

도시지역 PM_{2.5}의 HULIS 화학 특성 및 발생 과정 조사

Chemical Characteristics and Formation Pathways of Humic Like Substances (HULIS) in PM_{2.5} in an Urban Area

손 세 창 · 배 민 석¹⁾ · 박 승 식*

전남대학교 환경에너지공학과, ¹⁾국립목포대학교 환경공학과

(2015년 2월 24일 접수, 2015년 4월 7일 수정, 2015년 4월 24일 채택)

Se-Chang Son, Min-Suk Bae¹⁾ and Seung-Shik Park*

Department of Environment and Energy Engineering, Chonnam National University

¹⁾*Department of Environmental Engineering, Mokpo National University*

(Received 24 February 2015, revised 7 April 2015, accepted 24 April 2015)

Abstract

Little information on Humic-Like Substances (HULIS) in ambient particulate matter has been reported yet in Korea. HULIS makes up a significant fraction of the water-soluble organic mass in the atmospheric aerosols and influence their water uptake properties. In this study 24-hr PM_{2.5} samples were collected between December 2013 and October 2014 at an urban site in Gwangju and analyzed for organic carbon (OC), elemental carbon (EC), water-soluble OC (WSOC), HULIS, and ionic species, to investigate possible sources and formation processes of HULIS. HULIS was separated using solid phase extraction method and quantified by total organic carbon analyzer. During the study period, HULIS concentration ranged from 0.19 to 5.65 $\mu\text{gC}/\text{m}^3$ with an average of $1.83 \pm 1.22 \mu\text{gC}/\text{m}^3$, accounting for on average 45% of the WSOC (12 ~ 73%), with higher in cold season than in warm season. Strong correlation of WSOC with HULIS ($R^2=0.91$) indicates their similar chemical characteristics. On the basis of the relationships between HULIS and a variety of chemical species (EC, K^+ , NO_3^- , SO_4^{2-} , and oxalate), it was postulated that HULIS observed during summer and winter were likely attributed to secondary formation and primary emissions from biomass burning (BB) and traffics. Stronger correlation of HULIS with K^+ , which is a BB tracer, in winter ($R^2=0.81$) than in summer ($R^2=0.66$), suggests more significant contribution of BB emissions in winter to the observed HULIS. It is interesting to note that BB emissions may also have an influence on the HULIS in summer, but further study using levoglucosan that is a unique organic marker of BB emissions is required during summer. Higher correlation between HULIS and oxalate, which is mainly formed through cloud processing and/or photochemical oxidation processes, was found in the summer ($R^2=0.76$) than in the winter ($R^2=0.63$), reflecting a high fraction of secondary organic aerosol in the summer.

Key words : PM_{2.5}, Water-soluble organic carbon, HULIS, Secondary organic aerosol, Biomass burning

*Corresponding author.

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

1. 서 론

대기 중에 존재하는 화학적 물질은 크게 입자상과 기체상으로 분류한다. 입자상 물질은 금속성분, 무기이온 성분 및 탄소성분으로 이루어져 있다. 탄소성분의 일종인 유기탄소는 C, O, H, N으로 구성되어 있으며, 직·간접적으로 빛을 흡수 또는 산란시킴으로써 지구의 기후변화에 영향을 미치는 것으로 알려져 있다. 하지만, 유기탄소화합물의 경우 현재까지 총 유기물질 질량의 10~30% 정도의 화학적 성분만이 규명되어 있다. 이러한 면에서 볼 때, 아직까지 밝혀지지 않은 유기물질의 특성 규명과 그 원인분석은 시급한 과제라 할 수 있다. 특히, 유기물질은 수용성과 불용성 탄소물질로 나누어 지는데, 이 중 최근 중요한 논점이 되고 있는 2차 유기 에어로졸과 관련된 수용성 유기탄소(water-soluble organic carbon, WSOC) 중심으로 연구가 활발히 진행되고 있다. 일반적으로 WSOC 화합물은 탄소질량기준으로 입자상 유기탄소물질의 20~80%를 차지한다(Park and Cho, 2011; Wonaschütz *et al.*, 2011; Jaffrezzo *et al.*, 2005). WSOC는 친수성 성질로서 에어로졸과 구름 사이의 상호작용(Decesari *et al.*, 2005), 입자의 습식제거 및 연무 생성에 중요한 역할을 한다(Watson, 2002). 구름 응결핵으로 작용하는 WSOC는 지구 기후에 영향을 미치며, 인간의 폐에 쉽게 흡수되어 건강에 악영향을 미치는 것으로 알려져 있다(Facchini *et al.*, 1999).

WSOC는 오염원을 통해 직접 배출되거나 대기 중에서 휘발성유기화합물의 광화학 산화반응(2차 생성)을 통해서 생성된다. 2차 유기에어로졸(secondary organic aerosol, SOA)의 구성성분들은 극성의 기능성 그룹(하이드록실, 카르보닐, 및 카르복실)으로 이루어진 수용성 물질들로서, 여름철에 측정된 대부분의 SOA가 WSOC에 해당된다고 알려져 있다(Park *et al.*, 2013a; Miyazaki *et al.*, 2009; Saarikoski *et al.*, 2008; Weber *et al.*, 2007). WSOC는 기상산화반응을 통해 생성된 SOA 이외에도, 1차 유기에어로졸의 산화과정, 수분흡수에 의한 유기화합물의 입자상으로의 이동 및 산성 에어로졸 입자표면, 안개/구름 속, 토양입자 및 숙성된 해염입자 표면의 불균일 화학반응과정에 의해서도 생성된다(Cho and Park, 2013; Park and Shin, 2013; Lin *et al.*, 2010; Hennigan *et al.*, 2009, 2008; Huang *et al.*, 2006; Lim *et*

al., 2005; Yu *et al.*, 2004).

WSOC 입자는 다시 친수성과 소수성 분율로 분류할 수 있다. 친수성 유기화합물은 분자량이 작으며 카르복실, 카르보닐, 아민, saccharides 등과 같은 기능성 그룹으로 산소가 상당히 많이 포함되어 있는 물질이다. 반면에 소수성 유기화합물은 탄소사슬길이가 길고 흡습성이 약한 물질이며, HUmic-Like Substances (HULIS)가 여기에 해당된다(Kiss *et al.*, 2002; Krivácsy *et al.*, 2001; Decesari *et al.*, 2000). HULIS는 탄화수소 사슬과 하이드록실기, 카르복실기, 카르보닐기를 갖는 다환고리구조(poly-cyclic ring structures)로 이루어진 수용성 유기화합물로(Graber and Rudich, 2006), 토양과 수생에 존재하는 유기물인 휴믹(humic)산과 풀빅(fulvic)산과 비슷하여 붙여진 이름이다. 이 물질은 대기에서 에어로졸 내 유기물질의 상당한 부분을 차지하며(Krivácsy *et al.*, 2008; Limbeck *et al.*, 2005), 보통 오렌지에서 갈색을 띠며 빛을 흡수하고(Lukács *et al.*, 2007; Hoffer *et al.*, 2006) 에어로졸과 안개의 표면장력을 감소시키는 독특한 성질을 갖고 있는 흥미로운 물질이다(Kiss *et al.*, 2005; Decesari *et al.*, 2000). HULIS는 고밀도의 quinoid 계열과 carboxylate 그룹을 포함하는 것으로 알려져 있으며 펜톤반응을 통하여 대기 중 유기오염물질들의 수용액 상의 산화반응을 향상시킨다(Moonshine *et al.*, 2008).

최근 현장연구와 실험실 조사에 의하면 HULIS는 1차 배출 오염원과 대기변환과정(2차 생성)을 통하여 생성된다(Graber and Rudich, 2006). 대기 에어로졸의 화학적 특성 조사결과 HULIS는 바이오매스 연소 배출에 의하여 상당히 영향을 받는다(Lin *et al.*, 2010; Lukács *et al.*, 2007; Mayol-Bracero *et al.*, 2002). HULIS는 실험실 환경에서 모사실험을 통하여 검댕입자(Decesari *et al.*, 2002), 방향족 하이드록실 산(Gelencsér *et al.*, 2003), levoglucosan(Holmes and Petrucci, 2007), α -pinene(Iinuma *et al.*, 2004) 및 isoprene(Limbeck *et al.*, 2003)의 불균일 산화과정에 의하여 생성된다고 보고되고 있다. 또한 다른 몇몇의 현장연구에 의해서도 2차 생성에 대한 증거가 밝혀졌다(Krivácsy *et al.*, 2008; Lukács *et al.*, 2007). 그러나 HULIS의 오염원 및 생성기작에 대한 지식과 이해는 여전히 부족한 상태이다(Lin *et al.*, 2010; Graber and Rudich, 2006).

현재까지 수행된 대기 중의 총 WSOC 또는 HULIS

의 정량화에 대한 연구는 주로 TSP, PM₁₀, PM_{2.5} 등의 측정에 의해서 수행되었으며 오염/배경지역 (Park and Cho, 2011; Lin *et al.*, 2010; Hennigan *et al.*, 2009, 2008; Sullivan and Weber, 2006; Kiss *et al.*, 2002; Decesari *et al.*, 2001), 바이오매스 연소연기에 의한 영향 유무의 배경지역 (Mayol-Bracero *et al.*, 2002; Gelencsér *et al.*, 2000), 도시 및 해양환경 (Krivácsy *et al.*, 2008; Cavalli *et al.*, 2004; Havers *et al.*, 1998)에서 이루어졌다. 그러나 국내에서는 아직까지 대기 중 PM_{2.5}의 소수성 WSOC에 해당하는 HULIS에 대한 연구 결과를 발표한 사례가 없으며, SOA에 해당하는 WSOC에 대한 연구 역시 미미한 상태이다 (Cho and Park, 2013; Park *et al.*, 2013a; Park and Cho, 2011). 따라서 본 연구에서는 도시지역에서 약 1년 동안 PM_{2.5}를 측정하여 WSOC의 상당한 부분을 차지하고 있는 HULIS의 일반적 화학 특성과 생성과정을 조사하였다.

2. 실험 방법

2.1 측정지점

24시간 기준의 PM_{2.5} 시료채취는 광주광역시에 위치한 한 대학교 건물 3층 옥상(35°11'N, 126°54'E) (실험실 후드의 화학물질들의 영향 무시되는 지점)에서 2013년 12월 2일~2014년 11월 4일 사이에 이루어졌다. 구체적인 시료채취 일정은 2013년 12월 2일~2014년 2월 28일 사이에는 거의 매일, 2014년 3월 1일~5월 31일에는 6일 간격, 6월 1일~30일에는 거의 매일, 7월 1일~11월 4일에는 6일 간격으로 이루어졌으며 측정기간 중 총 137개의 시료를 채취하였다. PM_{2.5}의 시료채취는 두 세트의 PM_{2.5} 사이클론 샘플러 (URG-2000-30EH)와 한 세트의 임팩터를 사용하여 09:00~09:30분부터 약 24시간 동안 이루어졌다. 시료채취를 위하여 47 mm 직경의 석영 여지 (Pallflex Tissuquartz 2500 QAO, Whatman)와 2종의 테플론 여지 (Zefluor, 2 µm pore size, Gelman Science; TefloTM 2 µm pore size, Pall)를 사용하였다. 석영 여지와 테플론 여지에 채취된 시료는 질량농도, 탄소성분, 이온성분 및 원소성분의 정량화에 사용하였다. PM_{2.5}의 질량농도는 시료채취 전·후 테플론 여지 (TefloTM 2 µm pore size, Pall)의 무

게를 1 µg의 감도를 갖고 있는 마이크로밸런스 (Satorius CP2P-F)로 칭량하여 결정하였다. 시료채취 및 방법에 대한 내용은 Yu *et al.* (2015)에 상세하게 기술되어 있다. 본 연구에서는 탄소성분, 수용성 유기탄소성분 및 이온성분의 분석내용에 대해서만 기술한다.

2.2 화학적 성분분석

2.2.1 탄소성분 및 이온성분분석

채취된 석영여지 시료는 그림 1에 도식화된 방법에 따라 탄소성분을 분석하였다. 유기 (organic carbon, OC) 및 원소탄소 (elemental carbon, EC) 성분의 정량분석은 NIOSH 프로토콜인 thermal-optical transmittance (TOT) 5040 방법 (NIOSH, 1996)에 의하여 수행하였다. OC와 EC의 분석은 총 여지에서 1.5~3.0 cm²을, 나머지는 총 WSOC와 HULIS을 분석하는데 사용하였다. OC 및 EC 분석결과에 대한 바탕시료 (blank filters)의 배경농도를 보정하기 위하여 현장 바탕시료를 준비 (전체 시료 중의 약 10%)하여 분진 채취시료의 분석방법과 동일하게 사용하였다. OC 및 EC 측정방법의 정밀도는 전체 채취 시료 137개 중 15개에 대해 2회씩 분석하여 결정하였으며 각각 2.7, 4.8%이었다. OC 및 EC 농도의 검출한계는 바탕시료 값의 표준편차의 3배로 계산하였으며 각각 0.60, 0.03 µgC/cm²이었다. WSOC의 분석을 위하여 OC와 EC를 분석하고 남은 여지를 바이얼에 넣고 40 mL의 3차 증류수로 적신다. 그리고 초음파 추출기로 상온에서 60분 동안 용출한 후 0.25 µm의 시린지 필터에 의하여 여과한 액 (water extract)을 TOC 분석기 (total organic carbon, GE Sievers 5310C)에 의하여 정량화 하였다. WSOC의 경우도 현장 바탕시료를 이용하여 바탕시료의 배경농도를 보정하였다. OC, EC 및 WSOC의 분석에 대한 상세한 설명은 본 연구그룹에서 발표한 논문에서 잘 기술되어 있다 (Park *et al.*, 2013a; Park and Shin, 2013; Jeong *et al.*, 2011).

이온성분은 테플론 여지 (Pall Co., ZeflourTM, 47 mm, 2.0 µm, USA)에 채취된 시료들을 사용하여 분석하였으며 시료추출 및 여과과정은 WSOC의 방법과 동일하게 수행하였다. 추출액은 이온크로마토그래피 (Metrohm AG, 861 Advanced Compact IC, Switzerland)에 의해 8종의 이온성분 (Cl⁻, NO₃⁻, SO₄²⁻, Na⁺, NH₄⁺, K⁺, Ca²⁺, Mg²⁺)과 oxalate를 분석하였다. 이온성분의 경우

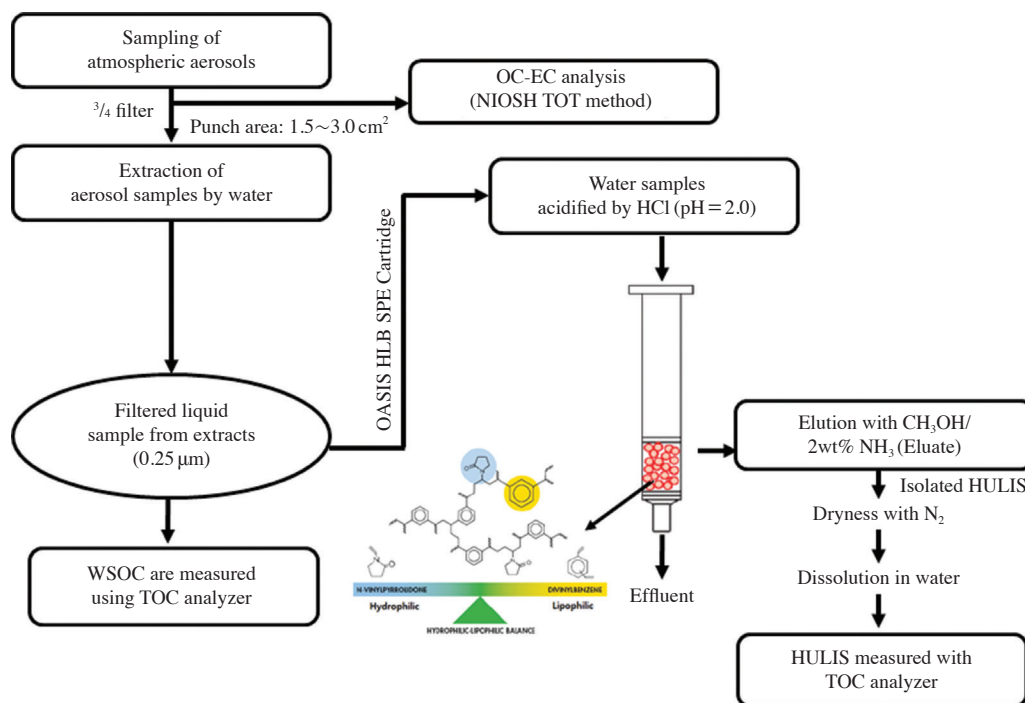


Fig. 1. Schematic diagram for OC-EC, WSOC, and HULIS analyses.

도 바탕으로 (채취 시료의 약 10%)의 배경농도를 보정하여 시료의 이온성분 농도를 산출하였다. 이온성분의 분석에 대한 상세한 설명은 기존 논문에 잘 나타나 있다 (Yu *et al.*, 2014; Park *et al.*, 2013a, 2011).

2. 2. 2 HULIS의 분리 및 정량화

WSOC의 중요한 소수성 성분인 HULIS의 분석은 총 WSOC를 정량화하고 남은 추출액을 이용하여 HLB (Hydrophilic-Lipophilic-Balanced) 고체상 추출법 (solid phase extraction, SPE)에 의하여 수행하였다. 본 연구에서 HULIS의 분리를 위해 사용한 방법은 Lin *et al.* (2010)에 의해 사용된 방법에 기초를 둔다. 추출액에 들어있는 대부분의 무기이온성분, 저 분자량의 유기산, 당류 등은 HLB SPE 카트리지에 남아있지 않고 유출물 용액 (effluent)에 존재한다. HLB 고체상 카트리지 (Oasis HLB, 30 µm, 60 mg/카트리지, Waters, USA)에 의한 HULIS 분리 및 정량화는 크게 HLB 카트리지 전처리, 시료 추출액 주입 및 농축의 세 과정으로 실행된다. 먼저 SPE 카트리지는 메탄올 1 mL, 초순수 1 mL씩

2회 세척 후, pH 2의 산성용액 (HCl 사용)을 용리하여 활성화시켰다. HULIS의 분리는 시료 추출액을 pH 2로 조절 (HCl 사용)한 후, 이 용액 3 mL를 5회에 걸쳐 (총 15 mL) SPE 카트리지에 용리하고, 초순수 1 mL로 2회 세척하여 수행하였다. 카트리지에 분리된 HULIS는 2% NH₃/CH₃OH 용리액 0.5 mL를 3회 반복하여 용리한 후 용출액을 시험관에 수거하여 회수하였다. 용출액은 가압가스농축기 (EYELA MGS-2200, Tokyo Rikakikai Co., Ltd, Japan)를 사용하여 60°C에서 질소가스를 분무하여 농축시켰다. 농축 시료는 초순수 15 mL를 가하여 초음파분쇄기에서 용해 후, TOC로 HULIS 분율을 분석하였다.

2. 3 HLB SPE법을 이용한 HULIS 분리방법 평가

HLB SPE 방법에 의한 유기물질의 분리는 여지 추출액으로부터 HULIS의 최종 분리효율에 영향을 미친다. SPE 카트리지에 충전된 HLB 흡착제는 hydrophilic

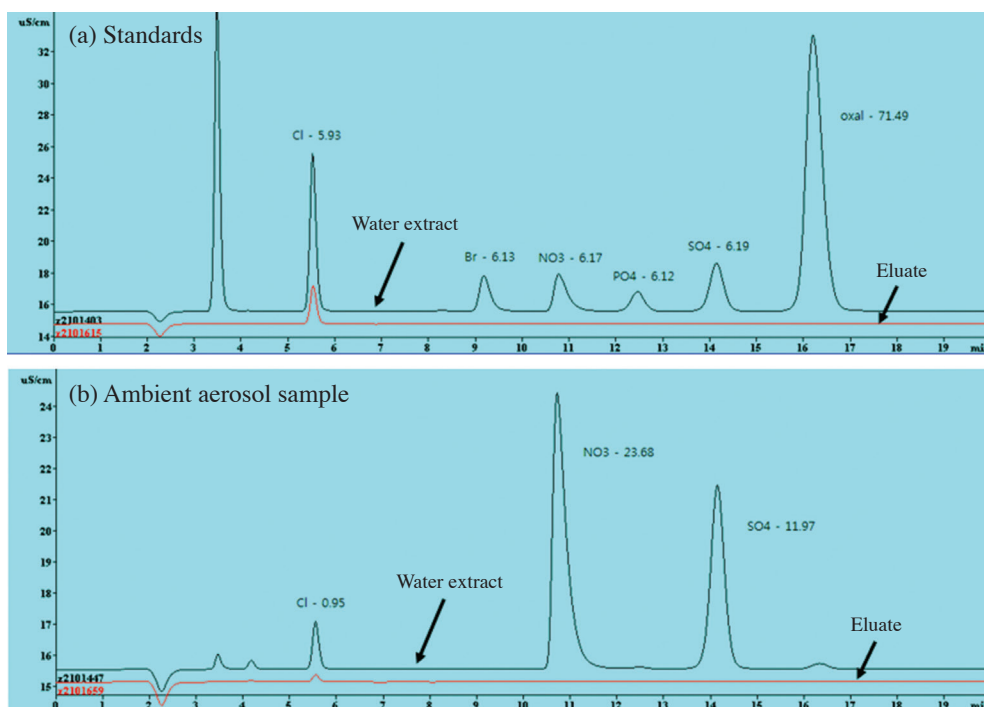


Fig. 2. Interference of water-soluble inorganic ionic species to measured HULIS concentration.

N-vinylpyrrolidone와 lipophilic divinylbenzene를 함유하고 있다. 무기 이온성분이나 저 분자량의 유기산(예를 들어 oxalic acid)과 같은 친수성이 강한 성분들은 HLB SPE 카트리지를 쉽게 통과하지만, 방향족 고리나 탄소수가 4개 이상인 카르복실 산을 함유하는 화합물들은 HLB에 흡착한다. 따라서 HLB SPE 분리방법의 실제 성능을 평가하기 위하여 (a) 에어로졸 입자의 주요 성분인 무기 이온성분의 간섭에 의한 영향과 (b) 대표적인 두 종류의 HULIS 물질의 회수율 실험을 수행하였다.

2. 3. 1 HLB 흡착제의 HULIS 결정에 대한 무기이온 성분의 간섭효과

HLB 흡착제의 무기이온성분들에 대한 간섭영향을 평가하기 위하여 SPE 카트리지를 통과하기 전의 추출액과 CH₃OH/2% NH₃로 처리한 용출액에 대하여 무기 이온성분과 oxalate의 잔존여부를 이온크로마토그래피로 분석하였다. 그림 2는 표준물질 (a)과 대기 에어로졸 시료 (b)에 대해서 무기 음이온(Cl⁻, NO₃⁻, SO₄²⁻)과

oxalate 성분의 카트리지 투과율 실험을 3회씩 수행하여 얻어진 결과이다. 양이온 성분들(Na⁺, NH₄⁺, K⁺, Ca²⁺, Mg²⁺)의 SPE 카트리지 투과율 실험결과에 대해서 논문에는 포함시키지 않았으나, 용출액에서 거의 검출되지 않았다. 음이온 성분들의 투과율 실험결과에 의하면 NO₃⁻, SO₄²⁻ 및 oxalate의 경우에는 용출액에서 검출되지 않았지만(효율>99.5%), Cl⁻ 성분은 약 80%의 투과율을 보여주었다. 다른 성분들에 비하여 Cl⁻의 낮은 투과율은 아마도 HLB 카트리지를 pH=2로 산성화시키는 과정에서 사용한 HCl의 영향으로 판단된다. 따라서 용출액에서 무기이온성분과 oxalate 성분의 미 검출은 HULIS 측정농도에 대한 해당 이온성분들에 의하여 야기될 수 있는 positive artifact를 무시할 수 있을 것이다.

2. 3. 2 HLB 흡착제의 HULIS 성분의 회수율 평가

본 연구에서 HULIS 성분의 회수율 평가를 위하여 두 종류의 HULIS 표준액 “Suwannee River Fulvic Acid (SRFA)”와 “Suwannee River Humic Acid (SRHA)”를

Table 1. Recovery tests of HULIS using HLB SPE method.

HULIS type	n	Initial concentration ($\mu\text{g C/L}$)	HULIS concentration ($\mu\text{g C/L}$)	% recovery as HULIS
Suwannee River Fulvic Acid	3	618 $\pm$ 8	587 $\pm$ 32	95.0 $\pm$ 4.2
	3	1053 $\pm$ 40	1054 $\pm$ 17	100.1 $\pm$ 2.4
	3	2417 $\pm$ 38	2564 $\pm$ 79	106.1 $\pm$ 1.6
	3	2563 $\pm$ 6	2701 $\pm$ 235	101.3 $\pm$ 8.3
	3	5073 $\pm$ 131	4564 $\pm$ 89	90.0 $\pm$ 1.4
Suwannee River Humic Acid	3	529 $\pm$ 10	507 $\pm$ 25	95.9 $\pm$ 3.1
	3	1750 $\pm$ 20	1604 $\pm$ 92	95.1 $\pm$ 1.7
	3	1843 $\pm$ 6	1861 $\pm$ 55	100.9 $\pm$ 2.7
	3	3617 $\pm$ 50	3551 $\pm$ 60	90.0 $\pm$ 7.1

사용하였다. 각 농도에 대해 3회씩 반복 실험한 결과를 표 1에 정리하였다. SRFA에 대하여, 618~5073 $\mu\text{g C/L}$ 의 초기농도에 대하여 얻어진 HULIS 농도는 587~4564 $\mu\text{g C/L}$ 로서 해당 농도범위에서 90.0~106.1%의 회수효율을 얻었다. 또한 SRFA에 대해서, 529~3617 $\mu\text{g C/L}$ 의 초기농도에 대하여 얻어진 HULIS 농도는 507~3551 $\mu\text{g C/L}$ 로 해당 농도범위에서 90.0~100.9%의 회수효율을 보여주었다. 두 HULIS 성분의 회수율 실험결과에 의하면 대기시료의 HULIS 분석결과에 대한 신뢰도는 매우 높다고 할 수 있을 것이다.

3. 결과 및 고찰

3.1 WSOC 및 HULIS의 일반적 화학적 특성

논문에서는 2013년 12월에서 2014년 10월 사이의 측정기간 중 채취한 총 137개 $\text{PM}_{2.5}$ 시료 중 HULIS 농도의 분석 값이 30% 이상의 불확도를 갖는 시료를 제외한 107개 시료의 HULIS 분석결과에 대해서만 자료 분석을 수행하였다. 표 2는 $\text{PM}_{2.5}$ 내 여러 종류의 탄소 성분(EC, OC, WSOC 및 HULIS)의 농도, WSOC/OC, WSOC/HULIS 및 수용성 이온성분들의 농도에 대하여 계열별로 정리한 표이다. 측정기간 중 EC, OC, WSOC 및 HULIS의 평균농도는 각각 1.65 ± 0.71 (0.44~3.86), 5.70 ± 0.80 (0.80~21.85), 3.84 ± 2.02 (0.61~10.45), 1.83 ± 1.22 (0.19~5.65) $\mu\text{gC/m}^3$ 이었다. HULIS의 질량 기준의 농도 ($\text{HULIS-M} = 1.9 \times \text{HULIS}$) (Kiss *et al.*, 2002)는 평균적으로 $\text{PM}_{2.5}$ 농도의 9.0%를 차지하였다. WSOC의 평균농도는 OC의 69% (44~89%)를 차지하

였으며 HULIS의 평균농도는 WSOC의 45% (12~73%)를 차지하였다. 본 연구에서 확인된 WSOC/OC의 평균비 (0.69)는 과거에 본 연구그룹에서 동일한 측정 장소에서 얻어진 WSOC/OC 비 (0.62) (Park *et al.*, 2013a)보다 약간 높게 조사되었다. 벚짚과 사탕수수과 같은 바이오매스를 태워서 발생한 에어로졸 입자 (biomass burning, BB)에서 약 30%의 WSOC 분율이 HULIS에 해당된다는 연구결과 (Lin *et al.*, 2010)를 고려하면 본 연구에서 측정된 45%의 HULIS 분율은 BB 에어로졸 외에도 다른 오염원들이 HULIS 농도의 증가에 기여했을 것으로 추정할 수 있을 것이다. 이와 같은 가설은 대기 에어로졸 입자와 BB 에어로졸 입자 내의 HULIS/ K^+ 비의 비교를 통하여 입증될 수 있다. 식물이나 농작물들에서 가장 풍부한 영양분들 중의 하나로 알려진 K^+ 는 해당 물질들의 연소과정을 통해 배출되는 에어로졸에 풍부하게 존재한다고 하였다 (Park *et al.*, 2013b; Lin *et al.*, 2010; Falkovich *et al.*, 2005). Lin *et al.* (2010)의 연구에 의하면 $\text{PM}_{2.5}$ 내 HULIS/ K^+ 의 비는 BB 배출원에서 0.5~1.0의 값을 가지며 대기 에어로졸 입자보다 약 4~9배 낮다고 보고하였다. 이것은 대기 중에 존재하는 HULIS 질량이 BB 입자들의 대기 숙성 (atmospheric aging) 과정이 진행되는 동안 축적이 됨을 의미하는데 즉, BB 에어로졸 외에도 다른 배출원 또는 대기변환과정을 통하여 HULIS가 생성되었음을 암시한다. 본 연구에서 평균 HULIS/ K^+ 비는 13.7 (3.6~71.0)로 BB 배출원의 추적자로 알려진 K^+ 의 농도가 높은 측정일의 경우에 비교적 높은 HULIS 농도와 낮은 HULIS/ K^+ 비가 확인되었다. 예를 들어 2013년 12월 31일, 2014년 2월 24일, 6월 16일, 10월 29일의 HULIS

Table 2. Summary of carbonaceous and ionic species concentrations in PM_{2.5} (average $\pm$ standard deviation). The values in parenthesis indicate concentration range.

Species	Unit	All	Spring	Summer	Fall	Winter
Number		107	9	31	8	59
PM _{2.5}	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	40.4 $\pm$ 23.6 (6.0 ~ 121.5)	42.9 $\pm$ 15.2	37.2 $\pm$ 17.9	25.6 $\pm$ 11.3	43.9 $\pm$ 27.6
EC	$\mu\text{gC}/\text{m}^3$	1.65 $\pm$ 0.71 (0.44 ~ 3.86)	1.72 $\pm$ 0.68	1.21 $\pm$ 0.41	1.59 $\pm$ 0.62	1.87 $\pm$ 0.76
OC	$\mu\text{gC}/\text{m}^3$	5.70 $\pm$ 0.80 (0.80 ~ 21.85)	4.92 $\pm$ 1.60	4.02 $\pm$ 2.14	4.03 $\pm$ 2.01	6.92 $\pm$ 3.61
WSOC	$\mu\text{gC}/\text{m}^3$	3.84 $\pm$ 2.02 (0.61 ~ 10.45)	3.61 $\pm$ 1.27	2.99 $\pm$ 1.66	2.80 $\pm$ 1.44	4.45 $\pm$ 2.15
HULIS	$\mu\text{gC}/\text{m}^3$	1.83 $\pm$ 1.22 (0.19 ~ 5.65)	1.87 $\pm$ 0.80	1.27 $\pm$ 0.92	1.22 $\pm$ 0.68	2.20 $\pm$ 1.33
WSOC/OC	—	0.69 $\pm$ 0.10 (0.44 ~ 0.89)	0.73 $\pm$ 0.07	0.75 $\pm$ 0.09	0.70 $\pm$ 0.07	0.65 $\pm$ 0.10
HULIS/WSOC	—	0.45 $\pm$ 0.12 (0.12 ~ 0.73)	0.50 $\pm$ 0.09	0.40 $\pm$ 0.14	0.44 $\pm$ 0.11	0.46 $\pm$ 0.11
Na ⁺	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	0.24 $\pm$ 0.23 (0.01 ~ 1.69)	0.20 $\pm$ 0.14	0.17 $\pm$ 0.16	0.52 $\pm$ 0.52	0.24 $\pm$ 0.17
NH ₄ ⁺	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	6.02 $\pm$ 4.32 (0.28 ~ 20.86)	5.21 $\pm$ 2.77	6.18 $\pm$ 3.48	2.79 $\pm$ 1.36	6.53 $\pm$ 5.00
K ⁺	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	0.35 $\pm$ 0.27 (0.01 ~ 1.69)	0.35 $\pm$ 0.15	0.31 $\pm$ 0.34	0.27 $\pm$ 0.21	0.38 $\pm$ 0.25
Ca ²⁺	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	0.29 $\pm$ 0.30 (0.03 ~ 2.44)	0.17 $\pm$ 0.12	0.47 $\pm$ 0.19	0.55 $\pm$ 0.78	0.17 $\pm$ 0.15
Mg ²⁺	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	0.07 $\pm$ 0.06 (0.01 ~ 0.54)	0.07 $\pm$ 0.04	0.06 $\pm$ 0.03	0.15 $\pm$ 0.17	0.05 $\pm$ 0.04
Cl ⁻	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	0.50 $\pm$ 0.44 (0.01 ~ 2.42)	0.26 $\pm$ 0.23	0.15 $\pm$ 0.14	0.24 $\pm$ 0.31	0.77 $\pm$ 0.40
NO ₃ ⁻	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	8.18 $\pm$ 6.74 (0.45 ~ 30.77)	7.36 $\pm$ 6.62	4.87 $\pm$ 3.56	4.64 $\pm$ 3.92	10.65 $\pm$ 7.45
SO ₄ ²⁻	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	9.86 $\pm$ 8.27 (0.50 ~ 34.98)	8.05 $\pm$ 3.50	15.00 $\pm$ 8.85	6.15 $\pm$ 3.48	7.84 $\pm$ 7.78
Oxalate	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	0.28 $\pm$ 0.18 (0.05 ~ 1.18)	0.28 $\pm$ 0.12	0.35 $\pm$ 0.18	0.41 $\pm$ 0.34	0.22 $\pm$ 0.14

와 K⁺의 농도는 각각 4.60과 1.03, 4.90과 0.89, 4.73과 1.69, 2.64와 0.73 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 이때 HULIS/K⁺는 8.5, 10.5, 5.3, 6.9이었다. 그리고 매우 높은 HULIS/K⁺ (>30.0)는 K⁺ 농도가 매우 낮아 (<0.04 $\mu\text{g}/\text{m}^3$) 나타난 결과로서 대부분의 HULIS가 대기 중 2차 변환과정에 의해서 생성되었다고 볼 수 있을 것이다. 표 3에 본 연구와 기존에 조사된 HULIS와 HULIS/WSOC비를 정리하였다. 일반적으로 HULIS 농도는 대기가 바이오매스 연소연기의 영향을 많이 받을 경우 증가하였으며 (Lin *et al.*, 2010; Salma *et al.*, 2010), 여름보다는 바이오매스를 포함한 연료사용이 증가하는 겨울에 높은 수준을 보이며 HULIS/WSOC 역시 겨울에 여름보다 높게 조사되었다. 이것은 겨울에 연료사용의 증가가 HULIS 생성에 직접적으로 기여하고 있음을 의미한다.

EC, OC, WSOC 및 HULIS의 최고농도는 연무와 박무현상이 심하게 나타난 2013년 12월 5일에 관측되었으며 PM_{2.5}, NO₃⁻, SO₄²⁻, NH₄⁺, K⁺, Cl⁻ 및 oxalate 농도는 각각 100.9, 26.77, 11.88, 12.17, 0.79, 2.43, 0.39 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 이었다. 이때 기상조건은 매우 낮은 평균풍속(0.6 m/s)과 높은 상대습도(83.1%)를 유지하였는데 빈약한 대기확산으로 인한 오염물질들의 대기체류시간 증가는 SO₂, NO₂ 및 휘발성유기탄소화합물의 수용액 상태의

불균일 화학반응의 촉진과 함께 PM_{2.5} 농도의 증가 현상을 야기했을 것이다. 또한 OC/EC, WSOC/OC 및 HULIS/WSOC 비는 각각 5.7, 0.48, 0.54였으며 WSOC/OC비는 전체 평균보다는 낮고 HULIS/WSOC 비는 전체 평균보다는 높았다. 그러나 최고의 PM_{2.5} 농도(121.5 $\mu\text{g}/\text{m}^3$)가 측정된 2014년 2월 24일에 EC, OC, WSOC 및 HULIS의 농도는 각각 2.74, 11.54, 9.13, 4.90 $\mu\text{gC}/\text{m}^3$ 이었으며 OC/EC, WSOC/OC, HULIS/WSOC 비는 각각 4.2, 0.79, 0.54이었다. 그리고 NO₃⁻, SO₄²⁻, NH₄⁺, K⁺, Cl⁻ 및 oxalate 농도는 각각 27.61, 31.91, 20.86, 0.89, 0.68, 0.47 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 이었다. 이때 기상조건은 풍속이 낮고(1.3 m/s) 상대습도(49.1%) 역시 매우 낮게 유지되었다. 2월 24일에 측정된 OC/EC 비는 2013년 12월 5일의 OC/EC 값보다 낮게 조사되었으나 WSOC/OC는 상당히 높게 조사되었다. 두 측정일의 비슷한 HULIS/WSOC 비와 SOA가 WSOC의 주요 오염원인 점 (Kondo *et al.*, 2007; Weber *et al.*, 2007)을 고려하면 2월 24일에 측정된 WSOC 입자에는 상당한 양의 친수성 WSOC 성분이 함유되었을 것이다. 이것은 2월 24일의 낮은 상대습도에도 불구하고 2차 수용성 이온성분들의 농도가 2013년 12월 5일의 2차 이온성분들의 농도보다 훨씬 높은 점과 친수성 WSOC와 2차 이온성분(SO₄²⁻, NO₃⁻,

Table 3. Comparison of HULIS and HULIS/WSOC in biomass burning (BB) sources and ambient aerosols measured over the world.

Region	Site type	Site	Sample	Sampling period	Period type	HULIS-M ^{*)} ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	HULIS/WSOC	Quantification	References
Europe	Rural	K-pusztá, Hungary	PM _{1.5}	Jan. 5 ~ Apr. 11, 2000 Apr. 12 ~ Sept. 14, 2000	Heating season Non-heating season	4.37 3.4	54 59 (38-72)	Gravimetry and TOC	Kiss <i>et al.</i> , 2002
	Urban	Budapest, Hungary	PM _{2.5}	Apr ~ May 2002	Non-heating season	2.00	62	Gravimetry	Salma <i>et al.</i> , 2010
	Urban	Budapest, Hungary	PM _{2.5}	Apr ~ May 2002	Non-heating season	1.63	25	TOC	Krivácsy <i>et al.</i> , 2008
	Urban	Budapest, Hungary	PM _{2.5}	May, July 2006	Spring/summer	4.7/3.8	47/—	TOC	Salma <i>et al.</i> , 2010
				May 2008	Spring	1.65	35		
		K-pusztá	PM _{2.5}	June 2008	Summer	2.2	48		
Amazon basin	A pasture site	Rondonia, Brazil	PM _{2.5}	Sept. 18 ~ 22, 2002 (daytime)	BB event	43	63	Gravimetry	Salma <i>et al.</i> , 2010
				Sept. 18 ~ 22, 2002 (Nighttime)	BB event	60	76		
Australasia	Marine urban	Auckland, New Zealand	PM ₁₀	Jan. ~ Feb., 2001	Summer	0.63	51	TOC	Krivácsy <i>et al.</i> , 2008
	Marine urban	Chrstchurch, New Zealand		Jan. ~ Feb., 2001	Summer	0.43	34	TOC	
	Marine urban	Auckland, New Zealand		Jun. ~ Jul., 2001	Winter	3.82	47	TOC	
	Marine urban	Chrstchurch, New Zealand		Jun. ~ Jul., 2001	Winter	9.85	45	TOC	
Asia	Rural	Pearl river delta, South China	PM _{2.5}	Nov. 2007	BB-influenced	11.8	60 (46-72)	ELSD	Lin <i>et al.</i> , 2010
					Sugarcane burning	221	31		
					Rice straw burning	1178	34		
	Coastal, suburban	Maofengshan, Mountain forest park, Guangzhou, China	TSP	July 2006/Jan. 2007	Summer/winter	5.7/3.3	40.5/39.4	Gravimetry	Song <i>et al.</i> , 2012
	Coastal, suburban	Universities Town, Guangzhou, China	TSP	July 2006/Jan. 2007	Summer/winter	4.3/7.8	37.0/44.0		
	Coastal, urban	Wushan, Guangzhou, China	TSP	July 2006/Jan. 2007	Summer/winter	5.8/13.4	36/40.6		
	Urban	Gwangju, Korea	PM _{2.5}	Dec. 2013 ~ Feb. 2014/ June ~ Aug. 2014	Winter/summer	4.2/2.4	46.5/40.1	TOC	This study

Note) ^{*)}HULIS-M (($\mu\text{g}/\text{m}^3$) = HULIS ($\mu\text{gC}/\text{m}^3$) $\times$ 1.9 (based on Kiss *et al.*, 2002).

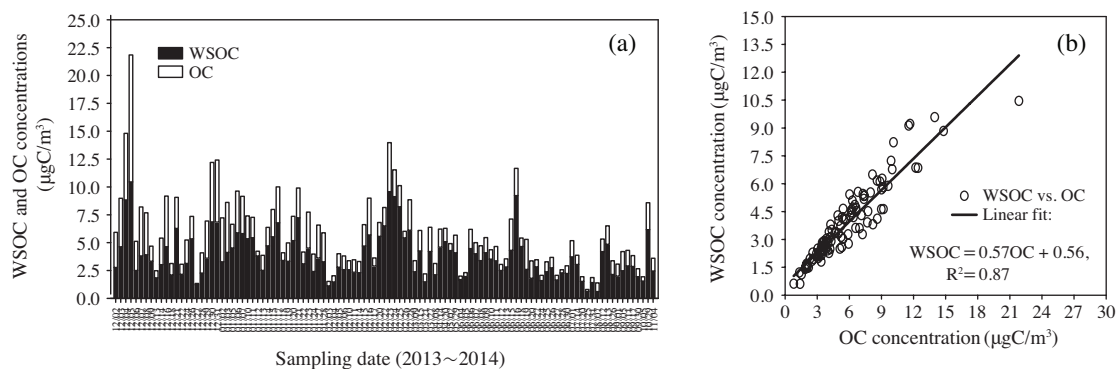


Fig. 3. (a) Temporal profiles of WSOC and OC concentrations, and (b) relationship between concentrations of the two species.

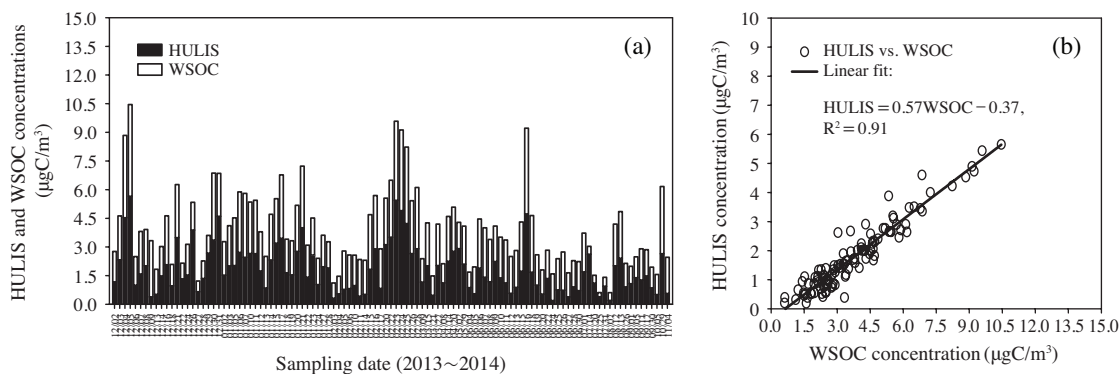


Fig. 4. (a) Temporal profiles of HULIS and WSOC concentrations, and (b) relationship between concentrations of the two species.

NH_4^+) 사이의 높은 상관성 (Yu *et al.*, 2014; Park *et al.*, 2013a)을 고려하면 WSOC 내 친수성 WSOC 농도의 증가 가능성을 입증한다.

그림 3과 4는 측정기간 중 OC와 WSOC 농도의 일별 (그림 3) 및 WSOC와 HULIS 농도(그림 4)의 일별 변화를 보여준다. 또한 OC와 WSOC 및 WSOC와 HULIS 사이의 상관관계에 대한 그림이 포함되어 있다. 그림 3과 4에 의하면 WSOC 농도는 OC($R^2=0.87$, $p<0.001$)와 HULIS 농도($R^2=0.91$, $p<0.001$) 사이에 매우 높은 상관관계를 보이는 것으로 조사되었다. 기존 연구결과에 의하면 WSOC의 주요 오염원은 휘발성유기화합물의 광화학 산화과정을 통해 생성되는 SOA로 알려져 있다(Weber *et al.*, 2007). 따라서 OC, WSOC 및 HULIS

농도 사이의 높은 상관성은 연구기간을 통해 측정된 세 성분들이 매우 비슷한 화학적 특성을 갖거나 비슷한 대기변환과정 (e.g., SOA)을 통해서 생성되었을 것으로 추정된다.

3.2 WSOC, HULIS 및 농도비의 계절적 변화특성

그림 5는 WSOC, HULIS, WSOC/OC 및 HULIS/WSOC의 계절별 변화를 보여주는 그림이다. 표 2와 그림 5를 보면 EC, OC, WSOC 및 HULIS 농도는 겨울에 높고 여름에 낮은 뚜렷한 계절적 특성을 보여주고 있다. WSOC/OC와 HULIS/WSOC 역시 계절적 특성을 보이지만 농도분포와 다른 분포특성을 보인다. WSOC/

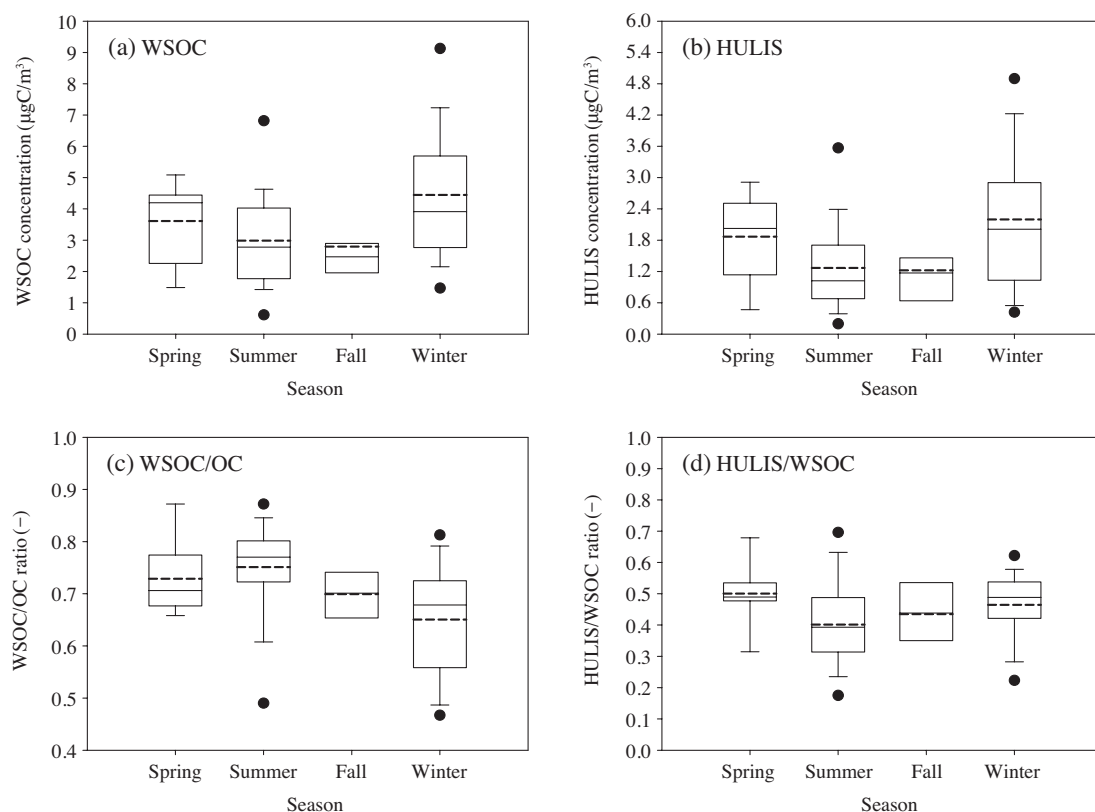


Fig. 5. Box-and-whisker plots of seasonal WSOC, HULIS, WSOC/OC, and HULIS/WSOC. Dash lines in boxes indicate mean values.

OC는 여름에 높고 겨울에 낮은 분포특성을 보인 반면 HULIS/WSOC는 여름에 낮고 봄/겨울에 높은 분포를 나타내었다. WSOC/OC는 봄, 여름, 가을 및 겨울에 각각 0.73, 0.75, 0.70, 0.65를 HULIS/WSOC는 0.50, 0.40, 0.44, 0.46을 나타내었다. 본 연구에서 두 농도비를 보면 뚜렷한 절대 값들의 차이가 나타나지 않는데 이것은 아마도 계절별 균일하지 않은 측정간격과 시료 개수의 차이에 기인된 것으로 판단된다. 일반적으로 WSOC/OC는 OC 입자의 화학적 변환과정의 통찰력을 제공한다. OC 중 WSOC 분율은 도시지역에서 배경 또는 교외지역으로 갈수록 또는 겨울보다는 여름에 증가하는 경향을 보인다 (Park *et al.*, 2013a; Park and Cho, 2011; Kondo *et al.*, 2007; Miyazaki *et al.*, 2006). 그리고 차량 통행이 심한 도로변 측정결과에 의하면 WSOC는 OC의 12~23%를 차지한다고 하였다 (Yu, 2002; Ruellan

and Cachier, 2001). 따라서 본 연구에서 조사된 계절별 WSOC/OC는 매우 높은 분율을 보이며 1차 배출원외에 다른 중요한 오염원들이 WSOC 입자의 양에 상당히 기여했을 것이다. 여름에 높게 조사된 WSOC/OC는 여름에 강한 대기 광화학산화반응으로 인한 2차 유기에어로졸의 생성이 촉진되어 나타난 현상인 반면에 겨울에는 SOA 외에도 바이오매스 연소를 포함한 1차적인 화석연료 연소로 인하여 1차 배출원의 영향이 증가했기 때문에 사료된다. HULIS/WSOC는 BB 에어로졸 입자에 대해서는 바이오매스 종류, 연소방식, 지역 등에 따라 다르며 0.15~0.76의 넓은 범위의 값을 갖는다 (Lin *et al.*, 2010; Salma *et al.*, 2010; Mayol-Bracero *et al.*, 2002). 반면 대기환경에서는 측정지역 (도시 또는 교외), 계절 (여름/겨울), 바이오매스 연소연기의 영향 유무 등에 따라 크게 영향을 받으며 평균적으로 0.25

~0.62의 값을 갖는 것으로 보고되고 있다(표 3 참조). 연구에서 여름보다 봄과 겨울에 HULIS/WSOC의 증가는 봄과 겨울에 바이오매스 연소의 영향 증가와 SOA 영향의 감소로 인해 나타난 것으로 판단된다.

3.3 여름 및 겨울 WSOC와 HULIS의 생성과정 조사

WSOC 및 HULIS는 대기 중 2차 생성과정 뿐만 아니라 바이오매스 연소와 같은 1차 배출원을 통해 생성되는 것으로 알려져 있다(Saxena and Hildemann, 1996). 본 연구에서는 여름 및 겨울에 측정된 WSOC 및 HULIS의 생성과정을 조사하기 위하여 WSOC(및 HULIS)와 여러 오염원 추적자들 사이의 상관분석을 수행하였다. 봄 및 가을의 두 물질에 대한 생성과정 추정은 측정 자료 수가 매우 적어 해석에서 제외하였다. 상관분석에 사용된 추적자는 EC(자동차 배기가스), K⁺(바이오매스 연소), 2차 이온성분(NO₃⁻, SO₄²⁻)(2차 생성) 및 oxalate(2차 생성)이다. Oxalate는 대기 중 가장 풍부한 카르복실 산으로 2차 생성과정과 바이오매스 연소와 자동차 배기가스와 같은 1차 오염원을 통해 배출되는데 대부분의 oxalate는 2차 대기변환을 통해 생성되는 것으로 알려져 있다(Huang *et al.*, 2006; Kawamura and Yasui, 2005; Yu *et al.*, 2005; Kerminen *et al.*, 2000; Kawamura and Kaplan, 1987). 그림 6은 겨울((a)-(e)) 및 여름((f)-(j)) WSOC(및 HULIS)와 EC, K⁺, NO₃⁻ 및 oxalate 농도 사이의 상관분석결과를 보여준다. 그림 6의 상관분석결과와 그림 4에서 WSOC와 HULIS 사이의 높은 상관성을 고려하면 WSOC와 HULIS는 비슷한 화학적 특성을 가지고 있는 것으로 보이므로 논문에서는 HULIS의 생성과정에 대해서만 논의한다.

그림 6(a)-(j)를 보면 겨울 HULIS 농도와 EC, K⁺, NO₃⁻, SO₄²⁻ 및 oxalate 농도 사이에 각각 0.42, 0.81, 0.71, 0.50, 0.63의 상관성(R², p<0.001)을 보였으며 여름 HULIS 농도는 0.35, 0.66, 0.50, 0.37, 0.76의 상관성(R², p<0.001)을 보여주었다. 상관분석에 의하면 겨울 및 여름 측정 HULIS는 주로 바이오매스 연소와 NO₃⁻, SO₄²⁻ 및 oxalate의 생성과 유사한 경로(2차 생성과정)를 통해 생성되었던 것으로 추정되며, 자동차 배기가스에 의한 영향은 겨울에 빈약한 대기확산 때문에 여름보다는 더 크게 나타났을 것이다. 겨울과 여름에 측정

된 HULIS의 배출원과 생성 과정의 두드러진 차이는 발견되지 않았으나, 겨울에는 바이오매스 연소연기와 NO₃⁻ 입자와 유사한 경로를 통한 2차 유기에어로졸 생성 과정이 우세한 반면에, 여름에는 oxalate와 유사한 SOA의 생성 과정(균일기상반응과 구름 내 수용액 산화반응)과 바이오매스 연소 배출원의 영향이 우세한 것으로 추정하였다. 그러나 일반적으로 산불을 포함한 바이오매스 연소과정은 기온이 낮은 늦가을과 겨울에 빈번하게 발생되며 여름에는 바이오매스 연소연기의 영향이 미미한 것으로 알려져 있으나, 본 연구에서는 여름에 측정된 HULIS 농도가 바이오매스 연소 배출원에 의해서도 영향을 받았을 것으로 추정하였다. 따라서 여름의 HULIS 농도에 대한 바이오매스 연소연기의 영향을 조사하기 위하여 MODIS의 위성영상(<http://firms.modaps.eosdis.nasa.gov/firemap>)과 PSCF(Potential source contribution function) 모델을 수행하였다. PSCF에 대한 내용은 Park *et al.*(2013c)에 자세히 기술되어있다. 간략히 설명하면 PSCF는 잠재적인 오염원 발생 가능지역을 평가할 수 있는 확률 기여 함수로서 우선 측정지역에 영향을 미치는 대상오염물질의 이동 경로를 기단의 역궤적을 계산하여 고려하고, 이 역궤적들 중 측정지역에서 높은 농도를 나타내는 역궤적을 전체궤적에 대하여 계산하여 높은 확률을 나타내는 지역을 오염원의 발생 지역으로 고려하는 것이다. 연구에서 PSCF 계산에 필요한 공기 역궤적은 미국의 NOAA에서 제공하는 Hysplit 모델(Draxler and Rolph, 2014)을 사용하였으며, 계산과정은 우선 측정 지역의 위도와 경도를 모델에 입력하고, 여름철 시료채취 기간(6월 1일~6월 30일)과 고도(100 m~1500 m, 100 m 간격)에 해당하는 바람의 이동경로를 매 시간별로 최대 96시간 역으로 계산하였다. 그림 7에 여름철 MODIS 위성영상(2014년 6월 1일~30일)과 PM_{2.5}의 PSCF 해석 결과를 나타내었다. MODIS 영상 자료와 PSCF 해석 결과를 종합해보면 측정지역에서 여름에 측정된 HULIS의 일부는 중국 북동쪽 지역에서 발생한 산불연기의 장거리 이동에 의하여 영향을 받았을 것이다. 예를 들어, 중국으로부터 장거리 이동에 의하여 바이오매스 연소 연기의 영향이 나타난 2014년 6월 16일에 WSOC, HULIS 및 K⁺의 농도는 9.22 µgC/m³, 4.73 µgC/m³ 및 1.69 µg/m³로 매우 높은 농도 수준을 보여주었다.

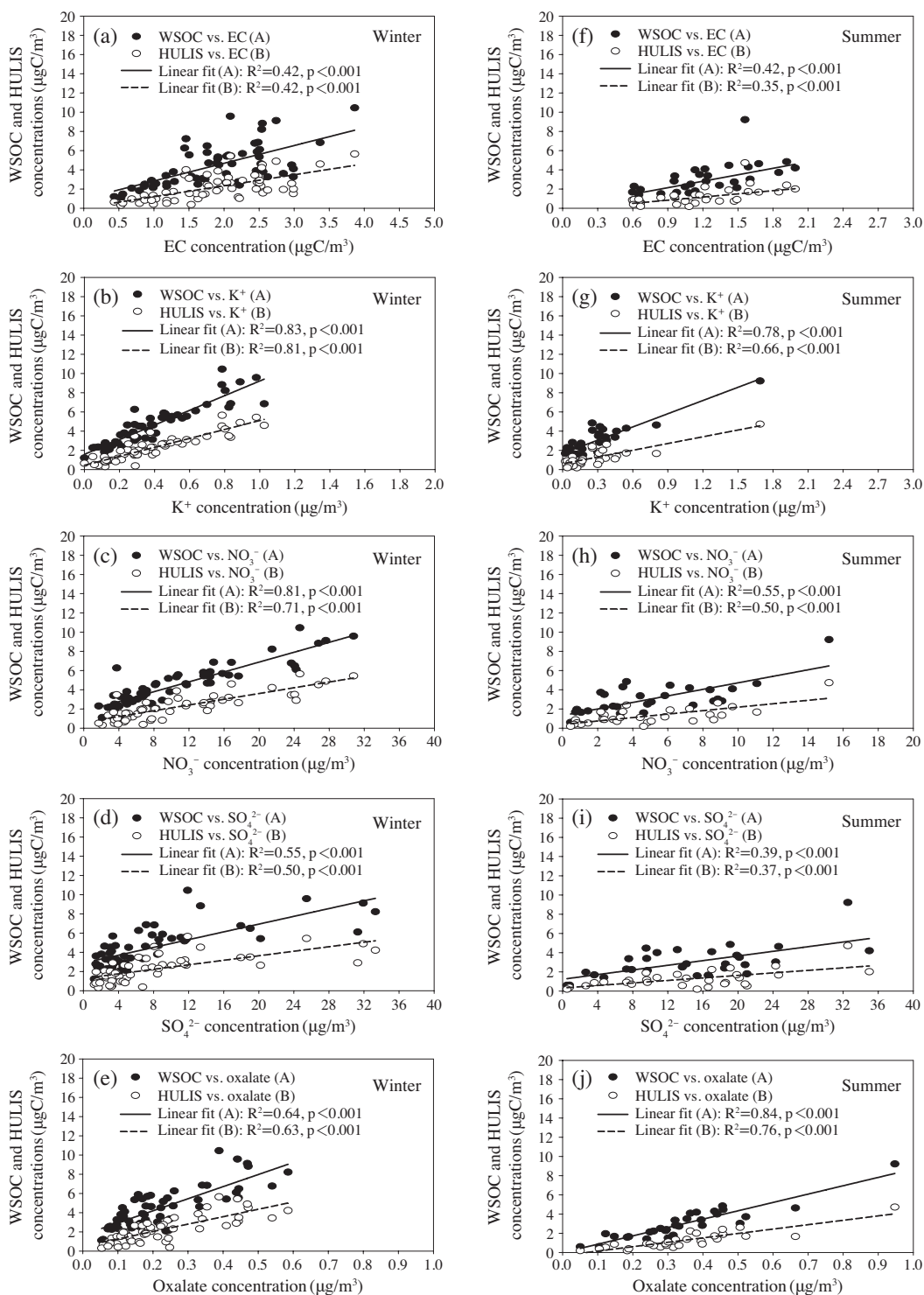


Fig. 6. Correlations among WSOC, HULIS, and other chemical species in winter ((a)-(e)) and summer ((f)-(j)).

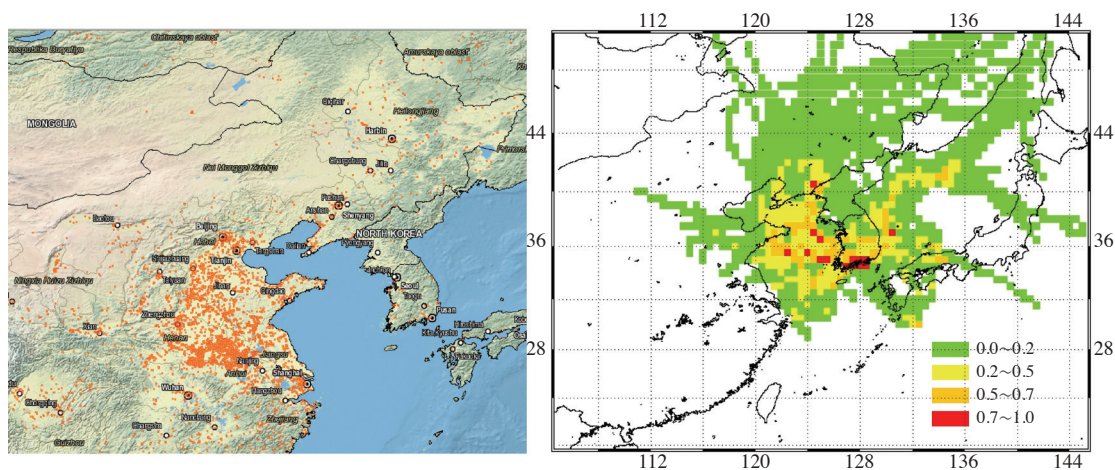


Fig. 7. MODIS image (June 01 through June 30) (left graph) and PSCF result for PM_{2.5} (right graph).

4. 요약 및 결론

광주광역시에서 2013년 12월~2014년 10월 사이에 24시간 기준의 PM_{2.5}를 측정하여 WSOC와 HULIS의 농도 수준, 계절적 변동특성 및 생성과정을 조사하였다. 측정기간 중 WSOC와 HULIS의 평균농도는 각각 3.84 (0.61~10.45), 1.83 (0.19~5.65) $\mu\text{gC}/\text{m}^3$ 이었으며, 이들의 농도는 겨울에 가장 높았으며 가을에 가장 낮은 계절적 특성을 보여주었다. WSOC/OC는 평균적으로 0.69 (0.44~0.89)로 조사되었으며 여름에 가장 큰 값을 겨울에 가장 작은 값을 나타내었다. 이것은 겨울과 비교하여 여름에 휘발성유기화합물의 광화학 산화반응에 의한 WSOC 입자의 2차 생성이 증가했기 때문으로 사료된다. 그러나 HULIS 농도는 평균적으로 WSOC 농도의 45%를 차지하였으며 (12~73%) 기온이 높은 여름에 작은 분율을, 기온이 낮은 겨울과 봄에 비교적 높은 분율을 차지하였다. 기온이 낮은 대기조건에서 HULIS/WSOC의 증가 현상은 아마도 바이오매스 연소에 의한 HULIS의 배출이 증가했기 때문으로 사료된다. 그러나 여름에도 비교적 높은 HULIS/WSOC가 관측되는 사례가 있었다. 예를 들어, 연무와 박무 현상과 함께 바이오매스 연소 연기에 의한 영향이 관측된 2014년 6월 16일의 측정 자료 (PM_{2.5} = 87.8 $\mu\text{g}/\text{m}^3$)에서 비슷한 경향이 나타났다. 6월 16일에 측정된 WSOC와

HULIS의 농도는 각각 9.22, 4.73 $\mu\text{gC}/\text{m}^3$ 이었으며 이때 WSOC/OC와 HULIS/WSOC는 각각 0.79, 0.51로 WSOC 입자의 2차 생성과 바이오매스의 연소연기에 의한 영향이 동시에 나타난 결과이다. 바이오매스 연소의 추적자인 K⁺ 농도는 1.69 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, SO₂와 휘발성유기탄소화합물의 광화학 산화반응에 의해 생성되는 SO₄²⁻와 oxalate의 농도는 각각 32.53, 0.95 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 세 성분 모두 상당히 높은 농도 수준을 보여주었다.

HULIS와 다른 화학적 성분들 (EC, K⁺, NO₃⁻, SO₄²⁻ 및 oxalate) 사이의 상관분석에 의하면 여름 및 겨울에 측정된 HULIS는 2차 생성과정과 바이오매스 연소와 같은 1차 배출원의 영향에 기인되었다고 추정할 수 있었다. 상관분석 결과에 의하면 HULIS의 2차 생성에 의한 영향은 확실하게 겨울보다는 여름에 높게 나타났으나, 흥미로운 점은 여름의 HULIS 농도가 바이오매스 연소과정에 의해서도 영향을 받은 것이다. 연구에서 바이오매스 연소에 의한 영향을 평가하기 위하여 추적자 성분으로 K⁺를 사용하였는데 K⁺는 바이오매스 연소과정 이외에도 토양, 해염입자 등에 의한 영향을 포함하고 있기 때문에 여름의 바이오매스 연소에 의한 영향을 정확하게 평가하기 위해서는 유일한 유기화합물 추적자 성분인 levoglucosan의 분석을 통한 해석이 필요할 것이다. 또한 자동차 배출가스에 의한 영향 역시 PMF (positive matrix factorization) 해석과 같은 오염원 평가 모델을 통하여 자동차 배출가스에 의한 정

량적인 기여도를 예측함으로써 겨울 및 여름에 확인된 자동차 배출가스에 대한 불확실한 부분을 해소할 수 있을 것으로 판단된다.

감사의 글

본 연구는 교육부의 재원으로 한국연구재단의 기초과학연구지원사업의 지원을 받아 수행된 연구입니다. (NRF-2014R1A1A4A01003896).

References

- Cavalli, F., M.C. Facchini, S. Decesari, M. Mircea, L. Emblico, S. Fuzzi, D. Ceburnis, Y.J. Yoon, C.D. O'Dowd, J.-P. Putaud, and A. Dell'Acqua (2004) Advances in characterization of size-resolved organic matter in marine aerosol over the North Atlantic, *J. Geophys. Res.-Atmos.*, 109(D24), D24215, doi:10.1029/2004JD005137.
- Cho, S.Y. and S.S. Park (2013) Resolving sources of water-soluble organic carbon in fine particulate matter measured during winter at an urban site, *Environ. Sci. Processes Impacts*, 15(2), 524-534.
- Decesari, S., M.C. Facchini, E. Matta, S. Fuzzi, and E. Tagliavini (2000) Characterization of water-soluble organic compounds in atmospheric aerosol: a new approach, *J. Geophys. Res.*, 105, 1481-1489.
- 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, *Atmos. Environ.*, 35, 3691-3699.
- Decesari, S., M.C. Facchini, E. Matta, M. Mircea, S. Fuzzi, A.R. Chughtai, and D.M. Smith (2002) Water soluble organic compounds formed by oxidation of soot, *Atmos. Environ.*, 36, 1827-1832.
- Decesari, S., M.C. Facchini, S. Fuzzi, G.B. McFiggans, H. Coe, and K.N. Bower (2005) The water-soluble organic component of size-segregated aerosol, cloud water and wet depositions from Jeju Island during ACE-Asia, *Atmos. Environ.*, 39, 211-222.
- Draxler, R.R. and G.D. Rolph (2014) HYSPLIT (Hybrid Single-Particle Lagrangian Integrated Trajectory) model access via NOAA ARL READY Website (<http://www.arl.noaa.gov/ready/hysplit4.html>). NOAA Air Resources Laboratory, Silver Spring, MD.
- Facchini, M.C., M. Mircea, S. Fuzzi, and R.J. Charlson (1999) Cloud albedo enhancement by surface-active organic solutes in growing droplets, *Nature*, 401, 257-259.
- Falkovich, A.H., E.R. Graber, G. Schkolnik, Y. Rudich, W. Maenhaut, and P. Artaxo (2005) Low molecular weight organic acids in aerosol particles from Rondônia Brazil during the biomass-burning transition and wet periods, *Atmos. Chem. Phys.*, 5, 781-797.
- Gelencsér, A., A. Hoffer, Z. Krivácsy, G. Kiss, A. Molnar, and E. Meszaros (2000) On the possible origin of humic matter in fine continental aerosol, *J. Geophys. Res.-Atmos.*, 107(D12), 4137, doi:10.1029/2001JD001299.
- Gelencsér, A., A. Hoffer, G. Kiss, E. Tombacz, R. Kurdi, and L. Beneze (2003) In-situ formation of light-absorbing organic matter in cloud water, *J. Atmos. Chem.*, 45, 25-33.
- Graber, E.R. and Y. Rudich (2006) Atmospheric HULIS: how humic-like are they? A Comprehensive and critical review, *Atmos. Chem. Phys.*, 6, 729-753.
- Havers, N., P. Burba, J. Lambert, and D. Klockow (1998) Spectroscopic characterization of humic-like substances in airborne particulate matter, *J. Atmos. Chem.*, 29, 45-54.
- Hennigan, C.J., M.H. Bergin, J.E. Dibb, and R.J. Weber (2008) Enhanced secondary organic aerosol formation due to water uptake by fine particles, *J. Geophys. Res.*, 35, L18801. doi:10.1029/2008GL035046.
- Hennigan, C.J., M.H. Bergin, A.G. Russell, A. Nenes, and R.J. Weber (2009) Gas/particle partitioning of water-soluble organic aerosol in Atlanta, *Atmos. Chem. Phys.*, 9, 3613-3628.
- Hoffer, A., A. Gelencsér, P. Guyon, G. Kiss, O. Schmid, G.P. Frank, P. Artaxo, and M.O. Andreae (2006) Optical properties of humic-like substances (HULIS) in biomass-burning aerosols, *Atmos. Chem. Phys.*, 6, 3563-3570.
- Holmes, B.J. and G.A. Petrucci (2007) Oligomerization of levoglucosan by Fenton chemistry in proxies of biomass burning aerosols, *J. Atmos. Chem.*, 58, 151-166.
- Huang, X.-F., J.Z. Yu, L.-Y. He, and Z. Yuan (2006) Water-soluble organic carbon and oxalate in aerosols at a coastal urban site in China: size distribution characteristics, sources, and formation mechanisms, *J.*

- Geophys. Res., 111, D22212.
- Iinuma, Y., O. Boge, T. Gnauk, and H. Herrmann (2004) Aerosol chamber study of the alpha-pinene/O₃ reaction: Influence of particle acidity on aerosol yields and products, *Atmos. Environ.*, 38, 761-773.
- Jaffrezo, J.-L., G. Aymoz, C. Delaval, and J. Cozic (2005) Seasonal variation of the water soluble organic carbon mass fraction of aerosol in two valleys of the French Alps, *Atmos. Chem. Phys.*, 5, 2809-2821.
- 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. Atmos. Environ.*, 27(3), 337-346. (in Korean with English abstract)
- Kawamura, K. and I.R. Kaplan (1987) Motor exhaust emissions as a primary source for dicarboxylic acids in Los Angeles ambient air, *Environ. Sci. Technol.*, 21, 105-110.
- Kawamura, K. and O. Yasui (2005) Diurnal changes in the distribution of dicarboxylic acids, ketocarboxylic acids and dicarbonyls in the urban Tokyo atmosphere, *Atmos. Environ.*, 39, 1945-1960.
- Kerminen, V.-M., C. Ojanen, T. Pakkanen, R. Hillamo, M. Aurrela, and J. Meriläinen (2000) Low-molecular-weight dicarboxylic acids in an urban and rural atmosphere, *J. Aerosol Sci.*, 31, 349-362.
- Kiss, G., B. Varga, I. Galambos, and I. Ganszky (2002) Characterization of water-soluble organic matter isolated from atmospheric fine aerosol, *J. Geophys. Res.*, 107 (D21), 8339, doi:10.1029/2001JD000603.
- Kiss, G., E. Tombacz, and H.C. Hansson (2005) Surface tension effects of humic-like substances in the aqueous extract of troposphere fine aerosol, *J. Atmos. Chem.*, 50, 279-294.
- Kondo, Y., Y. Miyazaki, N. Takegawa, T. Miyakawa, R.J. Weber, J.L. Jimenez, Q. Zhang, and D.R. Worsnop (2007) Oxygenated and water-soluble organic aerosols in Tokyo, *J. Geophys. Res.*, 112, D01203, doi:10.1029/2006JD007056.
- Krivácsy, Z., A. Gelencsér, G. Kiss, E. Mészáros, Á. Molnár, A. Hoffer, T. Mészáros, Z. Sárvári, D. Temesi, B. Varga, U. Baltensperger, S. Nyeki, and E. Weingartner (2001) Study of chemical character of water soluble organic compounds in fine atmospheric aerosol at the Jungfraujoch, *J. Atmos. Chem.*, 39, 235-259.
- Krivácsy, Z., G. Kiss, D. Ceburnis, G. Jennings, W. Maenhaut, I. Salma, and D. Shooter (2008) Study of water-soluble atmospheric humic matter in urban and marine environments, *Atmos. Res.*, 87, 1-12.
- Lim, H.-J., A.G. Carlton, and B.J. Turpin (2005) Isoprene forms secondary organic aerosol through cloud processing: model simulations, *Environ. Sci. Technol.*, 38, 4441-4446.
- Limbeck, A., M. Handler, B. Neuberger, B. Klatzer, and H. Puxbaum (2005) Carbon-specific analysis of humic-like substances in atmospheric aerosol and precipitation samples, *Anal. Chem.*, 77, 7288-7293.
- Lin, P., X.-F. Huang, Y.-Y. He, and J. Zhen (2010) Abundance and size distribution of HULIS in ambient aerosols at a rural site in South China, *J. Aerosol Sci.*, 41, 74-87.
- Lukács, H., A. Gelencsér, S. Hammer, H. Puxbaum, C. Pio, M. Legrand, A. Kasper-Giebl, M. Handler, A. Limbeck, D. Simpson, and S. Preunkert (2007) Seasonal trends and possible sources of brown carbon based on 2-year aerosol measurements at six sites in Europe, *J. Geophys. Res.-Atmos.*, 112, D23S18, doi:10.1029/2006JD008151.
- Mayol-Bracero, O.L., P. Guyon, B. Graham, G. Roberts, M.O. Andreae, S. Decesari, M.C. Facchini, S. Fuzzi, and P. Artaxoet (2002) Water-soluble organic compounds in biomass burning aerosols over Amazonia. 2 Apportionment of the chemical composition and importance of the polyacidic fraction, *J. Geophys. Res.-Atmos.*, 107(D20), 8091, doi:10.1029/2001JD000522.
- Miyazaki, Y., Y. Kondo, M. Shiraiwa, N. Takegawa, T. Miyakawa, S. Han, K. Kita, M. Hu, Z.Q. Deng, Y. Zhao, N. Sugimoto, D.R. Blake, and R.J. Weber (2009) Chemical characterization of water-soluble organic carbon aerosols at a rural site in Pearl River Delta, China, in the summer of 2006, *J. Geophys. Res.*, 114, D14208, doi:10.1029/2009JD011736.
- Miyazaki, Y., Y. Kondo, N. Takegawa, Y. Komazaki, K. Kawamura, M. Mochida, K. Okuzawa, and R.J. Weber (2006) Time-resolved measurements of water-soluble organic carbon in Tokyo, *J. Geophys. Res.*, 111, D23206, doi:10.1029/2006JD007125.
- Moonshine, M., Y. Rudich, S. Katsman, and E.R. Graber (2008) Atmospheric HULIS enhance pollutant degradation by promoting the dark Fenton reaction, *Geophys. Res. Lett.*, 35, L20807.
- National Institute of Occupational Safety and Health (NIOSH) (1996) Method 5040 Issue 1: Elemental Carbon (Diesel Exhaust), NIOSH Manual of Analytical Methods, fourth ed., Cincinnati, OH.

- 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, 60-72.
- Park, S.S., J.M. Ko, and C.H. Jung (2011). Characteristic of water-soluble components of PM10 at Taean and Gangneung sites in summer season, *J. Korean Soc. Atmos. Environ.*, 27(3), 291-302. (in Korean with English abstract)
- Park, S.S., J.J. Schauer, and S.Y. Cho (2013a) Sources and their contribution to two water-soluble organic carbon fractions at a roadway site, *Atmos. Environ.*, 77, 348-357.
- Park, S.S., S.Y. Sim, M.S. Bae, and J.J. Schauer (2013b) Size distribution of water-soluble components in particulate matter emitted from biomass burning, *Atmos. Environ.*, 73, 62-72.
- Park, S.S., S.-J. Kim, B.-J. Gong, K.-H. Lee, S.-Y. Cho, J.-C. Kim, and S.-J. Lee (2013c) Investigation on a haze episode of fine particulate matter using semi-continuous chemical composition data, *J. Korean Soc. Atmos. Environ.*, 29(5), 642-655. (in Korean with English abstract)
- Park, S.S. and D.M. Shin (2013) Characteristic of size-resolved water-soluble organic carbon in atmospheric aerosol particles observed during daytime and nighttime in an urban area, *Par. Aerosol Res.*, 9(1), 7-21.
- Ruellan, S. and H. Cachier (2001) Characterization of fresh particulate vehicular exhausts near a Paris high flow road, *Atmos. Environ.*, 35, 453-468.
- Saarikoski, S., H. Timonen, K. Saarnio, M. Aurela, L. Järvi, P. Keronen, V.-M. Kerminen, and R. Hillamo (2008) Sources of organic carbon in fine particulate matter in northern European urban air, *Atmos. Chem. Phys.*, 8, 6281-6295.
- Salma, I., T. Mészáros, W. Maenhaut, E. Vass, and Z. Majer (2010) Chirality and the origin of atmospheric humic-like substances, *Atmos. Chem. Phys.*, 10, 1315-1327.
- 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, *J. Atmos. Chem.*, 24, 57-109.
- Song, J., L. He, P.A. Peng, J. Zhao, and S. Ma (2012) Chemical and isotopic composition of humic-like substances (HULIS) in ambient aerosols in Guangzhou, South China, *Aerosol Sci. Technol.*, 46, 533-546.
- Sullivan, A.P. and R.J. Weber (2006) Chemical characterization of the ambient organic aerosol soluble in water: 1. Isolation of hydrophilic and hydrophobic fractions with a XAD-8 resin, *J. Geophys. Res.*, 111, D05314. doi:10.1029/2005JD006485.
- Watson, J.G., T. Zhu, J.C. Chow, J. Engelbrecht, E.M. Fujita, and W.E. Wilson (2002) Receptor modeling application framework for particle source apportionment, *Chemosphere*, 1093-1136.
- 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. doi:10.1029/2007JD008408.
- Wonaschütz, 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 setting: the 2009 station fire in Los Angeles County, *Atmos. Chem. Phys.*, 11, 8257-8270.
- Yu, G.H., S.-C. Son, S.Y. Cho, and S.S. Park (2015) Investigating the possibility of using rare earth elements as crustal elemental markers in PM_{2.5}, *J. Korean Soc. Environ. Anal.*, 18(1), 1-11.
- Yu, G.H., S.Y. Cho, M.S. Bae, and S.S. Park (2014) Difference in production routes of water-soluble organic carbon in PM_{2.5} observed during non-biomass and biomass burning periods in Gwangju, Korea, *Environ. Sci.: Processes Impacts*, 16, 1726-1736.
- Yu, J. (2002) Chemical characterization of water soluble organic compounds in particulate matters in Hong Kong. Final report for the Provision of Service to the Environmental Protection Department, HKSAR (Tender Ref. AS01-018), Hong Kong.
- Yu, J.Z., H. Yang, H. Zhang, and A.K.H. Lau (2004) Size distributions of water-soluble organic carbon in ambient aerosols and its size-resolved thermal characteristics, *Atmos. Environ.*, 38, 1061-1071.
- Yu, J.Z., S.F. Huang, J.H. Xu, and M. Hu (2005) When aerosol sulfate goes up, so does oxalate: implication for the formation mechanisms of oxalate, *Environ. Sci. Technol.*, 39, 128-133.