

여름 및 겨울철 광주지역 대기 에어로졸 입자의 유기탄소 특성

Characteristics of Organic Carbon Species in Atmospheric Aerosol Particles at a Gwangju Area During Summer and Winter

박승식* · 허재영 · 조성용 · 김승재 · 김영준¹⁾

전남대학교 환경공학과, ¹⁾광주과학기술원 환경모니터링 신기술 연구센터

(2007년 6월 25일 접수, 2007년 10월 11일 채택)

Seung Shik Park*, Jai Young Hur, Sung Y. Cho,
Seung J. Kim and Young Joon Kim¹⁾

Department of Environmental Engineering, Chonnam National University

¹⁾*Advanced Environmental Monitoring Research Center (ADEMRC),
Gwangju Institute of Science and Technology*

(Received 25 June 2007, accepted 11 October 2007)

Abstract

To characterize organic and elemental carbon (OC and EC), and water-soluble organic carbon (WSOC) contents, daily PM_{2.5} measurements were performed in August 2006 (summer) and Jan 11 ~ Feb 12 2007 (winter) at an urban site of Gwangju. Daily size-segregated aerosol samples were also collected for WSOC analysis. No clear seasonal variations in EC and WSOC concentrations were observed, while seasonal differences in OC concentration, and OC/EC and WSOC/EC ratios were shown. The WSOC/OC ratio showed higher value in summer (0.56) than in winter (0.40), reflecting the greater enhancement of secondary WSOC formation at the site in summer. Secondary WSOC concentrations estimated using EC tracer method were in the range 0.0 ~ 2.1 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (average 0.42 $\mu\text{g}/\text{m}^3$) and 0.0 ~ 1.1 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (0.24 $\mu\text{g}/\text{m}^3$), respectively, accounting for 0 ~ 51.6% (average 16.8%) and 0 ~ 52.5% (average 13.1%) of the measured WSOC concentrations in summer and winter. Sometimes higher WSOC/OC ratio in winter than that in summer could be attributed to two reasons. One is that the stable atmospheric condition often appears in winter, and the prolonged residence time would strengthen atmospheric oxidation of volatile organic compounds. The other is that decrease of ambient temperature in winter would enhance the condensation of volatile secondary WSOC on pre-existing aerosols. In summertime, atmospheric aerosols and WSOC concentrations showed bimodal size distributions, peaking at the size ranges 0.32 ~ 0.56 μm (condensation mode) and 3.2 ~ 5.6 μm (coarse mode), respectively. During the wintertime, atmospheric aerosols showed a bimodal character, while WSOC concentrations showed a unimodal pattern. Size distributions of atmospheric aerosols and WSOC with a

*Corresponding author.

Tel : +82-(0)62-530-1863, E-mail : park8162@chonnam.ac.kr

peak in the size range 0.32~0.56 μm were observed for most of the measurement periods. On January 17, however, atmospheric aerosols and WOSC exhibited size distributions with modal peaks in the size range 1.0~1.8 μm , suggesting that the aerosol particles collected on that day could be expected to be more aged, i.e., longer residence time, than the aerosols at other sampling periods.

Key words : Size-segregated aerosols, $\text{PM}_{2.5}$, Organic carbon, Water soluble organic carbon (WSOC)

1. 서 론

대기 에어로졸에 함유되어있는 탄소입자(carbonaceous aerosol)는 유기탄소(organic carbon, OC)와 원소탄소(elemental carbon, EC)로 이루어져 있으며, 직·간접적으로 빛을 흡수 또는 산란시킴으로써 지구의 기후변화에 영향을 미친다. 유기탄소 입자는 오염원을 통해 대기에 직접 배출된 1차 오염원과 대기 중 화학반응을 통해 생성된 2차 오염원으로 이루어져 있으며, 도시 또는 청정지역 등에서 미세입자($\text{PM}_{2.5}$)의 상당한 양을 차지(10~70%) 하고 있어(Andrews *et al.*, 2000) 대기 에어로졸의 중요한 구성 성분으로 알려져 있다. 특히, 유기탄소 에어로졸 입자의 다른 형태인 수용성 유기탄소(water soluble organic carbon, WSOC) 입자는 COOH, COH, C=O, COC, CONO₂, CNO₂ 및 CNH₂와 같은 산소함유 기능성 그룹 화합물(Saxena and Hildemann, 1996)로 전체 유기탄소의 상당한 부분을 차지하고 있는 것으로 알려져 있다(Sullivan *et al.*, 2004; Zappoli *et al.*, 1999). WSOC 화합물은 중요한 물리적 성질들을 가지고 있기 때문에 현재 많은 관심의 대상이 되고 있다. 예를 들어, WSOC 화합물은 생물학적으로 인간의 호흡기 계통을 통해 유입될 때 건강반응에 독특한 부작용을 일으킨다. 또한 구름 응결핵으로서 작용하며 구름의 광학적 성질을 변화시킴으로써 간접적인 기후 냉각효과를 일으키는 것으로 알려져 있다(Facchini *et al.*, 2000; Malm *et al.*, 1996; Saxena *et al.*, 1995). Maria *et al.* (2004)의 기후모델링 결과에 의하면 WSOC에 의해 야기되는 간접적인 기후강제력, “냉각효과”는 1차 및 2차 유기탄소 에어로졸에 의한 직접적인 기후 강제력보다 약 7배정도 영향이 더 큰 것으로 예측이 되고 있다. 그러나 현재 WSOC 배출량 인벤토리의 부정확성 때문에 예측결과에 여전히

많은 불확도를 나타내고 있다. 따라서 이와 같은 문제를 해결하기 위해서는 적어도 WSOC 화합물의 장기적인 대기측정과 포괄적인 화학적인 특성규명이 수행되어야 한다.

WSOC는 유기탄소처럼 대기 중에 오염원을 통하여 직접 배출(1차 오염원)되기도 하지만 VOC의 산화를 통하여 생성된 반응성 유기물의 입자상 응결 또는 응핵 과정을 통하여 2차적으로 생성되기도 한다. 대기 중 탄화수소 화합물의 화학반응을 통한 2차 유기탄소 에어로졸의 생성은 WSOC 화합물의 주요 오염원으로 알려져 있다(Saxena and Hildemann, 1996). 그러나 현재까지 완전하게 규명되지 않은 2차 유기탄소 에어로졸의 생성과정을 연구하기 위한 하나의 방법으로 WSOC의 화학적 특성 및 발생 오염원 규명에 대한 연구가 최근 관심을 받기 시작하였다. 기상반응을 통한 2차 생성 유기탄소화합물의 생성에 대한 이론적 및 실험실 연구에 의하면 2차 생성이 단일 및 다기능성 산소첨가 화합물과 같은 유기화합물 생성의 주요과정임이 밝혀져 있으나, 실제 대기환경에서 수행된 관련 연구는 거의 없는 실정이다. 보통 24시간 이상의 측정기간을 통해 얻은 결과에 의하면, 미세입자에 함유되어 있는 WSOC는 측정지역에 따라 상당한 차이를 보이는 것으로 밝혀졌다. 예를 들어, Zappoli *et al.* (1999)의 유럽의 배경 및 오염 지역에서 측정한 $\text{PM}_{1.5}$ 입자 분석결과에 의하면, WSOC는 각각의 측정지역에서 유기탄소입자의 77 및 65%를 차지하고 있다. 또한 이탈리아의 Po Valley에서 측정한 미세입자의 계절변동자료에 의하면(Decesari *et al.*, 2001), WSOC 입자는 유기탄소 중 겨울 38%, 가을 47%, 및 여름에 50%를 차지하는 것으로 조사되었다. 그러나 여름철 도시지역에서 낮과 밤에 거의 실시간으로 측정한 WSOC는 OC 에어로졸의 약 80 및 40%를 각각 차지하는 것으로 보고되어 계절 그리고 일별 시간변화에 따라 WSOC 함량

이 상당히 변함을 알 수 있다(Sullivan *et al.*, 2004).

결론적으로 대기 에어로졸에 함유되어 있는 WSOC에 대한 상대적인 양 및 발생 오염원에 대한 정보는 구름 응결핵 뿐만 아니라 2차 유기에어로졸의 생성을 야기시키는 과정들에 대한 통찰력을 얻는데 매우 중요한 자료가 된다. 국내 도시지역에서 PM_{2.5} 탄소성분(유기 및 원소)의 화학적 특성에 대한 연구는 여러 번 수행된 사례(박진수와 김신도, 2005; Park *et al.*, 2005a, 2002, 2001; Lee and Kang, 2001; 이학성과 강병욱, 1999; Kim *et al.*, 1999)가 있었다. 그러나 아직 수용성 유기탄소 에어로졸의 특성에 대한 조사는 거의 이루어지지 않았다. 따라서 본 연구에서는 여름과 겨울철에 광주광역시 지역의 한 도심지역에서 PM_{2.5} 입자와 대기 에어로졸 입자의 크기분포를 측정하여 PM_{2.5} 입자의 OC 및 WSOC 농도의 여름과 겨울철 변동 특성을 조사한다. 그리고 WSOC 물질이 대표적인 1차 오염물질인 원소탄소와 2차 오염물질인 오존과 어떤 상관성을 갖는지 규명하고자 한다. 또한 전체 대기 에어로졸 입자와 수용성 유기탄소 에어로졸 입자의 크기분포 특성을 평가하고자 한다.

2. 연구 방법

2.1 대기 에어로졸 측정

도시지역 대기 에어로졸 입자의 측정은 광주광역시 환경부 대기질 측정 장소인 “동구 충금동 세무서 옥상”에서 여름과 겨울철 두 번의 집중측정기간을 통해 수행하였다. 측정기간은 여름과 겨울을 대표할 수 있는 2006년 8월(8월 1일~9월 1일, 여름)과 2007년 1~2월(1월 11일~2월 12일, 겨울)에 이루어졌다. 대기 에어로졸 입자의 채취는 측정기간 중 매일 아침 9시에 시작하여 약 24시간동안 이루어졌으며, 측정위치는 자동차 운행에 의한 영향을 많이 받을 것으로 판단되는 위치를 선정하였다.

미세입자(PM_{2.5})의 질량농도, 탄소성분, 및 수용성 유기탄소 측정을 위해 두 세트의 PM_{2.5} 사이클론(URG-2000-30EH) 샘플러를 사용하였으며, 대기 중 입자크기별 질량농도 및 수용성 유기탄소 농도 결정을 위한 시료채취를 위해서는 10단의 MOUDI(Micro-Orifice Uniform Deposition Impactor, MSP 110)를 이

용하였다. PM_{2.5} 입자의 측정은 측정기간 중 매일 이루어졌으며 입자크기별 시료채취는 여름철에 4회, 겨울철에 10회 이루어졌다. PM_{2.5} 입자 사이클론 샘플러는 16.7 L/min의 유량으로 에어로졸을 채취하도록 설계되어 있으며, MOUDI는 30 L/min의 샘플링 유속으로 입자를 크기별로 채취하도록 되어있다. MOUDI의 각 단의 입자의 cut-point 직경은 0.056, 0.1, 0.18, 0.32, 0.56, 1.0, 1.8, 3.2, 5.6, 10, 및 18 μm로 이루어져 있다. 대기 중 PM_{2.5} 입자채취를 위해 사용된 여지는 47 mm 직경의 석영필터(Pallflex Tissuquartz 2500 QAO, Whatman)로 사용 전 공 시료에 존재할 수 있는 탄소성분양을 최소화하기 위하여 ~500°C의 화로 내에서 약 10시간동안 전 처리 하였다. 유기탄소 화합물은 대기 측정 시 측정 매질에 기체상 화합물의 흡수(positive artifact) 또는 반 휘발성 유기화합물의 손실(negative artifact)에 관계된 측정오차를 수반하는 것으로 알려져 있다(Turpin *et al.*, 2000). 따라서 샘플링 중 석영필터위에 OC 및 WSOC의 기체상 화합물의 흡수에 의한 측정오차를 최소화하기 위하여 PM_{2.5} 사이클론과 필터 팩 사이에 약 25 cm 길이의 탄소 디누더(activated charcoal impregnated absorbent surfaces strip, Sunset Laboratory)를 설치하였다. 두 PM_{2.5} 사이클론 중 하나는 유기와 원소탄소 성분을 다른 하나는 수용성 유기탄소농도를 정량화하는데 사용하였다. 그리고 MOUDI에서 입자크기별 시료채취를 위해서 각 단에 47 mm 직경의 알루미늄 포일 필터를, 마지막 단의 백업 필터에는 47 mm의 테플론 필터(2.0 μm pore size, Gelman)를 사용하였다. MOUDI에 의하여 채취된 시료는 입자크기별 질량농도 및 WSOC 농도를 분석하는데 사용하였다.

2.2 대기 에어로졸의 질량농도 측정 및 탄소 성분 분석

2.2.1 PM_{2.5} 및 입자크기별 질량농도 측정

PM_{2.5} 입자 및 10단의 MOUDI를 통해 채취한 입자크기별 질량농도는 대기입자 시료채취 전·후 석영 및 알루미늄 필터의 무게를 마이크로밸런스(Satorius CP2P-F)로 칭량한 후 결정하였다.

2.2.2 유기 및 원소탄소 분석

두 PM_{2.5} 사이클론 중 하나에서 채취한 석영필터는 유기 및 원소탄소의 농도를 분석하는데 사용하였

다. OC와 EC 정량 분석은 NIOSH 프로토콜인 thermal-optical transmittance (TOT) (NIOSH, 1996) 방법에 의하여 미국 Sunset Laboratory Inc.에서 수행되었다. OC와 EC 농도분석을 위한 채취필터를 미국에 보내기 전에 마이크로밸런스로 중량을 측정하였다. 분석결과에 대한 공 시료(blank filters)의 배경농도를 보정하기 위하여 전체 측정시료의 10%에 해당하는 공 시료를 분진 채취시료의 분석방법과 동일하게 정량화하여 사용하였다. OC와 EC 측정의 정밀도는 전체 시료 중 ~15%에 대해 2회 분석한 결과에 의하면 각각 2.0, 2.1%로 조사되었으며, 35.17 µg sucrose에 대한 정확도 분석결과에 의하면 35.65 µg sucrose 값이 확인이 되어 분석에 대한 신뢰도는 우수하다고 할 수 있다. OC와 EC 농도의 검출한계는 공 시료 값의 표준편차에 3배로 계산 하였으며 각각 0.3, 0.05 µg C/cm²이었다.

2.2.3 수용성 유기탄소 (WSOC) 분석

WSOC의 분석을 위하여 PM_{2.5} 샘플과 10단의 MOUDI에 의해 채취한 입자크기별 (0.056, 0.1, 0.18, 0.32, 0.56, 1.0, 1.8, 3.2, 5.6, 10, 및 18 µm) 샘플들을 40 mL 바이얼에 각각 넣고 3차 증류수 (18.2 MΩ) 30 mL를 주입한 후 약 60분 동안 초음파로 추출하였다. 추출액은 syringe 필터 (0.40 µm)에 의해 여과 한 후 TOC (total organic carbon, Shimadzu TOC-V series) 분석기에 의해 정량화 하였다. WSOC는 TOC 분석기에 의하여 정량화된 총 수용성 탄소와 무기 수용성 탄소의 차이에 의해 계산된다. 탄산염 및 중탄산염 등으로 이루어진 무기 수용성 탄소는 염산으로 산성화 시켜 발생한 이산화탄소를 질소가스에 의해 휘발시켜 비 분산 적외선 (NDIR) 검출기에 의해 정량화한다. 공 시료의 배경농도를 보정하기 위하여 채취샘플의 약 10%의 공 시료를 분진채취 시료 추출 절차와 똑 같은 방법으로 추출하여 TOC 농도를 분석하였다.

2.3 에어로졸 입자의 크기분포 해석

본 연구에서 측정한 대기 에어로졸 및 WSOC 입자의 질량크기분포를 간결하게 설명하기 위하여 기하학적 평균직경 (GMD, geometric mean diameters)이 도입되었다 (Hinds, 1982).

$$\log \text{GMD} = \frac{\sum \{C_i \cdot \log d_{pi}\}}{\sum C_i}$$

여기서, C_i: 입자크기범주 i에서 질량농도 (µg/m³), d_{pi}: i번째 단계 채취된 기하학적 평균입자직경 (µm)을 나타낸다. 그리고 대기 에어로졸 및 WSOC 입자 크기의 변동성을 표현하는데 사용되는 기하학적 표준편차 (σ_g)는 위에서 정의된 GMD를 사용하여 다음과 같이 계산된다.

$$(\log \sigma_g)^2 = \frac{\sum \{C_i \cdot (\log d_{pi} - \log \text{GMD})^2\}}{\sum C_i}$$

3. 결과 및 고찰

3.1 PM_{2.5} 및 OC/EC/WSOC 농도의 화학적 특성

PM_{2.5} 탄소성분 농도의 화학적 특성을 조사하기 전에 두 세트의 PM_{2.5} 사이클론 샘플러를 통해 채취한 미세입자의 질량농도에 대한 측정 정확도를 평가 하였다. 그림 1은 여름 및 겨울철 집중측정기간에 얻은 유기탄소 (OC) 분석을 위한 PM_{2.5} 시료의 질량농도와 수용성 유기탄소 (WSOC) 분석을 위해 채취한 PM_{2.5} 질량농도 비교를 보여준다. 그림 1에서 보여주듯이 여름과 겨울철 모두 두 측정 샘플러를 통해 얻은 PM_{2.5} 질량농도의 상관관계 (r²=0.91 및 0.94)는 상당히 크고 정확도 역시 높게 나타나 (기울기: 여름 0.98, 겨울 1.03) 대기 에어로졸 측정시료의 OC와

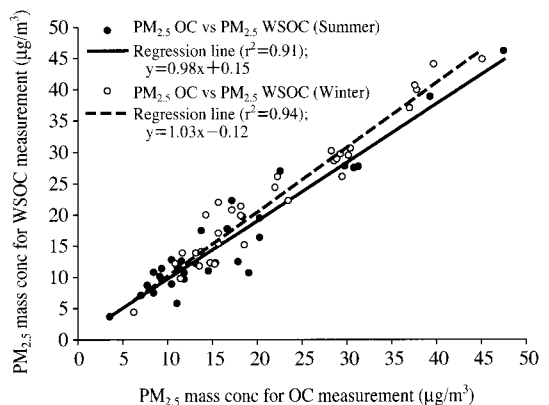


Fig. 1. Comparison of two PM_{2.5} mass concentrations for OC and WSOC measurements in summer and winter.

EC, 그리고 WSOC 분석을 위한 신뢰성은 충분하게 확보가 된 것으로 판단된다.

표 1은 여름과 겨울철 집중측정기간에 얻은 PM_{2.5}, OC, EC, OC/EC 비, WSOC, WSOC/OC, 그리고 PM_{2.5} 내 탄소성분 화합물의 함량에 대한 평균치와 범위를 보여준다. 또한 그림 2는 두 계절 EC, OC, WSOC 농도 및 OC/EC 비의 백분위수 분포(5%, 10%, 25%, 50%, 75%, 90%, 95%)를 설명하는 box-and-whisker plot를 나타낸다. 표 1과 그림 2에서 보여 주듯이, PM_{2.5} 평균 질량농도는 겨울(22.1 µg/m³)에 여름(16.9 µg/m³)보다 확실히 높게 관측이 되었지만 EC와 WSOC 농도는 계절특성이 나타나지 않았다($p > 0.05$). 반면에 OC 농도와 OC/EC 비는 여름과 겨울에 확실한 차이를 보여주고 있으나, 예상과 달리 겨울에 여름보다 더 높은 OC/EC 비가 측정되었다.

Table 1. Statistical summary of PM_{2.5}, EC, OC and WSOC concentrations in summer and winter.

Parameter	August 2006 (Summer)		Jan. 11~Feb. 12 2007 (Winter)	
	Average	Range	Average	Range
PM _{2.5} (µg/m ³)	16.9	3.6~47.5	22.1	6.3~45.1
OC (µg/m ³)	3.04	1.00~6.60	3.62	1.05~7.98
EC (µg/m ³)	1.27	0.57~2.11	1.20	0.39~2.93
OC/EC (-)	2.35	1.45~4.18	3.16	1.73~6.04
WSOC (µg/m ³)	1.73	0.57~4.25	1.44	0.28~3.72
WSOC/OC (-)	0.56	0.42~0.77	0.40	0.25~0.55
(1.4OC+EC)/PM _{2.5}	0.35	0.15~0.52	0.29	0.17~0.51

OC의 평균농도는 여름과 겨울철에 각각 PM_{2.5} 농도의 18% (3.0 µg/m³), 17.1% (3.6 µg/m³) 존재하였다. 그리고 EC의 평균농도는 각각 1.3, 1.2 µg/m³로 측정되었다. 본 연구의 결과는 여러 도시지역에서 여름과 겨울철에 관측한 기존의 연구결과보다 낮게 관측되었다. 2004년 겨울(1월)에 서울 및 인천에서 측정된 24시간 기준 PM_{2.5} OC와 EC농도는 각각 5.4, 3.9 µg/m³ 그리고 9.4, 8.4 µg/m³로 조사되었으며, 여름(8월)의 경우에는 8.7와 2.1 µg/m³ 및 5.7와 1.8 µg/m³로 관측이 되었다(박진수와 김신도, 2005). 또한 중국 Guangzhou 도심지역에서 2004년 여름과 2005년 겨울(2~3월)에 측정된 PM_{2.5} OC와 EC 농도는 17.5와 5.4 µg/m³(여름) 그리고 23.8와 4.2 µg/m³(겨울)로 조사되었다(Duan *et al.*, 2007). 광주지역에서 Park *et al.* (2002)에 의해 2000년 6월(여름)에 측정된 PM_{2.5} OC 및 EC농도는 각각 7.6, 4.9 µg/m³로 나타내었다. 그러나 동일한 광주지역의 본 연구에서 측정된 OC 및 EC 농도의 감소는 광주시의 대기질 개선대책의 일환으로 시행하고 있는 천연가스 버스도입으로 인하여 과거 디젤버스로부터 배출되는 탄소성분 농도의 상당한 감소 때문으로 생각된다.

그림 3은 측정기간 중 얻어진 OC/EC비와 WSOC/OC비의 시간별 분포를 보여준다. 여름과 겨울에 측정된 일별평균 OC/EC 비는 각각 1.5~4.2(평균 2.4), 1.7~6.0(평균 3.2)사이의 범위에 존재하였다. OC/EC 비의 변화는 EC가 탄소성분의 1차 배출원 추적자로서 고려되어질 수 있다는 전제하에 배출 오

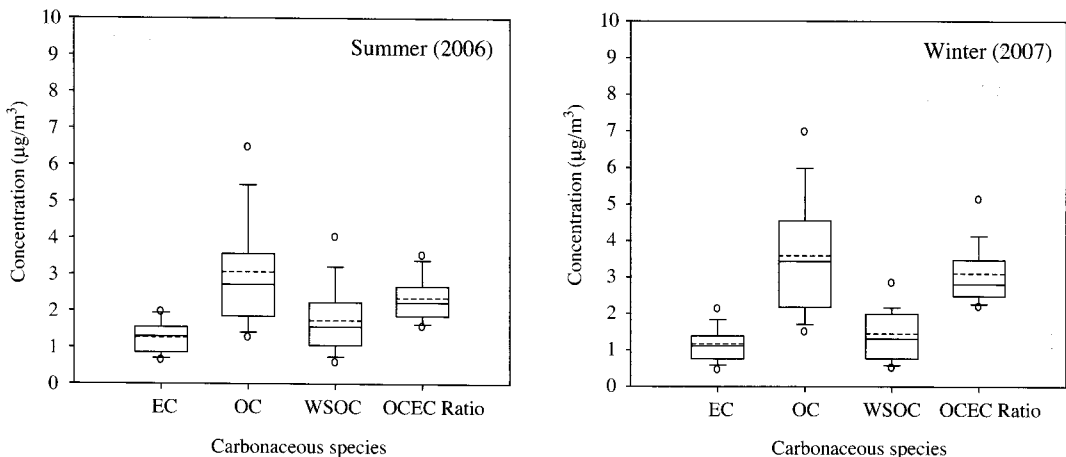


Fig. 2. Box-and-whisker plots of EC, OC, WSOC, and OC/EC ratio in summer and winter sampling campaigns.

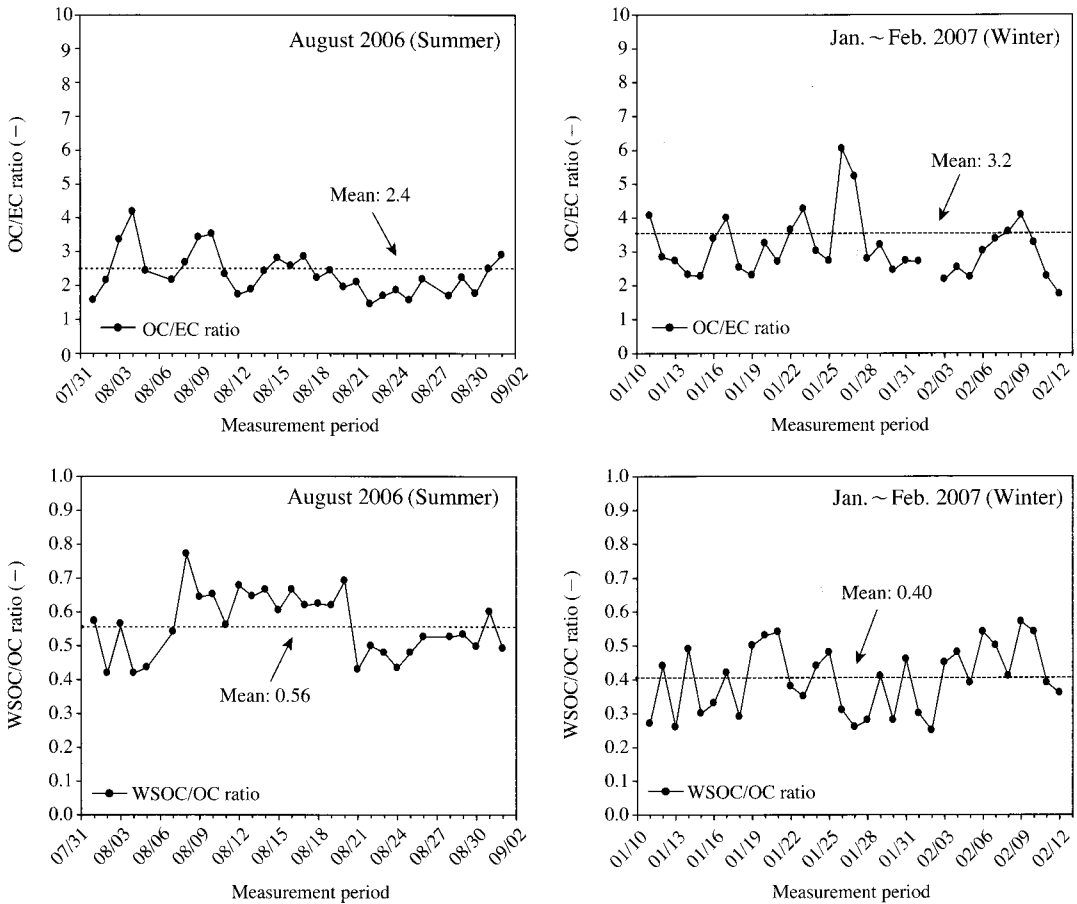


Fig. 3. Temporal profiles of OC/EC and WSOC/OC ratios in summer and winter.

염원, 오염원의 생성과정 또는 오염원 발생 지역들의 변화를 관찰할 수 있는 지시계로서 사용되어 질 수 있다. 일반적으로는 여름이 겨울보다 대기 중 휘발성 유기탄소 화합물(VOC)의 광화학 반응이 유리하기 때문에 여름철에 OC/EC 비가 높게 관측이 되었다 (Park *et al.*, 2002, 2001). 그러나 본 연구에서는 반대로 여름보다 겨울에 얻어진 높은 OC/EC 비는 VOC의 광화학 반응에 이은 반휘발성 유기탄소의 응결현상에 의한 2차적인 OC 생성보다는 겨울철 1차 OC 배출원의 기여도가 커서 높게 관측되었을 것으로 판단된다.

평균 WSOC 농도는 여름과 겨울에 각각 1.7, 1.4 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 거의 비슷하였으나 WSOC는 OC 농도의 56% (42~77%), 40% (25~55%)을 차지하여 겨울보

다는 여름에 WSOC/OC 비가 증가하는 경향을 보여 주었다. 기존 연구결과에서 확인된 바와 같이 본 측정결과에서도 WSOC/OC 비가 겨울철보다는 여름철에 높게 나온 현상은 여름에 수분의 용해도를 증가시키는 산소함유 기능성 화학적 그룹을 생성하는 광화학 산화반응의 향상 때문으로 생각된다. 이에 대한 원인은 다음 장의 탄소농도 사이의 상관관계분석에 의해 입증되었다. 보통 24시간 측정기간을 통해 얻은 기존의 연구결과에 의하면, 미세입자에 함유되어 있는 WSOC는 측정지역 및 계절에 따라 상당한 차이를 보이며, 미세입자에 함유되어 있는 OC 중 48~77%를 차지하는 것으로 조사되었다 (Zappoli *et al.*, 1999). 또한 이탈리아의 Po Valley에서 측정된 WSOC의 계절적 특성연구에 의하면 WSOC는 여름

및 가을에 각각 미세입자 OC 농도의 50, 47%를 차지하는 것으로 조사되었다(Decesari *et al.*, 2001). 2004년~2006년 여름과 겨울에 유럽 세 도시지역 (Amsterdam, Barcelona 및 Ghent)에서 측정된 PM_{2.5} WSOC/OC는 여름과 겨울에 각각 0.34~0.43, 0.33~0.40으로 큰 차이를 보이지 않았다(Viana *et al.*, 2007). 그리고 2006년 봄에 Helsinki에서 측정된 WSOC는 PM_{1.0} OC의 55~68%를 차지하는 것으로 조사되었다. 전체탄소(OC+EC)기준으로는 측정기간에 따라 40~52%를 차지하는 것으로 확인이 되었다(Saarikoski *et al.*, 2007).

한반도에 연무현상이 관측된 2007년 2월 6~7일에 측정된 PM_{2.5} 농도와 WSOC/OC 비는 각각 28.9 µg/m³ 및 0.52(2월 6일)와 40.5 µg/m³ 및 0.42(2월 7일)로 조사되었는데, WSOC/OC 비는 겨울철 평균 WSOC/OC 비(0.40)보다 약간 높게 관측이 되었다. NASA의 MODIS 영상 (<http://rapidfire.sci.gsfc.nasa.gov/gallery/>) 자료에 의하면 2007년 2월 6일에 한국을 포함한 중앙아시아 동쪽에 심한 연무가 관측(그림 4)이 되었다. 그리고 HYSPLIT48 모델 (<http://www.arl.noaa.gov/ready/hysplit4.html>)을 통해 수행한 세 높이(500, 1,000 및 1,500 m AGL)에 대한 4일간의 역궤적 분석(backward trajectory analysis)(그림 4) 결과에 의하면, 연무 층이 쌓여있는 중국대륙 남

쪽으로부터 공기덩어리가 측정지역인 광주지역으로 유입이 되고 있다. 따라서 관측된 연무 현상과 광주 지역의 매우 안정한 대기 정체 상태는 2월 5~7일 광주지역 대기오염도에 영향을 미치고 있음을 짐작할 수 있다.

3. 2 여름 및 겨울철 탄소농도 사이의 상관관계분석

OC와 EC 농도사이의 관계는 탄소입자의 기원을 조사하는데 사용된다. OC와 EC의 대부분이 주요 1차 오염원에 의해 배출된다면 OC와 EC 농도사이의 상관관계는 커야 한다. 그림 5(a)는 여름과 겨울철에 얻은 PM_{2.5} OC-EC 농도의 산포도를 보여준다. 두 계절에 대해 비교적 큰 상관관계가($r^2=0.59$ 와 0.72) 얻어졌으며, 두 계절의 비슷한 회귀선의 기울기(여름: 2.59, 겨울: 2.55)는 탄소물질의 배출량과 2차 OC 생성의 계절적 변동특성이 크지 않음을 암시한다. 그러나 여름에 조사된 EC와 OC 농도사이의 낮은 상관관계는 겨울보다는 여름에 확실히 OC의 2차 생성이 활발했음을 의미한다. 수용성 유기탄소(WSOC) 농도의 발생 오염원을 조사하기 위하여, EC와 WSOC, 그리고 24시간 평균 오존과 WSOC에 대한 회귀분석을 수행하였다(그림 5(b) 및 (c)). EC와 WSOC사이의 관계로부터 EC가 탄소성분 1차 배출원의 추적자로

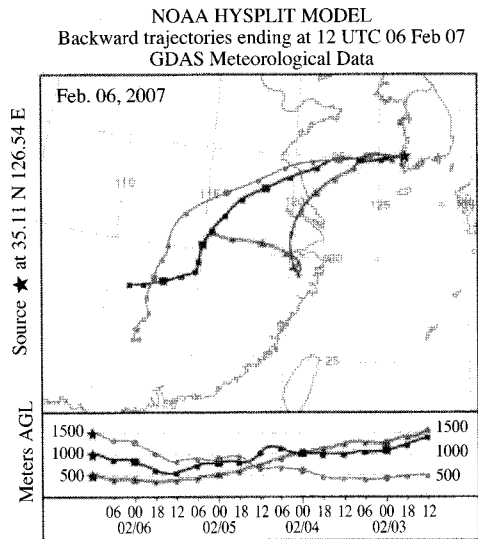
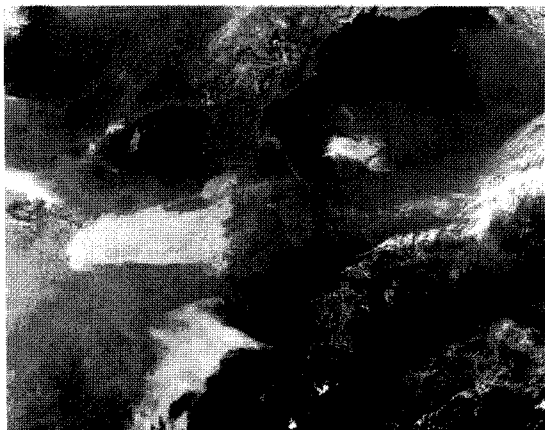


Fig. 4. MODIS image (left) and air mass pathway (right) on Feb. 06, 2007.

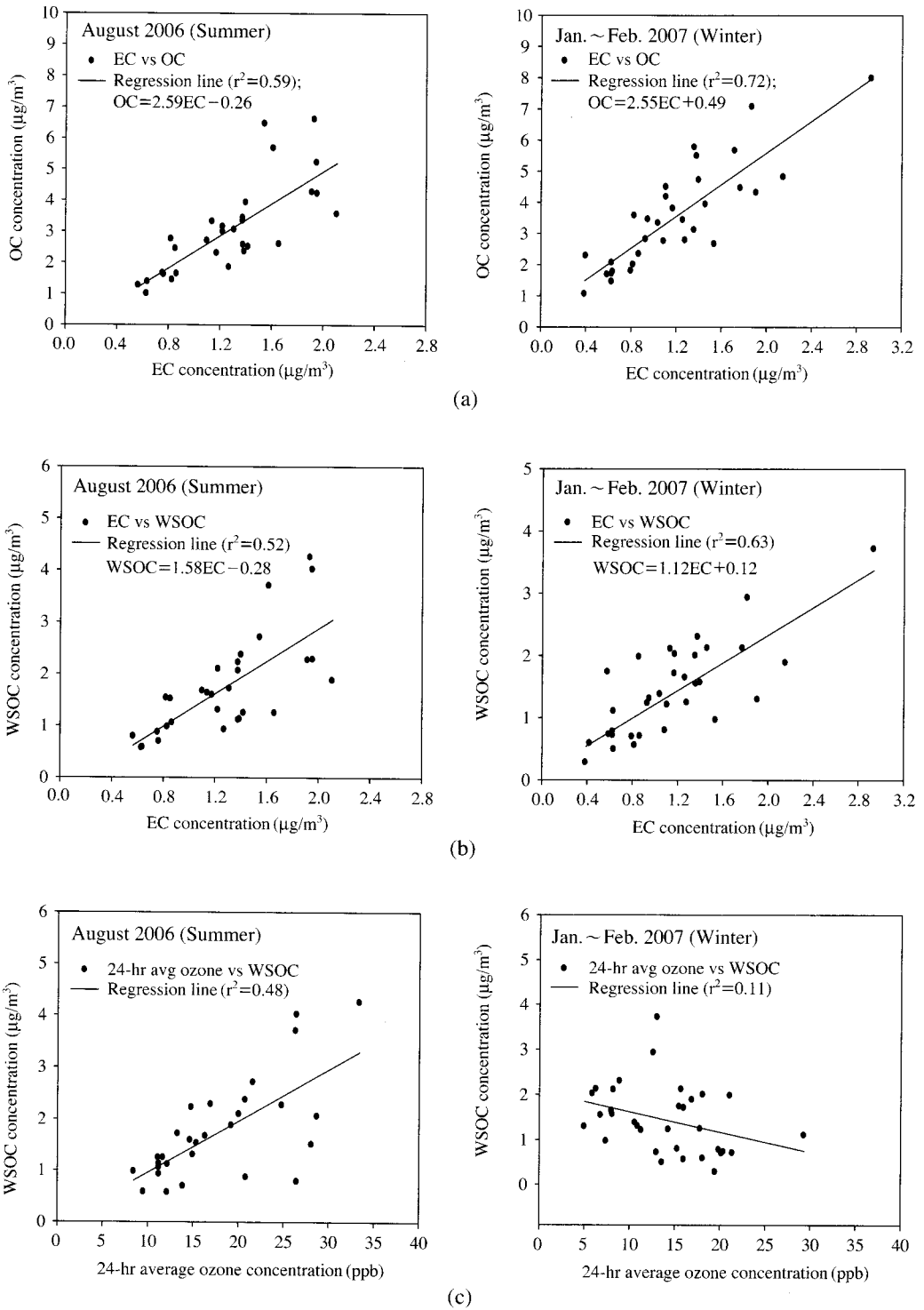


Fig. 5. Regression analyses among OC, EC, WSOC, and 24-hr ozone concentrations in summer and winter.

사용이 가능하므로 WSOC 농도의 1차적인 배출 기여도를 평가할 수 있는 지표로 사용이 가능할 것이다. 그림 5(b) (EC와 WSOC)에 의하면, 여름과 겨울철에 EC와 WSOC 농도의 상관성이 크게 관측이 되었으나 여름($r^2=0.52$)에 비하여 겨울($r^2=0.63$)에 더 큰 것으로 보아 확실하게 겨울철에 WSOC 농도의 1차적인 배출이 큰 것으로 판단된다. 이러한 이유로 앞 절에서 언급한 WSOC/OC 농도비가 여름철보다 겨울철에 낮게 관측이 되었을 것으로 사료된다. 대기 중 오존은 휘발성 유기화합물의 광화학반응을 촉진시켜 2차 유기탄소 에어로졸 입자 생성을 향상시키는 물질로 알려져 있다. 따라서 오존과 WSOC 사이의 상관성은 WSOC 입자의 2차 생성을 가름할 수 있는 지시계로서 사용될 수 있다. 그림 5(c)는 여름과 겨울철 24시간 평균 오존농도와 WSOC 농도사이의 관계를 보여주는 그림으로서 예상대로 여름에 오존농도에 의한 WSOC 발생이 많음을 짐작할 수 있다.

본 연구에서 여름과 겨울에 측정된 $PM_{2.5}$ WSOC 입자의 1차 및 2차 기여도의 정량적인 예측을 위하여 OC 입자의 2차 생성 기여도를 평가하기 위하여 현재까지 광범위하게 이용되어 온 EC 추적자 기법을 이용하였다(Park *et al.*, 2005b, 2002; Cabada *et al.*, 2004; Strader *et al.* 1999; Turpin and Huntzicker, 1995). EC는 유기물질의 연소결과로서 직접 배출되기 때문에, 오염원을 통해 동시에 배출된 1차 WSOC에 대한 추적자로서 사용된다. 여름과 겨울의 EC와 WSOC 농도 간 회귀분석(그림 5(b))에서 기온기 차이(여름 1.58, 겨울 1.12)는 여름보다는 겨울에 화석연료 사용량이 많고, 낮은 대기 혼합고 때문에 WSOC 배출원의 계절적인 변동 특성보다는 2차적인 WSOC 생성 차이에 의한 것으로 사료된다. 1차 및 2차 WSOC의 대기농도를 직접 정량화하기 위한 분석적인 기법의 부족으로, 본 논문에서는 EC 및 WSOC의 대기측정에 주로 의존하는 1차적인 WSOC/EC 비를 사용하였다.

$$(WSOC)_{sec} = (WSOC)_{tot} - EC \times (WSOC/EC)_{pri}$$

여기서 $(WSOC)_{sec}$ 는 2차 생성 WSOC 농도 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$), $(WSOC)_{tot}$ 는 WSOC의 전체농도($\mu\text{g}/\text{m}^3$), $(WSOC/EC)_{pri}$ 는 오염원을 통해 직접 배출되는 WSOC/EC 비를 의미한다. 그러나 WSOC/EC 비는 기상상태, 배출량의 일별 및 계절별 변동 특성, 국지 오염원 및

장거리 이동과 같은 여러 인자들에 의해 영향을 받기 때문에 EC 추적자 방법을 통해 예측한 1차 $(WSOC/EC)_{pri}$ 비는 상당한 불확도가 존재할 수도 있다. 기온기가 겨울보다 여름에 크게 나타난 것은 겨울에 화석연료 사용량이 더 많은 점을 고려하면, 여름에 WSOC 입자의 2차 생성이 더 활발했을 것으로 추정된다. 따라서 $(WSOC/EC)$ 비의 하한 값으로 겨울철에 얻은 기온기를 이용하여 1차 및 2차 WSOC 농도 분율을 예측하였다. 본 연구에서 1차 $(WSOC/EC)$ 비로 1.12가 사용되었다. EC 추적자 기법을 통해 예측한 2차 WSOC 평균농도는 여름과 겨울에 각각 $0.42(0 \sim 2.1 \mu\text{g}/\text{m}^3)$ 와 $0.24(0.0 \sim 1.1 \mu\text{g}/\text{m}^3)$ 로 평가되었으며, 측정된 WSOC 농도의 16.8% ($0 \sim 51.1\%$)와 13.1% ($0 \sim 52.8\%$)를 차지하였다. 간혹 $(WSOC)_{sec}/OC$ 가 여름보다 겨울에 높게 나타나는 것은 두 가지 이유로 볼 수 있다. 첫째는 겨울에 종종 나타나는 안정적인 대기조건으로 인하여 대기체류시간이 길어지면서 대기산화물 촉진시키기 때문이다. 둘째는 겨울에 온도저하로 인해 에어로졸 입자표면에서 휘발성 2차 유기화합물의 응결현상이 촉진되기 때문이다.

3.3 대기 에어로졸 및 WSOC 입자의 크기 분포 특성

대기 에어로졸을 이루고 있는 구성성분들의 크기 분포는 이들의 오염원, 생성 및 성장 메커니즘, 및 대기 체류시간에 대한 중요한 정보를 제공한다. 대기 에어로졸 질량크기분포의 전형적인 모드는 핵, 응축, 축적, 및 조대 모드를 포함한다. 각각의 모드는 구체적인 크기범위, 오염원, 및 생성 메커니즘과 관련이 있다. 조대입자들은 해염입자 또는 마모를 통해 생성된 입자들에 의해 축적된다. 미세입자들 중, 응축과 응집과정을 통해 생성된 입자들은 $\sim 0.3 \mu\text{m}$ 의 직경에서 질량크기분포 피크를 보인다. 이 크기에서 응축 및 응집에 의한 물질들의 축적이 가장 효율적으로 알려져 있다(Warneck, 2000). 구름 내 변환과정(in cloud processing)과 연속적인 구름/안개 증발로 인하여 생기는 입자들은 $0.7 \mu\text{m}$ 의 입자크기에서 최고치를 보인다(Meng and Seinfeld, 1994). 고온 연소과정을 통해 생성된 1차적인 입자들은 배출 직후, 응집 및 증기의 응결현상의 결과로서 응축모드에 존재한다(Ondov and Wexler, 1998). 기존의 연구결과에 의하면, 연소오염원을 통해 배출된 수 μm 크기 에어로

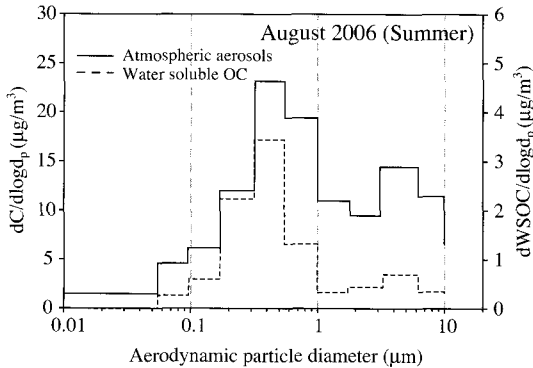


Fig. 6. Size distribution patterns of atmospheric aerosol and water soluble OC particles in summer.

졸 입자의 질량분포는 $\sim 0.1 \mu\text{m}$ 의 크기에서 최고치를 보이는 것으로 알려져 있다 (Venkataraman *et al.*, 1994; Hildemann *et al.*, 1991). 그림 6은 여름철 (2006년 8월)에 측정된 대기 에어로졸 및 WSOC 입자의 평균 질량크기분포를 보여준다. 여름철 측정결과와 경우, 대기 에어로졸과 미세입자 WSOC는 $0.32 \sim 0.56 \mu\text{m}$ 및 $3.2 \sim 5.6 \mu\text{m}$ 에서 이산형 (bimodal) 크기 분포 특성을 보여주는 것으로 확인되었다.

에어로졸 입자의 크기분포에서 나타난 첫 번째 모드는 앞에서 언급한 바와 같이 연소 오염원을 통해 직접 배출 후 응집과 증기의 응축과정의 결과로서 나타난 현상으로 설명할 수 있다. 두 번째 모드는 질산염 입자와 토양관련 성분들의 결합으로 나타났을 것으로 생각된다. WSOC 에어로졸의 크기분포 역시 이산형 특성을 보이지만 빈약하게 존재하는 두 번째 모드로부터 판단할 때 WSOC 입자 역시 연소 오염원을 통해 배출된 후 응집 및 응결현상에 의해 $0.32 \sim 0.56 \mu\text{m}$ 크기범위에 대부분 축적되었을 것으로 생각된다. 전체 WSOC 농도 중 $\text{PM}_{1.8}$ ($< 1.8 \mu\text{m}$)의 WSOC 농도가 차지하는 비율은 83.1% (75.6~89.2%)이다. 이는 전체 대기 에어로졸 농도 중 $\text{PM}_{1.8}$ 농도가 차지하는 비율 (평균, 71.9%, 68.9~73.0%)보다 많이 존재하는 것으로 조사되었다. 대기 에어로졸과 WSOC 입자의 기하학적 평균직경 (GMD)은 각각 $0.95 \mu\text{m}$ ($0.73 \sim 1.09$), $0.52 \mu\text{m}$ ($0.41 \sim 0.56 \mu\text{m}$)로서 WSOC 입자의 GMD가 대기 에어로졸 입자보다 작은 것으로 조사되었다. 이것은 수용성 유기탄소 입자의 생성은 주로 배출 후 응집이나 증기의 응축과정

을 통해 응축모드에 존재하지만 대기 에어로졸의 경우는 다른 수용성 무기 및 원소성분 등의 복합적인 다른 생성과정에 의해 존재하기 때문에 대기 에어로졸 입자의 GMD가 약간 크게 나왔을 것으로 사료된다. 즉, 응축/응집 과정이외의 다른 생성 메커니즘이 대기 에어로졸 입자의 GMD에 작용했을 것이다. 그리고 대기 에어로졸 및 WSOC 입자의 기하학적 표준편차 (σ_g)는 각각 4.1 (3.44~4.26) 및 3.51 (2.67~3.92)로 확인이 되었다.

그림 7은 겨울철 (2007년 1~2월)에 대기오염에 피소드가 관측된 두 측정일 (1월 17일 및 2월 5일)의 대기 에어로졸과 WSOC 입자의 질량크기분포, 풍속 및 4일간의 역계적 분석에 의한 기단 경로를 나타낸다. 1월 17일 (측정시간: 09:00 Jan. 17~09:00 Jan. 18)은 그림 7(a)의 하단 두 그림에서 보는바와 같이, $\text{PM}_{2.5}$ 입자 측정지역에서 관측한 지상 풍속은 14:00~17:00 ($1.2 \sim 2.0 \text{ m/s}$)을 제외한 모든 시간에서 $0.1 \sim 0.9 \text{ m/s}$ 로 대기는 매우 안정하고 정체조건을 유지하고 있다. 역계적 분석에 의하면 상층부의 공기 덩어리는 2월 5일 (그림 7(b))의 공기 덩어리 이동속도에 비해 매우 느린 속도로 몽골-중국 산업단지를 경유하여 광주지역으로 유입이 되고 있었다. 2월 5일 (측정시간: 09:00 Feb 05~09:00 Feb 06)은 한국을 포함한 중앙아시아 동쪽에 심한 연무 현상이 관측 (그림 4 참조) 되었다. 그림 7(b)의 하단 두 그림에서 보는 바와 같이 풍속은 측정시간 중 $0.2 \sim 1.0 \text{ m/s}$ 로써 대기는 매우 정체된 상태를 유지하였으며 상층부의 공기덩어리는 연무가 발생된 지역으로부터 빠른 속도로 광주지역에 유입이 되고 있었다. 즉, 2월 5일에 측정된 미세입자가 1월 17일에 측정된 미세입자보다 짧은 대기체류시간을 갖고 있음을 짐작할 수 있다. 이와 같은 이유 때문에 두 측정일에 관측된 입자의 크기분포 특성이 상당한 차이를 보였을 것으로 판단된다. 그림 7(a) 및 (b)에서 보는바와 같이 선택한 두 측정일을 포함한 모든 MOUDI 측정시료에 대한 분석에 의하면, 대기 에어로졸 입자는 이산형 크기분포를, WSOC 입자는 단일모드 크기분포를 나타내는 것으로 확인이 되었다. 대기 에어로졸과 WSOC 입자의 경우 첫 번째 모드는 피크모드의 크기에 대한 정도 차이는 있어도, 1월 17일에 측정된 크기분포 (그림 7(a))를 제외하고 대부분 $0.32 \sim 0.56 \mu\text{m}$ 크기 범위에 존재하는 것으로 조사되었다. 그림 7(a)에 의

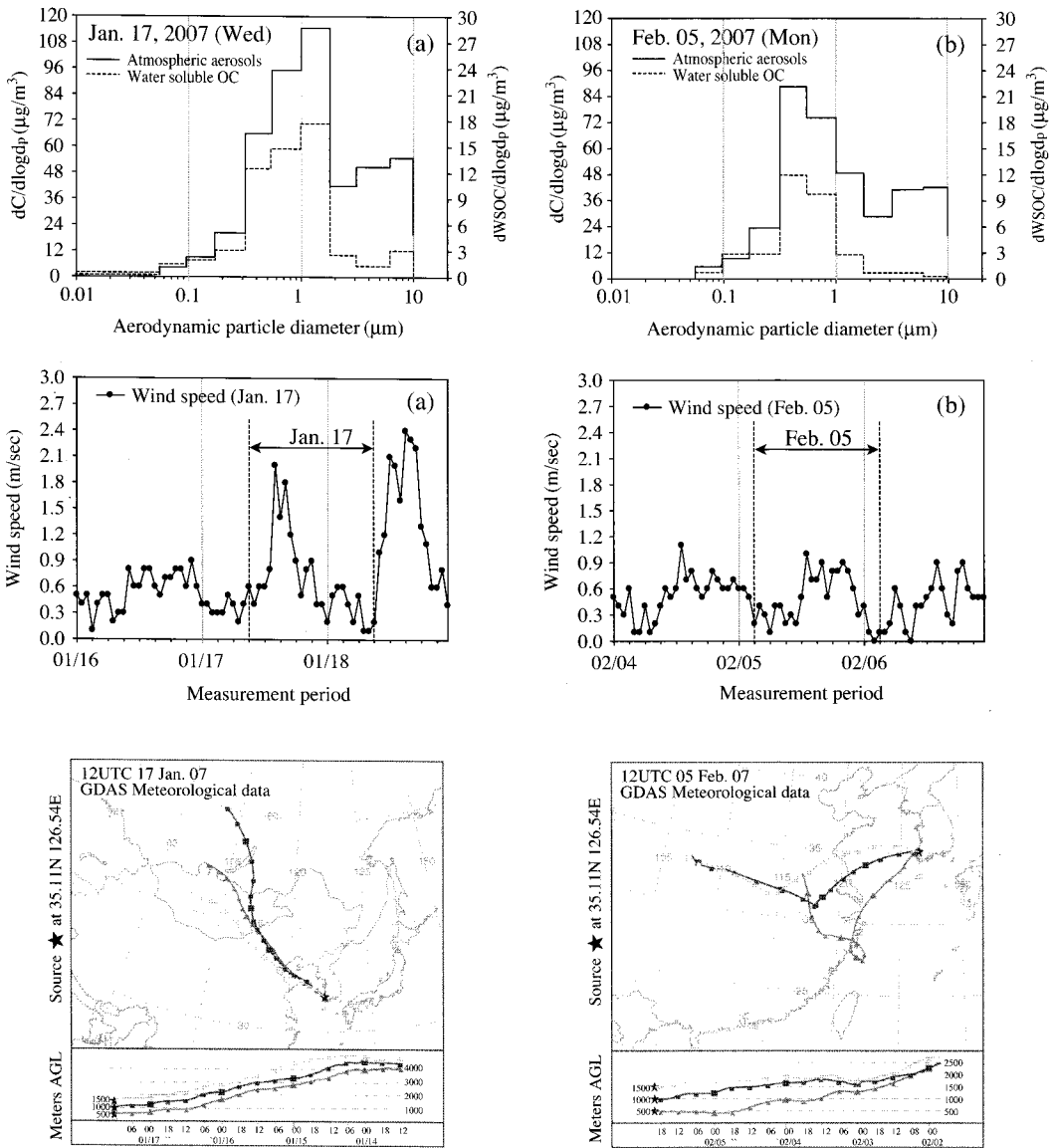


Fig. 7. Size distribution patterns of atmospheric aerosol and water soluble OC particles, wind speed, and air mass pathway for the selected two days, Jan. 17 and Feb. 05, 2007.

하면, 1월 17일에 측정된 대기 에어로졸과 WSOC 입자의 경우는 첫 번째 피크 모드가 응집 및 응축모드 (~0.3 μm)에서 관측이 되지 않고 입자직경이 훨씬 큰 1.0~1.8 μm 사이의 축적모드(accumulation mode)에서 나타났다. 이것은 위에서 언급한 바와 같이 1월 17일에 관측된 대기 에어로졸 입자는 다른 측정기간

에 관측된 대기 에어로졸과 달리 상당히 긴 체류시간을 갖거나(aged or long-range transported aerosols), 응집/응축 변환과정이 아닌 구름 내 변환과정과 연이은 구름의 증발로 생성된 화학적 성분들로 구성되어 있을 것으로 판단된다. 미세입자($\text{PM}_{1.8}$)의 질량농도는 전체 에어로졸 입자의 질량농도 중 57.9~78.9%

로 분포되어 있다. 그리고 $PM_{1.8}$ WSOC 평균 농도는 전체 WSOC 농도의 87.6% (73.7~96.7%)을 차지하여 여름철보다 훨씬 많은 양의 WSOC가 $PM_{1.8}$ 질량에 분포되어 있음을 알 수 있었다. 대기 에어로졸 입자의 GMD 직경은 0.74~1.34 μm 로 여름철에 얻은 GMD 직경과 큰 차이를 보이지 않았다. 반면 WSOC 입자의 GMD는 0.55 μm (0.39~0.82 μm)로서 대기 에어로졸의 GMD보다 작게 나타났다. 대기 에어로졸 및 WSOC 입자의 기하학적 표준편차 (σ_g)는 각각 3.50 (3.05~3.89), 2.95 (2.18~3.87)로 확인이 되었다. 또한 1월 17일에 관측된 1.0~1.8 μm 크기범위에 존재하는 WSOC 입자는 고온 연소과정을 통해 1차적으로 배출된 수용성 유기탄소가 응집 및 증기의 응결현상의 결과로서 응축모드에 존재하다가 대기 정체로 인한 체류시간 증가로 인하여 WSOC 입자의 크기가 성장하였거나 장거리 이동을 통하여 체류시간이 긴 WSOC 입자가 측정지역에 유입되어 측정되었을 것으로 사료된다.

4. 결 론

유기 및 원소탄소와 수용성 유기탄소 (WSOC)의 화학적 특성 규명을 위하여 광주지역에서 2006년 여름과 2007년 겨울에 24시간 단위로 미세입자 ($PM_{2.5}$)와 대기 에어로졸 입자의 크기분포를 측정하였다. 평균적으로 OC 농도는 여름과 겨울철에 $PM_{2.5}$ 농도의 각각 18%, 17.1%이었으며, WSOC는 OC 농도의 56% (42~77%)와 40% (25~55%)를 차지하였다. WSOC/OC 비가 겨울보다 여름에 높은 것은 여름철에 대기 중 휘발성 탄화수소의 광화학반응에 의해 산소함유 기능성 탄소화합물로 이루어진 WSOC 입자의 2차 생성이 증가되었기 때문으로 판단된다. EC와 WSOC 농도 간의 상관성이 여름보다 겨울에 더 높은 것은 겨울철에 WSOC 농도의 1차적인 영향이 큼을 암시한다. EC 추적자 기법으로 평가한 $PM_{2.5}$ WSOC 농도의 2차 생성 평균 기여도는 여름과 겨울에 각각 16.8, 13.1%로 예측되었다. 그러나 평가를 위해 이용된 1차 (WSOC/EC) 비의 불확도를 최소화하고 평가결과의 정확도를 향상시키기 위해서는 충분한 대기 측정자료의 확보, 그리고 배출원과 터널측정을 통한 1차적인 (WSOC/EC) 자료의 확보가

필요하다. 여름과 겨울철의 입자크기 분포 측정결과에 의하면, 대기 에어로졸과 WSOC 입자는 두 계절 모두 비슷하게 0.32~0.56 μm 및 3.2~5.6 μm 범위에서 이산형 분포 특성을 나타내는 것으로 조사되었다.

감사의 글

이 논문은 2006년 정부(교육인적자원부)의 재원으로 한국학술진흥재단(KRF-2006-331-D00287)의 지원을 받아 수행된 연구입니다. 이에 감사드립니다. 또한, 본 연구는 post-BK21 지원에 의해 수행되었습니다.

참 고 문 헌

- 박진수, 김신도 (2005) 서울과 인천지역 PM_{10} 과 $PM_{2.5}$ 중 2차생성 탄소성분 추정, 한국대기환경학회지, 21(1), 131-140.
- 이학성, 강병욱 (1999) 미세입자 ($PM_{2.5}$)에 포함된 OC/EC 비율 특성, 한국대기환경학회 춘계학술대회 논문집, 24-26.
- Andrews, E., P. Saxena, P. Musarra, L.M. Hildemann, P. Koutrakis, P.H. McMurry, I. Olmez, and W.H. White (2000) Concentration and composition of atmospheric aerosols from the 1995 SEAVS experiment and a review of the closure between chemical and gravimetric measurements, Journal of the Air & Waste Management Association, 50, 648-664.
- Cabada, J.C., S.N. Pandis, R. Subramanian, A.L. Robinson, A. Polidori, and B. Turpin (2004) Estimating the secondary organic carbon aerosol contribution to $PM_{2.5}$ using the EC tracer method, Aerosol Science and Technology, 38, 140-155.
- Decesari, S., M.C. Facchini, E. Matta, F. Lettini, M. Mircea, S. Fuzzi, E. Tagliavini, and J.-P. Putaud (2001) Chemical features and seasonal variation of fine aerosol water-soluble organic compounds in the Po Valley, Italy, Atmospheric Environment, 35, 3691-3699.
- Duan, J., J. Tan, D. Cheng, X. Bi, W. Deng, G. Sheng, J. Fu, and M.H. Wong (2007) Sources and characteristics of carbonaceous aerosol in two largest cities in Pearl River Delta Region, China, Atmospheric Environment, 41, 2895-2903.

- Facchini, M.C., S. Decesari, M. Mircea, S. Fuzzi, and G. Loglio (2000) Surface tension of atmospheric wet aerosol and cloud/fog droplets in relation to their organic carbon content and chemical composition, *Atmospheric Environment*, 34, 4853-4857.
- Hildemann, L.M., G.R. Markowski, and G.R. Cass (1991) Chemical composition of emissions from urban sources of fine organic aerosol, *Environmental Science and Technology*, 25, 744-759.
- Hinds, W.C. (1982) *Aerosol Technology: Properties, Behavior, and Measurement of Airborne Particles*, John Wiley and Sons, New York.
- Kim, Y.P., J.H. Lee, and N.J. Baik (1999) Concentrations of carbonaceous species in particles at Seoul and Cheju in Korea, *Atmospheric Environment*, 33, 2751-2758.
- Lee, H.S. and B.W. Kang (2001) Chemical characteristics of principal PM_{2.5} species in Chongju, South Korea, *Atmospheric Environment*, 35, 739-746.
- Malm, W.C., J.V. Molenaar, R.A. Eldred, and J.F. Sisler (1996) Examining the relationship among atmospheric aerosols and light scattering and extinction in the Grand Canyon area, *Journal of Geophysical Research*, D1(19), 19251-19265.
- Maria, S.F., L.M. Russell, M.K. Gilles, and S.C.B. Myneni (2004) Organic aerosol growth mechanisms and their climate-forcing implications, *Science*, 306, 1921-1924.
- Meng, Z. and J.H. Seinfeld (1994) On the source of the sub-micrometer droplet mode of urban and regional aerosols, *Aerosol Science and Technology*, 20, 253-265.
- National Institute of Occupational Safety and Health (NIOSH) (1996) Method 5040 Issue 1: *Elemental Carbon (Diesel Exhaust)*, NIOSH Manual of Analytical Methods, 4th ed., Cincinnati, OH.
- Ondov, J.M. and A.W. Wexler (1998) Where do particulate toxins reside? An improved paradigm for the structure and dynamics of the urban mid-Atlantic aerosol, *Environmental Science and Technology*, 32, 2547-2555.
- Park, S.S., Y.J. Kim, and K. Fung (2001) Characteristics of PM_{2.5} carbonaceous aerosol in the Sihwa industrial area, South Korea, *Atmospheric Environment*, 35, 657-665.
- Park, S.S., Y.J. Kim, and K. Fung (2002) PM_{2.5} carbon measurements in two urban areas: Seoul and Kwangju, Korea, *Atmospheric Environment*, 36, 1287-1292.
- Park, S.S., M.S. Bae, J.J. Schauer, S.Y. Ryu, Y.J. Kim, S.Y. Cho, and S.J. Kim (2005a) Evaluation of TMO and TOT methods for OC and EC measurements, and their characteristics in PM_{2.5} at an urban site of Korea during ACE-Asia, *Atmospheric Environment*, 39, 5101-5112.
- Park, S.S., D. Harrison, P. Pancras, and J. Ondov (2005b) Time resolved elemental and organic carbon measurements at the Baltimore Supersite in 2002, *Journal of Geophysical Research Atmosphere*, 110, D07S06, doi:10.1029/2004JD004610.
- Saarikoski, S., M. Sillanpaa, M. Sofiev, H. Timonen, K. Saarnio, K. Teinila, A. Karppinen, J. Kukkonen, and R. Hillamo (2007) Chemical composition of aerosols during a major biomass burning episode over northern Europe in spring 2006: Experimental and modelling assessments, *Atmospheric Environment*, 41, 3577-3589.
- Saxena, P., Hildemann, L.M., McMurry, P.H., and Seinfeld, J.H. (1995) Organics alter hygroscopic behavior of atmospheric particles, *Journal of Geophysical Research*, 100, 18755-18770.
- Saxena, P. and L.M. Hildemann (1996) Water-soluble organics in atmospheric particles: A critical review of the literature and application of thermodynamics to identify candidate compounds, *Journal of Atmospheric Chemistry*, 24, 57-109.
- Strader, R., F. Lurmann, and S.N. Pandis (1999) Evaluation of secondary organic aerosol formation in winter, *Atmospheric Environment*, 33, 4849-4863.
- Sullivan, A.P., R.J. Weber, A.L. Clements, J.R. Turner, M.S. Bae, and J.J. Schauer (2004) A method for on-line measurement of water-soluble organic carbon in ambient aerosol particles: Results from an urban site, *Geophysical Research Letter*, 31, L13105.
- Turpin, B.J. and J.J. Huntzicker (1995) Identification of secondary organic aerosol episodes and quantification of primary and secondary organic aerosol concentrations during SCAQS, *Atmospheric Environment*, 29, 3527-3544.
- Turpin, B.J., P. Saxena, and E. Andrews (2000) Measuring and simulating particulate organics in the atmosphere: problems and prospects, *Atmospheric Environment*, 34, 2983-3013.
- Venkataraman, C., J.M. Lyons, and S.K. Friedlander (1994) Size distributions of polycyclic aromatic hydrocarbons and elemental carbon. 1. sampling, measurement methods, and source characterization, *En-*

- vironmental Science and Technology, 28, 555-562.
- Viana, M., W. Maenhaut, H.M. ten Brink, X. Chi, E. Weijers, X. Querol, A. Alastuey, P. Mikuska, and Z. Vecera (2007) Comparative analysis of organic and elemental carbon concentrations in carbonaceous aerosols in three European cities, Atmospheric Environment, in press.
- Warneck, P. (2003) In-cloud chemistry opens pathway to the formation of oxalic acid in the marine atmosphere, Atmospheric Environment, 37, 2423-2427.
- Zappoli, S., A. Andracchio, S. Fuzzi, M.C. facchini, A. Gelencser, G. Kiss, Z. Krivacsy, A. Molnar, E. Meszaros, H.C. Hansson, K. Rosman, and Y. Zebuhr (1999) Inorganic, organic and macromolecular components of fine aerosol in different areas of Europe in relation to their water solubility, Atmospheric Environment, 33, 2733-2743.