

PILS-TOC 및 GC/MS-TD를 이용한 서울시 대기 중 초미세먼지(PM_{2.5}) 유기탄소의 특성 분석

Characteristics of PM_{2.5} Carbonaceous Aerosol using PILS-TOC and GC/MS-TD in Seoul

박다정 · 안준영¹⁾ · 신혜정¹⁾ · 배민석*

국립목포대학교 환경공학과, ¹⁾국립환경과학원 대기환경연구과

(2014년 9월 2일 접수, 2014년 9월 28일 수정, 2014년 10월 6일 채택)

Da-Jeong Park, Joon-Young Ahn¹⁾, Hye-Jung Shin¹⁾ and Min-Suk Bae*

Mokpo National University, Department of Environmental Engineering

¹⁾National Institute of Environmental Research, Air Quality Research Division

(Received 2 September 2014, revised 28 September 2014, accepted 6 October 2014)

Abstract

Continuous Water-Soluble Organic Carbons (WSOC) by the Particle Into Liquid Sampler - Total Organic Carbon (PILS-TOC) analyzer were measured at the Seoul intensive monitoring site from June 17 through July 5 in 2014. In addition, the 24 hour integrated PM_{2.5} collected by Teflon and Quartz filters were analyzed for water soluble ions by Ion chromatography (IC), WSOC by TOC from water extracts, organic carbon (OC), elemental carbon (EC) by carbon analyzer using the thermal optical transmittance (TOT) method, and mass fragment ions (m/z) related to alkanes and PAHs (Poly Aromatic Hydrocarbons) by Gas Chromatography-Mass Spectrometer-Thermal Desorption (GC/MS-TD). Based on the statistical analysis, four different Carbonaceous Thermal Distributions (CTDs) from OCEC thermal-gram were identified. This study discusses the primary and secondary sources of WSOC based on the Classified CTD, organic mass fragments, and diurnal patterns of WSOC. The results provide knowledge regarding the origins of WSOC and their behaviors.

Key words : PILS, TOC, Total Organic Carbon, GCMS

1. 서 론

대기 중 분진은 크게 탄소물질, 수용성 무기물질 (또는 이온성분), 중금속으로 이루어져 있으며, 이 중

탄소입자(carbonaceous aerosol)는 유기탄소(organic carbon, OC)와 원소탄소(elemental carbon, EC)로 이루어져 있다. EC를 포함한 유기분진을 측정 및 분석할 수 있는 기술은 매우 다양하며, 이를 분석할 수 있는 기술은 계속 발전하고 있다. 하지만 대기환경에 존재하는 수천여종의 모든 유기 화학종에 대한 정량 정성 분석을 할 수 있는 단일 분석 기술은 현재 존재

*Corresponding author.

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

하고 있지 않다(Bae *et al.*, 2013). 이에 각 분석법의 총 질량농도와 개별성분 중 어느 측면에서 접근할 것인가 판별하는 것은 분석 후 유기분진의 원인 및 성상 분석 등, 데이터 결과 해석의 정도를 결정한다. OC의 주요 원인으로는 화석 연료의 연소, 내화 연료와 윤활유, 산업적 배출, 공장 연소 물질, 생물성 연소 등에 의한 연소관련 일차유기분진과, 광화학적 반응에 의한 이차유기분진으로 나뉘며, 다양한 배출원을 통해 직접 배출 또는 대기 중에서 생성된다.

OC는 다시 물에 대한 용해도가 높은 수용성 유기탄소(water-soluble organic carbon, WSOC)와 불용성 유기탄소로 나눌 수 있다(Park and Cho, 2011; Jaffrezo *et al.*, 2005). WSOC는 일반적으로 COOH, COH와 같이 산소에 수소가 결합된 지방산이 대부분을 이루고 있지만, 이 밖에 C=O, COC, CONO₂, CNO₂ 및 CNH₂와 같이 산소를 함유한 그룹 화합물(Sullivan *et al.*, 2004)도 WSOC로써 존재하며, 전체 유기분진의 상당한 부분을 차지하고 있는 것으로 알려져 있다. 최근 연구에 의하면 WSOC는 실시간 분진질량분광계(aerosol mass spectrometer, AMS)로 측정된 산화유기분진(oxygenated organic aerosols, OOA)과 높은 상관관계가 있는 것으로 알려져 있으며, EC 추적모델에 따른 이차유기분진과 높은 상관성을 나타내고(Cheng *et al.*, 2011; Miyazaki *et al.*, 2007), CMB(Chemical Mass Balance) 수용모델 결과의 이차유기분진과 높은 상관성 결과를 나타낸다(Snyder *et al.*, 2009). 또한 수용성 이온성분 및 oxalate와의 높은 상관관계를 통해 WSOC가 이차유기분진과 직접적 관련이 있음을 증명하는 연구가 활발히 진행되고 있다(Cho and Park, 2013). 이 밖에도 일차오염물질로부터의 영향에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다. Gordon *et al.* (2013)에 의하면 휘발유 및 경유의 배기가스로부터 WSOC가 배출한다는 연구결과가 있는 반면에, Weber *et al.* (2007)의 도로변 연구에 의하면 큰 영향이 없는 것으로 나타났고, 또 다른 연구(Peltier *et al.*, 2007)에서는 화석연료에 의한 일차오염물질의 영향도 없는 것으로 나타나, 일차오염물질로부터 실질적 영향은 아직까지 논란에 쌓여 있다.

일차유기분진으로써의 WSOC는 생물성 연소를 한 원인으로 들 수 있지만(Wonaschutz *et al.*, 2011) 아직까지 화학적 원인 규명이 명확히 밝혀지지 않고 있다. 생물성 연소와 동시에 이차유기분진의 증가에 대한

연구(Kawamura *et al.*, 2013)와 노화과정(Timonen *et al.*, 2013)에서의 산화 등에 따른 원인 등 다양한 각도에서 생물성 연소와 WSOC와의 관련성에 대한 연구가 진행되고 있다. 또한 챔버 연구(Robinson *et al.*, 2007)에 따르면 생물성 연소로부터 발생한 반휘발성 유기화합물(semi-volatile organic compounds)의 이차유기분진이 WSOC와의 관련성이 있는 것으로 보고하고 있어, 향후 대기환경 중 생물성 연소와 수용성 탄소와의 관련성을 어느 정도 설명할 수 있으리라 본다.

따라서 대기 중 WSOC를 분석하는 것은 매우 중요하며, 특히 그 원인규명을 정확히 밝히기 위해서는 실시간 분석이 매우 중요하다고 할 수 있다. 이를 분석하기 위해 가장 많이 사용되고 있는 측정기술은 PILS(the Particle Into Liquid Sampler)이다(Orsini *et al.*, 2003; Weber *et al.*, 2001). 간략히 설명하면, 대기 중에 존재하는 분진을 수증기를 이용하여 1 µm 이상의 입경 크기로 응집 성장시킨 후 이를 충돌판에 충돌시켜 포집 분석하는 기술이다. PILS의 큰 장점은 (1) 실시간 분진을 포집하여, (2) 이를 수용액 상태로 전환시키는 것이다. 이러한 이유로 초기 PILS는 이온 크로마토그래피로 적용시켜 분진 중 수용성 무기성분을 실시간으로 분석했다. 이후 이온 크로마토그래피 대신 총유기탄소(Total Organic Carbon, TOC) 분석기에 적용시켜 실시간 WSOC를 분석하기 시작했다(Sullivan *et al.*, 2004). 본 연구는 국립환경과학원 수도권 대기오염 집중측정소에서 초미세먼지(PM_{2.5}) 중 OC, EC를 탄소분석기로 분석함과 동시에, PILS-TOC를 이용하여 실시간 WSOC 분석을 수행하였다. 또한 24시간 여과지로 포집한 분진으로부터 GC/MS(gas chromatography/mass spectrometry)를 이용하여 유기탄소 내 존재하는 이온질량 m/z 57 등과 관련된 유기물질의 특성을 이온 크로마토그래피를 이용한 수용성 이온성분과 비교 분석하여 서울시 PM_{2.5} 중 유기분진의 특성을 분석하였다.

2. 연구 방법

2.1 측정장소

본 연구의 대상지역인 수도권 대기오염 집중측정소는 서울시 은평구 불광동(37° 6'105"N, 126° 9'336"E,

67 m a.s.l.)에 위치해 있다. 서울 서북쪽에 자리한 은평구는 재개발재건축, 주거환경 개선사업 등이 지속적으로 추진되는 지역이며, 한국 보건 사회 연구원, 한국 여성 정책 연구원 등 여러 국가기관이 자리하고 있어 주위 교통량이 집중되고 있는 곳이다. 시료채취 주변지역의 특징으로 전방 200 m 이내에 지하철 3호선이 인접해 있고, 동쪽으로 500 m 이내에 북한산이 자리해 있어 공휴일에는 등산객들로 붐비는 곳이다. 본 실험은 2014년 6월 17일부터 7월 5일까지 19일 동안 시료 채취선을 통해 5층 수도권 대기오염 집중측정소에서 PILS-TOC 분석 및 여과지 포집이 이루어졌으며, 여과지 분석실험은 목포대학교 환경공학과에서 이루어졌다.

2. 2 포집방법

실시간 수용성 유기탄소 분석을 위해 수도권 대기오염 집중측정소에 설치한 샘플러의 모식도를 그림 1에 나타내었다. 간략히, 설치한 시스템은 크게 3부분으로 나눌 수 있다. 첫째, 건조기(Diffusion Dryer) 및 탄소 디누더(Carbon Denuder)를 포함한 여과지포집

장치, 둘째는 PILS 시스템, 마지막으로 TOC 분석기로 나눌 수 있다. 옥상으로부터 유입된 공기는 Y형 분배기(manifolder)를 통해 한쪽은 PILS방향, 다른 한쪽은 여과지포집장치 방향으로 유입된다. 여과지포집장치 방향으로 유입된 외부 공기는 건조기를 통해 상대습도를 낮추고, 탄소 디누더에 의해 가스상 물질을 제거한 후, PM2.5 사이클론(URG-2000-30ENYF, URG Corp., USA)과 Y형 분배기(URG-2000-30HE, URG Corp., USA)를 통해 여과지팩(URG-2000-30F, URG Corp., USA)에 장착된 테프론 여과지(PTFE, R2PJ047, Pall Corp., USA)와 석영 여과지(Pallflex, 2500QAT-UP, Pall Corp., USA)에 PM2.5 분진을 각각 동시에 포집하였다. 탄소여과지(8 inch² × 14 strips, Sunset Inc., USA)는 밀봉된 상태에서 현장에서 디누더에 장착되었으며, 실험기간 동안 탄소 여과지를 1주일 간격으로 2번 교체하였다. 테프론 여과지와 석영 여과지 또한 테프론 테입으로 밀봉된 페트리디쉬로부터 현장에서 하루에 한 장씩 장착하였으며, 포집된 여과지는 다시 밀봉하여 분석 전까지 냉동실에 보관하였다. 석영 여과지는 450°C에서 12시간 가열된 후, 알루미늄으로

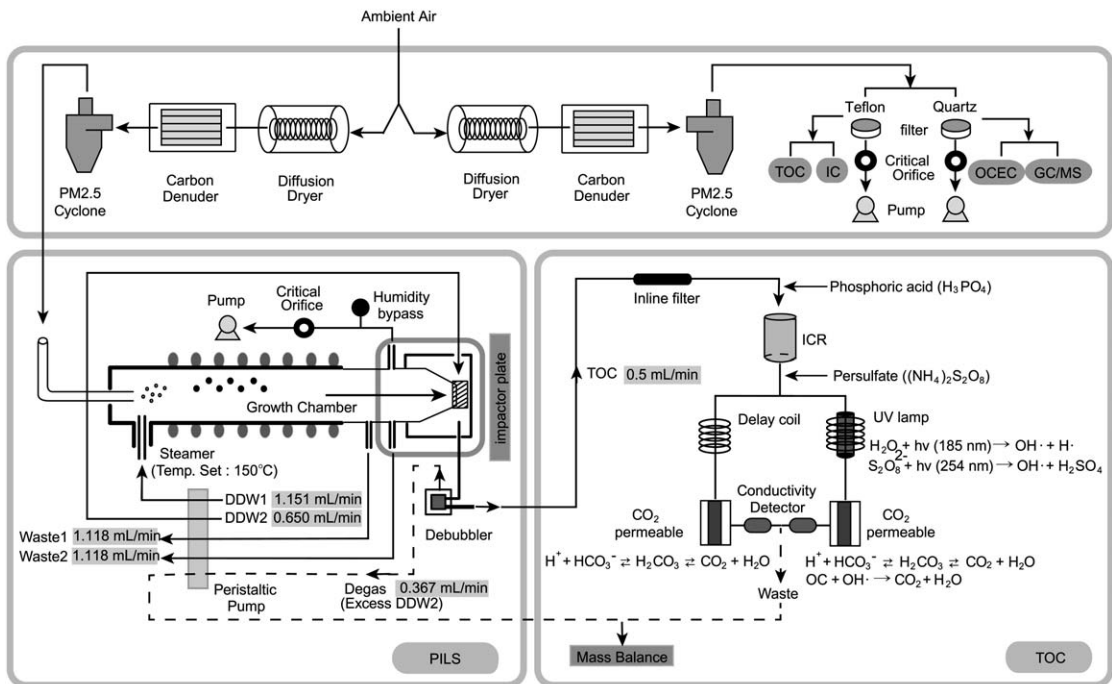


Fig. 1. Schematic diagram of measurement system for integrated samplers and continuous water soluble organic carbon (WSOC) by PILS-TOC.

Table 1. Operational conditions of the peristaltic pump.

Tube I.D (mm) ¹⁾	Pressure lever	Flow rate (mL min ⁻¹)	Nomination
1.37	16	1.151±0.027	DDW1
1.37	15	1.118±0.002	Waste 1 & 2
1.02	15	0.650±0.000	DDW2
0.76	15	0.367±0.000	Degas

¹⁾ Inner Diameter

내부 포장된 페트리디쉬에 사용 전까지 냉장보관하였다. 유량은 오리피스에 의해 일정 유지되었고, 측정 기간 동안 건공기 유량측정기(Dry Gas Test Meter, Bios Defender 510, MesaLabs, USA)에 의해 매일 재확인하였다.

PILS 방향으로의 유입된 공기는 건조기, 탄소 디누더, PM2.5 사이클론을 거쳐 PILS로 유입되었다. PILS로 유입된 분진은 가스 제거 장치(Debubler)에서 PILS를 거친 유입 공기가 공기제거기(Degas)에 의해 제거된 후 TOC로 이송하여 분석을 하였다. 마지막으로 가스 제거 장치의 공기제거기로 역류된 샘플 유량과 TOC의 분석 유출수 유량을 합한 총 샘플유량을 질량저울을 이용하여 중량법에 의해 WSOC의 질량 농도를 최종 보정하였다.

2. 3 PILS(the Particle-into-Liquid Sampler)

PILS-TOC는 다양한 유량 조건과 펌프압에 따른 분진의 응집, 성장, 충돌에 의해 분진을 포집하는 장치이다. 이에 유량 설정이 매우 중요한 장치이며, 실험 전 반드시 이를 측정 보정하여야 한다. 첫째, PILS와 TOC 간의 정상상태(steady state) 하에서 정확한 농도 분석이 가능하고, 둘째, PILS 내에서의 유량조건은 수용성 유기탄소의 분진 포집, 성장, 충돌 및 분석에 직접적으로 관련이 있기 때문이다. 이에 튜브 내경 등 각 조건에 따른 액체제어분배펌프(IPC, ISMATEC Inc., USA)의 정확한 유량을 중량법으로 분석하였다. 간략히, 유량을 1.000 mL min⁻¹으로 설정한 액체제어분배펌프에 카세트(Cassettes)의 압력 레버(Pressure Lever)를 각 채널에 맞게 조절한 후, 내경이 다른 튜브의 유량을 30분씩 3번 측정하여 결과 값을 표 1에 요약하였다. 압력 레버 값은 카세트의 어댑터를 아래에서 위로 강압 조절한 값을 나타낸 것이다.

PILS는 크게 세 부분으로 나눌 수 있다. 첫째, 초순수액으로부터 스팀을 만들어내는 장치, 둘째, 분진 성

장실, 마지막으로 충돌판 장치(impactor plate)부분이다. 설정한 압력 레버 16 조건에서 초순수액(DDW1) 설정 온도가 150°C 하에 스팀(측정스팀온도: 90~95°C)을 만들어 PILS로 유입된 분진과 분진 성장실(particle growth chamber)에서 성장 응집한다. 이 때 분진과 비응집 초순수액은 유출수(Waste 1 & 2) 라인으로 배출하게 된다. 응집된 성장 분진액은 충돌판 장치(impactor plate)에 충돌하여 빗살무늬를 형성한다. 충돌판 장치는 PILS의 가장 핵심적인 부분이다. 이는 외부와의 물질교류를 차단하는 오링(O-ring)과 응집 성장 분진액을 포집하는 금속망(steel mesh)이 있다. 또한 충돌판의 상단 유입구로부터 유입한 초순수액(DDW2, 유량 0.650 mL min⁻¹)에 의해 망에 흡수된 성장 분진액이 가스 제거 장치로 이동하게 된다. 가스 제거 장치에 포집된 분진액은 상층부분의 공기 방울을 제거시킴으로써, 최종적으로 포집 분진액을 TOC 분석기에 이송하게 되어 WSOC를 분석하게 된다.

2. 4 TOC(Total Organic Carbon)

PILS의 가스 제거 장치로부터 배출되는 분진액은 라인여과지(SS 0.2 µm pore size, Swagelok, USA)에 의해 불용성 유기탄소를 포함한 불용성 분진성분을 제거한 후 최종적으로 TOC (Sievers 900, GE, USA)로 보내지게 된다. 그림 1에 나타낸 바와 같이 TOC 유입 유량은 0.5 mL min⁻¹으로 TOC 내부 펌프에 의해 불용성 분진성분이 제거된 수용성 분진액이 TOC 내로 유입하게 된다. TOC 분석기는 크게 세 부분으로 나눌 수 있다. 첫째, 무기탄소제거기(inorganic carbon remove, ICR)를 포함한 반응액 주입주, 둘째, UV 램프에 의한 산화 반응부, 마지막으로 반응 후 생성된 CO₂를 분석하는 전도도검출기(conductivity detector)이다.

간략히, 무기탄소(inorganic carbon)에 의한 양과 유기탄소(OC) 및 무기탄소 총 탄소를 각각 분석하여, 총탄소와 무기탄소의 차로부터 WSOC를 산출하게 된

Table 2. Operational conditions of the TOC (Total Organic Carbon) analyzer.

	Mode	
	On-Line	Grab
Time Resolution (min)	4	30 ¹⁾
Reagent	Oxidizer ($\mu\text{L min}^{-1}$)	2.0
	Acid ($\mu\text{L min}^{-1}$)	2.0
Sucrose Check (%) ²⁾	98.01	104.05
DDW Blank test (ppb)	33.13 $\pm$ 5.93	51.90 $\pm$ 0.70
Lab blank (ppb)	—	129.47 $\pm$ 0.36 ³⁾
Field blank (ppb)	114.25 $\pm$ 4.57 ⁴⁾	226.11 $\pm$ 2.26 ⁵⁾

¹⁾ Three replicate measurements²⁾ Target/Actual $\times$ 100 (%)³⁾ Number of data : 5 (Extraction with only clean Teflon filter)⁴⁾ Number of data : 97 (Throughout PILS with HEPA filter)⁵⁾ Number of data : 3 (Extraction with complete sampling activities)

다. 하지만 이론적으로는 무기탄소의 양과 무관하게 WSOC를 산출할 수 있지만, 대기 중 시료는 CO₂에 의한 샘플 내 무기탄소의 WSOC 간섭현상을 무시할 수 없다. 따라서 시료 내 무기탄소의 영향을 최소화하는 것이 매우 중요하다고 할 수 있다. 이에 ICR을 장착하여 수용성 분진액 중의 무기탄소를 제거하여, 무기탄소에 의한 간섭현상을 최소화함으로써 유기탄소 분석의 정확도를 높였다. 분석조건을 표 2에 나타낸 것과 같이 산화 반응부에서는 인산(H₃PO₄)과 과산화황산염((NH₄)₂S₂O₈)을 각각 2.0 $\mu\text{L min}^{-1}$ 유량으로 주입 반응시켜 UV 램프가 장착된 체류반응코일(Delay coil)과 UV 램프가 장착되지 않은 체류반응코일로 이송된다. 254 nm의 UV와 과산화황산염((NH₄)₂S₂O₈)에 발생되는 OH·에 의해 유기탄소가 CO₂로 산화되어 전도도검출기에 의해 분석하게 된다. 이에 최종 PILS-TOC에 의한 수용성 유기탄소 농도는 다음 (1) 식과 같이 계산된다.

$$\text{WSOC}_p = \frac{(\text{WSOC}_r - \text{WSOC}_b)}{Q_{\text{air}} \times t} \times Q_T \times t \times f \quad \text{Eq. (1)}$$

여기서, WSOC_p는 PILS-TOC에 의한 최종 WSOC 농도($\mu\text{gC m}^{-3}$), WSOC_r은 TOC로 분석되는 유기탄소 농도(ppb), WSOC_b는 HEPA 여과지 장착에 의한 PILS-TOC 현장 공시료 배경농도(ppb), Q_{air}는 PILS 포집 공기유량(16.7 LPM), Q_T는 TOC 내로 시료 유입량(0.5 mL min⁻¹), t는 TOC 분석시간(4 min), f는 공기 제거기(Degas)로부터 산출한 분진액 손실보정계수를

나타낸다.

TOC는 첫째, 연속측정방법(on-line)과 둘째, 시료 주입방법(grab condition)이 있다. PILS-TOC 시스템에서는 4분마다 연속측정방법에 의해 실시간 측정 분석하였으며, 여과지의 시료 분석은 추출 후 목포대 학교에서 시료 주입 방법에 의해 분석하였다. 시료 분석 전 설탕액(sucrose)을 주입하여 기기의 정확도를 재차 확인하였다. 그 결과 연속 측정 방법에서는 0.98(target/actual), 시료 주입 방법에서는 1.04로 오차범위 내에서 정확도를 나타내었다. 또한 초순수액(18 M Ω)과 실험실 공시료(lab blank) 및 현장 공시료(field blank)를 각각 분석하여 순수물질에 이물질의 함량을 측정 보정하였고, 연속 측정 방법에서 PILS를 포함한 실험실 공시료를 측정하여 PILS-TOC 시스템의 전반적인 배경 농도를 측정 보정하였다.

시료 추출의 경우 테프론 여과지에 포집된 수용성 분진 농도를 측정하기 위하여 30 mL의 초순수액을 주입하고, 온도 20°C, 시간 120분 설정 하에 초음파기에 의해 추출하였다. 시린지 여과지(PTFE 0.45 μm pore size, Advantec, Japan)를 사용하여 불용성 분진을 제거한 후, 최종 수용성 시료를 IC 및 TOC에 각각 분석하였다. 이렇게 분석한 수용성 유기탄소(WSOC)를 PILS-TOC에 의한 WSOC_p와 여과지 추출액에 의한 WSOC_r로 각각 명명하여 데이터 분석을 수행하였다.

2.5 GC/MS-TD(Gas Chromatography/Mass Spectrometry-Thermal Desorption) System

GC/MS-TD를 이용한 유기성분 분석은, 최근 들어

Table 3. Operational conditions of GC/MS-TD system.

GC (Agilent 7890A), MS (Agilent 5975C)	
Column : HP-5MS (Length : 30 m, Diameter : 0.25 mm, Film thickness : 0.25 μ m)	
1) Oven setting	2) Detector setting
Oven temp. : 65°C (10°C min ⁻¹)	Ionization mode : EI (70 eV)
Oven rate : 5.3°C min ⁻¹	Ion source temp. : 230°C
Max oven temp. : 310°C (5 min)	MS Quad : 150°C
Total time : 61.26 min	TIC scan range : m/z 50 ~ 550
Carrier gas : He (99.999%)	
TD (UNITY2, Markes International, Ltd., UK)	
Cold trap : High boilers trap (U-T2HBL-25), Electrically-cooled sorbent	
Split ratio : Splitless	Trap low : 0°C
Hold time : 15 min	Trap high : 360°C
	Flow path temp. : 220°C
Sampling	
Sample Tube : Glass tube (3.5 inch long $\times$ 0.25 inch)	
Desorb time : 20 min	Desorb temp. : 360°C
Desorb flow : 55 mL min ⁻¹	

유기용매를 사용하지 않고 미량의 시료만으로 분석할 수 있는 장점으로 개발되기 시작했다(Lee *et al.*, (2009)). GC/MS-TD에 대한 분석 조건을 표 3에 요약하였다. 간략히, 시료가 채취된 석영 여과지에서 3.0 cm²을 펀치(punch)를 이용하여 일정 시료를 절단 채취 후, 유리 흡착관(3.5 inch long $\times$ 0.25 inch O.D, Markes, UK)에 넣어 저온탈착시스템(Thermal Desorption (TD), Unity2, Markes International, Ltd, UK)과 GC (gas chromatography (Agilent 7890A))-MS (mass spectrometer (Agilent 5975C))를 조합하여 시료를 분석하였다. TD기기 내부에 저온 흡착관(Cold Trap)장치 0°C에서 시료의 저온농축 및 재흡착을 유도한 후, 360°C에서 15분간 열탈착하여 GC column으로 이동시켰다. Oven은 초기온도를 65°C로 10분간 유지하다가 5.3°C min⁻¹으로 310°C까지 승온 후 다시 5분간 유지하는 분석방식으로 총 61.26분으로 분석주기에 맞추어 분석을 진행하였다. GC 칼럼(HP-5MS, Length : 30 m, Diameter : 0.25 mm, Film thickness : 0.25 μ m)을 통해 분리한 시료들은 Quadruple MS를 통해 최종적으로 검출하였다.

그림 2는 표준시료(0.1 ppm)를 GC/MS-TD로 분석한 결과의 예이다. 그림 2(a)는 m/z 57를 주 이온질량인 알칸(alkanes)계열성분, 그림 2(b)는 m/z 66을 주 이온질량인 세 가지 내부표준물질(C20D42, C24D50, C38D62)을 나타냈으며, 그림 2(c)는 10가지의 PAHs

(poly aromatic hydrocarbons; phenanthrene (PHEN), anthracene (ANTHR), fluoranthene (FLUR), pyrene (PYR), benzo(a)anthracene (BaA), chrysene (CHRY), benzo(b&k)fluoranthene (Bb,kF), benzo(e&a)pyrene (Be,aP))와 내부표준물질(pyrene-D10, benzo(a)anthracene-D12)를 분석한 이온질량(그림 2e~h)을 나타내었다. 거의 대부분의 성분에서 GC/MS-TD가 좋은 감도를 나타냈었다. 하지만 Bb, kF와 Be,aP의 경우 이온질량 m/z 252 피크의 형태가 긴 꼬리형(long tailing)으로 나타나, m/z 252 이상의 PAHs인 경우 이송온도 등 추가적인 TD 분석조건을 설정하여 분석을 진행할 예정이다.

2. 6 OCEC(Organic Carbon & Elemental Carbon)

OC와 EC 분석을 위하여 실험실 탄소분석기(Lab-based OCEC Carbon Aerosol Analyzer, Sunset laboratory Inc., USA)를 이용하였다. 탄소분석기는 표 4에 나타낸 바와 같이 NIOSH5040 (National Institute of Occupational Safety & Health) 프로토콜(protocol)을 기초로 한 열광학적 투과도법을 이용하여 분석하였다(Bae *et al.*, 2013). 포집한 석영 여과지로부터 1.5 cm² 절단하여 분석하였으며, 총 25시료 중 3개의 시료는 재차 분석하였다. 그 결과 OC는 97.40 $\pm$ 1.21%, EC는 97.79 $\pm$ 1.92%의 정밀도를 나타내었다. 탄소분

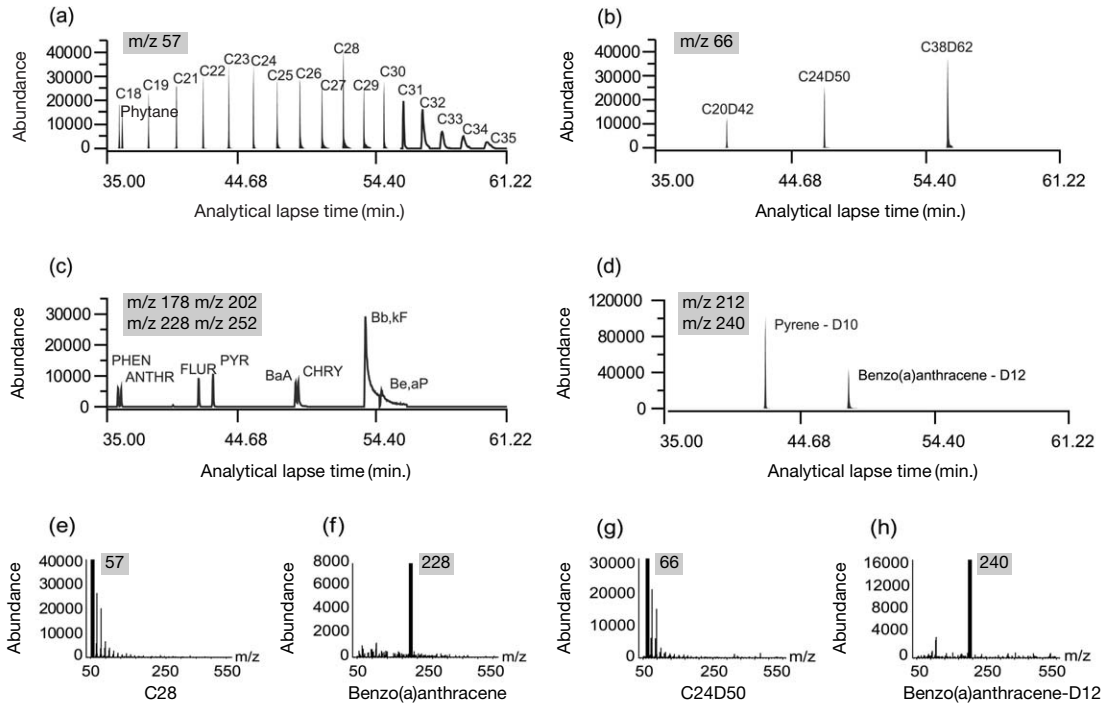


Fig. 2. Mass fragment ions (m/z) of 57, 178, 202, 228, and 252 related to Alkanes and PAHs compounds with (m/z) of 66, 212, and 240 related to internal standards by GC/MS-TD.

석기는 매 분석 종료 시마다 메탄 혼합 가스(5% CH₄ in He)를 주입하여 내부표준물질 (internal standard)의 최종 분석 농도를 자동적으로 보정한다. 이에 외부표준물질인 설탕액 (sucrose)을 이용하여 내부표준물질 (CH₄)의 정확도를 재차 분석하였으며, 그 결과 0.99 (target/actual)의 정확도를 나타내었다. 표 4에서와 같이 NIOSH5040 프로토콜에 의거, 승온과정을 거쳐 오븐 내 He 상태에서 유기탄소와 O₂ 상태에서 원소탄소를 여과지로부터 증기화한다. 이후, 산화과정을 거쳐 이산화탄소로 산화한 후 메탄화 과정을 거쳐 메탄의 양을 불꽃이온화 검출기 (flame ionization detector, FID)로 측정한다. 이때 장치 내 레이저 투과도에 따른 여과지의 색을 관측하여 여과지에 포집된 OC 및 EC의 분리점 (split time)을 결정한다. 심도있는 분석을 위해 탄소분석기로부터 1.0 Hz 전기적 신호로 출력되는 값을 MATLAB (MathWorks, USA)를 이용하여 배경농도 보정 등 열광학분포를 계산하여 결과에 나타내었다.

Table 4. Temperature program and purge gas conditions for the Sunset Labs OCEC analyzers.

Step	Gas	Hold time (s)	Temperature (°C)
1	He	10	1
2	He	80	310
3	He	80	475
4	He	80	615
5	He	110	870
6	He	45	550
7	He:O ₂	45	550
8	He:O ₂	45	625
9	He:O ₂	45	700
10	He:O ₂	45	775
11	He:O ₂	45	850
12	He:O ₂	110	870
13	Calibration (CH ₄)	120	1

2. 7 IC (Ion Chromatography)

테프론 여과지에 채취한 시료를 30 mL의 초순수액에 앞서 설명한 방법으로 추출하여 일부는 TOC에,

Table 5. MDL (Method of Detection Limit) and Duplication analysis for IC (Ion Chromatography).

	Sodium	Ammonium	Potassium	Calcium	Magnesium
MDL (ppm)	0.009	<0.001	0.065	0.006	<0.001
Differences (ppm)	0.0021±0.0023	0.0032±0.0048	0.0021±0.0018	0.0058±0.0099	0.0023±0.0045
	Chloride	Nitrate	Phosphate	Sulfate	
MDL (ppm)	0.044	0.002	0.005	0.012	
Differences (ppm)	0.0003±0.0006	0.0063±0.0094	0.0012±0.0014	0.0011±0.0036	

일부는 이온크로마토그래피 (Metrohm 883, Switzerland)에 분석하였다. 양이온 Na^+ , NH_4^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , 음이온 Cl^- , NO_3^- , PO_4^{3-} , SO_4^{2-} 총 9가지의 이온성분을 분석하였다. 또한 현장 공시료 (field blank) 분석을 통해 배경농도를 보정하여 시료 채취 시간에 따른 각 이온의 농도를 산출하였다. 음이온은 Metrohm Metrosep A Supp-5 칼럼, 0.7 mL min^{-1} 유속, $250 \mu\text{L}$ 주입량 및 $3.2 \text{ mM Na}_2\text{CO}_3$ & 1.0 mM NaHCO_3 용리액 조건으로 분석하였다. 양이온은 Metrohm Metrosep C4-250 칼럼, 0.9 mL min^{-1} 유속 $250 \mu\text{L}$ 주입량, 1.7 mM HNO_3 & $0.7 \text{ mM dipicolinic acid}$ 용리액의 조건으로 분석하였다. 검출한계 및 정밀도는 표 5에 나타내었다.

3. 결과 및 토의

3.1 집중관측결과

대기 중 분진의 화학적 성분에 대한 정보는 대기 배출 오염원, 오염원 기여도, 대기 중에서의 화학 반응, 이동 경로 및 거동 특성, 인체에 대한 유해성 등을 파악하고 예측하는 데 중요한 자료로 활용할 수 있고, 더 나아가 지역 및 광역적 대기질 관리를 위한 분진의 배출원 제어 전략을 수립하는 데 유용하게 쓰일 수 있다. 따라서 본 연구에서는 서울지역의 중요한 관리항목으로 관심을 갖고 있는 $\text{PM}_{2.5}$ 유기분진의 특성을 조사하기 위하여 국립환경과학원 수도권 집중측정소에서 2014년 6월 17일부터 19일 동안 PILS-TOC 및 여과지포집 방법을 동시에 이용하여 분진의 탄소농도 및 특성을 분석하였다. 이는 (1) 앞서 연구 방법에서 기술한 정확한 측정 및 분석 기반을 마련하고, (2) 측정기간 중 수용성 유기탄소의 유형 및 변화의 이해, (3) 이와 관련된 통계 해석을 통한 초미세먼지 탄소성분 특성을 분석하였다.

측정기간 동안의 각 성분별 일평균 질량농도를 표 6에 나타내었다. 실시간 PILS-TOC로 분석한 WSOC_p 농도는 분석기 문제 등으로 인해 6월 28일과 7월 2일과 3일에는 값은 포함되지 못했다. 측정기간 동안의 PILS-TOC와 테프론 여과지로부터 분석한 WSOC_p 와 WSOC_f 의 평균 ($\pm$ 표준편차) 값은 각각 $2.60 \pm 1.55 \mu\text{gC m}^{-3}$ 과 $2.33 \pm 1.36 \mu\text{gC m}^{-3}$ 통계적으로 유의수준 내에서 같은 값을 나타내었다. 전체 관측 기간 동안 일평균 WSOC_p 질량 농도는 $1.00 \mu\text{gC m}^{-3}$ 에서부터 $6.88 \mu\text{gC m}^{-3}$ 까지 다양하게 나타났다. 또한 OC의 질량 농도는 $1.60 \sim 7.62 \mu\text{gC m}^{-3}$ 까지의 범위를 나타내었고 평균은 $3.18 \pm 1.44 \mu\text{gC m}^{-3}$ 로 나타내었다. 관측 기간 동안의 EC 농도는 평균 $1.29 \pm 0.47 \mu\text{g m}^{-3}$ 로, 2014년 6월 21일에 최대농도 $2.42 \mu\text{g m}^{-3}$ 로 나타났다. OC와 EC 농도의 비율은 $0.93 \sim 3.58$ 로 나타났고, 평균값은 2.54 ± 0.72 로 나타났다. WSOC_f 와 OC의 비는 평균 0.71 ± 0.21 로 전체 유기탄소의 약 71%로 국내 타지역과 동일 지역에서 관측한 자료에 비해 다소 높게 나타났다 (Jeong *et al.*, 2011; Park *et al.*, 2007). 이는 측정소 지역이 측정기간 동안 고온과 잦은 강수에 의한 높은 상대습도 조건에서 용해도를 증가시키는 산소를 함유한 화학적 그룹을 생성하는 광화학 산화반응의 영향이 높은 것으로 사료된다. 이온성분의 경우 황산염이온이 평균 $11.78 \pm 6.54 \mu\text{g m}^{-3}$ 로 가장 높게 나타났다.

좀 더 자세히 설명하면, 집중 측정이 시작한 2014년 6월 18일 WSOC_p 와 WSOC_f 의 농도가 각각 $6.88 \mu\text{gC m}^{-3}$ 과 $6.62 \mu\text{gC m}^{-3}$ 로 유사하게 나타났다. 동일 OC 농도는 $7.62 \mu\text{gC m}^{-3}$ 로 전체 평균값의 $3.18 \mu\text{gC m}^{-3}$ 에 비해 $4.44 \mu\text{gC m}^{-3}$ 높게 분석되었다. OC/EC의 비율을 보면, 3.58로 전체 평균 2.54보다 높게 나타났으며, WSOC_f /OC의 비율이 0.87로 나타나, 전체 평균 0.71보다 역시 높게 분석되었다. 이는 측정기간 동안

Table 6. Summary of statistical results for mass concentrations for the sampling period.

	Mean	Standard deviation	Sample variance	Minimum	Maximum	Count
WSOC _p ($\mu\text{gC m}^{-3}$) ¹⁾	2.60	1.55	2.39	1.00	6.88	14
WSOC _f ($\mu\text{gC m}^{-3}$) ²⁾	2.33	1.36	1.84	0.22	6.62	17
OC ($\mu\text{gC m}^{-3}$)	3.18	1.44	2.09	1.60	7.62	17
EC ($\mu\text{g m}^{-3}$)	1.29	0.47	0.22	0.60	2.42	17
OC/EC	2.54	0.72	0.52	0.93	3.58	17
WSOC _p /OC	0.71	0.21	0.04	0.14	0.98	17
WIOC ($\mu\text{gC m}^{-3}$) ³⁾	0.85	0.59	0.35	0.05	2.00	17
Σ PAHs ⁴⁾	2.79	1.89	3.57	0.99	8.31	17
Σ 57/66 m/z	2.17	1.88	3.53	0.01	7.14	17
Cl ⁻ ($\mu\text{g m}^{-3}$)	0.36	0.55	0.30	0.00	1.77	17
NO ₃ ⁻ ($\mu\text{g m}^{-3}$)	4.90	3.63	13.17	0.11	12.81	17
SO ₄ ²⁻ ($\mu\text{g m}^{-3}$)	11.78	6.54	42.80	1.21	26.42	17
NH ₄ ⁺ ($\mu\text{g m}^{-3}$)	5.18	2.80	7.82	0.49	11.29	17
K ⁺ ($\mu\text{g m}^{-3}$)	0.25	0.20	0.04	0.01	0.91	17
Mg ²⁺ ($\mu\text{g m}^{-3}$)	0.05	0.04	0.00	0.00	0.15	17

¹⁾ Water soluble organic carbon from PILS-TOC.

²⁾ Water soluble organic carbon from TOC based on 24 hour integrated filter-extracts.

³⁾ Differences between OC and WSOC_f.

⁴⁾ Sum of PHEN, ANTHR, FLUR, PYR, BaA, CHRY, Bb,kF, Be,aP.

의 PM2.5 탄소 성분 중 수용성 유기성분이 다른 측정일에 비해 상대적으로 높게 존재하고 있음을 나타낸다. SO₄²⁻와 NH₄⁺의 경우 각각 26.42 $\mu\text{g m}^{-3}$ 와 11.29 $\mu\text{g m}^{-3}$ 로 측정기간 중 가장 높은 값을 나타내었다. 또한 일차오염물질의 대표적인 10종(PHEN, ANTHR, FLUR, PYR, BaA, CHRY, Bb,kF, Be,aP) PAHs의 총 농도를 살펴보면, 1.49 ng m^{-3} 로 전체 평균값의 2.79 ng m^{-3} 에 비해 오히려 낮은 값을 나타내어 이차 유기성분이 OC의 주성분으로 사료된다. 2014년 6월 21일의 농도를 분석해보면 WSOC_p와 WSOC_f의 농도가 각각 1.86 $\mu\text{gC m}^{-3}$ 으로 통계적 오차범위 내에서 동일하게 나타났으며, OC 농도는 2.24 $\mu\text{gC m}^{-3}$ 로 전체 평균값의 3.18 $\mu\text{gC m}^{-3}$ 에 비해 낮게 분석되었다. 또한 OC/EC의 비율을 보면, 0.93로 전체 평균 2.54보다 매우 낮게 나타났으며, PAHs의 총 농도를 살펴보면, 3.62 ng m^{-3} 로 전체 평균값의 2.79 ng m^{-3} 에 비해 높은 값을 나타내어, 위에서 설명한 6월 18일 측정값과는 다른 일차 유기성분이 OC 내에서 크게 존재하고 있을 것으로 생각된다. 한 가지 예를 더 살펴보면 2014년 6월 30일 WSOC_p와 WSOC_f의 농도가 각각 1.49 $\mu\text{gC m}^{-3}$ 과 1.75 $\mu\text{gC m}^{-3}$ 로 나타났다. 이 날의 OC 농도는 3.61 $\mu\text{gC m}^{-3}$ 로 전체 평균값의 3.18 $\mu\text{gC m}^{-3}$ 에 비해 높게 분석되었다. OC/EC의 비율을 보면, 2.69로 전체 평균 2.54보다 약간 높게 나타났으며, WSOC_f

/OC의 비율이 0.49로 나타나, 전체 평균 0.71보다 낮게 분석되었다. 이는 측정기간 동안의 PM2.5 탄소 성분 중 수용성 유기성분이 다른 측정일에 비해 상대적으로 낮게 존재하고 있음을 나타낸다. PAHs 총 농도를 살펴보면, 8.31 ng m^{-3} 로 전체 평균값의 2.79 ng m^{-3} 에 비해 매우 높은 값을 나타내었다. 이에 측정기간 동안에 수용성 유기탄소와 관련한 수도권집중측정소의 대기 화학적 성분 조성이 다양하게 나타나고 있음을 유추할 수 있다. 이에 대기 탄소 관련 화학적 특성을 분류하기 위해 탄소 열광학 분포로부터 통계 분석을 통해 탄소성분 특성을 분석하여 논하였다.

3.2 시계열 농도 변화

측정한 WSOC_p의 데이터 신뢰성 평가를 위해 WSOC_f와 농도를 비교 분석하였다. 먼저 4분 해상도 WSOC_p의 데이터를 1시간 평균값으로 계산하여 그림 4(a)에 나타내었다. 또한 WSOC_f와 농도 비교를 위해 이를 다시 24시간 평균하여, WSOC_p와 WSOC_f의 상관관계를 그림 4(a)에 함께 나타내었다. 그림 4(a)에서 나타낸 바와 같이 상관관계 결정계수(r^2)가 0.87로 높게 나타났다. 이는 측정기간 동안의 PILS-TOC의 일일 유지보수 등에 따른 시간을 제외한 결과만을 이용한 값을 감안하면 높은 상관관계결정계수를 나타내는 것으로 사료된다. 앞서 그림 3에서 설명한

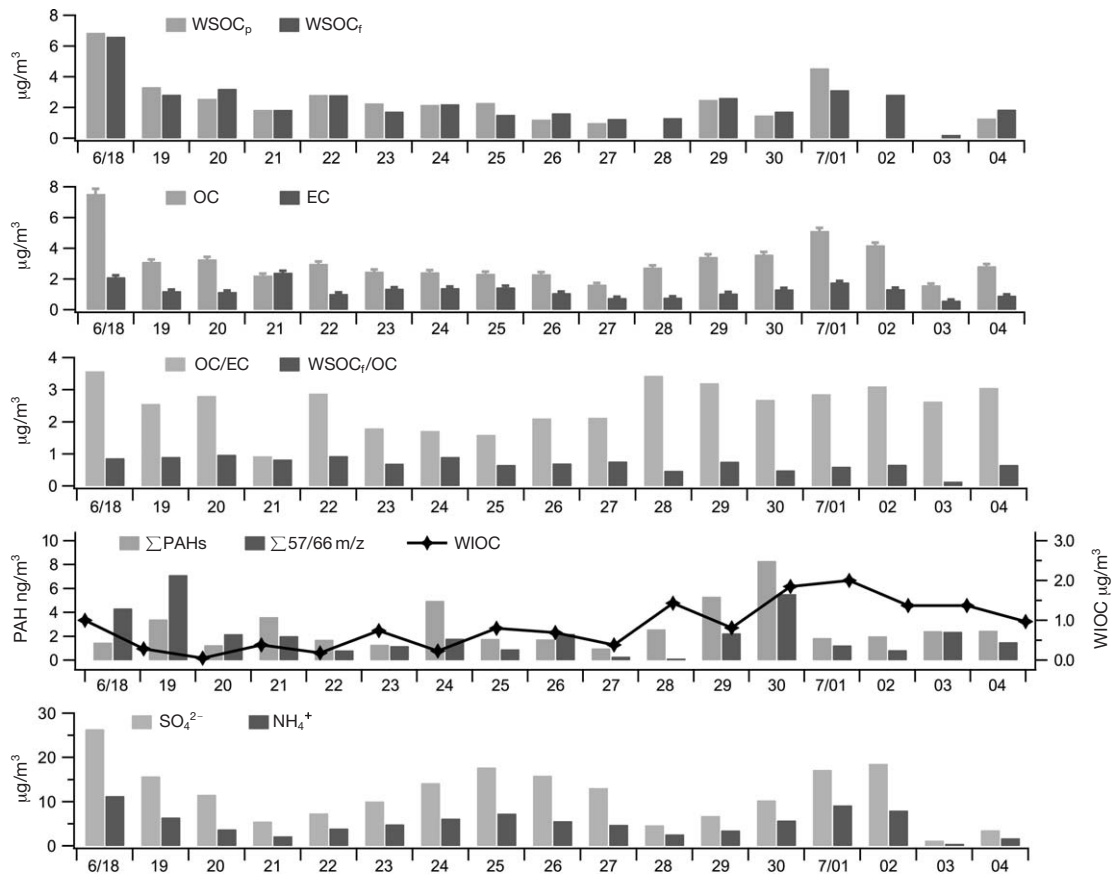


Fig. 3. Time series of daily $WSOC_p$, $WSOC_f$, OC, EC, OC/EC, $WSOC_f/OC$, sum of PAHs, sum of 57/66 (m/z), WIOC (differences between OC and $WSOC_f$), SO_4^{2-} , and NH_4^+ for the sampling periods.

바과 같이, $WSOC_p$ 의 시간변화와 $WSOC_f$ 의 일변화가 유사한 농도 경향을 나타내는 것을 볼 수 있다. 또한 앞서 $WSOC_f$ 와 OC의 상관관계는 결정계수가 0.82 (그림 4(b))로, OC에서 $WSOC_f$ 와 차이 값으로 계산한 불용성 유기탄소(water insoluble organic carbon, WIOC ($=OC - WSOC_f$))와 OC의 r^2 가 0.12임을 감안할 때, 측정기간 중 OC의 상당부분이 수용성 유기분진에서 기여함을 알 수 있다. 이를 좀 더 자세히 분석하기 위해 $WSOC_f$ 와 OC의 상관관계 그래프를 NH_4^+ 와 SO_4^{2-} 의 합인 농도와 관련한 값으로 나타내었다. 참고로 NH_4^+ 와 SO_4^{2-} 의 상관관계 결정계수는 0.92로, NH_4^+ 와 NO_3^- ($r^2=0.77$) 등 다른 수용성 이온들 중 가장 높게 나타나, NH_4^+ 와 SO_4^{2-} 이 측정기간 중 주 이온성분임을 알 수 있다. 그림 4(b)에서 볼 수 있듯이

$NH_4^+ + SO_4^{2-}$ 의 저농도에서 고농도의 경향이 $WSOC_f$ 와 OC의 상관관계와 잘 일치함을 알 수 있다.

이로 인해 측정기간 중 수도권 대기오염 집중측정소에서 관측한 OC의 상당부분이 측정기간 동안 수용성 유기분진의 영향을 많이 받고 있음을 알 수 있다. 하지만, $WSOC$ 가 일차오염물질과 이차오염물질 모두에서 영향을 받을 수 있다는 것을 감안할 때, 원인을 이해하기 위해서는 좀 더 심도 있는 분석이 요구된다고 하겠다. 앞서 설명한 수용성 유기탄소와 관련한 수도권집중측정소의 대기 화학적 성분 조성이 다양하게 나타나고 있을 가능성과, $WSOC$ 가 일차오염물질의 영향 등을 고려하여 탄소성분의 특성을 분석하기 위해, 탄소 열광학 분포로부터 통계 분석을 통해 탄소성분 특성을 분석하였다. 이에 탄소성 분진의

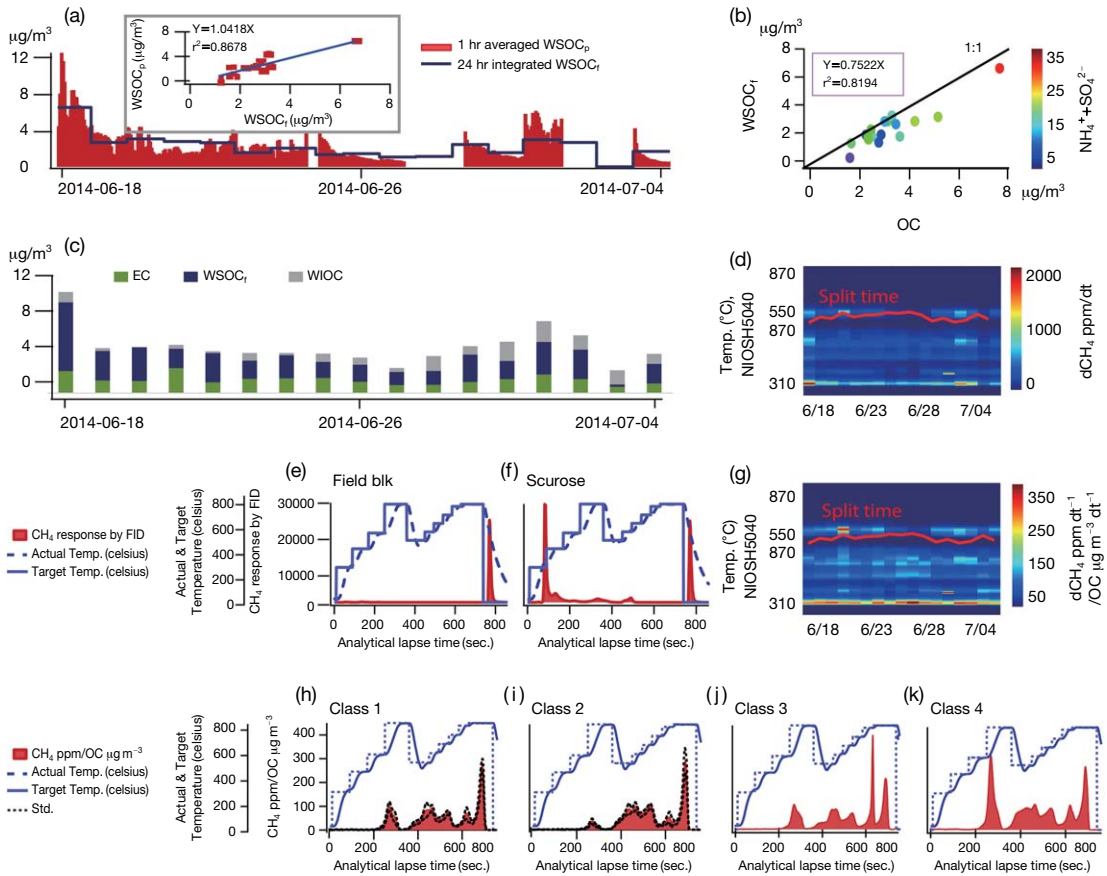


Fig. 4. (a) Time series of 1 hour averaged WSOC_p and daily WSOC_i with pairwise correlation scatterplots between daily WSOC_p and WSOC_i, (b) pairwise correlation scatterplots between WSOC_i and OC colored by sum of NH_4^+ & SO_4^{2-} , (c) time series of the carbonaceous mass concentration related to sum of WSOC_i, WIOC, and EC, (d) carbonaceous thermal distribution (CTD), (e) CTD - field blank, (f) CTD - sucrose, (g) CTD - normalized to OC, (h) CTD - Class 1, (i) CTD - Class 2, (j) CTD - Class 3, (k) CTD - Class 4 for the sampling periods.

특성을 보다 자세하게 분석하기 위해 분진의 검출 온도를 확인하는 탄소 열광학 분포를 분석하였다. 탄소 열광학 분포는 유기분진 중 상대적으로 휘발성이 강한 유기분진이 많이 포함된 유기 오염 물질의 경우 쉽게 휘발되어 상대적으로 낮은 온도에서도 검출된다는 이론으로 개발된 방법이다(Bae *et al.*, 2014). 간략히 방향족 탄화수소를 포함하는 일차 유기분진의 탄소 성분의 구성 비율이 높은 경우 화학적으로 강한 결합력에 의해 고온에서 분해되어 검출된다는 이론을 기반으로 한다.

탄소 열광학 분포를 위한 데이터 분석 방법은, (1) 탄소분석기로부터 분석된 각 일별 데이터로부터 원

데이터를 추출, (2) CH₄ 변환 알고리즘에 의해 CH₄ ppm으로 변환, (3) 현장 공시료를 이용한 양의 오차(positive artifact) 보정 및 탄소분석기 내 오븐의 온도 상승 과정이 NIOSH5040의 프로토콜을 만족하는지 확인하였다. 마지막으로 레이저 투과율, 내부표준물질 정확도 등을 확인하여 최종 데이터를 계산하였다. 그림 4(d)는 측정기간 동안 수도권 대기오염 집중측정소에서 관측된 탄소성 성분을 검출 온도에 따라 구분한 탄소 열광학 분포를 나타낸 그래프이다. 중간적 적색은 레이저 투과율에 따른 유기탄소와 원소탄소의 분리점을 나타내고, 그래프의 적색 면적은 FID에 의해 분석된 분석시간 당 CH₄의 ppm 농도(dCH_4/dt)

dt^{-1})를 나타낸다. 즉, 적색계열이 진할수록 관련된 분석 온도에서의 고농도의 탄소 농도를 나타낸다. 분석된 분석시간 당 CH_4 의 ppm 농도($\text{dCH}_4 \text{ ppm dt}^{-1}$)가 같은 시간에 분석된 전체 유기탄소 질량 내의 비율을 분석하기 위해 유기탄소 질량으로 정규화($\text{dCH}_4 \text{ ppm dt}^{-1} / \text{OC } \mu\text{g m}^{-3} \text{ dt}^{-1}$)한 탄소 열광학 분포를 그림 4(g)에 나타내었다. 좀 더 자세히, 탄소 열광학 분포를 통해 동시간에 분석한 유기탄소 농도 값으로 정규화하여 유기분진의 열광학 분포를 이용한 분진의 특성을 분석하였다. 이를 통해 보다 정확한 분석 온도에 따른 탄소 열광학 분포 특성을 알 수 있다. 즉, 결과 값으로 같은 유기탄소 농도 값을 나타낼지라도 열광학 분포를 통해 원인과 관련된 유기분진 성상의 특성을 밝힐 수 있기 때문이다.

OC에 의해 정규화 한 탄소 열광학 분포는 유기분진의 특성을 내포하고 있음을 설명하였다. 다시 설명하면, 열광학 분포는 탄소성분의 특성에 따라 다르게 나타날 수 있으며, 이를 다시 분석하여 재해석한다는 것은 탄소성분의 원인 등을 규명하는 데 기여할 수 있다고 하겠다. 이에 정규화 한 탄소 열광학 분포 특성을 자세히 분석하기 위해 군집분석을 시행하였다. 군집분석은 탄소 열광학 분포들이 나타내고 있는 분포도의 유사성을 기반으로 동질적인 집단으로 묶어주는 방법으로, 열광학 분포도 간의 상관성뿐만 아니라 대기오염의 특성을 이해할 수 있다. 이 모델은 이동 경로 추적 등 다양한 분야에서 적용되고 있다(Jin *et al.*, 2011; Baker 2009). 군집분석에는 여러 종류가 있으나 본 분석에서는 ‘계층적 군집방법’, 즉 개개의 열광학 분포로부터 전체가 하나의 군집을 형성할 때까지 모아가는 병합적 방법을 이용하였다. 그 결과 6월 25일부터 28일까지 연속된 4일간 하나의 군집으로 나타났고, 6월 21일과 6월 30일은 각각 독립된 군집으로 나타났으며, 이를 제외한 나머지 탄소 열광학 분포가 하나의 큰 군집(Class 1)으로 분석되었다. 그 결과 각각 특성이 다른 탄소 열광학 분포를 기반으로 총 4개의 탄소 열광학 분포 군집으로 분류(Class)할 수 있다. 이에 대한 결과를 그림 4(h)에서 (k)까지 Class 1, Class 2(6월 25일부터 28일), Class 3(6월 30일), Class 4(6월 21일)로 각각 명명하여 나타내었다. 그 결과 탄소 열광학 분포가 각각의 분류에 따른 다른 열광학 분포를 보이는 것을 알 수 있다. Class 1에서는 Class 2와 비교해 볼 때, 첫 번째(분석승온온도 615°C , He)

에서 나타나는 피크가 상대적으로 큰 것을 알 수 있다. Class 3에서는 EC의 고농도 피크(분석승온온도 850°C , O_2)가 분석되었고, Class 4에서는 Class 1과 동체류시간대 및 승온 온도 조건 하에서 매우 큰 피크가 분석되어 군집분석 시 이를 별도의 군집성으로 분석되었다. 이를 통해 원인과 관련된 유기분진 성상의 특성을 분석할 수 있으리라 생각한다. 따라서 이와 관련한 데이터 분석을 수행하여 다음에 설명하였다.

3.3 탄소성 분진 특성 분석

앞서 설명한 원인과 관련된 유기분진 성상의 특성 분석을 좀 더 확인하기 위해 각각의 Class별 성분농도를 계산하여 그림 5에 나타내었다. 또한 집중 측정 기간에 석영 여과지에 포집한 분진을 GC/MS-TD로 앞서 설명한 표 3 조건 하에 분석하여 유기 이온질량 m/z 의 데이터 추출에 따른 최종 유기분진 농도의 경향성을 분석하였다. GC/MS-TD 유기 이온질량 분포를 위한 데이터 분석 방법은, (1) GC/MS-TD로부터 분석한 각 일별 데이터를 전체 이온질량을 추출하고, (2) 현장 공시료를 이용한 양의 오차(positive artifact) 보정 및 GC/MS-TD에 의한 내부 양의 오차를 보정하여, (3) 최종 분석시간 및 이온질량 분포 데이터를 MATLAB을 통해 최종 계산하였다. 이에 완성된 관측기간 동안 일별 이온질량 분포 데이터를 다시 Class 1에서 Class 4까지 분류하여 최종적으로 그림 5의 b1에서 b4까지의 이온질량 분포도를 완성하였다. 그래프의 적색 면적은 GC/MS-TD 분석시간 당 이온질량의 크기를 나타낸다.

완성된 Class별 이온질량 분포도로부터 알칸계열의 m/z 57 및 3가지 성분의 내부표준물질 m/z 66을 각각 추출하여, m/z 57을 m/z 66로 나눈 값인 $(m/z$ 57)/(m/z 66) 값의 크기를 GC/MS-TD 분석시간과 함께 그림 5의 c1에서 c4와 같이 나타내었다. 참고로, m/z 66으로 표준화한 이유는 (1) TD 자체 내에서 유리 흡착관에서 저온 농축관으로 이동 시 이온질량의 손실, (2) 저온 농축관에서 GC 오븐으로 이동 시 이온질량의 손실, (3) GC 칼럼 내부 손실, (4) GC 칼럼에서 질량 분석기로 이동 시 이온질량의 손실을 보정하기 위함이다. 그 결과, 그림 5 c1에서 c4까지 나타난 바와 같이 각 Class별 다른 $(m/z$ 57)/(m/z 66)의 이온질량 경향을 나타내었다. Class 1의 경우 Class 2와 비교해 볼 때, 열광학적 분포의 경우 헬륨 상태의 승온온도

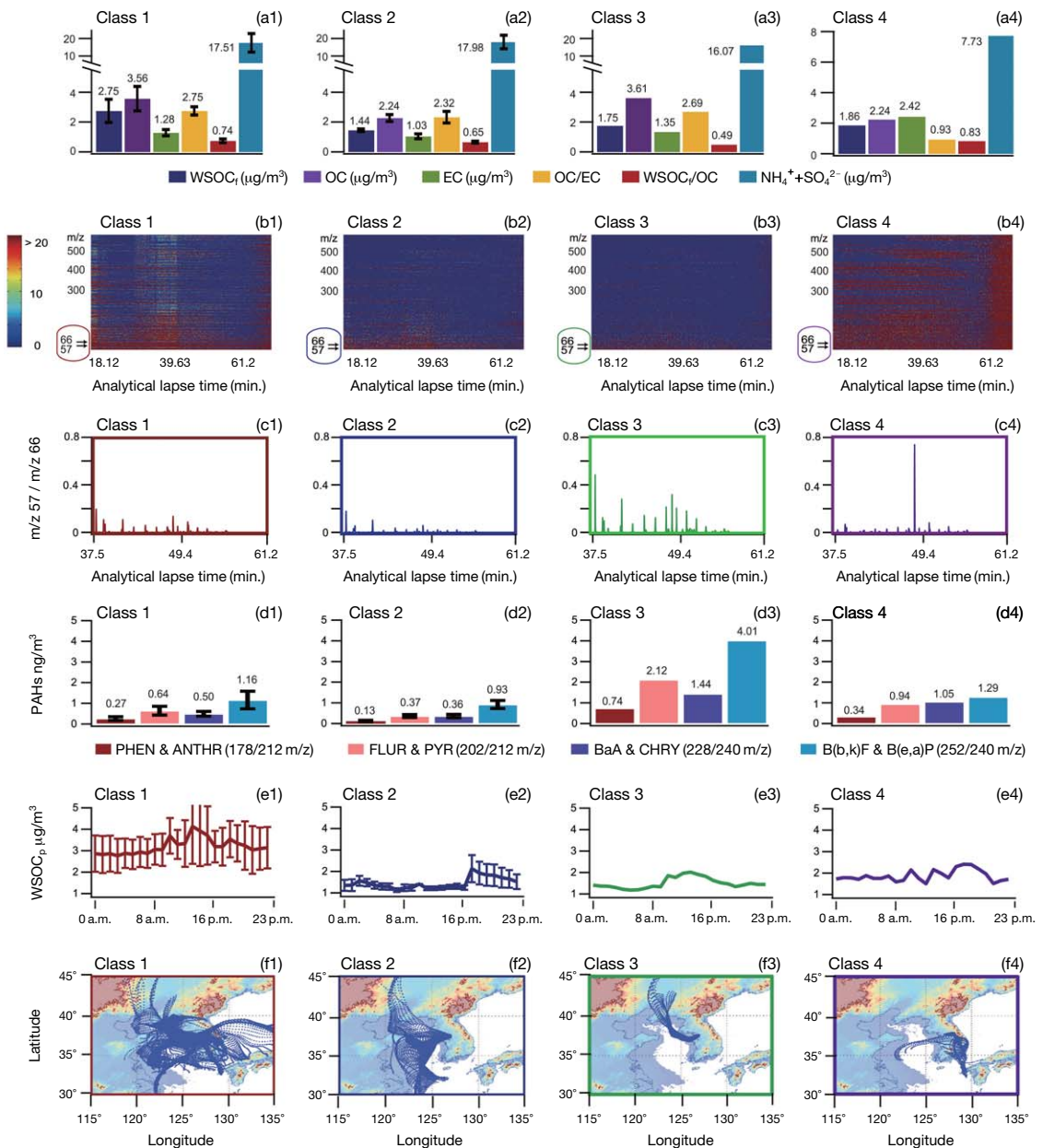


Fig. 5. (a) WSOC_i, OC, EC, OC/EC, WSOC_i/OC, and sum of SO₄²⁻ and NH₄⁺ related to classes, (b) total ion mass (m/z) distributions by GC/MS-TD related to classes, (c) m/z 57 / m/z 66 by GC/MS-TD related to classes, (d) PAHs by GC/MS-TD related to classes, (e) diurnal patterns of WSOC_p related to classes, (f) back trajectories related to classes.

615°C에서의 피크가 상대적으로 크게 나타남을 설명하였다. 또한 체류시간 48~49분대의 (m/z 57)/(m/z 66)가 전체 평균값에 비해 작게 나타남을 알 수 있다.

좀 더 자세히, 표준물질 정성분석을 통한 알칸 성분과 비교설명하기 위해, 알칸계열의 성분을 C19-C22, C23-C27, C28-C35로 탄소수에 따라 크게 분류하여

비교한 결과 Class 1이 전체 평균값에 비해 C23-C27에서 33.2% 적게 나타났다.

WSOC_f의 경우 가장 높은 값인 2.75 µgC m⁻³로 나타났다. WSOC_f와 OC의 비 또한 0.74로 평균값보다 높게 나타났다. 역제적 분석 결과 오염원 또한 특정지역의 장거리 이동에 의한 것보다 지역적 원인이 크게 나타나는 것으로 사료된다. 또한 그림 5의 c1에 나타난 바와 같이 WSOC_p의 해당 Class 일의 평균 일주기 변화를 보면, 상대적으로 낮 시간대의 최고농도를 나타내는 것을 알 수 있다. 이에 탄소 열광학분포, WSOC 농도 및 일주기변화 등을 고려하여 볼 때, Class 1의 경우 이차오염물질이 탄소성분 중 주된 원인으로 해석할 수 있다.

Class 2의 경우, 탄소 열광학분석을 살펴볼 때, 승온도 615°C에서 피크가 상대적으로 Class 1에 비해 적게 나타나고, WSOC_f 농도 값인 1.44 µgC m⁻³로 다른 Class에 비해 적게 나타났으며, WSOC_f와 OC의 비는 0.65로 평균보다 적게 나타났다. 이온질량(178, 202, 228, 252 m/z) 분류에 따른 4계열 (PHEN & ANTHR, FLUR & PYR, BaA & CHRY, B(b,k)F & B(e,a)P)의 PAHs 농도를 살펴보면, 가장 작은 값이 모든 계열에서 나타났다. 역제적 분석 결과 서해 바다 지역에서 기류가 유입되는 것으로 보아 Class 2 또한 지역적 원인이 크게 나타나는 것으로 사료된다. WSOC_p의 일주기변화(그림 5 e2)를 살펴보면 오후 늦게 농도가 크게 나타나며 밤 시간에 걸쳐 서서히 농도가 감소하는 것을 나타내는 것으로 보아 Class 1과 다른 원인, 즉 일차오염 원인에 의해 상대적으로 큰 영향을 미치는 것을 알 수 있다. 이를 종합적으로 고려해 볼 때, Class 2의 경우 저탄소농도가 일차오염 물질이 주된 원인으로 해석할 수 있다.

Class 3를 살펴보면 모든 알칸계열 탄소 그룹(C19-C22, C23-C27, C28-C35)과 4개의 PAHs 계열 모두 PHEN & ANTHR, FLUR & PYR, BaA & CHRY, B(b,k)F & B(e,a)P에서 각각 0.74, 2.12, 1.44, 4.01 ng m⁻³로 가장 높게 나타났다. 또한 가장 낮은 WSOC_f와 OC의 비 값(0.49)을 나타내며, 그림 4(j)의 열광학 분포로부터 산소상태에서 가장 높은 EC분포를 나타냄을 통해 일차 배출원에 따른 영향이 상대적으로 이차오염물질보다 크게 나타내는 것으로 설명할 수 있다. 역제적 분석 결과 서해 바다 지역에서 기류가 유입되는 것으로 보아 Class 3 또한 지역적 원인이 크게 나

타나는 것으로 사료되며, WSOC_p 일주기 변화를 보면, 낮 시간대에 상대적으로 증가하는 것을 알 수 있다. 이를 종합적으로 분석하면, 낮 시간대의 일차오염 배출 물질에 의한 영향이 크게 나타남을 알 수 있다. 흥미로운 것은 Class 2와 Class 3의 WSOC_p의 일주기 변화를 통해 유기성분의 수용성성분이 이차오염물질과 더불어 일차오염물질과도 깊은 관련이 있음을 설명할 수 있다. 이는 기존의 연구(Gordon *et al.*, 2013; Weber *et al.*, 2007)에서 논란이 되고 있는 WSOC와 일차오염물질과의 연관성을 본 연구를 통해 일부 설명할 수 있으리라 생각한다.

마지막으로 Class 4의 경우 그림 4(k)에 나타난 바와 같이 승온도 615°C에서의 가장 큰 피크가 나타났다. 이는 유기분진 중 상대적으로 휘발성이 강한 유기분진이 많이 포함된 유기오염 물질의 경우 쉽게 휘발되며, 산소를 함유한 저분자량 이차탄소 물질이 존재할 가능성이 상대적으로 큼을 의미한다. WSOC_f와 OC의 비 값이 0.83으로 Class 중 가장 큰 값을 나타낸 반면, 상대적으로 큰 농도의 PAHs가 분석되었다. 역제적 분석 결과 다른 Class와 마찬가지로 지역적 원인이 크게 나타나는 것으로 사료된다. 그림 5 c4의 (m/z 57)/(m/z 66)와 비교해 보면, 체류시간 48.456분에서 가장 큰 피크를 나타냄을 알 수 있다. 이를 GC/MS NIST (National Institute of Standards and Technology) library 2008로 비교 분석한 결과, 주 이온질량이 m/z 150, 57, 279로 존재하는 1,2 benzenedicarboxylic acid (mono (2-ethylhexyl ester))와 99% 일치함을 나타내었다. 이는 대기 중에 존재하는 대표적인 이차 생성물인 1,2 benzenedicarboxylic acid로부터 생성된 비극성 유기 산물로 유추되며, 이에 대해 추가적인 연구를 진행할 예정이다. WSOC_p의 일주기 변화를 보면, 낮 시간대에 불규칙한 변이가 일어나는 것을 볼 수 있다. 종합적으로 분석하면, Class 4의 경우 일차오염 및 이차오염물질의 영향이 함께 나타나는 것으로 분석할 수 있다.

다시 종합해 설명하면, 열광학 분포, (m/z 57)/(m/z 66), PAHs, 각 성분 농도, 및 WSOC_p 일주기 변화 등을 통해 Class 1의 경우 낮 시간대의 이차오염물질의 생성에 따른 원인, Class 2의 경우 늦은 오후부터 밤 시간대의 일차오염 배출 원인, Class 3의 경우 낮 시간대의 일차오염 배출 원인과, 마지막으로 Class 4는 대기 중 일차 및 이차 탄소 생성물의 영향에 따른 원

인이 가장 크게 나타난 결과로 해석할 수 있다. 이에 국립환경과학원 수도권 집중측정소에서 측정기간 동안 WSOC와 관련한 일차, 이차 및 일차 탄소성분의 특성을 본 연구에서 통해 분석할 수 있었다.

4. 결 론

본 연구에서는 PM_{2.5} 중 유기분진의 WSOC가 원인에 따른 유형 및 변화를 이해하기 위하여 국립환경과학원 수도권 집중측정소에서 2014년 6월 17일부터 19일 동안 PILS-TOC 및 여과지포집 방법을 동시에 이용하여 분진의 탄소농도 및 특성을 분석하였다. 그 결과, WSOC_p와 WSOC_t가 높은 상관관계(결정계수 $r^2=0.87$)를 나타냈으며, OCEC의 분석결과를 통해 정규화 한 탄소 열광학 분포 특성을 군집분석을 시행하여 4가지 탄소성분 특성을 분류하여 분석하였다. 이에 WSOC_p 일주기 변화와 열광학 분포, (m/z 57)/(m/z 66), PAHs, 각 성분 농도를 비교 분석한 결과 Class 1의 경우 낮 시간대의 이차오염물질의 생성에 따른 원인, Class 2의 경우 늦은 오후부터 밤 시간대의 일차오염 배출 원인, Class 3의 경우 낮 시간대의 일차오염 배출 원인, 마지막으로 Class 4는 대기 중 일차 및 이차 탄소 생성물의 영향에 따른 원인이 가장 크게 나타난 결과로 분석할 수 있다. 이에, 유기성분의 수용성성분이 이차오염물질과 더불어 일차오염물질과 깊은 관련이 있음을 알 수 있다. 본 연구 결과는 WSOC의 대기 중 농도 및 향후 모델링 입력 자료로 활용할 수 있으며, 도심지역에서 발생하는 일차 및 이차오염물질 생성과 관련한 대기화학 반응경로를 이해하는 기초자료로 활용할 수 있으리라 판단한다.

감사의 글

본 논문은 2014년도 국립환경과학원 연구사업인 “권역별 대기오염 특성 심화 연구” 지원 및 2013년도 정부(교육부)의 재원으로 한국연구재단의 지원(NRF-2013R1A1A2065686)을 받아 수행된 기초연구사업 연구결과입니다. 본 연구를 위해 시료채취에 도움을 주신 국립환경과학원 박승명 연구원, 박종성 연구원,

송인호 연구원에게 깊은 감사를 드리며, PILS 및 TOC에 대해 기술자문을 주신 한국외국어대학교 이태형 교수님과 전남대학교 박승식 교수님께 깊은 감사를 드립니다.

References

- Bae, M.S., J.S. Shin, K.Y. Lee, K.H. Lee, and Y.J. Kim (2014) Long-range transport of biomass burning emissions based on organic molecular markers and carbonaceous thermal distribution, *Sci. Total Environ.*, 466, 56-66.
- Bae, M.S., S.S. Park, and Y.J. Kim (2013) Characteristics of carbonaceous aerosols measured at Gosan- Based on analysis of thermal distribution by carbon analyzer and organic compounds by GCMS, *J. Korean Soc. for Atmos. Environ.*, 6, 722-733.
- Baker, J. (2009) A cluster analysis of long range air transport pathways and associated pollutant concentrations within the UK, *Atmos. Environ.*, 44(4), 563-571.
- Cheng, Y., K.B. He, F.K. Duan, M. Zheng, Z.Y. Du, Y.L. Ma, and J.H. Tan (2011) Ambient organic carbon to elemental carbon ratios: influences of the measurement methods and implications, *Atmos. Environ.*, 45, 2060-2066.
- Cho, S.Y. and S.S. Park (2013) Resolving sources of water-soluble organic carbon in fine particulate matter measured at an urban site during winter, *Environ. Sci. Process Impacts*, 15, 524-534.
- Gordon, T.D., A.A. Presto, A.A. May, N.T. Nguyen, E.M. Lipsky, N.M. Donahue, A. Gutierrez, M. Zhang, C. Maddox, P. Rieger, S. Chattopadhyay, H. Maldonado, M.M. Maricq, and A.L. Robinson (2013) Secondary organic aerosol formation exceeds primary particulate matter emissions for light-duty gasoline vehicles, *Atmos. Chem. Phys.*, 13, 23173-23216.
- Jaffrezo, J.L., G. Aymoz, and J. Cozic (2005) Size distribution of EC and OC in the aerosol of Alpine valleys during summer and winter, *Atmos. Chem. Phys.*, 5, 2915-2925.
- Jeong, J.U., J.H. Kim, S.S. Park, K.J. Moon, and S.J. Lee (2011) Study on characterization of hydrophilic and hydrophobic fractions of water-soluble organic carbon with a XAD resin, *J. Korean Soc. for Atmos. Environ.*, 3, 337-346.
- Jin, L., R.A. Harley, and N.J. Brown (2011) Ozone pollution

- regimes modeled for a summer season in California's San Joaquin Valley: A cluster analysis, *Atmos. Environ.*, 45(27), 4707-4718.
- Kawamura, K., E. Tachibana, K. Okuzawa, S.G. Aggarwal, Y. Kanaya, and Z.F. Wang (2013) High abundances of water-soluble dicarboxylic acids, ketocarboxylic acids and α -dicarbonyls in the mountaintop aerosols over the North China Plain during wheat burning season, *Atmos. Chem. Phys.*, 13, 8285-8302.
- Lee, J.Y., A. Lane, J.B. Huh, S.M. Yi, and Y.P. Kim (2009) Analysis of organic compounds in ambient PM_{2.5} over Seoul using thermal desorption-comprehensive two dimensional gas chromatography-time of flight mass spectrometry (TD-GC $\times$ GC-TOFMS), *J. Korean Soc. for Atmos. Environ.*, 25(5), 420-431.
- Miyazaki, Y., Y. Kondo, S. Han, M. Koike, D. Kodama, Y. Komazaki, H. Tanimoto, and H. Matsueda (2007) Chemical characteristics of water-soluble organic carbon in the Asian outflow, *J. Geophys. Res.*, 112, D22S30.
- Orsini, D.A., Y. Ma, A. Sullivan, B. Sierau, K. Baumann, and R.J. Weber (2003) Refinements to the particle-into-liquid sampler (PILS) for ground and airborne measurements of water soluble aerosol composition, *Atmos. Environ.*, 37, 1243-1259.
- Park, S.S., J.Y. Hur, S.Y. Cho, S.J. Kim, and Y.J. Kim (2007) Characteristics of organic carbon species in atmospheric aerosol particles at a Gwangju area during summer and winter, *J. Korean Soc. for Atmos. Environ.*, 6, 675-688.
- Park, S.S. and S.Y. Cho (2011) Tracking sources and behaviors of water-soluble organic carbon in fine particulate matter measured at an urban site in Korea, *Atmos. Environ.*, 45(1), 60-72.
- Peltier, R.E., A.P. Sullivan, R.J. Weber, A.G. Wollny, J.S. Holloway, C.A. Brock, J.A. de Gouw, and E.L. Atlas (2007) No evidence for acid-catalyzed secondary organic aerosol formation in power plant plumes over metropolitan Atlanta, Georgia, *Geophys. Res. Lett.*, 34, L06801.
- Robinson, A.L., N.M. Donahue, M.K. Shrivastava, E.A. Weitkamp, A.M. Sage, A.P. Grieshop, T.E. Lane, J.R. Pierce, and S.N. Pandis (2007) Rethinking organic aerosols: semivolatile emissions and photochemical aging, *Science*, 315, 1259-1262.
- Snyder, D.C., A.P. Rutter, R. Collins, C. Worley, and J.J. Schauer (2009) Insights into the origin of water soluble organic carbon in atmospheric fine particulate matter, *Aerosol Sci. Technol.*, 43, 1099-1107.
- 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, *Geophys. Res. Lett.*, 31, L13105.
- Timonen, H., S. Carbone, M. Aurela, K. Saarnio, S. Saarikoski, N.L. Ng, M.R. Canagaratna, M. Kulmala, V.M. Kerminen, D.R. Worsnop, and R. Hillamo (2013) Characteristics, sources and water-solubility of ambient submicron organic aerosol in Helsinki, Finland, *J. Aerosol Sci.*, 10.1016/j.jaerosci.2011.03.031.
- Weber, R.J., A.P. Sullivan, R.E. Peltier, A. Russell, B. Yan, M. Zheng, J. de Gouw, C. Warneke, C. Brock, J.S. Holloway, E.L. Atlas, and E. Edgerton (2007) A study of secondary organic aerosol formation in the anthropogenic-influenced southeastern United States, *J. Geophys. Res.*, 112, D13302.
- Weber, R.J., D. Orsini, Y. Daun, Y.N. Lee, P.J. Klotz, and F. Brechtel (2001) A particle-into-liquid collector for rapid measurement of aerosol bulk chemical composition, *Aerosol Sci. Technol.*, 35, 718-727.
- Wonaschutz, A., S.P. Hersey, A. Sorooshian, J.S. Craven, A.R. Metcalf, R.C. Flagan, and J.H. Seinfeld (2011) Impact of a large wildfire on water-soluble organic aerosol in a major urban area: the 2009 Station Fire in Los Angeles County, *Atmos. Chem. Phys.*, 11, 8257-8270.