 투과법 모두 초기의 순수한 He 환경에서 O₂를 첨가하고 온도를 증가시킴으로써 탄소성분을 측정한다. 열광학적 반사도법과 열광학적 투과도법은 각각 He-Ne 레이저 광선에 의해 조사되어 반사되는 정도와 투과되는 정도를 이용하여 유기탄소와 원소탄소를 선별하여 측정한다.

즉 시료를 1×1.5 cm²으로 자른 다음 시료를 Oven에 주입하고 헬륨과 산소를 이용하여 고온에서 연소시켜 여기서 발생하는 탄소를 메탄으로 전환시켜 불꽃이온화 검출기로 검출하는 방식이다. 시료분석이 완료된 후 일정농도의 메탄을 주입하여 감도체크 및 교정을 실시하는 방식을 취하고 있다. 탄소분석은 시료채취 필터를 1×1.5 cm² 크기로 편칭하여 1.5 cm² 중에서 OC와 EC를 분석하여 ug/cm²의 OC와 EC를 산출하고 1.5 cm²의 탄소성분의 농도를 필터 전체면적(직경 : 3.9 cm)의 먼지농도(ug)로 환산하고 흡입된 공기유량(m³)으로 나누어 탄소성분의 농도(ugC/m³)를 계산한다.

대기의 입자상 물질 중 탄소성분 분석장비는 OCEC Carbon Aerosol Monitor로 SOCEC4이며 Sunset Lab. Inc., USA에서 제조한 장비이다. SOCEC4의 측정원리는 NDIR(Non-dispersive infrared absorption) 방식으로 NIOSH(National Institute for Occupational Safety and Health) 5040 및 EPA standard method에 부합하며 최소 검출한계는 0.5 ugC/m³이며 45분동안 시료채취

후에 8.5분동안 분석을 실시한다.

8 L/min로 시료를 채취하고 가스상 OC성분의 영향을 최대한으로 억제하기 위하여 Parallel Plate Denuder를 전단에 부착하여 가스상의 OC를 흡착하는 과정을 거친다. 4.207 ug/uL의 Sucrose(Wako Pure Chemical Industries, Ltd, 특급)를 이용하여 정기적으로 정도관리를 실시하며 인증된 헬륨(99.999%), 메탄(5.05%), 산소(10.05%) 가스를 사용한다(7).

EC, OC 분석은 2009년부터 2012년도까지 서울시내 3개 대기측정소와 도시경계측정소 및 고공 대기측정소 각 1곳에서 측정된 자료를 이용하였으며(그림 1), 기타 PM_{2.5}와 O₃은 베타선흡수법과 자외선광도법을 이용한 자동측정장비를 이용한 자료를 이용하였다.

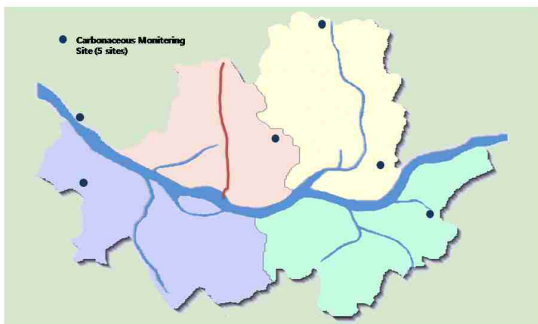


Fig. 1. Location of Carbonaceous Compounds monitoring site in Seoul.

결과 및 고찰

서울시내 5개 측정소에서 2009년부터 2012년도

까지 4년간 측정된 EC, OC, PM_{2.5}, O₃ 농도는 표 1과 같다. 조사기간 중 EC, OC, PM_{2.5}와 O₃ 평균농도는 각각 2.0~2.7 μg/m³, 6.0~7.5 μg/m³, 23.0~26.1 μg/m³, 0.022~0.024 ppm이었다. OC/EC 평균비는 2.5~3.7이었으며, PM_{2.5} 중 탄소성분비율은 약 32~42%를 차지하였다. 그리고 이차유기탄소(SOC)는 추정은 아래의 식을 사용하였다.(3, 8)

$$SOC = OC_{toc} - (OC/EC)_{\text{minimum}} \times EC$$

그런데 (OC/EC)_{minimum}는 오염원에 따라 다르게 나타나며 계절적인 온도 변화에 의한 영향을 받을 수 있으므로 본 연구에서는 최소값이 아닌 각 기간별로 하위 5%의 평균을 (OC/EC)_{minimum}로 이용하였다.

위 식을 이용하여 추정된 결과 SOC 평균농도는 3.2~4.3 μg/m³로 OC의 46~58%를 차지하였다. 특히 2012년도에 PM_{2.5}는 23.0 μg/m³으로 감소하였으나 OC는 약간 증가하여 OC/EC비는 3.7로 최고치를 나타내었으며 SOC도 4.3 μg/m³로 최대값을 나타내었다.

계절별로 자료를 분석한 결과는 표 2에 나타났다. 겨울과 봄철에 황사의 영향으로 먼지농도가 다른 계절에 비해 매우 높아 OC, EC 농도도 높았으며, OC/EC비는 겨울철에 특히 높는데 이는 화석연료 및 생체연료 연소의 영향뿐만 아니라 편서풍을 타고 넘어온 장거리이동물질의 영향으로 판단된다.

가을철에는 OC/EC비가 가장 낮으며, PM_{2.5}에서의 탄소성분비가 가장 높다. 이는 가을철의 미세먼지는 무기탄소성분이 주로 차지함을 알 수 있다.

Table 1. A statistical summary of EC, OC etc concentrations in years

Year	EC	OC	PM _{2.5}	O ₃	OC/EC	(EC+OC)/PM _{2.5}	OCpri	SOC	SOC/OC
2009	2.7 ± 2.2	7.2 ± 3.7	23.8 ± 17.2	0.024 ± 0.021	2.7	42%	3.0	4.2	58%
2010	2.4 ± 1.7	6.0 ± 3.9	26.1 ± 18.9	0.022 ± 0.019	2.5	32%	2.8	3.3	54%
2011	2.3 ± 1.8	7.0 ± 4.1	25.1 ± 17.7	0.022 ± 0.017	3.0	37%	3.8	3.2	46%
2012	2.0 ± 1.4	7.5 ± 3.9	23.0 ± 17.1	0.023 ± 0.017	3.7	40%	3.2	4.3	57%

Table 2. A statistical summary of EC, OC etc concentrations in seasons

	EC	OC	PM _{2.5}	O ₃	OC/EC	(EC+OC)/PM _{2.5}	OCpri	SOC	SOC/OC
spring	2.0 ± 1.3	6.5 ± 3.1	26.8 ± 17.4	0.030 ± 0.018	3.2	32%	3.6	2.9	44%
summer	1.9 ± 1.2	5.6 ± 3.0	20.3 ± 14.8	0.026 ± 0.021	3.0	37%	2.6	3.1	55%
autumn	2.3 ± 1.9	6.4 ± 3.9	20.0 ± 15.5	0.019 ± 0.015	2.8	44%	2.7	3.7	57%
winter	3.0 ± 2.1	9.7 ± 4.6	32.0 ± 21.7	0.015 ± 0.011	3.3	39%	4.9	4.8	49%
yellow dust	2.8 ± 2.2	8.5 ± 4.7	52.2 ± 31.0	0.020 ± 0.016	4.0	25%	4.3	4.2	50%

Table 3. A statistical summary of EC, OC etc concentrations in sites

Site	Jongro	Gangjin	Gangseo	Bughan Mt	Hangju
EC	2.8 ± 1.8	2.2 ± 1.6	2.2 ± 1.6	1.0 ± 0.8	3.0 ± 1.9
OC	8.4 ± 4.1	7.1 ± 4.2	6.7 ± 3.4	5.7 ± 3.3	7.0 ± 4.2
PM _{2.5}	23.5 ± 17.7	24.7 ± 17.6	26.4 ± 19.6	20.4 ± 15.4	26.9 ± 18.9
O ₃	0.020 ± 0.017	0.022 ± 0.017	0.020 ± 0.018	0.029 ± 0.015	0.023 ± 0.017
OC/EC	3.0	3.3	3.0	5.4	2.3
OC/PM _{2.5}	36%	29%	25%	28%	26%
EC/PM _{2.5}	12%	9%	8%	5%	11%
(EC+OC)/PM _{2.5}	48%	38%	34%	33%	37%
OCpri	4.5	3.0	2.7	2.8	2.6
SOC	3.9	4.1	4.0	2.9	4.4
SOC/OC	47%	57%	60%	50%	64%

OC/EC 비는 탄소성입자의 기원에 관한 정보를 제공하며, 1) 배출원, 2) 이차적 입자의 생성, 3) deposition에 의한 OC/EC의 제거율차이에 영향을 받는다(9). 여름철의 경우 EC, OC농도가 다른 계절에 비해 낮는데 이는 1차적 배출의 감소 뿐 아니라 강수에 의한 세정효과의 영향일 것이다.

SOC/OC비는 가을과 여름철에 각각 57%, 55%로 높게 나타났는데 이는 가스상물질 등이 대기중에서 높은 기온과 강한 일사량에 의한 광화학 반응에 의해 생성되기 때문으로 판단된다.

황사발생시 EC, OC, PM_{2.5}와 O₃ 평균농도는 각각 2.8 μg/m³, 8.5 μg/m³, 52.2 μg/m³, 0.020

ppm이었다. OC/EC 평균비는 4.0로 매우 높는데 많은 양의 잔류성 유기오염물질 혹은 POPs (persistent organic pollutants)등이 포함되었을 것으로 판단된다(10). PM_{2.5} 중 탄소성분비율은 약 25%로 매우 낮으며, 이차유기탄소(SOC)를 추정된 결과 4.2 μg/m³로 OC의 50%를 차지하였다.

계절별 OC/EC의 상관관계수(R)는 봄, 가을, 겨울, 여름 순으로 각각 0.775, 0.762, 0.760, 0.523으로 나타났다(그림 2). 상관성이 높을수록 OC와 EC의 배출원이 유사함을 나타내는데(11) 봄, 가을, 겨울은 거의 비슷하게 높은 상관성을 나타내고 있는 반면, 여름은 약한 상관성을 나타내고 있

다. 이는 다양한 발생원, 대기중 광화학반응에 의한 이차적 생성, 그리고 강우에 의한 침적 등 다양한 영향에 의한 것으로 판단된다.

지역별로 특성을 살펴보면 북한산의 경우에는 OC/EC비가 매우 높게 나타나 식생에 의한 유기탄소 및 이차유기탄소농도가 매우 높았으며, 오존농도가 가장 높게 나타나 대기 중 광화학반응이 높은 것으로 판단된다. 반면, 종로는 PM_{2.5} 성분 중 탄소성분이 차지하는 비율이 가장 높게 나타났는데, 이는 도심에서 자동차 등 화석연료사용이 매우 높아 PM_{2.5} 성분 중 탄소성분 농도가 높게 나타난 것으로 판단된다. 행주의 경우에는 OC/EC비가 가장 낮게 나타났으며 EC농도가 높게 나타나 지역적으로 화석연료의 연소뿐 만 아니라 토양에서 기원한 무기탄소의 농도가 높은 것으로 판단된다. 반면에 유기탄소 중 SOC농도가 매우 높아 SOC/OC비가 가장 높게 나타나 대기중 이차반응이 높

음을 보여주며, OC/EC의 상관계수도 가장 높게 나타났다.

전체적으로 SOC, OC/EC와 O₃의 상관성을 분석하였으나, 상관관계가 매우 낮아 상관성을 파악하기 어려웠다. 이는 기상조건, 질소산화물 등 기타전구물질과 기타요인 등의 영향을 함께 고려해야지만 가능할 것으로 판단되며, 향후 이러한 요인들을 함께 고려한 지속적인 연구가 필요하다.

결론

본 연구는 서울시내 5개 대기측정소의 OC, EC, PM_{2.5}, O₃ 등의 자료를 2009년부터 2012년까지 4년간 일별, 계절별, 지역별 특성 및 상관성을 조사하였다.

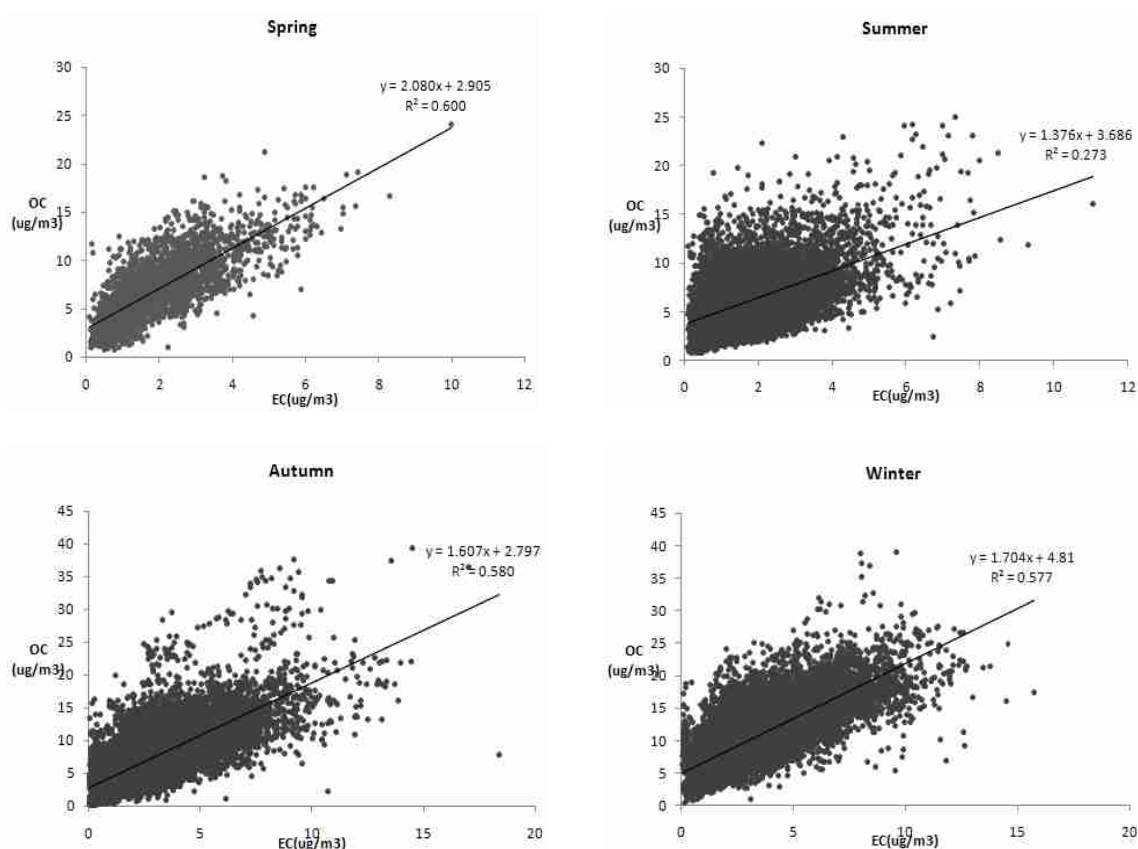


Fig. 2. Correlation of EC and OC in four seasons.

1. 조사기간 중 EC, OC, PM_{2.5}와 O₃ 평균농도는 각각 2.0~2.7 μg/m³, 6.0~7.5 μg/m³, 23.0~26.1 μg/m³, 0.022~0.024 ppm이었다. OC/EC 평균비는 2.5~3.7이었으며, PM_{2.5} 중 탄소성분비율은 약 32~42%를 차지하였다. 이차 유기탄소(SOC)를 추정된 결과 3.2~4.3 μg/m³로 OC의 46~58%를 차지하였다.
2. 계절별로는 자료를 분석한 결과 겨울과 봄철에 황사의 영향으로 먼지농도가 다른 계절에 비해 매우 높아 OC, EC 농도도 높아 화석연료 및 생체연료 연소의 영향뿐만 아니라 장거리이동에 의한 영향으로 판단된다. 가을철에는 OC/EC 비가 가장 낮으며, PM_{2.5}에서의 탄소성분비가 가장 높다. 여름철의 경우 OC농도가 다른 계절에 비해 낮으나 SOC/OC비가 55%로 가을철 다음으로 높아 높은 기온과 일사량에 의한 광화학 반응에 의한 이차반응의 영향으로 판단된다. 황사발생시 EC, OC, PM_{2.5}와 O₃ 평균농도는 각각 2.8 μg/m³, 8.5 μg/m³, 52.2 μg/m³, 0.020 ppm이었으며, OC/EC 평균비는 4.0이었다.
3. 지역별로 특성을 살펴보면 북한산의 경우에는 OC/EC비가 매우 높게 나타나 식생에 의한 유기탄소농도가 매우 높았으며, 오존농도가 가장 높게 나타나 대기중 광화학반응이 높은 것으로 판단된다. 반면, 종로는 PM_{2.5} 성분중 탄소성분이 차지하는 비율이 가장 높게 나타났는데, 이는 도심에서 자동차 등 화석연료사용이 매우 높아 탄소성분비가 높게 나타난 것으로 판단된다.

행주의 경우에는 OC/EC비가 가장 낮았으며, EC농도가 높게 나타나 지역적으로 화석연료의 연소 뿐 아니라 토양에서 기원한 무기탄소의 농도가 높은 것으로 판단된다. 반면에 유기탄소 중 SOC 농도가 매우 높아 SOC/OC비가 가장 높게 나타났으며, OC/EC 상관계수도 가장 높게 나타났었다.

전체적으로 SOC, OC/EC와 O₃의 상관성을 분석하였으나, 상관관계가 매우 낮아 상관성을 파악하기 어려웠다. 이는 기상조건, 질소산화물 등 기타전구물질과 기타요인 등의 영향을 함께 고려해야지만 가능할 것으로 판단되며, 향후 이러한 요

인들을 함께 고려한 지속적인 연구가 필요하다.

참고문헌

1. 임세희, 이미혜, 강경식 : 제주도 고산 PM₁₀, PM_{2.5}, PM_{1.0} 중 OC와 EC의 계절별 변화 특성, 한국대기환경학회지, 26(5):255~271, 2010.
2. Han YJ, Cao JC, Watson Z, An Z, Jin K, Fung and S Liu : Evaluation of thermal/optical reflectance method for discrimination between char- and soot-EC. Chemosphere, 69(4):569~574, 2007.
3. 정진희, 김성락, 최보라, 김계선, 허종배, 이승묵, 이영지 : 춘천과 서울에서 측정된 PM_{2.5} 내 탄소성분의 농도 특성에 관한 연구. 한국대기환경학회지, 25(2):141~153, 2009.
4. Daisey JM : Organic compounds in urban aerosol. Ann. N. Y. Acad. Sci., 338:50~69, 1980. 5. Kostas, T, and Maria, K : Secondary organic aerosol importance in the future atmosphere, Atmospheric Environment, 41:4682~4692, 2007.
5. Kostas, T, and Maria, K : Secondary organic aerosol importance in the future atmosphere, Atmospheric Environment, 41:4682~4692, 2007.
6. 문광주, 박승명, 박종성, 송인호, 장성기, 김종춘, 이석조 : 2010년도 서울시 대기중 PM_{2.5}의 성분특성 및 발생원 추정에 관한 연구. 한국대기환경학회지, 27(6):711~722, 2011.
7. 정권, 김남진, 김주형, 김민영 : 대기 입자상 물질 분석기술. 서울특별시보건환경연구원, p85~94, 2010.
8. Casimiro P : OC/EC ratio observations in Europe : Re-thinking the approach for apportionment between primary and secondary organic carbon, Atmospheric Environment. 45:6121~6132, 2011.
9. Cachier HC, Liousse MH, Pertuisot A, Gaudichet F, Echalar and J-P Lacaux :

- African fine particulate emissions and atmospheric influence in biomass burning and global change, edited by Joel S. Levine, The MIT Press, Cambridge : p430 ~440, 1996.
10. 김영성 : 황사의 대기환경영향. 한국대기환경학회지, 27(3):255~271, 2011.
 11. Cao JJ, JC Chow, SC Lee, Y Li, SW Chen, ZS An, K Fung, JG Watson, CS Zhu and SX Liu : Characterization and source apportionment of atmospheric organic and elemental carbon during fall and winter of 2003 in Xi'an, China, Atmos. Chem. Phys. Discuss, 5:3561~3593, 2005.