



저작자표시-비영리-변경금지 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.



비영리. 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.



변경금지. 귀하는 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공할 수 없습니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 [이용허락규약\(Legal Code\)](#)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

[Disclaimer](#)

2017년 2월
석사학위 논문

도심지역과 배경지역의 대기에서
동시 측정된 PM_{2.5}내 개별유기성분
농도분포

조선대학교 대학원

신재생에너지융합학과

최 아 영

도심지역과 배경지역의 대기에서 동시 측정된 PM2.5내 개별유기성분 농도분포

Characteristics of organic compounds in PM2.5 at urbane
and remote areas in Korea

2017년 2월 24일

조선대학교 대학원

신재생에너지융합학과

최 아 영

도심지역과 배경지역의 대기에서 동시 측정된 PM_{2.5}내 개별유기성분 농도분포

지도교수 이 지 이

이 논문을 공학석사학위 신청 논문으로 제출함

2016년 12월

조선대학교 대학원

신재생에너지융합학과

최 아 영

최아영의 석사학위논문을 인준함

위원장 조선대학교 교수 이 인 화 (인)

위 원 조선대학교 교수 전 영 남 (인)

위 원 조선대학교 교수 이 지 이 (인)

2016년 11월

조선대학교 대학원

Contents

Contents	i
List of Tables	iv
List of Figures	vi
ABSTRACT	ix
I. 서론	1
1. 이론적 배경	1
1) PM2.5 화학조성	1
2) PM2.5 내 유기성분들의 화학조성	2
3) 개별 유기성분의 발생원 및 생성 특성	4
(1) PAHs	4
(2) n-Alkanes	4
(3) Hopanes	5
(4) n-Alkanoic acids	5
(5) Dicarboxylic acids	5
(6) Sugars	6
2. 연구 목적 및 내용	7

II. 연구 방법	8
1. 연구 대상 지역 및 연구 기간	8
2. 시료채취 및 전처리 과정	10
3. 분석 방법	11
1) GC-MS 분석	11
4. 요인분석 (Factor analysis)	12
5. HYSPLIT 모델	14
6. 정도관리 (Quality Assurance and Quality Control, QA/QC)	14
III. 결과 및 고찰	20
1. 유기성분의 농도분포 특성	20
1) 유기성분의 총 농도분포	20
2) 일별 유기성분 농도분포	22
3) 그룹별 농도분포 특성	25
2. 개별 유기성분의 농도분포 특성	27
1) PAHs	27

2) n-Alkanes	32
3) Hopanes	37
4) n-Alkanoic acids	39
5) Dicarboxylic acids	42
6) Sugars	46
3. 지역별 유기성분 배출원 특성	52
1) HYSPLIT 모델을 통한 역궤적 분석 결과	52
2) 요인분석 결과	54
IV. 결론	61
【References】	63

List of Tables

Table 1. Sampling information of Maps-seoul(2015) and KORUS_AQ(2016)	8
Table 2. GC-MS operating conditions	11
Table 3. Selected of the main organic compounds list	13
Table 4. Calibration parameters of six groups (PAHs, n-Alkanes, Hopanes, n-Alkanoic acids, Dicarboxylic acids and Sugars)	15
Table 5. Results of recovery measurements, blkank and MDL for organic compounds	19
Table 6. Average concentrations of total organic compounds at Seoul and Beakryeongdo during two campaigns	20
Table 7. Group concentration distribution(ng m^{-3}) of organic compounds	26
Table 8. n-Alkanes CPI index in 2015 and 2016 season	35
Table 9. C_{18}/C_{16} ratios for the sampling site(Seoul and Beakryeongdo) by year	41
Table 10. Factor analysis of 2015 MAPS-Seoul campaign in Seoul	57
Table 11. Factor analysis of 2015 MAPS-Seoul campaign in Baekryeongdo	58

Table 12. Factor analysis of 2016 KORUS-AQ campaign in Seoul59

Table 13. Factor analysis of 2016 KORUS-AQ campaign in Baekryeongdo60

List of Figures

Fig. 1. Chemical composition in carbonaceous aerosol.	3
Fig. 2. Location of the sampling sites in Korea.	9
Fig. 3. Total concentration distribution of the organic compound, SE(Seoul) and BR(Baekryeongdo).	21
Fig. 4. Regional composition ratio of the organic compound, SE(Seoul) and BR(Baekryeongdo).	21
Fig. 5. Daily variations of total concentrations of organic compounds at Seoul and Baekryeongdo during MAPS-Seoul distribution in 2015.	23
Fig. 6. Daily variations of total concentrations of organic compounds at Seoul and Baekryeongdo during KORUS_AQ distribution in 2016.	24
Fig. 7. Temporal variations of total PAHs concentrations at Seoul and Baekryeongdo during 2015 Maps-Seoul and 2016 KORUS-AQ campaigns.	29
Fig. 8. Composition of individual PAH compounds at Seoul and Baekryeongdo during 2015(Maps-Seoul) and 2016 (KORUS-AQ) campaigns.	30
Fig. 9. Distribution of diagnostic ratios of specific PAH compounds during MAPS-Seoul (a) and KORUS-AQ (b).	31

Fig. 10. Temporal variations of total n-Alkanes concentrations at Seoul and Baekryeongdo during 2015 Maps-Seoul and 2016 KORUS-AQ campaigns. 33

Fig. 11. Composition of individual n-Alkanes compounds at Seoul and Baekryeongdo during 2015(Maps-Seoul) and 2016 (KORUS-AQ) campaigns. 34

Fig. 12. Distribution of CPI index in Seoul(SE) and Beakryeongdo(BR) during 2015 and 2016. 36

Fig. 13. Composition of individual Hoapne compounds at Seoul and Baekryeongdo during 2015(Maps-Seoul) and 2016 (KORUS-AQ) campaigns. 38

Fig. 14. Composition of individual n-Alkanoic acids compounds at Seoul and Baekryeongdo during 2015(Maps-Seoul) and 2016 (KORUS-AQ) campaigns. 40

Fig. 15. Composition of individual Dicarboxylic acids compounds at Seoul and Baekryeongdo during 2015(Maps-Seoul) and 2016 (KORUS-AQ) campaigns. 44

Fig. 16. C_3/C_4 ratios for the sampling site(Seoul and Beakryeongdo) during 2015(Maps-Seoul) and 2016 (KORUS-AQ) campaigns. 45

Fig. 17. Composition of individual Sugars compounds at Seoul and Baekryeongdo during 2015(Maps-Seoul) and 2016 (KORUS-AQ) campaigns. 48

Fig. 18. Daily concentration distribution of Levoglucosan during 2015(Maps-Seoul) and 2016 (KORUS-AQ) campaigns. 49

Fig. 19. Temporal variations of total Sugars concentrations at Seoul and Baekryeongdo during 2015(Maps-Seoul) and 2016 (KORUS-AQ) campaigns.50

Fig. 20. Daily concentration distribution of Levoglucosan(a) and Sucrose(b) during 2016 KORUS-AQ campaigns.51

Fig. 21. Daily concentration distribution of PAHs(a), n-Alkanes(b) and n-Alkanoic acids(C) during 2016 KORUS-AQ campaigns.52

Fig. 22. Cluster analysis of 5/20(a), 5/21(b), 5/22(c) and 5/23(d) during 2016 KORUS-AQ campaign by the HYSPLIT model.53

ABSTRACT

Characteristics of organic compounds in PM_{2.5} at urbane and remote areas in Korea

Choi, Ayoung

Advisor : Prof. Lee, JiYi, Ph.D.

Department of Renewable Energy Convergence

Graduate School of Chosun University

Organic aerosols contain thousands of organic compounds and contribute to 20%-90% of the total fine aerosol mass. These organic aerosols originate from anthropogenic and natural (biogenic and geologic) sources and alter physical and chemical properties in the atmosphere depending on the atmospheric and meteorological conditions. To understand the characteristics of organic compounds in PM_{2.5}, about one hundred individual organic compounds in PM_{2.5} at Seoul (urban area) and Baengnyeong Island (remote area) were identified and quantified using gas chromatography/mass spectrometry (GC/MS). PM_{2.5} sampling was carried out during two campaigns, one is MAPS-Seoul and other is KORUS-AQ. MAPS-Seoul campaigns was conducted from May to June, 2015 and KORUS-AQ was run between May and June, 2016. Organic compounds analyzed in this study were classified into six groups, n-alkanes, polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs), hopanes, fatty acids (FA), dicarboxylic acids (DCAs), and sugars. Daily variation of organic compounds concentrations at Seoul were higher than Baengnyeong Island. Through correlations of organic compounds with other air pollutants and factor analysis at both sites, it found that major factors (or source) for the determination of organic compounds concentrations at Seoul and Baengnyeong Island were different. The major sources at Seoul were anthropogenic

sources such as vehicular emission and coal combustions, while, SOA formation and biomass burning were more attributed to the organic compounds concentrations at Baengnyeong Island.

I. 서론

1. 이론적 배경

1) PM2.5 화학조성

대기 오염물질 중 입자상 물질 (Particulate matter, PM)은 직경 0.001 μm 에서 500 μm 의 다양한 크기를 가지고 있으며, 대부분 0.1~10 μm 의 크기를 갖는다. 이는 직경 2.5 μm 를 기준으로 하여 PM2.5와 PM10으로 나뉜다.

이 중 초미세먼지인 PM2.5는 PM10에 비해 대기 중 제거가 어렵고, 체류시간이 길어 대기 중에서 여러 변환과정을 거치며 심각한 환경학적인 피해를 일으킨다. 예를 들면 태양빛을 산란 또는 흡수하여 태양복사강제력 (radiative forcing)을 변화시키고, cloud condensation nuclei (CCN)으로 작용하여 기후변화를 야기하기도 하고, 도심지역의 시정장애, 광화학 스모그, 대기오염물질의 장거리이동, 인체 위해성 등 우리가 인식하고 있는 대부분의 대기, 지구환경 문제가 미세입자로부터 야기된다(Seinfeld and Pankow, 2003).

대기 중 PM2.5는 자동차나 산업장의 연소, 소각에 따른 인위적 배출원과 화산활동과 같은 자연적인 배출원 으로부터 배출되며, 발생원에서 직접 배출되는 1차 생성입자(Primary particle)와 대기 중에서 화학반응에 의해 생성된 2차 생성입자(Secondary particle)로 구성된다.

PM2.5의 화학조성은 크게 3가지로 나뉠 수 있다. 먼저, 황산염과 질산염, 무기이온을 포함한 무기성분과 EC (원소상 탄소, elemental carbon)와 OC (유기탄소, organic carbon)로 구분되는 탄소 에어로졸인 유기성분, 그리고 수분으로 나뉜다(Seinfeld and Pankow, 2003). 지난 수십 년 동안 무기성분에 관한 연구는 많이 이루어져서 이들의 배출원과 환경적 피해에 대한 영향을 이해 할 수 있었다. 하지만, 유기성분에 대한 특성 이해는 관측과 분석의 한계와 지역별로 큰 특성 차이를 가지고 있기 때문에 아직까지 불확실도가 큰 구성성분이다.

2) PM2.5내 탄소에어로졸의 화학조성

대기환경에서 탄소에어로졸의 종류는 크게 두 가지로 분류될 수 있다. 우선, 분석방법에 의해 정의된 탄소에어로졸 성분은 아래 그림(Figure 1)에서 볼 수 있듯이 원소탄소(elemental carbon, EC)와 유기탄소(organic carbon, OC)로 구성된다. EC는 주로 연소 등에 의해 생성되는 1차 오염물질로 분류된다. 반면, OC는 여러 가지 탄화수소와 산소의 결합으로 이루어진, 인위적 혹은 자연적 발생원의 연소에 의한 1차 오염물질로 배출되거나, 1차 오염물질의 광화학반응에 의한 2차 생성물질로도 생성 될 수 있다.

OC는 다시 물에 용해되는 용해성의 여부에 따라 수용성유기탄소(water-soluble organic carbon, WSOC)와 불용성 유기탄소(water-insoluble organic carbon, WISOC)로 나누어져 있다. 수용성 유기탄소(WSOC)는 에어로졸의 구성성분 중 하나로 인위적 오염원에서 직접 대기로 배출되거나 대기 중에서 화학반응을 거쳐 2차적으로 생성되기도 한다(Yang et al, 2005). 대기 중 2차 에어로졸의 생성은 WSOC의 주요 원인이므로, 이에 따른 WSOC의 발생원과 농도 분포 특성을 통해 2차 생성되는 에어로졸의 생성과정이나 장거리 이동에 대한 영향을 파악할 수 있다. WSOC는 Figure 1에서 볼 수 있듯이 Dicarboxylic acid, Alkanoic acid, Sugar 등 여러 가지 물질들로 구성되어있다. 불용성 유기탄소(WISOC)는 대부분 인위적이나 자연적인 오염원에서 직접적으로 배출되는 성분들로, PAHs, n-Alkane, Hopane 등으로 구성되어있다.

탄소에어로졸을 구성하는 유기입자는 전체 미세입자 농도의 20%에서 90%까지 차지하는 매우 중요한 성분으로, 대기 미세입자(PM2.5)의 특성 연구를 이해하는 데에 있어 빼놓을 수 없는 물질이다(Kanakidou *et al.*, 2005).

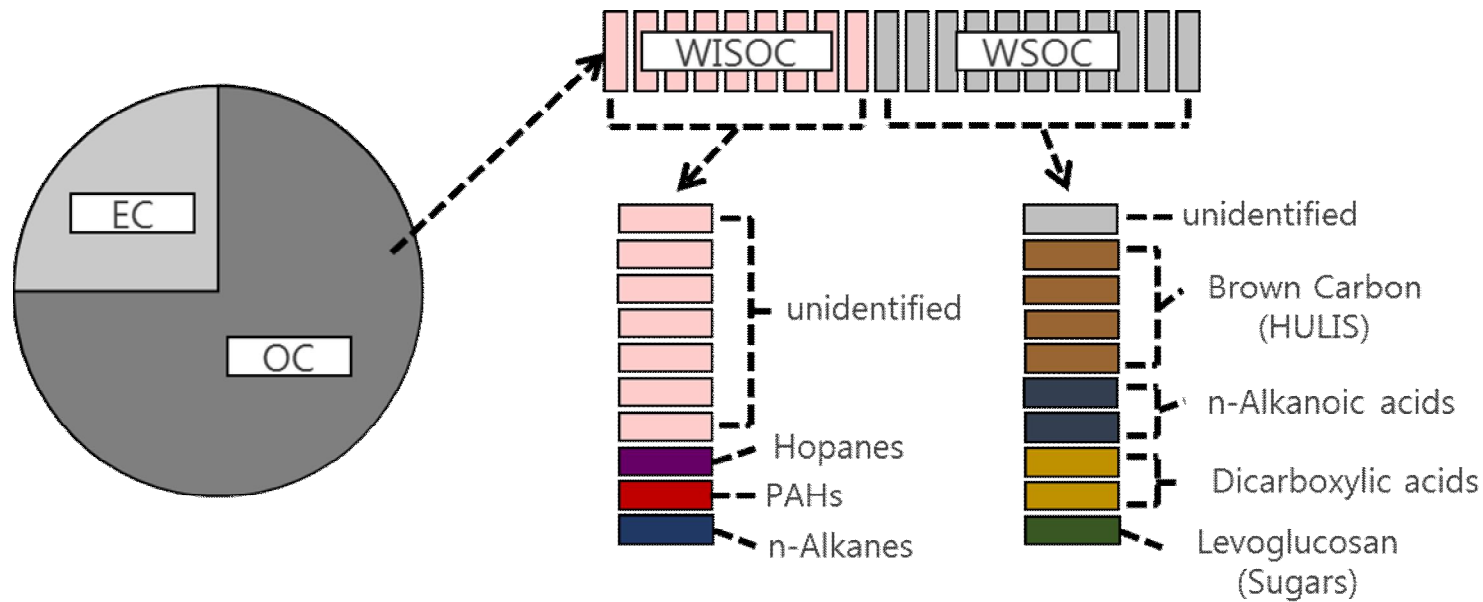


Figure 1. Chemical composition in carbonaceous aerosol.

3) 개별 유기성분의 발생원 및 생성 특성

유기입자 특성에 관한 연구, 특히 대기미세입자를 구성하는 개별유기성분은 발생원이나 생성과정에 따라 종류와 농도특성이 다를 수 있다. 이는 개별 유기성분 분석을 통하여 PM2.5 내 탄소성분의 주요 기여원의 종류와 그 영향을 정량화하고 평가하고, 나아가 탄소에어로졸의 전반적인 생성 특성을 이해하는데 도움이 된다. 대기 중 유기성분들은 현재 약 200여종이 정성 및 정량분석이 되어있으며, 주요 성분들로는 polycyclic aromatic hydrocarbons(PAHs), n-Alkanes, Hopanes, n-Alkanoic acids, Dicarboxylic acids, Sugars류로 배출 및 생성 특성에 따라 유기성분의 종류가 나누어진다(Figure 1). 위에 설명된 바와 같이, 전반적인 PM2.5의 발생원 및 이차생성의 영향을 평가하기 위하여, 개별 유기성분들을 정성 및 정량 분석하여, 이들의 구성성분을 파악하고, organic marker로 활용하여 대기 유기입자의 발생원 및 이차 생성 특성을 파악하는데 있다.

(1) PAHs (Polycyclic aromatic hydrocarbons)

다환 방향족 탄화수소 (polycyclic aromatic hydrocarbons. PAHs)는 주로 화석 연료와 바이오매스의 불완전 연소에 의해 생성된다.(Bi et al., 2003) 이 중 몇몇은 발암물질로 알려져 있으며, 16개의 PAHs 물질은 미국 EPA의 188 유해대기 물질에 포함되어 있다(Poster et al., 1995). 이때 PM2.5내에 존재하는 대부분의 PAH는 4-6개의 aromatic ring을 가지고 있는 물질이다. PAHs는 일반적으로 고분자량의 PAH 성분들의 농도가 높으면 자동차 배출의 영향이 크고, 석탄 등 고체연료의 연소에서는 저분자량의 PAHs가 다량 배출된다.

또한 PAHs 성분들은 개별 성분들의 비율을 통해 특정 배출원의 영향을 평가하는데, 예를 들어 Fluoranthene과 Benz[a]anthracene 각각의 Chrysene과의 우세 정도를 기준으로 석탄, 석유, 바이오매스에 대한 배출기여도를 구분하고 있다.

(2) n-Alkanes

Alkane 성분들은 화석연료의 연소과정 또는 식물의 잎을 코팅하는 Plant wax의

주성분으로 자동차 연소, 천연가스 연소 및 고기구이(meat cooking)와 같은 대부분의 일차오염원에서 배출되어 대기 중에 존재한다(Seinfeld and Pandis, 2006). 또한 배출 또는 생성 특성에 따른 홀수탄소와 짝수탄소의 비율 분포도가 다르게 나타나는 특징이 있다. 예를 들어 홀수 탄소수를 가진 성분은 식물체의 영향이 크고, 짝수 탄소수를 가진 성분은 화석연료의 연소에서 배출된다. 이를 통해 대기 미세먼지의 인위적 및 자연적 배출 기여도를 평가하는 지표인 carbon preference index (CPI)와 Plant wax contributions ($WaxC_n$)으로 활용되고 있다.

CPI지수는 3을 기준으로 3 이하는 인위적 생성의 영향을 나타내고, 3이상은 자연적 생성의 영향으로 판단되기도 한다(Simoneit, 1989).

(3) Hopans

Hopane 성분들은 Triterpenoid hydrocarbons가 주로 퇴적물의 암석화 작용에 의해 생성되는 석탄과 석유등에 존재한다고 알려진다(Oros and Simoneit, 1999). 이에 따라 대기 중에 존재하는 Hopane은 주로 화석연료의 연소에서 대부분 배출되기 때문에 수용모델에서는 자동차 연소를 추정하는 대표적인 물질로 사용되고 있다(Seinfeld and Pandis, 2006).

(4) n-Alkanoic acids

Alkanoic acid 그룹의 배출원은 Alkane 그룹과 유사하게 나타난다. 생성원은 바이오매스의 연소과정, 고기구이의 연기, 포장도로에서의 먼지, 자동차 연소, 담배 연기, Plant wax와 같이 여러 가지 일차배출원의 연소에 의해 생성된다. 특히 C_{16} (Hexadecanoic acid)는 자연적 배출원의 영향, C_{18} (Octadecanoic acid)은 인위적 배출원의 영향에 있어서 지배적이다(Rogge et al, 1993).

또한 Alkanoic acid도 Alkane과 같이 CPI지수를 이용하여 Plant wax의 기여도를 평가 할 수 있다.

(5) Dicarboxylic acids

Dicarboxylic acid는 SOA(Secondary organic aerosols)의 중요한 마커로,

SVOC의 광산화반응에 의해 형성된다(Shrivastava, 2007). 또한 자동차의 연소, 고기구이, 목재연소 등에서 직접 배출되기도 한다(Simoneit, 1986). 그러나 대기 중에서 Dicarboxylic acid는 다른 유기성분들에 비해 일차 배출원의 영향보다는 이차 생성의 영향이 더 크다(Kawamura et al., 2004). 이 중 Maleic acid(M), methylmaleic acid(mM)의 광화학반응으로 인하여 분해된 생성물로 알려진 Oxalic acid (C₂)가 도심대기에서 가장 많이 존재한다. C₄는 C₃의 전구물질로 C₃/C₄ 비율이 증가하면 광화학반응을 통하여 생성된 반응생성물이 증가한다는 것을 알 수 있다(Pavuluri et al., 2010).

(6) Sugars

대기 중 Sugar 성분들의 주요 생성원인은 Biomass 연소와 꽃가루에 의한 것으로 알려져 있다(Hays et al. 2002). sugar 그룹 농도의 대부분을 차지하는 성분은 Levoglucosan과 Sucrose인데, 이 중 Levoglucosan은 셀룰로오스의 열분해 산물로 주요 발생원은 바이오매스 연소, 폐기물의 소각, 그리고 요리에 의해 발생된다.

이에 따라 Levoglucosan은 연소원 으로부터 상당한 거리에 있는 에어로졸 입자에서도 검출될 수 있을 만큼 높은 농도로 방출되기 때문에 다른 관련 바이오매스 마커들과 같이 대기 중 미세입자 물질의 바이오매스 연소에 인한 배출원에 대한 특정 지표로 이용될 수 있다(Simoneit et al., 1999).

또한 Sucrose는 꽃이 피는 시기인 봄철에 높은 농도를 가지는 것을 볼 수 있다. 이를 통해 꽃가루는 대기 미세먼지 내 Sucrose의 농도에 영향을 주는 주요 Marker라고 설명할 수 있다(Pingqing, et al, 2012).

2. 연구 목적 및 내용

본 연구에서는 도심지역인 서울과 배경지역인 백령도의 PM2.5내 개별유기성분의 농도수준을 파악하고 생성원인을 규명하는 것을 목표로 하고 있다. 이를 위해서 1) 서울과 백령도의 PM2.5내 개별 유기성분 (PAHs, n-Alkanes, Hopanes, n-Alkanoic acids, Dicarboxylic acids, Sugars) 의 농도 및 개별성분들의 구성비율에 대한 특성을 파악하였다. 2) 베리맥스 회전법을 적용한 요인분석과 역궤적분석을 통해 서울과 백령도 지역의 대기 중 PM2.5 내 유기성분의 생성원인을 살펴보았다.

II. 연구 방법

1. 연구 대상 지역 및 연구 기간

본 연구에서는 2015년도에는 서울측정소 (한국과학기술연구원(KIST)본원) (37.63°N, 127.02°E)와 백령도 집중측정소(37.94°N, 124.68°E)에서 측정하였고, 2016년도에는 올림픽공원(37.31°N, 127.7°E)과 백령도 집중측정소(37.94°N, 124.68°E)에서 채취하였다. 서울의 시료채취 장소 중 서울측정소는 주변에 도로변, 주거지역, 상업지역 및 산림지역 등이 혼합되어있어 여러 종류의 오염원의 배출특성을 살펴볼 수 있는 특징을 가지고, 올림픽공원은 도로나 주거·상업지역의 영향보다는 산림의 영향이 서울측정소보다 더 높은 곳이다. 백령도 집중측정소는 주변에 해양지역과 산림지역이 혼합된 배경지역의 특징을 가진다(Figure 2).

시료채취 기간은 2015년 5월-6월 1개월간 47개의 시료를, 2016년 5월-6월 1개월간의 81개의 시료를 포함하여 총 128개의 시료를 동시측정 하였다. 연속적인 채취를 위하여 채취시간은 오전 10시부터 다음날 오전 9시까지 포집하였다(Table 1).

Table 1. Sampling information of Maps-seoul(2015) and KORUS_AQ(2016)

Date	Sampling site	sampling time
2015 05.18 - 06.05 (19 days)	Seoul (KIST) : 37.63°N, 127.02°E Beakryeongdo : 37.94°N, 124.68°E	AM 10:00 - next day AM 9:00 (23h)
2016 05.09 - 06.12 (35 days)	Seoul (Olympic Park) : 37.31°N, 127.70°E Beakryeongdo : 37.94°N, 124.68°E	AM 10:00 - next day AM 9:00 (23h)

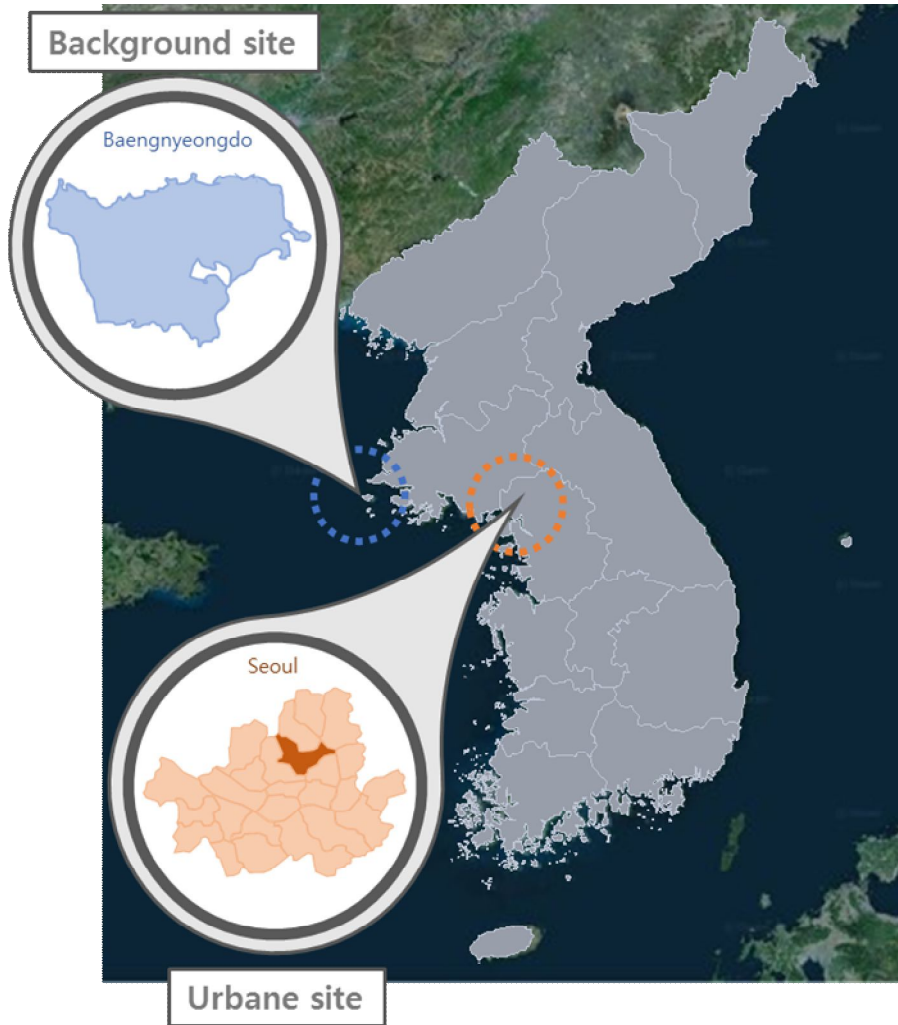


Figure 2. Location of the sampling sites in Korea.

2. 시료채취 및 시료의 전처리 과정

PM2.5 샘플러는 고유량공기 채취기(high volume air sampler, Tisch, TE-1000 / SIBATA, HV-1000F)를 사용하였다. 입자상 생성물질들의 시료들을 얻기 위해서 55^oC의 전기로에서 8시간 동안 구운 석영 필터(Ø10.16cm, Whatman, UK)를 사용하여 채취하였다. 석영필터는 Aluminium foil에 넣어 분석하기 전까지 -20^oC에서 냉동 보관하였다.

시료를 추출하기 전에, 분석하려는 물질들은 대기 중에서 극미량으로 존재하기 물질이기 때문에 분석도구들이 유기물에 오염되지 않도록 세척을 깨끗이 해야 한다. 모든 초자기구들은 유기물을 제거하는 세제로 세척을 하고 물로 충분히 헹군 후 3차 증류수로 린스 한다. 그 후 오븐에서 건조한 후, acetone → methanol → hexane 순서로 린스한다. 또한, 유리기구들은 550^oC에서 8시간동안 구워서 사용하였다.

시료가 채취된 필터를 Sonicator를 이용하여 dichloromethane과 methanol (3:1, v/v) 용액을 용매로 30분 동안 2회 추출하였다. 실험 전 과정의 회수율 보정을 위하여 필터에 4종의 내부 표준물질(Naphthalene-d8, Acenaphthene-d10, Phenanthrene-d10, Fluoranthene-d10)을 주입하였다. 시료의 추출이 완료되면, 질소 농축기 (Turbo Vap II, caliper Life Sciences)를 이용하여 추출된 용액을 40^oC에서 10mL 정도가 될 때까지 농축을 시킨다. 10mL로 농축된 시료는 유리실린지에 실린지 필터 (PAll, 0.45 μ m PTFE Membrane Filter)를 이용하여 Clean up 과정을 거친 후, 다시 질소농축기를 이용하여 1mL 정도까지 농축시킨다. 1mL로 농축시킨 용액을 2mL Vial에 옮기고, N₂ concentrator를 이용하여 0.5mL로 최종농축 하였다.

3. 분석 방법

1) GC-MS 분석

본 연구에서는 Agilent사의 gas chromatography/mass spectrometry (7890A GC/5975C MSD)를 사용하여 분석대상물질을 분석하였다. GC 컬럼으로는 DB-5MS (30 m long × 0.25 mm ID × 0.25 μm film thickness, diphenyl-dimethyl polysiloxane phase capillary column)를 사용하였다. GC-MS의 분석운전조건은 Table 1에 정리하였다.

Table 2. GC-MS operating conditions

◎ GC parameters	
Injector settings	
Injection volume	1μL
Inlet mode	splitness
Carrier gas	He (99.999%)
Carrier gas flow	1.0mL min ⁻¹
Inlet temperature	280°C
Temperature program	
Initial temperature	1min at 60°C
First rate	6°C/min to 310°C
Isothermal pause	15min at 310°C
◎ MS parameters	
Mass range	40~550
Electron energy	70eV
Ion source temperature	230°C
Solvent delay	7min

4. 요인분석 (Factor analysis)

PM2.5 내 유기성분들의 생성에 영향을 미치는 오염원을 추정하기 위해서 다변량 통계기법 중 하나인 요인분석(Factor analysis, SPSS)을 이용하였다. 요인분석은 상관성이 높은 여러 인자들 사이의 바탕이 되는 공통 인자 (Common factor)를 추출해 내는 통계방법이다. 이를 위하여 47개의 PM2.5시료의 유기성분 농도에 대하여 요인분석 (Factor analysis)을 실시하였다.

본 연구에서는 시료의 개수가 분석대상인 유기성분들의 개수에 비해 적기 때문에 주요 유기성분들을 선정하는 과정이 이루어졌다. 요인분석에 적용하는 유기성분들의 선정기준은 우선, 여섯 그룹 각각에서 농도가 높은 성분들을 우선으로 하였다. 다음으로 농도가 낮더라도 특정 배출원에 대하여 구체적인 정보를 줄 수 있는 Organic marker로의 기능이 있는 성분들을 포함시켰다.

이를 통해 100여종의 유기성분들 중 요인분석에 적용하는 유기성분들은 총 22종으로 선정하였고(Table 3), 이 성분들에 대하여 베리맥스회전을 통한 요인분석을 실시하여 고유 값이 1 이상인 factor만 추출하여, 두 지역에 대한 요인분석을 실시하였다.

Table 3. Selected of the main organic compounds list

Group	Compounds	abbreviation
PAHs	Fluoranthene	Flt
	Chrysene	Chry
	Benzo [b] Fluoranthene	BbF
	Benzo [a] pyrene	BbP
	Benzo [ghi] perylene	BghiP
n-Alkanes	C27	C27
	C28	C28
	C29	C29
	C30	C30
	C31	C31
Hopanes	17 α (H)-21 β (H)-Hopane	$\alpha\beta$ H
	17 α (H)-21 β (H)-22R-Homohopane	$\alpha\beta$ RHH
	17 α (H)-21 β (H)-22S-Bishomohopane	$\alpha\beta$ S BisHH
Sugars	Levogluconan	Levo
	Sucrose	Sucrose
Dicarboxylic acid	Malonic acid	Malonic
	succinic acid	Succinic
	Malic acid	Malic
	Phthalic acid	Phthalic
	Tere-Phthalic acid	Tpthalic
n-Alkanoic acid	Palmitic acid	C16-acid
	Stearic acid	C18-acid

5. HYSPLIT 모델

대기 중 PM_{2.5}는 다양한 오염원에서 배출되어 수많은 대기오염물질과 화학물질이 혼합되어 있다. 이 물질들이 본 연구 지역에서 자체적으로 생성되는 물질인지, 다른 곳에서 공기에 의해 이동하며 유입되는 물질인지 판단하여 오염물질의 확산과 이동에 따른 정보를 정확하게 판단하기 위해 연구 지역에 유입된 PM_{2.5}의 공기계 이동을 파악하기 위하여 역궤적 분석을 실시하였다.

역궤적 분석을 실행하기 위해, 미국해양대기청(NOAA: National oceanic and atmospheric administration)에서 개발한 HYSPLIT(Hybrid single particle lagrangian integrated trajectory) 모델을 이용하여 역궤적 분석을 실행하였다. 이때 필요한 기상 자료는 NOAA/ARL에서 제공하는 GDAS(Global data assimilation system) 자료를 이용하였다. 역궤적 경로는 AGL(Above ground level)에 대하여 다양한 고도에 대한 역궤적 분석을 수행하였으며, 그중 가장 합리적 결과를 나타낸 1,500m인 고도를 결정하였다. 추적시간은 6시간 간격으로 3일(72시간)에 대해 설명하였고, 72시간은 거의 모든 궤적이 동북아시아의 주요 오염원들로부터 본 연구지점까지 도달하는데 충분한 시간으로 나타나 72시간을 역궤적 추적시간으로 설정하여 모델링을 수행하였다(Lee and Hopke, 2006).

6. 정도 관리 (Quality Assurance & Quality Control, QA/QC)

본 연구에서는 GC-MS를 이용하여 개별 유기성분들의 분자량을 주요 이온으로 추출하여 88종을 각 성분들의 mass fragmentation 패턴과 라이브러리 패턴을 비교하여 정성 분석 하였고, 표준시료의 retention time을 비교하여 성분들을 동정하였다. 이때, 시료의 추출 및 분석과정에서의 회수율을 보정하기 위해 내부표준법(Internal standardization)을 적용하여 각 시료에 대한 회수율을 보정하였다. 분석대상물질들의 정량화를 위해서 표준시료를 이용하여 검량선을 작성하였으며, 검량선 결과는 총 82종의 분석대상물질들에서 0.99이상의 직선성을 보였다(Table 4). 분석대상물질들은 chamber 실험 결과와 표준용액의 체류시간과 mass fragmentation 분포를 비교하여 동

정하였다. 또한 Table 5에 각 성분의 회수율에 대한 평가와 바탕시료에 대한 결과 그리고 방법 검출한계(Method Detection Limit, MDL)의 결과를 그룹별로 평균화하여 정리하였다. 바탕시료(blank filter)에서 분석대상물질이 검출되는지를 파악하기 위해서 6개의 석영필터에서 시료의 분석과정과 동일한 방법으로 전처리 과정을 거쳐 분석하였다. 방법론적 검출한계는 적절한 용매에 포함된 분석물질을 신뢰성 있게 검출할 수 있는 최저농도를 의미하며, 특정 신뢰구간에 대해 7번 이상 반복 측정된 결과를 바탕으로 산출하였다.

Table 4. Calibration parameters of six groups (PAHs, n-Alkanes, Hopanes, n-Alkanoic acids, Dicarboxylic acids and Sugars)

Compounds name		Slope	Intercept	r ²
PAHs	Phe	0.608	0.049	0.998
	Anthr	0.620	-0.050	1.000
	Flt	0.665	0.046	0.998
	Pyr	0.654	0.078	0.996
	BaA	0.563	-0.018	0.999
	Chry	0.536	0.034	0.999
	BbF	0.635	0.030	0.997
	BeP	0.504	0.039	0.997
	BaP	0.556	-0.037	0.999
	Pery	0.445	0.009	0.999
	Ind	0.554	-0.015	0.999
	DahA	0.553	-0.018	0.999
	BghiP	0.586	0.046	0.998
	Cor	0.477	-0.027	0.999
n-Alkanes	C20	0.750	0.004	0.999

	C21	0.695	0.052	0.997
	C22	0.737	-0.023	0.999
	C23	0.747	-0.039	0.999
	C24	0.748	-0.032	0.999
	C25	0.734	-0.040	0.999
	C26	0.740	-0.072	0.999
	C27	0.721	-0.099	0.999
	C28	0.807	-0.048	0.998
	C29	0.788	-0.050	0.998
	C30	0.769	-0.053	0.999
	C31	0.733	-0.118	0.999
	C32	0.704	-0.116	0.999
	C33	0.699	-0.143	0.999
	C34	0.679	-0.159	0.999
	C35	0.732	-0.134	0.999
	C36	0.697	-0.140	0.999
	α TrisNH	1.470	-0.122	0.999
	β α NH	1.049	-0.151	0.994
Hopanes	α β H	1.686	-0.211	0.997
	α β RHH	1.036	-0.219	0.997
	α β SBisHH	0.581	-0.253	0.996
	α β RBisHH	0.404	-0.140	1.000

	C8-acid	0.035	-0.322	0.973
	C9-acid	0.052	-0.402	0.987
	C10-acid	0.061	-0.321	0.993
	C11-acid	0.062	-0.227	0.996
	C12-acid	0.061	-0.136	0.998
	C13-acid	0.060	-0.086	0.999
	C14-acid	0.059	-0.043	1.000
	C15-acid	0.056	-0.045	1.000
n-Alkanoic acids	C16-acid	0.053	0.013	1.000
	C17-acid	0.051	-0.061	1.000
	C18-acid	0.051	-0.033	0.999
	C20-acid	0.046	-0.083	0.999
	C21-acid	0.042	-0.072	1.000
	C22-acid	0.037	-0.070	0.999
	C23-acid	0.033	-0.074	0.999
	C24-acid	0.033	-0.080	0.999
	C18:1-acid	0.028	-0.050	0.999
	Malonic	0.006	-0.019	0.996
	Mmalonic	0.014	-0.015	0.990
Dicarboxylic acid	Maleic	0.013	0.001	0.996
	Succinic	0.045	0.041	0.995
	Msuccinic	0.048	-0.047	0.998
	Citraconic	0.026	-0.033	0.993

	Fumaric	0.326	-0.313	0.999
	Glutaric	0.039	0.053	0.982
	Pentanedioic	0.034	0.002	0.996
	Malic	0.057	0.032	0.989
	Adipic	0.081	0.128	0.981
	Pimelic	0.039	0.055	0.971
	Phthalic	0.072	-0.119	0.998
	Suberic	0.020	0.028	0.979
	IPhtalic	0.286	-0.399	0.998
	Tphtalic	0.436	0.020	0.998
	Azelaic	0.034	0.041	0.982
	Sebacic	0.043	0.028	0.980
	Undecanedionic	0.043	0.004	0.984
	Arabinose	0.067	0.076	0.998
	Ribose	0.072	0.066	0.998
	Levo	0.045	0.078	0.996
Sugars	Xylose	0.088	0.099	0.997
	Fructose	0.016	0.002	0.999
	Mannose	0.099	0.117	0.995
	Galactose	0.039	0.008	0.998
	Glucose	0.125	0.136	0.997

Table 5. Results of recovery measurements, blank and MDL for organic compounds

Compounds name	Recovery (%)	Blank (ng m ⁻³)	MDL (ng m ⁻³)
PAHs	85 - 115	ND - 0.137	0.003 - 0.014
n-Alkanes	75 - 129	ND - 0.820	0.006 - 0.038
n-Alkanoic acid	71 - 126	ND - 3.14	0.024 - 0.179
Dicarboxylic acid	63 - 112	ND	0.011 - 0.293
Sugars	74 - 113	ND - 0.89	0.041 - 0.122

III. 결과 및 고찰

1. 유기성분의 농도분포 특성

1) 유기성분의 총 농도분포

본 연구에서는 서울과 백령도 지역에서 2015년 5월 18일부터 6월 5일까지, 2016년 5월 9일부터 6월 12일까지 채취한 PM_{2.5}시료에서 여섯 개 그룹의 100여종의 개별 유기성분들을 정성 및 정량 분석하였다. Figure 3은 2015년, 2016년의 측정기간 동안 서울(SE)과 백령도(BR)의 PM_{2.5} 시료에서 분석한 여섯 개 그룹의 유기성분들의 농도의 합에 대한 평균농도를 보여주고 있다.

여섯 그룹의 유기성분의 농도의 합은 2015년도 서울의 경우 평균 $390 \pm 68 \text{ ng m}^{-3}$ 이였고, 백령도는 $144 \pm 34 \text{ ng m}^{-3}$ 이었다. 2016년도 서울의 경우 평균 $411 \pm 100 \text{ ng m}^{-3}$ 이였고, 백령도는 $130 \pm 30 \text{ ng m}^{-3}$ 이었다. 총 농도는 Table 4에서 볼 수 있듯이 2015년과 2016년 모두 서울이 배경지역인 백령도에 비해 약 3배가 높으며, 두 연도의 평균농도는 유사한 것을 볼 수 있었다.

서울과 백령도의 2015년도 유기성분 구성비율은 Figure 4에서 볼 수 있듯이 서로 다른 것을 볼 수 있다. 서울은 극성성분 세 그룹(n-Alkanoic acid, Dicarboxylic acid, Sugar)의 농도 분포가 고르게 나타난 반면, 백령도는 여섯 그룹 중 특히 Dicarboxylic acid의 비율이 전체 구성비율 중 약 50%를 차지하는 것을 볼 수 있다. 2016년도 유기성분 구성비율은 2015년도와는 다르게 서울과 백령도의 구성비율이 유사하게 나타났다. 또한, 두 지역 모두 여섯 그룹 중 Dicarboxylic acid의 구성비율이 가장 높게 나타나는 것을 알 수 있다.

Table 6. Average concentrations of total organic compounds at Seoul and Beakryeongdo during two campaigns

Sampling site	2015 May-June	2016 May-June
Seoul	390 ± 68	411 ± 100
Baekryeongdo	144 ± 34	130 ± 30

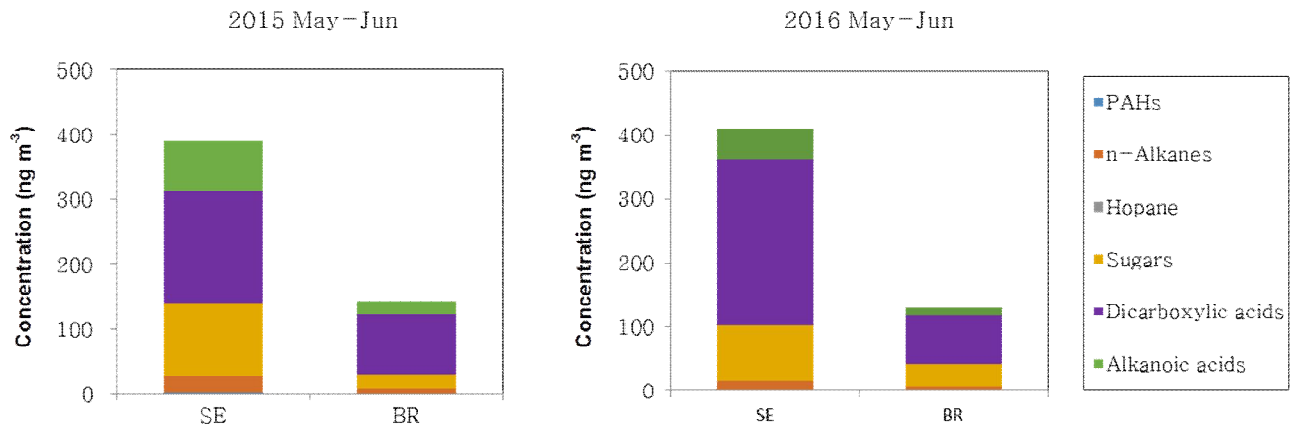


Figure 3. Total concentration distribution of the organic compound, SE(Seoul) and BR(Baekryeongdo).

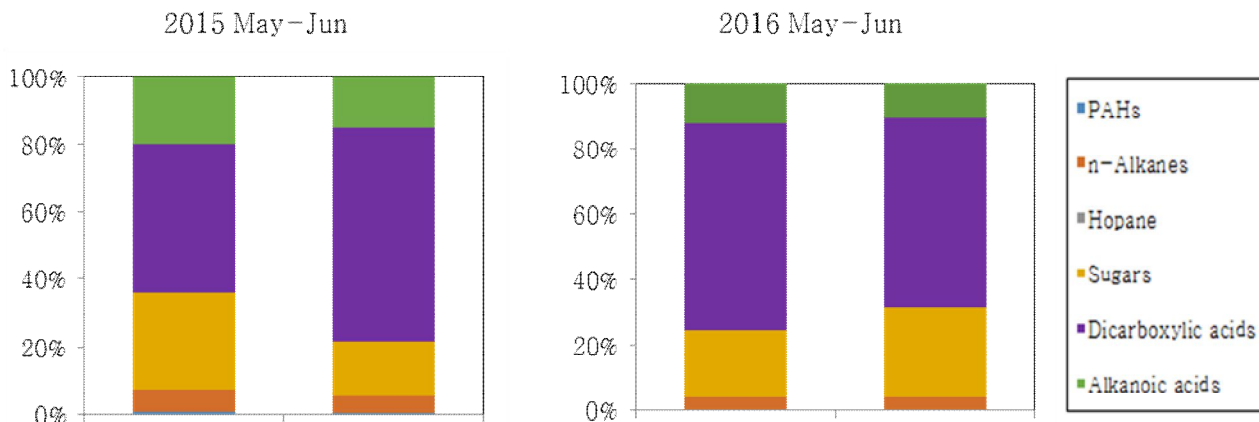


Figure 4. Regional composition ratio of the organic compound, SE(Seoul) and BR(Baekryeongdo).

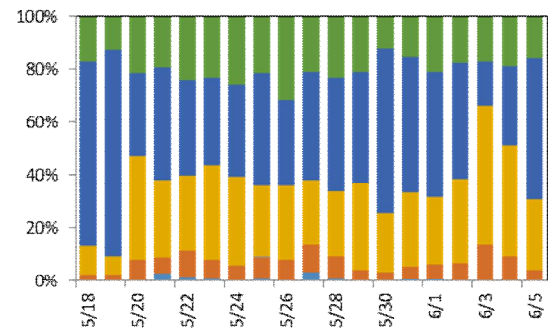
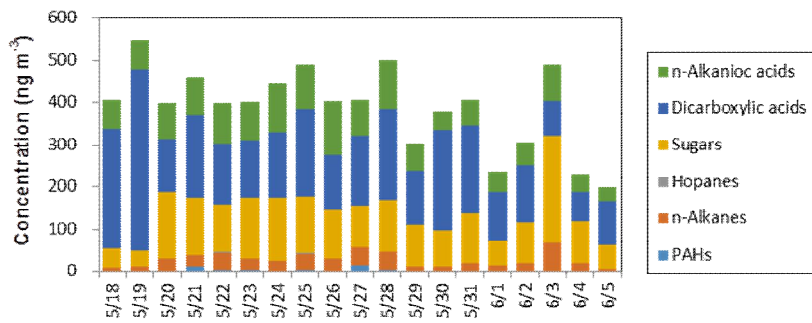
2) 일별 유기성분 농도분포

각 지역 PM2.5의 일별 변화를 확인하기 위해 채취일자 별 유기성분의 농도분포를 2015년과 2016년의 서울과 백령도 지역으로 나누어 비교하였다.

먼저 2015년도의 채취일자별 유기성분 농도분포(Figure 5)를 살펴보았을 때 서울은 대체적으로 일자별로 일정한 총 농도분포를 가지는 반면, 백령도의 농도분포는 분석대상물질의 분리를 방해하는 요소가 많아 극성성분의 분리가 잘 일어나지 않은 3일(5월 26일, 28일, 29일)을 제외한 나머지 날짜 중 5월 21일에 dicarboxylic acid의 농도가 크게 증가였고, 5월 27일과 6월 5일에는 총 유기성분의 농도가 매우 낮게 검출되었다. 이와 같이 백령도는 일자별로 농도분포 차이가 큰 것을 볼 수 있다. 이것으로 보아 서울은 서울 내 자체적으로 발생하는 고정적인 오염원이 있기 때문에 일자별 차이가 대체적으로 일정하다고 생각 할 수 있고, 백령도는 장거리 이동에 따른 이차생성과 같은 외부적 요인이 고정적인 오염원의 요인보다 더 크게 작용하여 일별변화에 차이가 있다고 생각할 수 있다.

2016년도의 농도분포(Figure 6)를 살펴보았을 때 서울과 백령도 두 지역이 비교적 일정한 농도 패턴을 보이는 것을 알 수 있다. 이는 일별 농도분포를 100%로 적용하여 각 성분별 비율을 파악해 본 Figure 6의 오른쪽 그래프를 보면 더욱 두드러지게 나타나는 것을 볼 수 있다. 특히 Sugars 그룹의 농도분포의 패턴이 채취일자에 따라 일정한 비율을 보이는 것을 알 수 있었다.

서울



백령도

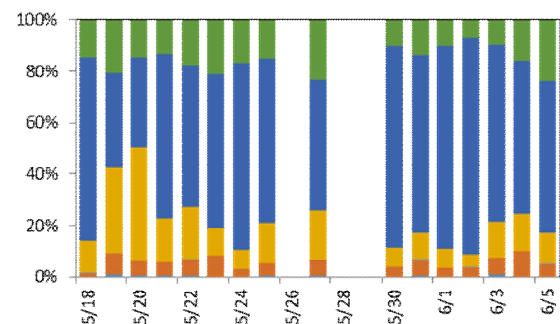
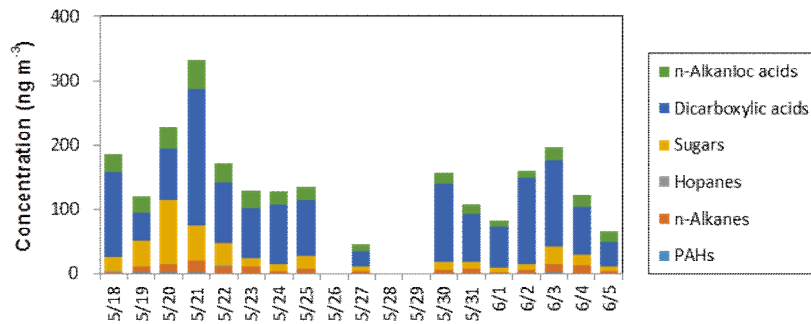


Figure 5. Daily variations of total concentrations of organic compounds at Seoul and Baekryeongdo during MAPS-Seoul distribution in 2015.

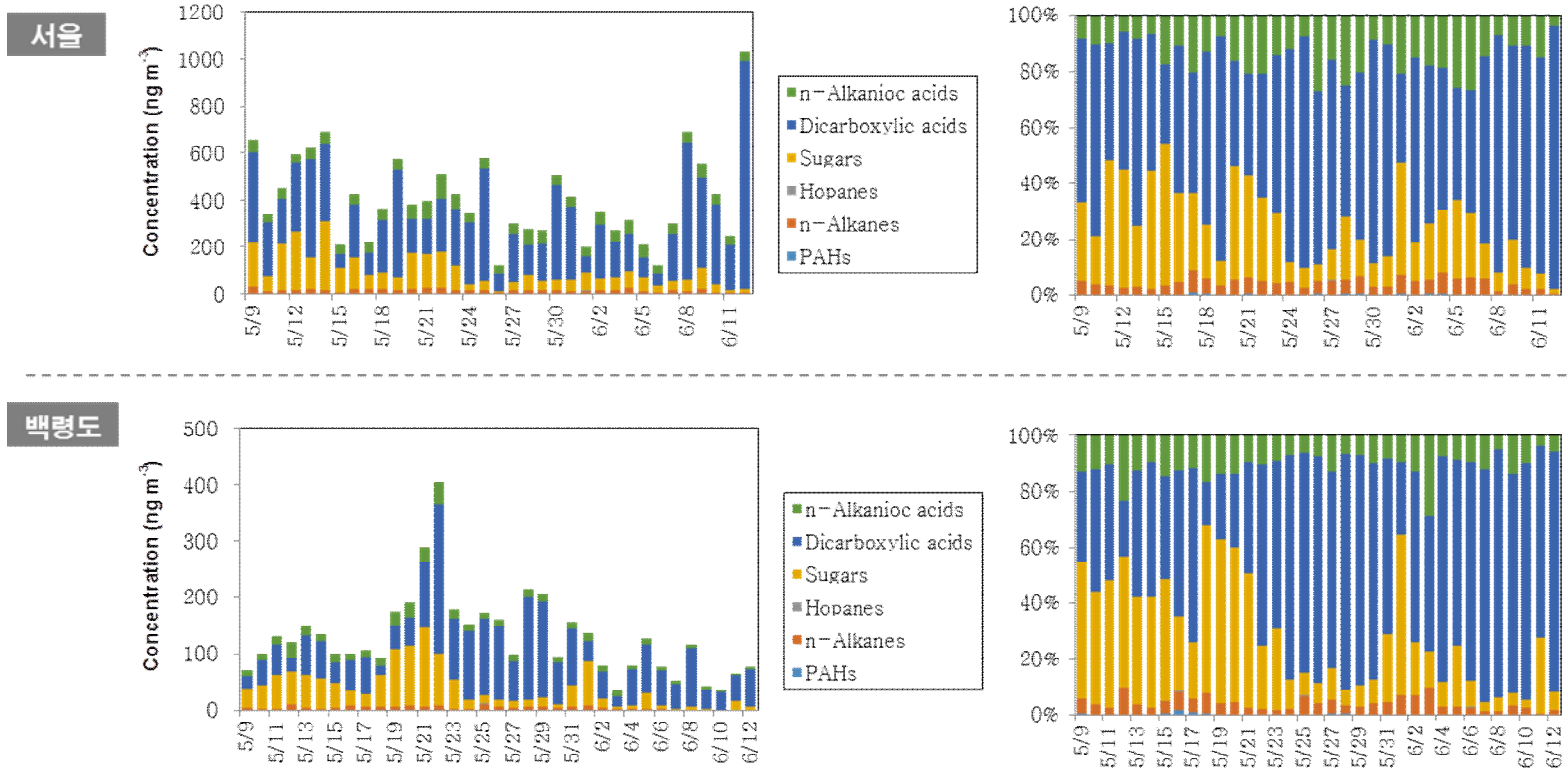


Figure 6. Daily variations of total concentrations of organic compounds at Seoul and Baekryeongdo during KORUS_AQ distribution in 2016.

3) 그룹별 농도분포 특성

그룹별 농도 특성을 살펴보면(Table 5) 2015년도에는 Hopane 그룹을 제외한 나머지 다섯 그룹의 평균 농도가 서울이 백령도에 비해 2-6배 높은 것을 파악할 수 있었고, PAHs 그룹이 6배로 가장 큰 차이가 났으며, Dicarboxylic acid 그룹의 농도가 2배로 가장 작은 농도차이를 보였다. 2016년도에는 Hopane 그룹의 농도를 제외한 나머지 다섯 그룹의 평균 농도가 서울이 백령도에 비해 2-4배 높은 것을 파악할 수 있었고, n-Alkanoic acid 그룹의 농도가 4배로 가장 큰 차이가 났으며, Sugars 그룹의 농도가 2배로 가장 작은 농도 차이를 보였다. 이때 두 연도들의 그룹별 유기성분 농도분포 특성에서 Hopane 그룹이 marker로 쓰이지만, 농도분포 값을 설명하지 않은 이유는 Hopane 그룹에 해당되는 Signal 자체가 낮아서, GC-MS데이터의 Signal to noise 값이 낮아지므로, 데이터의 불확실도가 커졌기 때문에 이를 제외하였다.

농도 특성을 연도별로 비교하였을 때, 총 유기성분 농도는 앞서 설명하였듯이 2015년과 2016년의 농도가 비슷한 수준을 보였지만(Table 4), 그룹별 유기성분의 농도 특성을 살펴보았을 때 연도별로 그룹별 농도분포 비율이 다른 것을 볼 수 있었다(Table 5). 먼저 서울 지역의 2015년도 그룹별 농도분포 비를 살펴보면 Dicarboxylic acid 그룹을 제외한 나머지 다섯 그룹의 농도 분포비가 2016년도에 비해 2-4배 높은 것을 볼 수 있다. 하지만 2016년도의 서울의 총 유기성분 농도가 전년도와 비슷한 농도수준을 가지는 이유는, 2016년 서울의 유기성분 구성 비율의 61%를 차지하는 Dicarboxylic acid 농도가 전년도에 비해 2배가 증가하였기 때문에 비슷한 농도 수준을 갖는다고 볼 수 있다. 이는 서울의 두 sampling site가 도심을 대표하는 지점이지만, 두 지역 간에 서로 다른 주변 환경의 요인들로 인해 배출원과 생성원의 요인이 변화가 있을 것이라고 생각할 수 있다.

백령도의 농도는 2015년과 2016년의 총 유기성분 농도가 유사한 것을 볼 수 있다. 하지만, 그룹별 농도 분포율을 살펴보았을 때, 2015년도에는 2016년도에 비해 Hopane 과 Alkanoic acid 그룹이 11배, 2배 높으며, Sugar 그룹은 2배 정도 낮은 것을 볼 수 있다.

이를 통하여 총 유기성분 농도는 서울과 백령도가 유사하지만, 2015년도의 그룹별 농도는 높은 구성비율을 차지하는 극성성분 몇 그룹을 제외하면, 2016년에 비해 대부분 높은 농도 비율을 가지고 있다는 것을 알 수 있다.

Table 7. Group concentration distribution(ng m^{-3}) of organic compounds

Compounds name	2015 May-June		2016 May-June	
	Seoul	Baekryeongdo	Seoul	Baekryeongdo
PAHs	2.75 ± 3.01	0.59 ± 0.65	1.09 ± 0.58	0.48 ± 0.43
n-Alkanes	25.63 ± 15.07	7.10 ± 4.64	15.16 ± 5.69	4.88 ± 2.94
Hopans	0.32 ± 0.46	0.23 ± 0.28	0.09 ± 0.04	0.02 ± 0.02
n-Alkanoic acids	77.84 ± 26.98	21.38 ± 9.33	48.90 ± 14.38	13.34 ± 7.90
Dicarboxylic acids	171.81 ± 83.15	90.96 ± 45.78	260.61 ± 179.92	75.67 ± 53.00
Sugars	111.35 ± 49.08	23.46 ± 23.36	85.25 ± 68.37	35.58 ± 34.46

2. 개별 유기성분의 농도분포 특성

1) PAHs (Polycyclic aromatic hydrocarbons)의 농도 분포

2015년도와 2016년도의 서울과 백령도 PM2.5에서 검출된 14종의 PAH 성분들의 일
 자별 농도의 합을 Figure 7 에서 보여주고 있다. PAHs는 2015년도와 2016년도 모두
 백령도보다 서울의 농도가 높은 수준을 보였다. 2015년도의 PAHs의 서울의 평균농도
 는 $2.75 \pm 3.01 \text{ ng m}^{-3}$ 이였고, 백령도의 평균농도는 $0.59 \pm 0.65 \text{ ng m}^{-3}$ 으로, 서울
 이 백령도에 비해 약 6배 정도 높은 수준을 보였다. PAHs의 배출량이 전년도에 비해
 약 1/3배 감소한 2016년도에서는 서울과 백령도 지역 모두 농도가 감소하였으나, 2015
 년도와 마찬가지로 서울이 백령도에 비해 높은 농도 수준을 가지며, 서울의 평균농도
 는 $1.09 \pm 0.58 \text{ ng m}^{-3}$ 이였고, 백령도의 평균농도는 $0.48 \pm 0.43 \text{ ng m}^{-3}$ 으로, 서울이
 백령도에 비해 약 2배 정도 높은 수준을 보였다.

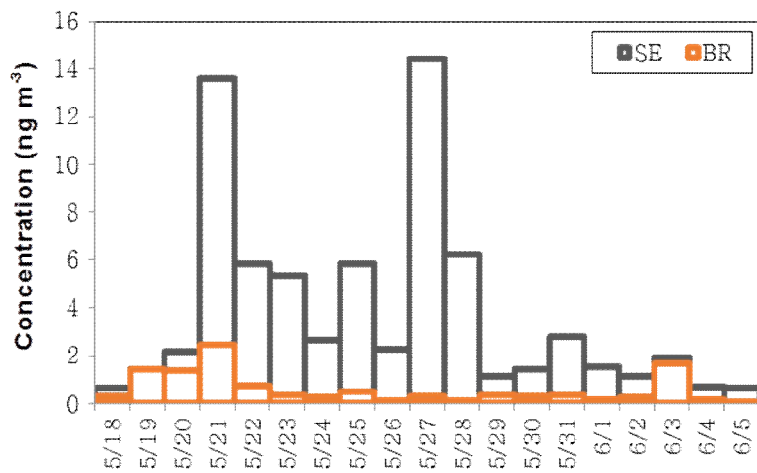
PAHs는 주로 화석연료와 바이오매스의 불완전연소에 의해 생성되는데, 일반적으로
 고분자량의 PAH 성분들의 농도가 높으면 자동차에 의한 배출의 영향이 크고, 석탄 등
 고체연료의 연소에서는 저분자량의 PAH가 다량 검출되는 것으로 알려져 있다(Bi et
 al., 2003). 이는 대기 중으로 배출되는 대표적인 일차유기오염물질이다. 따라서, 대기
 중 PAH 성분들의 농도는 일차배출원의 영향이 큰 도심지역에서 높고, 도심지역에 비
 해 일차배출원의 영향이 비교적 낮은 배경지역에서는 낮은 농도 값을 가지는 것을 볼
 수 있다. 본 연구에서도 PAHs 농도는 도심지역인 서울에서는 2015년도와 2016년도 모
 두 높은 농도를 보인 반면에 백령도에서는 매우 낮은 농도분포를 보이는 것을 알 수
 있다.

PAHs 그룹의 지역별 특성을 판단하기 위해 서울과 백령도의 개별성분의 농도분포
 를 Figure 8에서 비교하였다. 개별성분의 농도분포는 2015년과 2016년이 서로 다르게
 나타났다. 2015년도의 PAHs 개별성분의 농도분포는 서울의 경우 벤젠고리 5개로 구성

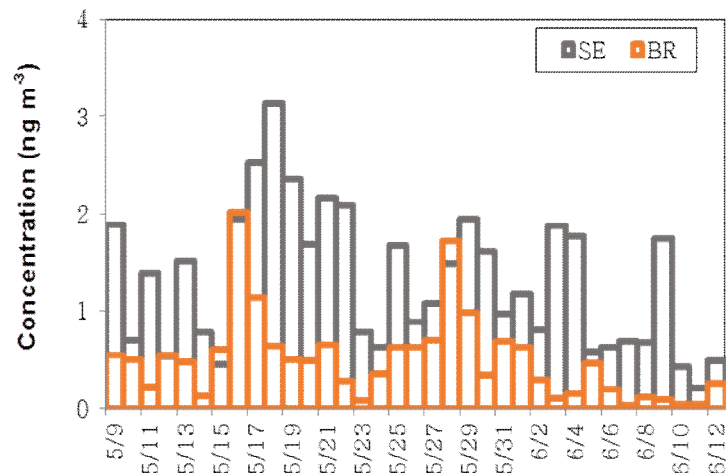
되어 있으며, 석탄연소와 가솔린 자동차의 엔진에서 주로 배출되는 것으로 알려져 있는 Benzo [b] fluoranthene (BbF)과 Benzo [e] pyrene (BeP)의 농도가 높게 나타나는 반면, 백령도에서는 14종의 PAHs 성분들의 농도가 고르게 분포하는 특징을 보였다. PAHs의 배출특성이 다르면 개별성분들의 농도분포가 다르게 나타날 수 있다. 따라서 2015년도의 서울과 백령도 지역의 대기에서는 PAHs의 배출특성이 다르다고 평가 할 수 있다.

2016년도의 PAHs 개별성분의 농도분포는 서울과 백령도가 서로 유사한 농도분포를 가지는 것을 볼 수 있으며, 14종의 PAHs 성분들의 농도가 고르게 나타나는 2015년의 백령도지역의 개별성분 농도분포와도 비슷한 농도분포를 가지는 것으로 나타났다 (Figure 8). 2016년도의 서울의 PAHs 그룹의 농도는 백령도의 농도보다 2배정도 높은 값을 가지지만 비슷한 농도분포를 가지는 것으로 보아, 두 지역의 PAHs의 배출원 특성은 비슷한 성향을 갖는다는 것을 알 수 있다.

PAHs 성분들은 화석연료의 종류와 특징에 따라 이성질체 또는 특정성분의 농도비기 달라진다. 이러한 특징 때문에, 대기 중 PAHs 농도분포에 대한 기존 연구결과들은 특정 PAHs 성분들의 농도비율에 따른 배출특성을 파악하였다. Figure 9에 화석연료의 배출특성에 따른 2015년과 2016년도의 서울과 백령도 지역의 PM2.5시료에서 분석한 PAH 성분들의 농도비율을 나타내었다. 4가지의 PAH 성분들의 농도비율에 대하여 2015년도와 2016년도는 다른 분포를 보이는 것을 알 수 있다. 2015년의 경우에는 앞에서 언급한 바와 같이, 서울과 백령도 지역의 배출특성이 다른 것을 볼 수 있는데, 서울의 경우에는 화석연료 중 석탄과 석유에 의한 영향이 지배적인 반면에 백령도에서는 석탄과 바이오매스에 의한 연소 특성이 보였다. 2016년도의 경우에는 두 지역의 배출특성이 유사할 것이라고 예상하였던 것과 일치하게 서울과 백령도 지역의 연소특성이 대부분 석탄과 바이오매스에 의한 연소에 의해 생성되는 것으로 나타난다. 이는 앞에서 언급한 바와 같이 2015년도의 백령도지역의 특성과 유사한 특성을 보이는 것을 알 수 있다.



(a) 2015 Maps-Seoul



(b) 2016 KORUS-AQ

Figure 7. Temporal variations of total PAHs concentrations at Seoul and Baekryeongdo during 2015 Maps-Seoul and 2016 KORUS-AQ campaigns.

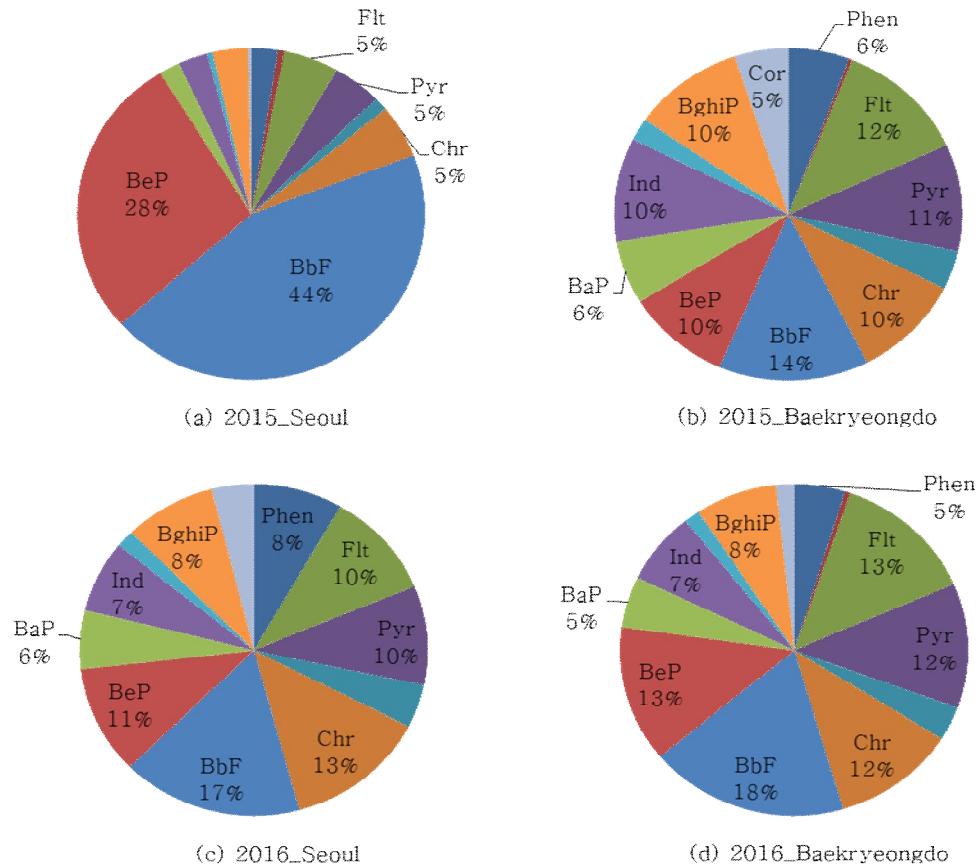


Figure 8. Composition of individual PAH compounds at Seoul and Baekryeongdo during 2015(Maps-Seoul) and 2016 (KORUS-AQ) campaigns.

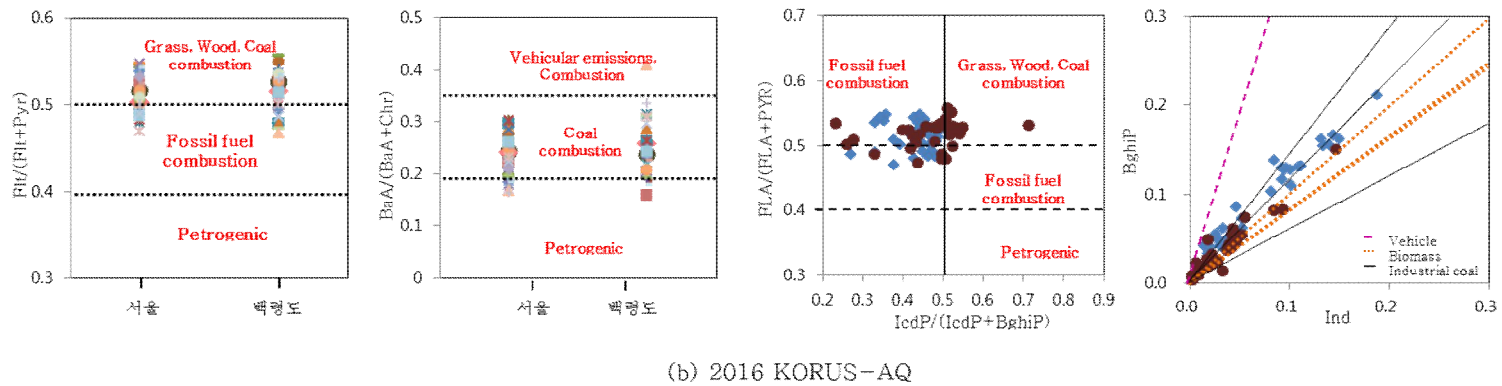
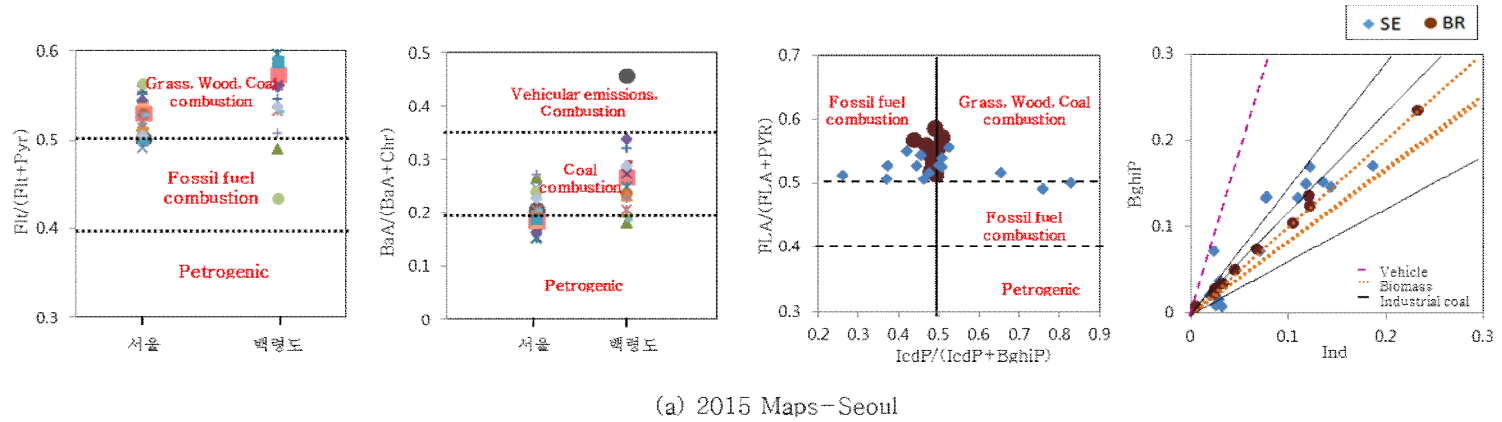


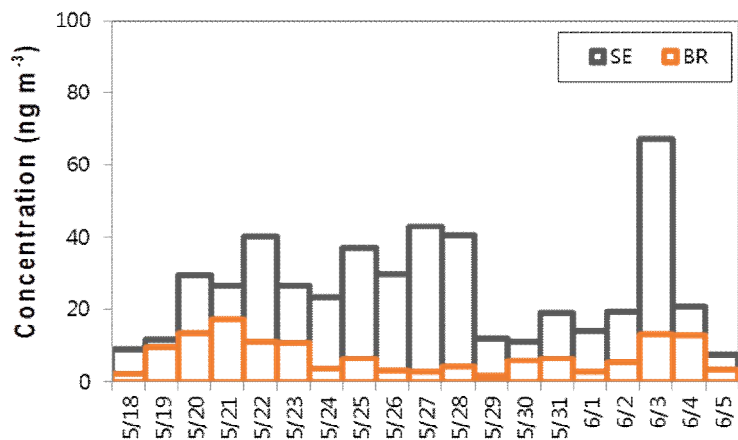
Figure 9. Distribution of diagnostic ratios of specific PAH compounds during MAPS-Seoul (a) and KORUS-AQ (b).

2) n-Alkanes의 농도 분포

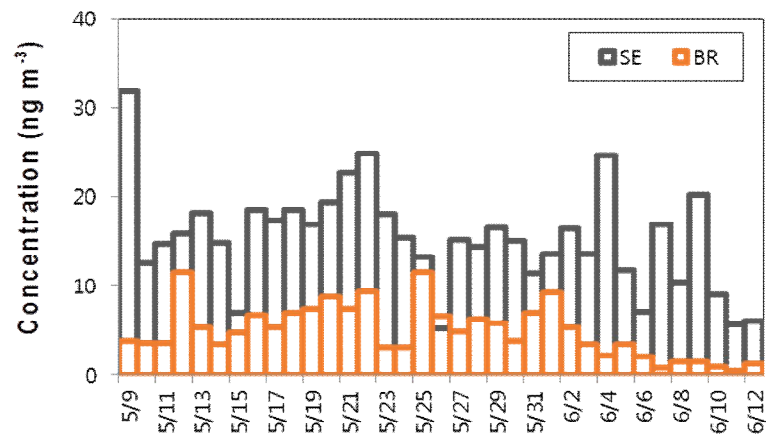
2015년도와 2016년도의 서울과 백령도 PM2.5에서 검출된 17종의 n-Alkane 성분들의 일자별 농도의 합을 Figure 10 에서 보여주고 있다. n-Alkane은 2015년도와 2016년도 모두 백령도보다 서울의 농도가 높은 수준을 보였다. 2015년도의 n-Alkane의 서울의 평균농도는 $25.63 \pm 15.07 \text{ ng m}^{-3}$ 이었고, 백령도의 평균농도는 $7.10 \pm 4.64 \text{ ng m}^{-3}$ 으로, 서울이 백령도에 비해 약 4배 정도 높은 수준을 보였다. n-Alkane의 배출량이 전년도에 비해 약 1/2배 감소한 2016년도에서는 서울과 백령도 지역 모두 농도가 감소하였으나, 2015년도와 마찬가지로 서울이 백령도에 비해 높은 농도 수준을 가지며, 서울의 평균농도는 $15.16 \pm 5.69 \text{ ng m}^{-3}$ 이었고, 백령도의 평균농도는 $4.88 \pm 2.94 \text{ ng m}^{-3}$ 으로, 서울이 백령도에 비해 약 3배 정도 높은 수준을 보였다.

n-Alkane은 화석연료의 연소과정 또는 식물의 잎을 코팅하고 있는 Plant wax의 주 성분이다. 또한 자동차와 천연가스의 연소과정 및 고기구이와 같은 일차오염원에서도 배출되어 대기 중 농도를 결정하는 것으로 알려져 있다. 2015년도의 백령도에서의 n-Alkane의 농도가 서울에 비해서는 낮지만, 앞에서 설명한 PAHs의 서울과 백령도의 농도 차보다 적게 나는 이유가 백령도가 Plant wax 등 에서 생성되는 자연적 배출원의 영향이 있기 때문이라고 판단 할 수 있다. 반면 2016년도에는 서울의 시료를 식물이 많은 올림픽공원에서 채취하였기 때문에 2015년도의 두 지역의 농도 차이보다 비교적 작은 농도차이를 보인다고 할 수 있다. n-Alkane 성분들의 개별 농도분포(Figure 11)를 살펴보면, 서울과 백령도가 2015년과 2016년 모두 유사한 분포를 보였고, 두 지역 모두 C₂₅, C₂₇, C₂₉, C₃₁이 주요 성분으로 파악되었다.

n-Alkane 성분들은 배출 또는 생성 특성에 따라 홀수탄소와 짝수탄소의 비율 분포도가 다르게 나타나는 특징이 있다. 예를 들어 홀수 탄소수를 가진 성분은 주로 식물체의 영향이 큰 반면, 짝수 탄소수를 가진 성분은 화석연료의 연소에서 배출된다. 따라서, n-Alkane 성분들은 탄소수에 따라 대기 미세먼지의 인위적 및 자연적 배출 기여도를 평가하는 지표인 carbon preference index (CPI)와 Plant wax contributions (Wax_{Cn})을 통해 이들의 배출특성을 파악 할 수 있다. Table 6는 2015, 2016년도 서울과 백령도의 PM2.5시료에서 분석한 n-Alkane 성분들의 탄소수에 따른 배출 특성을 예측한 결과이다.



(a) 2015 Maps-Seoul



(b) 2016 KORUS-AQ

Figure 10. Temporal variations of total n-Alkanes concentrations at Seoul and Baekryeongdo during 2015 Maps-Seoul and 2016 KORUS-AQ campaigns.

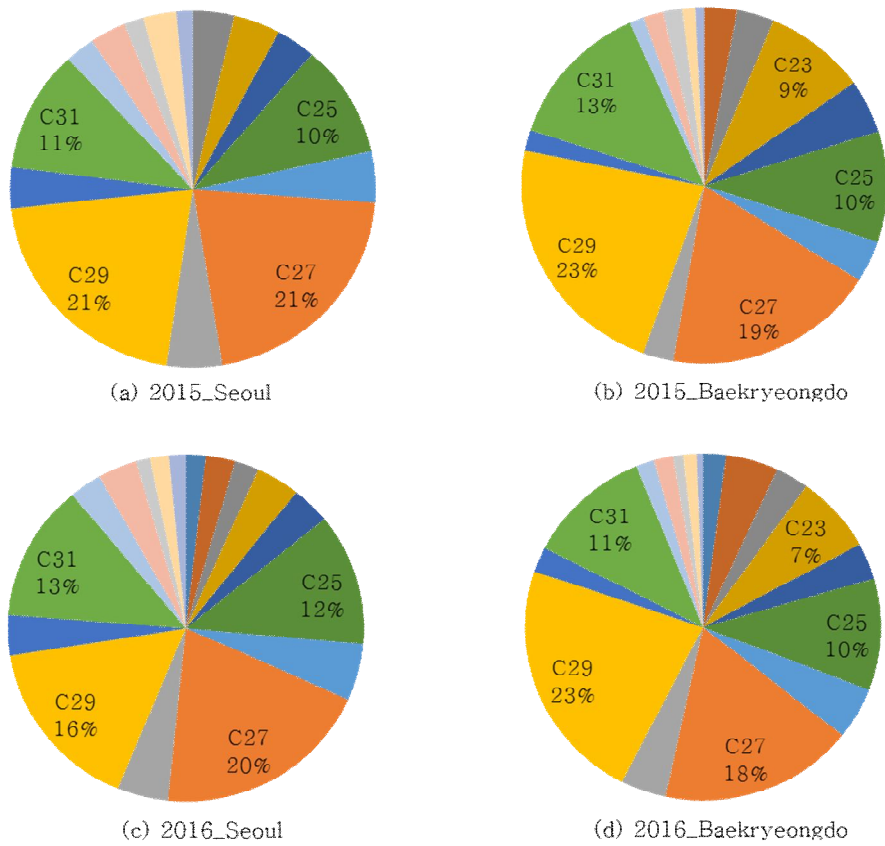


Figure 11. Composition of individual n-Alkanes compounds at Seoul and Baekryeongdo during 2015(Maps-Seoul) and 2016 (KORUS-AQ) campaigns.

Table 8. n-Alkanes CPI index in 2015 and 2016 season

	2015 May-June		2016 May-June	
	Seoul	Baekryeongdo	Seoul	Baekryeongdo
n-Alkanes	25.63 ± 15.07	7.10 ± 4.64	15.16 ± 5.69	4.88 ± 2.94
WNA %^a	49 ± 11	64 ± 13	52 ± 8	58 ± 11
Plant wax (%)	13.6 ± 11.0 (53%)	4.7 ± 3.4 (67%)	7.9 ± 3.5 (52%)	2.9 ± 2.1 (60%)
Fossil fuel (%)	12.0 ± 5.6 (47%)	2.4 ± 1.5 (33%)	7.3 ± 2.7 (48%)	2.0 ± 1.1 (40%)
CPI_(C21-C36)^b	3.0 ± 1.3	4.9 ± 2.3	3.2 ± 0.7	4.0 ± 1.4

^a : WNA% : Wax n-Alkanes percentage ($\sum C$ odd number / \sum n-Alkanes*100)

^b : CPI : $\sum C$ odd number / $\sum C$ even number

2015년 서울의 경우 식물체에 의해서 형성된 n-Alkane의 비율이 53%로 계산되었고, 백령도에서는 67%로 서울보다 높은 비율을 차지하였다. 2016년 서울의 경우 식물체에 의해서 형성된 n-Alkane의 비율이 52%로 계산되었고, 백령도에서는 60%로 서울보다 약간 높은 비율을 차지하였다. 또한 홀수/짝수에 대한 탄소수 농도의 비인 CPI 지수가 백령도가 서울보다 높은 값을 보였다. CPI 지수는 Figure 12 에서도 볼 수 있듯이, 3을 기준으로 3 이하는 인위적 생성의 영향을 나타내고, 3이상은 자연적 생성의 영향으로 판단되기도 한다(Simoneit, 1989). 2015년도와 2016년 모두 서울은 대부분이 인위적 생성의 영향을 띄었고, 백령도는 자연적 배출원의 영향이 더 큰 것으로 판단된다.

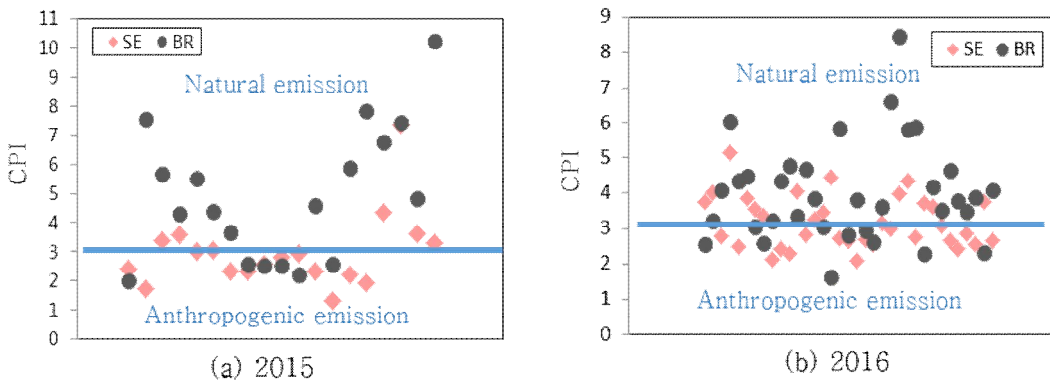


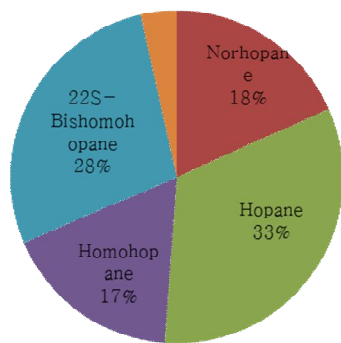
Figure 12. Distribution of CPI index in Seoul(SE) and Beakryeongdo(BR) during 2015 and 2016.

3) Hopanes의 농도 분포

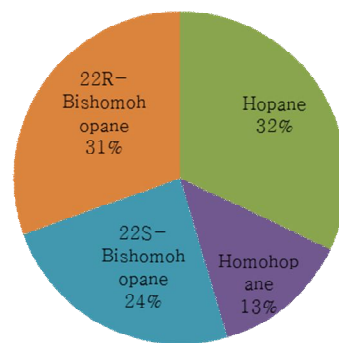
본 연구에서는 6종의 Hopane 성분들을 분석하였고, 이 중 2015년의 서울과 백령도 지역에서는 공통적으로 4종의 성분들이 검출되었다(Figure 13). 이때 서울의 농도가 백령도의 농도보다 1.3배가 높았으며, 서울 지역에서 가장 높은 농도를 보인 성분으로는 17 α (H)-21 β (H)-Hopane 이였고, 다음으로는 17 α (H)-21 β (H)-22S-Bishomohopane 와 17 β (H)-21 α (H)-30-Norhopane, 17 α (H)-21 β (H)-22R-Homohopane, 순 이였다. 백령도에서는 17 α (H)-21 β (H)-Hopane과 17 α (H)-21 β (H)-22R-Bishomohopane의 농도가 가장 높은 비율을 차지하였다.

2016년의 서울과 백령도 지역에서도 공통적으로 4종의 성분들이 검출되었다(Figure 13). 이때 서울의 농도가 백령도의 농도보다 4배가 높았으며, 서울 지역에서 가장 높은 비율을 차지하는 성분은 17 α (H)-21 β (H)-Hopane 이였고, 나머지 세 성분인 17 α (H)-21 β (H)-22R-Bishomohopane과 17 α (H)-21 β (H)-22S-Bishomohopane, 17 α (H)-21 β (H)-22R-Homohopane 은 서로 비슷한 농도수준을 보였다. 백령도 지역은 7 α (H)-21 β (H)-22S-Bishomohopane과 17 α (H)-21 β (H)-22R-Bishomohopane이 가장 높은 농도수준을 보였고, 17 α (H)-21 β (H)-Hopane 과 17 α (H)-21 β (H)-22R-Homohopane의 농도는 서로 비슷한 농도 수준을 보였다.

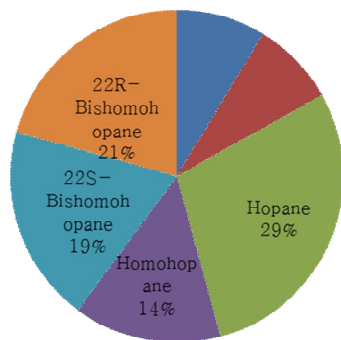
Hopane 성분들은 윤활유 성분으로써 정제된 석유 제품에 사용되며 자동차 배기가스에 대한 고유 마커로 알려져 있다(Simoneit, 1999; Stone et al., 2010). 또한 화석연료의 연소 및 석탄의 연소와 오일의 연소와 같은 배출원 배출에도 존재한다고 알려져 있다(Oros and Simoneit, 2000). (Rogge et al., 1997). 이를 통해 2015년 2016년의 서울과 백령도 지역의 농도분포가 다르게 나타나는 것으로 보아, 두 지역의 대기 중 PM_{2.5}에 미치는 연소의 영향이 다를 수 있다고 생각 할 수 있다.



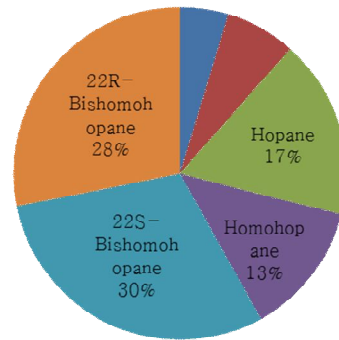
(a) 2015_Seoul



(b) 2015_Baekryeongdo



(c) 2016_Seoul



(d) 2016_Baekryeongdo

Figure 13. Composition of individual Hoapne compounds at Seoul and Baekryeongdo during 2015(Maps-Seoul) and 2016 (KORUS-AQ) campaigns.

4) n-Alkanoic acids의 농도 분포

n-Alkanoic acids도 n-alkane과 유사하게 탄소 수에 따라 생성원인이 달라지고, 화석연료에 의한 인위적 배출(고기구이, 도로의 먼지, 담배연기, 교통수단, 연기 등등)과 동시에 식물체 등에 의한 자연적 생성이 주요 원인이다. 대부분의 바탕시료에서는 인위적 요인과 대기 중 화학반응을 일으켜 생성되는 물질이 섞여있는 상태로 이 중 가장 높은 농도를 가지는 값을 C_{max} 라고 하며, 대부분 C_{16} 과 C_{18} 이 주요 성분이었다. C_{16} 은 식물체에서 주로 배출되는 반면, C_{18} 은 고기구이와 같은 인위적 배출의 원인인 것으로 보고되고 있다. n-Alkanoic acid 총 농도의 평균은 2015년 서울은 $94.01 \pm 29.64 \text{ ng m}^{-3}$ 이었고, 백령도는 $23.94 \pm 10.72 \text{ ng m}^{-3}$ 으로 서울이 백령도의 농도에 비해 약 4배 정도 높은 것을 알 수 있었고, 2016년 서울은 $52.71 \pm 15.74 \text{ ng m}^{-3}$ 이었고, 백령도는 $14.27 \pm 8.81 \text{ ng m}^{-3}$ 으로 2015년도와 마찬가지로 서울이 백령도의 농도에 비해 약 4배정도 높은 값을 가지는 것을 알 수 있었다.

Figure 14에서는 서울과 백령도 PM2.5에서 검출된 18종의 n-Alkanoic acid 성분들의 농도 분포를 연도별로 나타내었다. 이때 서울과 백령도의 성분별 농도분포가 2015년과 2016년 모두 서울과 백령도 지역의 주요 성분이 C_{16} 과 C_{18} 로 유사한 것을 볼 수 있었다. 앞서 말했듯이 C_{16} 과 C_{18} 이 주 성분으로써 고기구이의 연소에 의해 생성되는 C_{18} 과 Wood burning에 의해 생성되는 C_{16} 의 비율인 C_{18}/C_{16} ratio를 통하여 고기구이 영향의 기여도를 평가 할 수 있다. Table 7에서 볼 수 있듯이 2015년은 서울이 백령도에 비해 약간 높으며, 2016년은 백령도가 서울에 비해 약간 높은 비율을 가지지만 두 연도의 해당 지역 모두 거의 비슷한 C_{18}/C_{16} Ratio 수준을 가지고 있는 것을 볼 수 있는 것으로 보아, 이는 해당 연도의 두 지역 모두 고기구이에 의한 연소영향과 식물체의 연소에 의한 영향을 비슷하게 가지고 있다고 볼 수 있다.

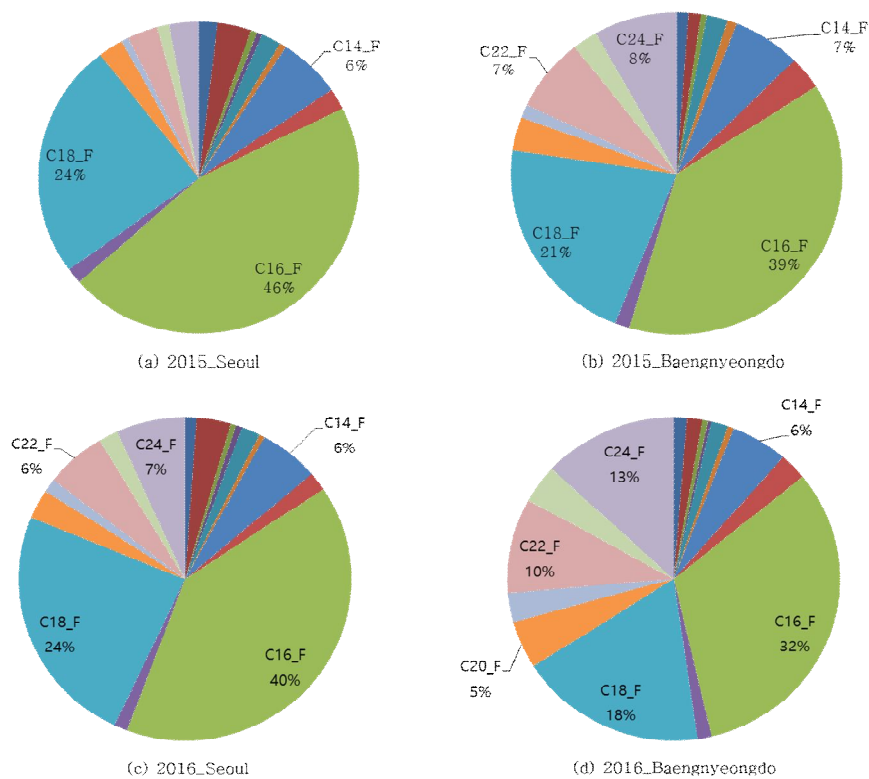


Figure 14. Composition of individual n-Alkanoic acids compounds at Seoul and Baekryeongdo during 2015(Maps-Seoul) and 2016 (KORUS-AQ) campaigns.

Table 9. C₁₈/C₁₆ ratios for the sampling site(Seoul and Beakryeongdo) by year

	2015		2016	
	Seoul	Beakryeongdo	Seoul	Beakryeongdo
C ₁₈ /C ₁₆	0.52 ± 0.10	0.54 ± 0.10	0.60 ± 0.06	0.57 ± 0.12
<i>n</i> ^a	19	16	35	34

^a : *n* : Sample number.

5) Dicarboxylic acids의 농도 분포

본 연구에서는 Dicarboxylic acid의 농도분포는 PM_{2.5} 내 전체 유기성분 구성비율 중 약 40-60%정도를 차지하여 가장 높은 농도분포를 가지는 것을 알 수 있다. 또한, Dicarboxylic acid 성분들은 다른 유기성분들에 비하여 일차 배출원의 영향보다는 이차 생성의 영향이 더 큰 것으로 평가되고 있다. 그렇기 때문에 배경지역에서도 Dicarboxylic acids의 농도가 높은 경우가 나타난다. 본 연구에서는 2015년과 2016년도의 서울과 백령도 지역에서의 Dicarboxylic acids의 농도를 살펴본 결과 2015년도 백령도는 $90.96 \pm 45.78 \text{ ng m}^{-3}$ 이었고, 서울은 $171.81 \pm 83.15 \text{ ng m}^{-3}$ 으로 서울이 백령도보다 Dicarboxylic acid의 농도가 약 2배 정도 높은 것을 볼 수 있지만, 전체 구성성분의 비율로 따지면 서울의 Dicarboxylic acid의 농도는 전체 구성비율의 약 42%를 차지하고, 백령도의 경우는 약 62%를 차지하여 2015년 백령도의 경우 측정기간 동안의 Dicarboxylic acid의 영향이 서울보다 지배적이기 때문에, 일차배출원의 영향이 매우 낮을 것으로 예상되는 백령도에서는 서울에 비해 대기광화학반응에 의한 이차생성의 영향이 주요 원인이라고 할 수 있다.

2016년도의 서울지역의 Dicarboxylic acid의 농도는 $260.61 \pm 179.92 \text{ ng m}^{-3}$ 으로 전체적인 대기 중 유기성분들의 농도가 작년과 유사하지만 Dicarboxylic acid의 농도는 작년에 비해 약 1.5배 증가하였고, 구성 비율 또한 약 61%로 증가한 것을 볼 수 있었다. 백령도의 경우 $75.67 \pm 53.00 \text{ ng m}^{-3}$ 으로 전체 비율의 약 57%로 작년에 비하여 농도나 구성비율이 크게 변화가 없는 것을 알 수 있었다. Figure 15에서는 2015년과 2016년의 Dicarboxylic acid 성분들의 개별 농도분포를 보여주고 있다. 2015년의 경우 서울과 백령도 지역의 개별성분 농도분포는 다르게 나타났다. 백령도에서는 서울에 비해 C₃ diacid(Malonic acid)의 농도가 C₄ diacid(Succinic acid) 농도보다 높게 나타나는 것을 볼 수 있었다(figure 16). C₄ diacid는 C₃ diacid의 광화학반응의 전구물질로 C₃/C₄ 비율이 0.3에서 0.5 사이의 값을 가지면 자동차 배기가스의 배출 또는 화석연료의 연소에 의한 영향이 크다고 알려져 있는데, C₃ diacid는 연소 과정 중 C₄ diacid 보다 열에 안정되지 않아서 더 생성될 가능성이 크다. 또한 C₃/C₄비율이 1보다 크면 광화학반응

을 통한 반응 생성물이 증가했다는 것을 알 수 있다. 그림에서 볼 수 있듯이 2015년도
 는 서울에 비해 백령도가 C_3/C_4 ratio가 더 크고, 서울의 C_3/C_4 비율은 자동차 배기가
 스의 배출이나 화석연료의 연소에 의한 영향이 큰 0.3에서 0.5 사이의 비율이 대부분인
 것을 볼 수 있으며, 백령도는 C_3/C_4 비율이 대부분 1 이상인 것으로 보아 이차생성의
 요인이 서울에 비해 더 큰 것을 알 수 있다. 또한, 일별 차이가 심하다는 것으로 보아
 백령도가 서울에 비해 광화학반응에 의한 Dicarboxylic acid의 형성이 더 지배적인 것
 을 의미한다.

2016년도의 경우도 서울과 백령도의 개별성분의 농도분포가 다른 것을 알 수 있었으
 나(Figure 15), C_3/C_4 ratio를 살펴보았을 때 2015년도와는 다른 분포를 가지는 것을 볼
 수 있다(Figure 16). 2015년도의 C_3/C_4 ratio는 앞서 설명했듯이 서울과 백령도 지역의
 비율이 눈에 띄게 차이가 났으며, 백령도 지역이 C_3/C_4 ratio 비율이 더 높았던 반면,
 2016년도에는 서울과 백령도 지역이 비슷한 분포를 가지며, 두 지역 모두 일별 분포
 차이가 큰 것을 볼 수 있었다.

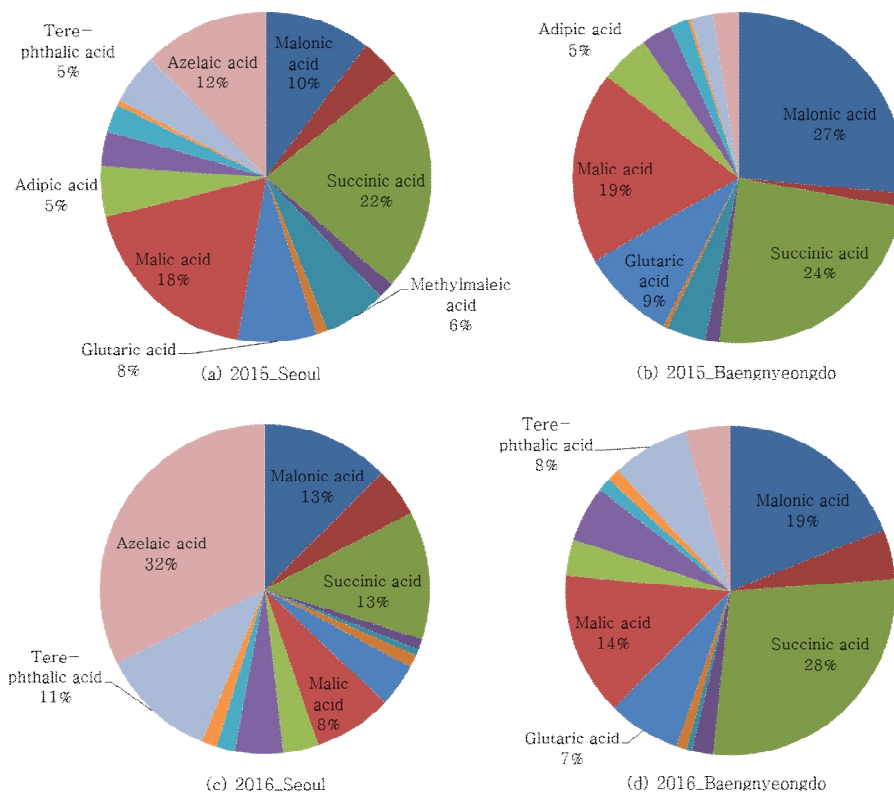
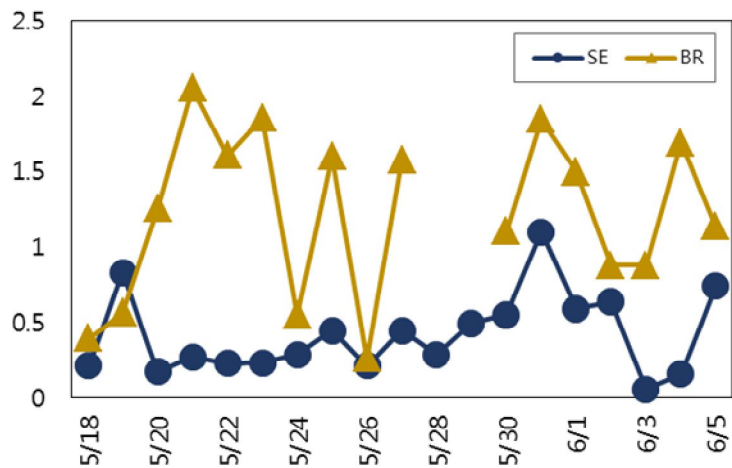
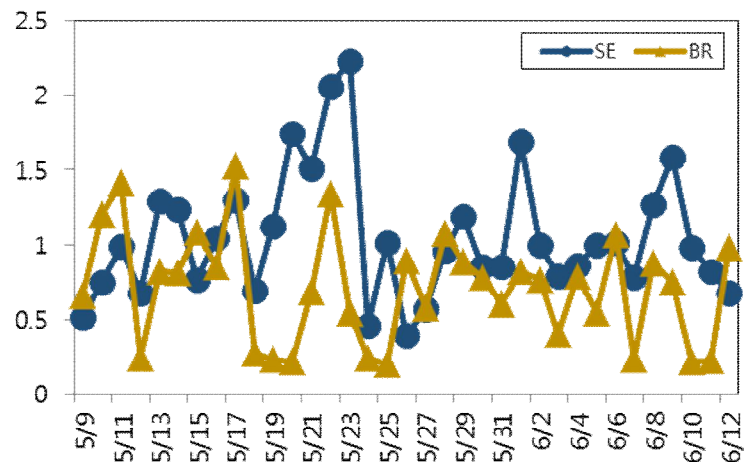


Figure 15. Composition of individual Dicarboxylic acids compounds at Seoul and Baekryeongdo during 2015(Maps-Seoul) and 2016 (KORUS-AQ) campaigns.



(a) 2015



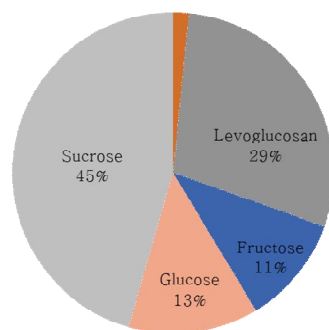
(b) 2016

Figure 16. C_3/C_4 ratios for the sampling site(Seoul and Beakryeongdo) during 2015(Maps-Seoul) and 2016 (KORUS-AQ) campaigns.

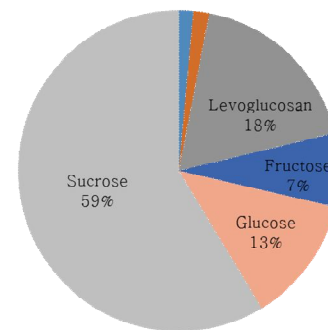
6) Sugars의 농도 분포

대기 중 Sugar 성분들의 주된 생성원인은 바이오매스의 불완전 연소와 꽃가루에 의한 먼지의 조성 등으로 알려져 있다. 본 연구에서 분석한 Sugar 성분들은 총 9종으로 이들의 총 농도는 2015년 서울의 경우 $111.35 \pm 49.08 \text{ ng m}^{-3}$ 이었고, 백령도에서는 $23.46 \pm 23.36 \text{ ng m}^{-3}$ 으로, 약 5배 정도 높았다. 또한 2016년 서울의 경우 $85.25 \pm 68.37 \text{ ng m}^{-3}$ 이었고, 백령도는 $35.58 \pm 34.46 \text{ ng m}^{-3}$ 이었다. 개별성분들의 농도분포(Figure 17)을 살펴보면 2015년도와 2016년도 서울과 백령도의 주요 구성성분은 Sucrose와 Levoglucosan이 지배적인 것을 볼 수 있으나, 구성비율에 있어서는 서울과 백령도 지역에 약간의 차이가 있는 것을 알 수 있었다. 이때 Sucrose의 구성비율이 두 지역 모두 높은 이유는, Sucrose의 경우 꽃가루의 주성분으로 알려져 있어, 본 연구가 진행된 시기가 모두 5-6월 인 것을 감안 하였을 때 높은 농도의 Sucrose는 꽃가루의 영향으로 판단된다. 또한 Levoglucosan은 바이오매스 연소 배출의 장거리 이동을 가장 확실하게 나타내는 분자 마커로 사용된다고 알려져 있다(Fraser and Kalyan et al, 2000). 이를 통하여 서울과 백령도에서의 바이오매스의 영향을 판단하기 위해 Levoglucosan의 일별 농도 분포를 살펴보았다(Figure 18). 2015년에는 서울이 백령도에 비해 약 7배 정도 높은 것을 알 수 있었고, 5월 20일과 31일일에 Levoglucosan의 농도가 증가하는 것을 볼 수 있다. 이 시기에 전체적인 Sugar의 농도는 Figure 19에서 볼 수 있듯이 다른 날들과 비슷한 농도를 보이는 것으로 보아, 해당 두 날짜에는 바이오매스 연소의 영향이 강하게 일어난 것이라고 예상 할 수 있다. 2016년도 역시 서울이 백령도에 비해 Levoglucosan의 농도가 약 5배 정도 높은 것을 볼 수 있다. 이때 5월 20일부터 23일과 6월 1일에 서울과 백령도가 유사한 분포를 보이며 증가하는 것을 볼 수 있었다. 해당 날짜의 Sugars그룹의 생성 특성을 살펴보기 위해 일자별로 바이오매스의 연소영향인 Levoglucosan과 꽃가루의 영향인 Sucrose의 농도분포를 살펴보았다(Figure 20). 먼저 2016년 6월 1일에 두 지역의 Sugars그룹의 농도 증가(Figure 19 (b))는 Sucrose의 농도와 같이 증가하는 것으로 보아 계절적으로 꽃가루의 영향이 있었다고 생각할 수 있었다(Figure 20).

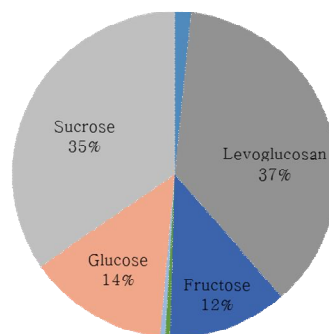
5월 20일부터 23일에 해당되는 두 지역의 Sugars그룹의 농도 증가(Figure 19 (b))는 Figure 20에서 볼 수 있듯이 바이오매스 연소가 생성 원인인 Levoglucosan의 농도가 두 지역이 일정한 분포를 가지며 증가하는 것을 볼 수 있었다. 이때, 해당날짜에 대해 다른 그룹 중 연소배출원과 관련이 있는 그룹인 PAHs, n-Alkanes, n-Alkanoic acids 그룹의 일별 농도분포를 비교한 결과(Figure 21), Sugar 그룹 외에도 PAHs, n-Alkanes, n-Alkanoic acids 그룹의 농도가 해당날짜에 함께 증가 하는 것을 볼 수 있었다. 이를 통해 2016년 5월 20일부터 23일의 배출원의 특성은 연소 배출원 중 특히 바이오매스의 연소가 주된 원인이라고 설명 할 수 있다.



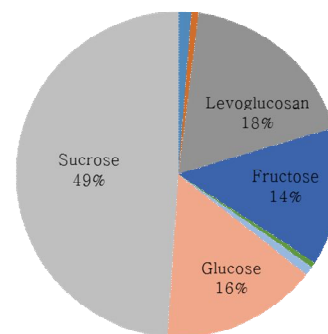
(a) 2015_Seoul



(b) 2015_Baengnyeongdo

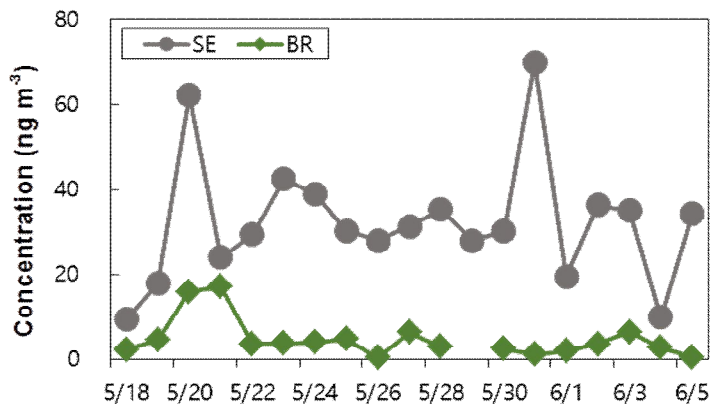


(c) 2016_Seoul

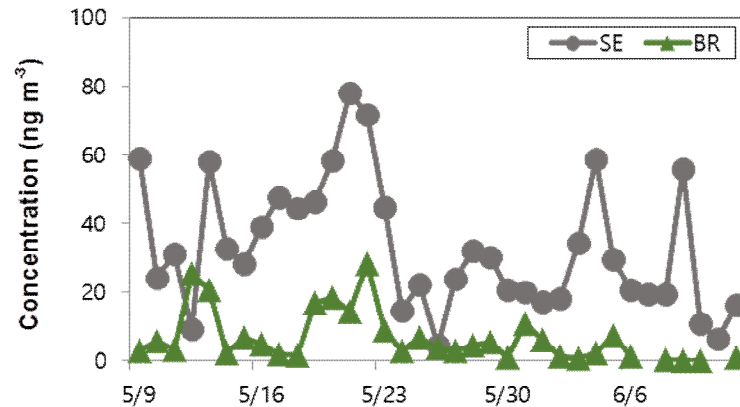


(d) 2016_Baengnyeongdo

Figure 17. Composition of individual Sugars compounds at Seoul and Baekryeongdo during 2015(Maps-Seoul) and 2016 (KORUS-AQ) campaigns.

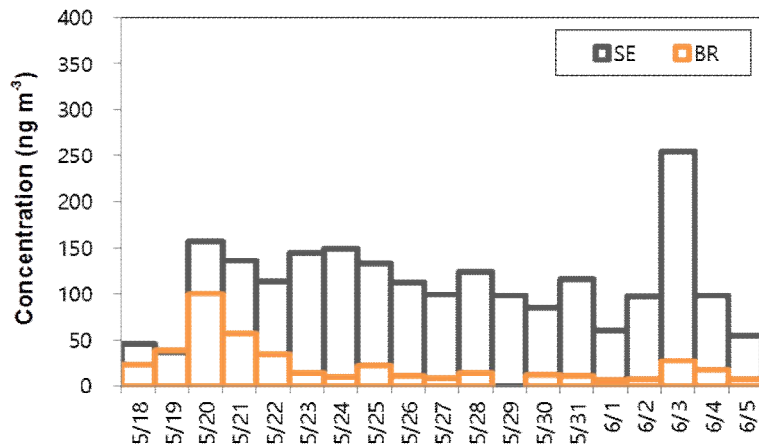


(a) 2015 May-Jun

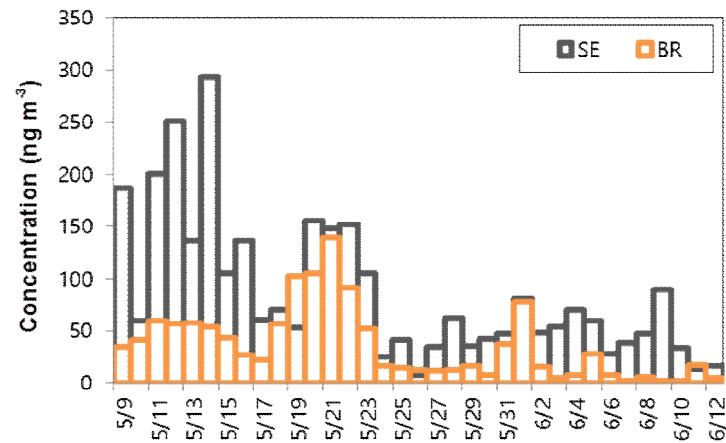


(b) 2016 May-Jun

Figure 18. Daily concentration distribution of Levoglucosan during 2015(Maps-Seoul) and 2016 (KORUS-AQ) campaigns.



(a) 2015 May-Jun



(b) 2016 May-Jun

Figure 19. Temporal variations of total Sugars concentrations at Seoul and Baekryeongdo during 2015(Maps-Seoul) and 2016 (KORUS-AQ) campaigns.

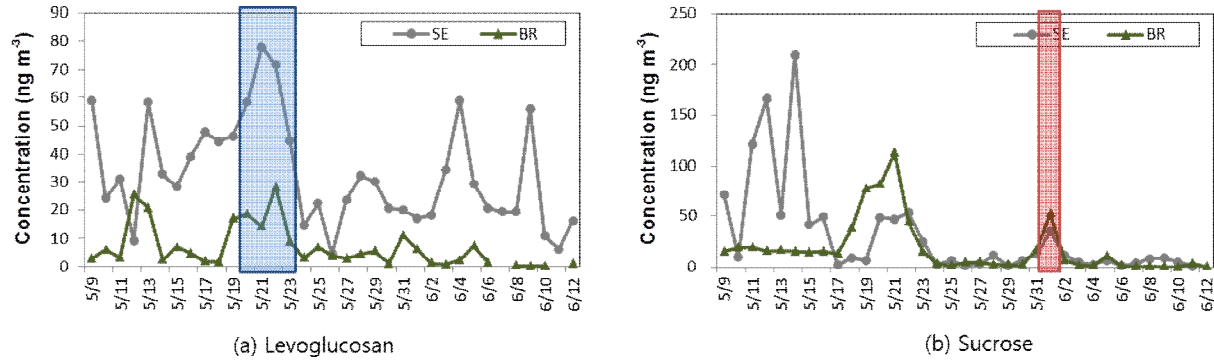


Figure 20. Daily concentration distribution of Levoglucosan(a) and Sucrose(b) during 2016 KORUS-AQ campaigns.

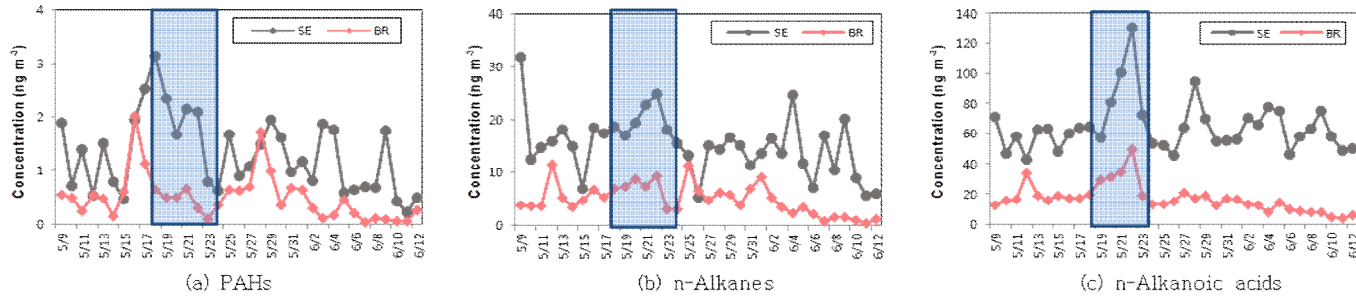


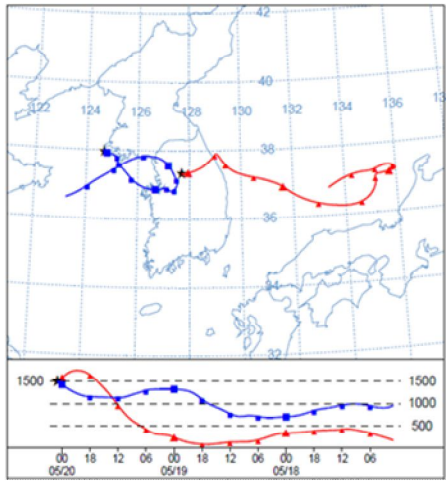
Figure 21. Daily concentration distribution of PAHs(a), n-Alkanes(b) and n-Alkanoic acids(C) during 2016 KORUS-AQ campaigns.

3. 지역별 유기성분 배출원 특성

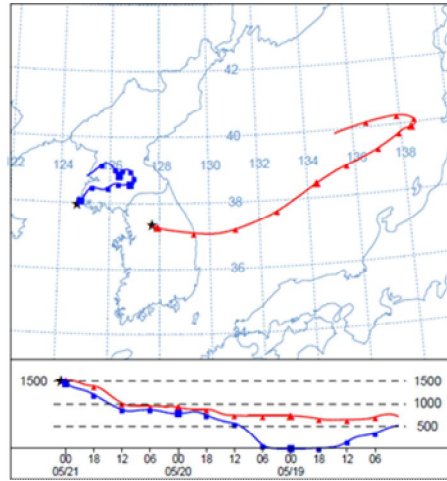
1) HYSPLIT 모델을 통한 역궤적 분석 결과

2016년 5월 20일부터 23일에 서울과 백령도 지역에 유입된 대기의 구성비율이 유사하다는 것을 앞 장에서 파악하였고, 이에 따라 해당 일자의 PM2.5 내 유기성분들의 궤적을 파악하여 이들의 생성원인을 규명하기 위하여 각 지역별로 HYSPLIT 모델을 통한 역궤적 분석을 실시하였다. 본 연구에서 적용한 역궤적 분석은 미국 NOAA에서 개발된 HYSPLIT 4 모델을 이용하여 궤적을 계산하였다. 필요한 기상자료는 NOAA/ARL에서 제공하는 자료를 이용하여 72시간의 역궤적을 계산하였다. 또한 산정된 역궤적 경로를 일별로 산출하여 궤적별 PM2.5 내 유기성분의 농도를 계산하였다.

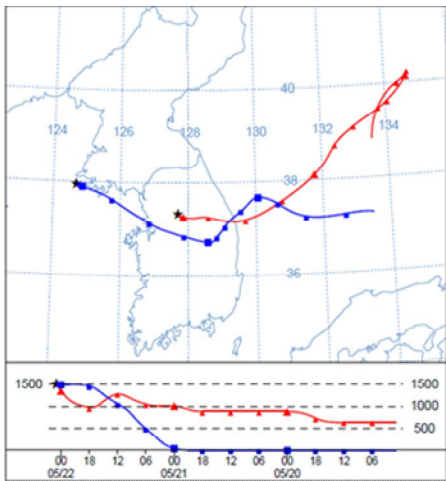
Figure 22에서는 2016년 5월 20일부터 23일까지의 역궤적 분석 결과를 보여주고 있다. 이때 공기궤의 이동을 살펴본 결과 해당 일자의 공기궤가 한반도 동쪽에서 시작하여 한반도 내부를 지나 백령도에까지 영향을 미치는 것을 알 수 있었다. 이는 앞 절에 언급하였듯이 5월 20일부터 5월 23일까지 바이오매스의 영향이 두 지역에 동시에 증가하는 것을 볼 수 있었는데, 이를 바탕으로 두 지역의 공기궤를 살펴본 결과 서울 인근의 바이오매스 연소 영향이 백령도의 대기까지 영향을 미치게 되어 해당 일자의 서울과 백령도 지역의 유기성분의 구성비율이 유사함을 알 수 있었고, 이를 통해 해당 일자에서는 서울과 백령도 지역의 대기질이 동시에 영향을 받고 있다고 생각할 수 있다.



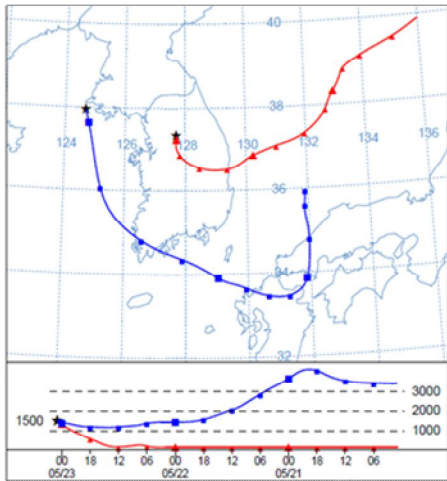
(a) 05/20



(b) 5/21



(c) 5/22



(d) 5/23

Figure 22. Cluster analysis of 5/20(a), 5/21(b), 5/22(c) and 5/23(d) during 2016 KORUS-AQ campaign by the HYSPLIT model.

2) 요인분석 결과

2015년도와 2016년도의 서울과 백령도에서 채취한 PM2.5 내 유기성분들의 생성에 영향을 미치는 요인이 어느 정도 있는지를 파악하기 위하여 각 지역별로 요인분석을 실시하였다.

2015년 서울의 경우 총 6개의 요인으로 나누어지고, 이는 전체 결과의 87%를 설명한다(Table 9). 먼저, 요인 1은 전체 결과의 24%를 설명하고, n-Alkanes 그룹중 인위적 연소의 영향이 큰 짝수 탄소개수를 가진 C28과 C30 성분들, n-Alkanoic acid의 성분들과, Dicarboxylic acid 중 광반응으로 인한 이차생성 외에도 연소로 인한 인위적인 직접 배출원과 관련 있는 Phthalic acid가 같이 추출되었다. 이 성분들의 공통점은 연소 배출원에서 배출되는 것으로 알려져 있다. 또한, 자동차 윤활유 성분으로 자동차 배기가스에 대한 고유 마커인 Hopane 그룹의 상관성이 가장 높게 추출된 것으로 보아 요인 1은 차량에 의한 연소배출원의 영향에 의해 추출되었다고 판단되어진다. 요인 2는 전체결과 22%를 설명하고, n-Alkane 성분들 중 자연적인 배출원의 영향이 높은 홀수탄소개수를 가진 성분들인 C27, C29, C31과, Sugar 그룹의 Sucrose 성분과 높은 상관성을 보였다. 이들은 모두 식물체에서 방출되는 성분으로서 연소배출원의 영향이 있는 PAHs그룹과도 상관성을 보여, 요인 2는 바이오매스 연소에 의한 배출의 영향으로 판단되어진다. 요인 3은 전체결과 16%를 설명하고, Tere-phthalic acid를 제외한 모든 Dicarboxylic acid 성분들이 높은 상관성을 보이는 것을 보아 이차생성에 의한 영향으로 판단되어진다. 요인 4는 전체 결과의 11%를 설명하고, PAHs 중 일부인 Fluoranthene, Chrysene과 Benzo [b] fluoranthene의 상관성이 보여 화석연료의 연소 배출원의 영향으로 해석되어졌다. 요인 5와 6은 상관성을 가지는 성분들의 개수가 작아 요인을 파악하기 어려웠다. 최종적으로 2015년 서울 대기 중 PM2.5 내 유기성분들의 주요 생성원인은 총 6개로, 자동차 연소, 바이오매스 연소, 이차생성, 화석연료 연소로 설명되었다.

2015년 백령도의 경우 총 3개의 요인으로 나누어진다(Table 10). 먼저 요인 1은 전체 결과의 43%를 나타내었고 n-Alkane 성분들과 Dicarboxylic acid 그룹 중

Woodsmoke marker로 알려져 있는 Phthalic acid와 Tere- Phthalic acid 성분들과, 이외에도 이차 생성의 영향의 marker로 사용되는 Dicarboxylic acid 성분이 높은 상관성을 보이고, Sugar 중 Levoglucosan의 요인이 높은 수준의 상관성을 보이는 것을 알 수 있다. 따라서 요인 1은 바이오매스의 연소에 의한 이차생성의 영향이라고 판단하였다. 요인 2는 전체결과의 37%를 나타내었고 대부분의 PAHs 성분끼리 높은 상관성을 가져 화석연료의 연소의 영향이라고 판단하였다. 요인 3은 Sugar 그룹 중 꽃가루에서 대부분 생성된다고 알려진 Sucrose와 n-Alkanoic acid 성분이 높은 상관성을 보여 꽃가루에 의한 영향이라고 판단하였다. 최종적으로 2015년 백령도의 대기 중 PM2.5 내 유기성분들의 주요 생성원인은 총 3개로, 바이오매스 연소, 화석연료 연소, 꽃가루의 영향으로 설명되었다.

2016년 서울의 경우 총 6개의 요인으로 나누어지고, 이는 전체 결과의 88%를 설명한다(Table 11). 먼저 요인 1은 PAHs성분과 n-Alkane성분 중 연소배출원의 영향이 큰 짝수 탄소개수를 가진 C28, C30과 Sugar성분 중 바이오매스 연소의 영향의 마커인 Levoglucosan이 서로 상관성을 가지는 것으로 보아 요인 1은 바이오매스의 연소에 의한 요인으로 생각할 수 있다. 요인 2는 전체 결과의 17%를 나타내고 n-Alkane성분 중 연소배출원의 영향이 큰 짝수 탄소개수를 가진 C28, C30과 요리에 의해 생성되는 연소특성을 가진 n-Alkanoic acid 성분이 높은 상관성을 가지고 있는 것으로 보아 요인 2는 요리에 의한 영향으로 평가되었다. 요인 3은 전체결과의 13%를 나타내며 Malic acid를 제외한 모든 dicarboxylic acids 성분들이 높은 상관성을 보였기 때문에 이차생성의 영향으로 판단되어진다. 요인 4는 주로 자동차연소에서 배출되는 Hopane 성분들의 상관성이 높았다. 따라서, 요인4은 자동차 연소에 의한 배출영향으로 해석되어진다. 요인 5는 n-Alkane성분 중 자연적인 배출원의 영향이 높은 홀수탄소개수를 가진 성분들인 C29, C31과, Sugar 그룹의 Sucrose 성분과 높은 상관성을 보였다. 이들은 모두 식물체에서 방출되는 성분으로서 요인 5는 자연적 생성에 의한 배출의 영향으로 판단되어진다. 요인 6은 상관성을 가지는 성분들의 개수가 작아 요인을 파악하기 어려웠다. 최종적으로 2016년 서울 대기 중 PM2.5 내 유기성분들의 주요 생성원인은 총 6개로, 바이오매스 연소, 요리에 의한 연소영향, 이차생성, 자동차 연소, 자연적 생성으로 설명

되었다.

2016년 백령도의 경우 총 5개의 요인으로 나누어진다(Table 12). 이는 전체 결과의 87%를 설명한다. 먼저 요인 1은 전체결과의 26%를 설명하며 연소배출원의 영향이 있는 PAHs성분들이 서로 높은 상관성을 가지는 것을 보아 요인 1은 화석연료 연소의 영향이라고 판단하였다. 요인 2는 전체 결과의 20%를 설명하며 n-Alkane성분 중 연소배출원의 영향이 큰 짝수 탄소개수를 가진 C28, C30과 자동차의 연소과정에서 생성되는 Hopane 성분이 모두 높은 상관성을 보이는 것으로 보아, 요인 2는 자동차 연소라고 판단할 수 있다. 요인 3은 전체결과의 17%를 설명하고 Dicarboxylic acid 성분 중 Succinic acid를 제외한 나머지 성분들이 높은 상관성을 보이는 것을 보아 이차생성의 영향이라고 판단하였다. 요인 4는 전체결과의 15%를 나타내며, n-Alkane성분 중 자연적인 배출원의 영향이 높은 홀수탄소개수를 가진 성분들인 C27, C31과, 바이오매스의 연소과정에서 생성되는 Sugar 성분과 높은 상관성을 보였다. 이들은 모두 식물체에서 방출되는 성분으로서 요인 4는 전체 결과의 10%를 나타내며, 바이오매스 연소 영향으로 판단하였다. 마지막으로 요인 5는 상관성을 가지는 성분들의 개수가 작아 요인을 파악하기 어려웠다. 최종적으로 2016년 백령도 대기 중 PM2.5 내 유기성분들의 주요 생성원인은 총 5개로, 화석연료의 연소, 자동차 연소, 이차생성, 바이오매스 연소의 영향으로 설명되었다.

Table 10. Factor analysis of 2015 MAPS-Seoul campaign in Seoul

organic compounds	Factor					
	1	2	3	4	5	6
Flt		.714		.543		
Chry		.561		.528	.558	
BbF				.944		
BbP						.737
BghiP		.525				
C27		.548				.504
C28	.669					
C29		.954				
C30	.624					
C31		.932				
$\alpha\beta$ H	.968					
$\alpha\beta$ RHH	.933					
$\alpha\beta$ SBisHH	.839					
Levo					.940	
Sucrose		.798				
Malonic			.920			
Succinic			.947			
Malic			.778			
Phthalic			.899			
Tpthalic	.851					
C16-acid	.700					
C18-acid	.654					
Variance	24%	22%	16%	11%	8%	6%
Estimated sources	Vehicle emission	Biomass burning	Secondary formation	Fossil fuel emission		

Table 11. Factor analysis of 2015 MAPS-Seoul campaign in Baekryeongdo

organic compounds	Factor		
	1	2	3
Flt		.971	
Chry		.952	
BbF		.956	
BbP			
BghiP		.981	
C27	.914		
C28	.973		
C29	.894		
C30	.961		
C31	.881		
$\alpha\beta$ H	.709	.526	
$\alpha\beta$ RHH			
$\alpha\beta$ SBisHH			
Levo	.928		
Sucrose			.685
Malonic	.969		
Succinic			
Malic	.531	.704	
Phthalic	.813		.576
Tpthalic	.788		.572
C16-acid	.708		.694
C18-acid			.810
Variance	43%	37%	20%
Estimated sources	Secondary formation of Biomass burning	Fossil fuel emission	Influence of pollen

Table 12. Factor analysis of 2016 KORUS-AQ campaign in Seoul

organic compounds	Factor					
	1	2	3	4	5	6
Flt	.775					
Chry	.932					
BbF	.930					
BbP	.940					
BghiP	.909					
C27		.743				
C28	.546	.736				
C29					.742	
C30	.580	.678				
C31					.640	
$\alpha\beta$ H				.893		
$\alpha\beta$ RHH				.905		
$\alpha\beta$ SBisHH				.786		
Levo	.594					
Sucrose					.857	
Malonic			.755			.586
Succinic			.919			
Malic						.879
Phthalic			.910			
Tpthalic			.670			
C16-acid		.754				
C18-acid		.854				
Variance	27%	17%	13%	13%	10%	8%
Estimated sources	Biomass burning	Cooking emission	Secondary formation	Vehicle emission	Natural creation	

Table 13. Factor analysis of 2016 KORUS-AQ campaign in Baekryeongdo

organic compounds	Factor				
	1	2	3	4	5
Flt	.951				
Chry	.941				
BbF	.846				
BbP	.903				
BghiP	.960				
C27				.781	
C28		.642			
C29		.812			
C30		.708			
C31				.860	
$\alpha\beta$ H		.693			
$\alpha\beta$ RHH	.522	.794			
$\alpha\beta$ SBisHH		.780			
Levo				.857	
Sucrose				.713	
Malonic			.900		
Succinic		.693			
Malic			.839		
Phthalic			.808		
Tpthalic			.807		
C16-acid					.979
C18-acid					.988
Variance	26%	20%	17%	15%	10%
Estimated sources	Fossil fuel emission	Vehicle emission	Secondary formation	Biomass burning	

IV. 결론

도심지역인 서울과 배경지역인 백령도의 PM2.5 내 개별유기성분의 농도수준을 파악하여 두 지역의 유기성분의 생성원인의 특성을 살펴보았다.

1. 서울과 백령도에서의 유기성분들의 농도분포 특성을 살펴본 결과 2015년과 2016년 모두 도심지역인 서울이 배경지역인 백령도의 총 농도의 평균값 보다 약 3배가 높게 나타났다. 반면 2015년도의 유기성분 구성비율은 서울과 백령도 지역이 서로 다르게 나타났으며, 2016년도의 유기성분 구성비율은 서울과 백령도 지역이 유사하게 나타났다.

2. 2015년 MAPS-Seoul campaign 에서의 서울에서의 일별 유기성분 농도분포는 대체적으로 일정한 농도분포를 가지는 반면, 백령도의 농도분포는 서울과 다르게 일자별로 농도분포 차이가 큰 것을 볼 수 있었다. 반면, 2016년 KORUS-AQ campaign 에서의 서울과 백령도에서의 유기성분들의 농도분포 특성을 살펴본 결과 서울과 백령도 두 지역이 비교적 일정한 농도 패턴을 보이는 것을 알 수 있다.

3. 2015년 MAPS-Seoul campaign에서는 화석연료의 연소와 관련된 일차배출원의 영향이 큰 PAHs와 Hopane 그룹, 대기 광화학반응에 의한 생성이 주 생성원인으로 알려져 있는 dicarboxylic acids 그룹, 바이오매스 연소와 꽃가루에 의한 먼지의 조성에 의한 영향이 주 생성원인인 Sugar성분들의 개별성분들 간의 농도비율이 다르게 나타났다.

4. 2016년 KORUS-AQ campaign 에서는 대기 광화학반응에 의한 생성이 주 생성원인으로 알려져 있는 dicarboxylic acids 그룹의 개별성분들 간의 농도비율이 다르게 나타났으며, 나머지 그룹은 비슷한 분포를 나타냈다.

5. 역궤적 분석을 살펴본 결과 2016년 5월 20일부터 23일까지의 서울과 백령도 지역의 공기 케 이동이 한반도 동쪽에서 시작되어 한반도 내부를 지나 백령도로 유입되는 경로를 나타내며, 이는 서울과 백령도 지역의 대기질이 동시에 영향을 받는 것을 알 수 있다.

6. 개별 유기성분들의 요인분석결과를 살펴보면 서울은 2015년과 2016년 모두 여섯 개의 요인으로 주요 생성원인으로는 자동차 연소, 바이오매스 연소, 화석연료의 연소와 같은 연소배출원의 영향 이였고, 이들과 구분되는 이차생성과 요인의 영향도 함께 있는 것으로 판단되었다. 이는 서울의 생성원인이 일차배출원과 이차생성물질이 혼합되어있는 복합적인 대기상태를 가지고 있다고 판단 할 수 있다.

7. 백령도의 개별 유기성분들의 요인분석결과를 살펴보면 2015년도에는 바이오매스의 연소에 의한 이차생성, 화석연료의 연소나 꽃가루의 영향이 주요 생성원인 이였고, 2016년도에는 서울의 생성원인과 비슷하게 화석연료의 연소, 자동차 연소, 이차생성 바이오매스 연소와 같이 다양한 배출원과 생성원이 있어 2016년도의 백령도는 서울 대기의 영향이 있다고 할 수 있다.

【References】

1. Seinfeld, John H., and James F. Pankow. "Organic atmospheric particulate material." *Annual review of physical chemistry* 54.1 (2003): 121-140.
2. Yang, Hong, et al. "The chemical composition of inorganic and carbonaceous materials in PM 2.5 in Nanjing, China." *Atmospheric Environment* 39.20 (2005): 3735-3749.
3. Kanakidou, M., et al. "Organic aerosol and global climate modelling: a review." *Atmospheric Chemistry and Physics* 5.4 (2005): 1053-1123.
4. Poster, Dianne L., Joel E. Baker, and Raymond M. Hoff. "Measurement of the particle-size distributions of semivolatile organic contaminants in the atmosphere." *Environmental science & technology* 29.8 (1995): 1990-1997.
5. Bi, Xinhui, et al. "Distribution of particulate- and vapor-phase n-alkanes and polycyclic aromatic hydrocarbons in urban atmosphere of Guangzhou, China." *Atmospheric Environment* 37.2 (2003): 289-298.
6. Seinfeld, John H., and Spyros N. Pandis. *Atmospheric chemistry and physics*. Hoboken. Vol. 450. NJ: Wiley, 2006.
7. Simoneit, Bernd RT, and Vladimir O. Elias. "Detecting organic tracers from biomass burning in the atmosphere." *Marine Pollution Bulletin* 42.10 (2001): 805-810.
8. Oros, D. R., and B. R. T. Simoneit. "Identification and emission rates of molecular tracers in coal smoke particulate matter." *Fuel* 79.5 (2000): 515-536.
9. Rogge, Wolfgang F., et al. "Quantification of urban organic aerosols at a molecular level: identification, abundance and seasonal variation." *Atmospheric Environment. Part A. General Topics* 27.8 (1993): 1309-1330.
10. Shrivastava, Manish K., et al. "Sources of organic aerosol: Positive matrix factorization of molecular marker data and comparison of results from different source apportionment models." *Atmospheric Environment* 41.40 (2007): 9353-9369.
11. Simoneit, Bernd RT. "Characterization of organic constituents in aerosols in

- relation to their origin and transport: a review." *International Journal of Environmental Analytical Chemistry* 23.3 (1986): 207-237.
12. Kawamura, Kimitaka, et al. "Organic and inorganic compositions of marine aerosols from East Asia: seasonal variations of water-soluble dicarboxylic acids, major ions, total carbon and nitrogen, and stable C and N isotopic composition." *The Geochemical Society Special Publications* 9 (2004): 243-265.
 13. Pavuluri, Chandra Mouli, Kimitaka Kawamura, and T. Swaminathan. "Water soluble organic carbon, dicarboxylic acids, ketoacids, and α dicarbonyls in the tropical Indian aerosols." *Journal of Geophysical Research: Atmospheres* 115.D11 (2010).
 14. Hays, Michael D., et al. "Speciation of gas-phase and fine particle emissions from burning of foliar fuels." *Environmental Science & Technology* 36.11 (2002): 2281-2295.
 15. Simoneit, Bernd RT, et al. "Levoglucosan, a tracer for cellulose in biomass burning and atmospheric particles." *Atmospheric Environment* 33.2 (1999): 173-182.
 16. Fu, Pingqing, et al. "Seasonal variations of sugars in atmospheric particulate matter from Gosan, Jeju Island: Significant contributions of airborne pollen and Asian dust in spring." *Atmospheric environment* 55 (2012): 234-239.
 17. Lee, Jong Hoon, and Philip K. Hopke. "Apportioning sources of PM 2.5 in St. Louis, MO using speciation trends network data." *Atmospheric Environment* 40 (2006): 360-377.
 18. Simoneit, Bernd RT. "A review of biomarker compounds as source indicators and tracers for air pollution." *Environmental Science and Pollution Research* 6.3 (1999): 159-169.
 19. Stone, Elizabeth, et al. "Chemical characterization and source apportionment of fine and coarse particulate matter in Lahore, Pakistan." *Atmospheric Environment* 44.8 (2010): 1062-1070.
 20. Oros, D. R., and B. R. T. Simoneit. "Identification and emission rates of molecular tracers in coal smoke particulate matter." *Fuel* 79.5 (2000): 515-536.
 21. Rogge, Wolfgang F., et al. "Sources of fine organic aerosol. 8. Boilers burning

No. 2 distillate fuel oil." Environmental science & technology 31.10 (1997):
2731-2737.