

분진-미스트 시스템을 이용한 실시간 수용성 유기탄소 분석

Time Resolved Analysis of Water Soluble Organic Carbon by Aerosol-into-Mist System

조인환 · 박다정 · 배민석*

목포대학교 환경공학과

(2015년 11월 27일 접수, 2015년 12월 7일 수정, 2015년 12월 9일 채택)

In-Hwan Cho, Da-Jeong Park and Min-Suk Bae*

Department of Environmental Engineering, Mokpo National University

(Received 27 November 2015, revised 7 December 2015, accepted 9 December 2015)

Abstract

Real-time and quantitative measurement of the chemical composition in ambient aerosols represents one of the most challenging problems in the field of atmospheric chemistry. In the present study, time resolved application by Aerosol-into-Mist System (AIMS) following by total organic carbon analyzer (TOC) has been developed. The unique aspect of the combination of these two techniques is to provide quantifiable water soluble organic carbon (WSOC) information of particle-phase organic compounds on timescales of minutes. We also demonstrated that the application of the AIMS method is not limited to water-soluble organic carbon but inorganic ion compounds. By correlating the volume concentrations by optical particle sizer (OPS), water soluble organic carbon can be highly related to the secondary organic products. AIMS-TOC method can be potentially applied to probe the formation and evolution mechanism of a variety of SOA behaviors in ambient air.

Key words : Water soluble organic carbon, Organic carbon, Optical particle sizer

1. 서 론

대기 중 분진은 화학적 특성에 따라 수용성 분진과 불용성 분진으로 분류되고, 수용성 분진은 다시 수용성 이온 성분, 수용성 유기 성분으로 분류될 수 있다. 이 중 수용성 유기 성분의 화학 성분 분석은 2차 성분

의 생성 및 기원을 이해하는 데 매우 중요하다(Park *et al.*, 2015; Park *et al.*, 2014). 수용성 유기 성분을 분석하는 전통적인 방법으로는 분진을 여과지에 포집하여, electron ionization (EI), chemical ionization (CI), electrospray ionization (ESI), 그리고 atmospheric pressure chemical ionization (APCI) 등과 연계한 액체 크로마토그래피(liquid chromatography, LC), 가스 크로마토그래피(gas chromatography, GC)법이 가장 많이 이용되고 있다(Lin *et al.*, 2012; Surratt *et al.*, 2010; Lavrich and Hays, 2007; Simpson *et al.*, 2005; Dye and Yttri, 2005).

*Corresponding author.

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

여과지 분석에 의해 밝혀진 주요 유기 성분의 그룹(class)으로는 (nitrooxy)-organosulfates (Chan *et al.*, 2011), dimers, trimers, oligomers (Fahnestock *et al.*, 2014), 그리고 humic-like substances (Gelencser *et al.*, 2002) 등이 있다. 이와 같은 방법은 정확한 화학구조를 밝힐 수 있다는 장점이 있는 반면, 여과지 포집을 위해 긴 포집시간에 의한 분석결과로, 실제 대기 중에서 짧은 시간에 복잡하게 일어나는 2차 분진 생성 규명을 밝히기에 한계가 매우 크다. 또한, 여과지를 이용하여 분진 포집 시 발생하는 가스상 성분에 의한 양의 오차와 낮은 휘발성 분진에 의한 음의 오차가 전체 분진 농도를 결정하는 데 불확실성을 높이는 것으로 알려져 있다 (Cheng *et al.*, 2009). 이에 분진 포집에 요하는 노동력을 최소화하면서, 준실시간 또는 실시간 유기성분을 분석하는 기술이 발전되었다. 일반적으로 널리 이용되고 있는 분석 방법은 분진 중 유기탄소를 산화시켜 CO₂의 양을 준실시간 분석하는 방법(Bae *et al.*, 2004), 또는 유기 분진을 고온에 의해 이산화 시킨 다음 질량 분석기로 분석하는 방법이다. 이 중 분진 질량 분광계(aerosol mass spectrometer, AMS)가 O:C, H:C 등 유기 분진의 기원을 이해하는 초단위 실시간 장비로 많이 이용되고 있다(Jimenez *et al.*, 2003). 분진 질량 분광계는 600°C의 온도 및 EI 에너지(70 eV)에 의한 많은 질량 파편 정보를 제공함에도 불구하고, 유기 단일 성분을 분석하기에는 질량 파편 간섭에 의해 한계가 있으며(Bae *et al.*, 2007), 600°C에서의 미증발 성분에 대한 질량파편 정보를 얻을 수 없다는 단점이 있다. 이에 CI와 같은 화학 이온법을 이용하여 분자량 정보를 통해 유기 개별 성분의 정보를 얻고 있다. 이 밖에 photoelectron resonance capture ionization (PRCI) (Zahardis *et al.*, 2006), vacuum ultraviolet single photon ionization (VUSPI) (Isaacman *et al.*, 2012) 방법을 통해 실시간 유기 성분을 분석하는 방법이 개발되고 있다. 위의 방법들은 실시간으로 질량정보를 제공하지만, 광대한 양의 질량 정보를 재해석하는 데 많은 시간이 요구된다.

한편, 2000년대 초에 개발된 Particle into Liquid Sampler (PILS)는 과포화 상태에서 생성된 수증기에 분진을 응집 성장시켜 충돌판에 분진액을 포집하는 기술로, 이온크로마토그래피(Ion Chromatography, IC) (Weber *et al.*, 2001), 총유기탄소(Total Organic Carbon,

TOC) (Sullivan *et al.*, 2006) 분석기와 연계하여 실시간 이온 성분 또는 수용성 유기탄소(water soluble organic carbon, WSOC)를 분석하였다. 이후, PILS에 분진 추출기(solid-phase extraction)를 연계하여 실시간 유기산을 분석하는 기술이 개발되었고(Parshintsev *et al.*, 2010), PILS에 바로 Time of Flight Mass Spectrometer (ToF-MS)와 연계하여 isoprene 등에서 기인한 분진의 O:C 비율의 평균값 등을 직접 분석하는 연구가 진행되었다(Clark *et al.* 2013). 이와 같이, PILS와 관련된 많은 응용 분석법이 개발될 수 있었던 점은 PILS의 높은 포집효율에 있다고 하겠다. 하지만, PILS의 높은 포집율을 유지하기 위해서는 (1) PILS 이송액과 분석액의 실시간 정상상태, (2) 고온의 수증기(>90°C), (3) 충돌판에서 충돌액 형성, (4) 이송액 wick의 세척 및 교체, (5) 분진 이송액 기포 제거 등 분진 포집에 대한 많은 주의가 요구되어 숙련된 사용자 이외에는 운영이 용이하지 않다.

이에 본 연구에서는 PILS의 유지에 따른 단점을 보완하고자 미스트 챔버(mist chamber)와 미스트 분무기(mist nebulizer)를 포함한 수싸이클론을 직렬로 연결한 실시간 분진-미스트 시스템(Aerosol-into-Mist System, AIMS)을 설계 및 제작하여, TOC 분석기에 의해 대기 중 WSOC를 실시간 분석하였다.

2. 방 법

2.1 측정 장소

대기 중 AIMS-TOC를 이용하여 WSOC를 실시간 분석하고자 목포대학교 환경공학과(위도: 34.9133, 경도: 126.4373)에서 2015년 10월 14일부터 21일까지 7일간 포집이 이루어졌다. 목포대학교는 해발 333 m의 송달산이 북동쪽에 위치하고 있으며, 주변에는 산업시설이 위치해 있지 않은 교외 지역으로 소규모 주거지역이 위치해 있다(그림 1). 서쪽으로 약 4 km 거리에 서해안이 위치해 있어 해양 및 중국으로부터 유입되는 장거리 이동성 오염물질에 직간접적 영향을 받는 곳이다.

2.2 측정 방법

그림 2는 WSOC의 실시간 측정을 위해 목포대학교

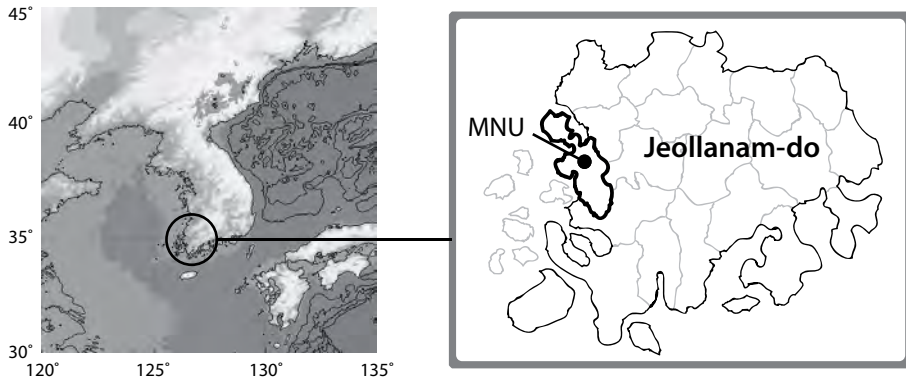


Fig. 1. Sampling site (Mokpo National University (MNU)) for the operation of Aerosol-into-Mist System for Water Soluble Organic Carbon.

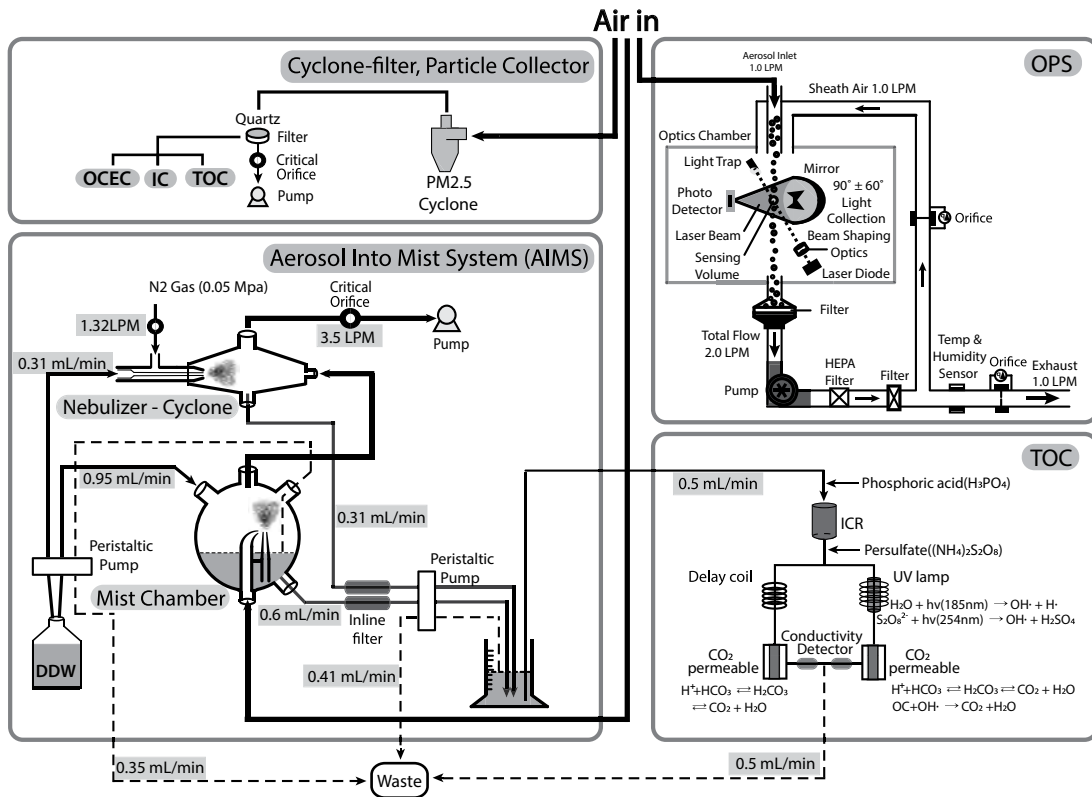


Fig. 2. Schematic diagram of Aerosol-into-Mist System.

환경공학과 실험실에 설치한 공기 포집 시스템을 (1) AIMS-TOC, (2) 여과지 포집, (3) optical particle sizer (OPS)로 나누어 나타내었다.

2. 2. 1 Aerosol into Mist System (AIMS) - Total Organic Carbon (TOC)

본 연구에서 설계 및 제작된 AIMS는 다양한 유량

조건과 함께 펌프압에 따른 유입 분진을 (1) 미스트 채입버와 (2) 수싸이클론 내의 미스트 분무기에 의해 발생된 액적과 분진입자를 충돌시켜 분진액을 형성한 후, (3) 메스실린더에서 기포 제거 후, 총유기탄소 분석기로 이동시키는 실시간 분진 포집 장치이다.

먼저, 직경 49 mm 구형으로 제작된 채입버 내의 굽은 관(curved inlet)을 통해 유입된 공기를, 직선형 노즐에 의해 초순수액으로부터 형성된 미스트가 유입 분진입자와 충돌하여 1차 포집 분진액을 형성한다. 이론적인 Sauter 평균 액적직경(d_g)은 공기 포집 유량 3.5 lpm 하에 약 25 μm 로 계산되었다. 채입버 내로 초순수액은 0.95 mL/min으로 유입되고, 이 중 0.6 mL/min이 메스실린더로 이송되며, 나머지 0.35 mL/min은 채입버 포집 분진액의 정상 상태 수위 유지를 위해 외부로 배출되었다. 또한, 외부 이송액 손실 비율(f_{L1})을 향후 농도 보정 값으로 사용하였다. 미스트 채입버로부터 유출되는 공기는 수싸이클론 내로 이송되어 2차 포집 분진액을 형성한다. 미스트 분무기(Conikal Nebulizer, Part: 13918400, Thermo Scientific Inc., USA)와 제작된 직경 52 mm 싸이클론(cyclone)을 결합하여 수싸이클론 형태로 디자인 하였다. 미스트 분무기는 1.32 lpm의 N_2 압력 하에, 0.31 mL/min으로 유입되는 초순수액을 5 μm 이하의 초미세 미스트로 형성하여, 수싸이클론 내에서 미스트 채입버로부터의 유출 공기를 원심력에 의한 2차 포집 분진액으로 형성한다. 사용된 미스트 분무기는 Inductively coupled plasma (ICP)내의 시료를 여기 상태로 만들기 위한 주입 및 분석 방법으로 널리 사용되고 있다. 이를 수싸이클론과 결합하여 유입액을 분진액으로 형성시킨 후 메스실린더로(0.31 mL/min) 전량 이송되어, 1차 포집 분진액과 합쳐 최종 0.91 mL/min의 시료 분석 분진액을 형성한다. 본 연구는 수용성 유기탄소 분석을 목적으로 in-line 필터에 의해 불용성 성분을 제거한 후 메스실린더로 이송하였다. 최종적으로 시료는 TOC로 0.50 mL/min 유량으로 이송되며, 나머지 0.41 mL/min은 메스실린더 포집 최종 분진액의 2차 수위 유지를 위해 외부로 배출되었다. 외부 2차 이송액 손실 비율(f_{L2}) 또한 향후 농도 보정 값으로 사용하였다. 마지막으로 AIMS와 TOC 간의 정상상태(steady state) 하에서 정확한 농도 분석을 위해, 튜브 내경 등 각 조건에 따른 액체제어분배펌프의 정확한 유량을 중량법으로 실험 전 분석 보정하였다.

불용성 분진성분이 제거된 분진액은 메스실린더에서 기포제거 후 최종적으로 TOC (Sievers 900, GE, USA)로 보내지게 된다. TOC 분석기는 연속측정방법(on-line)과 시료주입방법(grab condition)이 있다. 본 실험에서는 TOC에서 4분 마다 연속측정방법에 의해 실시간 측정하였다. 그림 2에서와 같이 TOC 내부 펌프에 의해 0.5 mL/min으로, 수용성 분진액이 TOC 내로 유입 된다. TOC 분석기는 크게 세 부분으로 구성된다. 첫째, 무기탄소제거기(inorganic carbon remover, ICR)를 포함한 반응액 주입주, 두 번째, 자외선에 의한 산화반응부, 마지막으로 반응 후 생성된 CO_2 를 분석하는 전도도검출기(conductivity detector)이다. 간략히, 무기탄소(inorganic carbon)에 의한 양과 유기탄소(organic carbon) 및 무기탄소 총 탄소를 각각 분석하여, 총 탄소와 무기탄소의 차로부터 WSOC를 산출하게 된다. 대기 중 시료는 CO_2 에 의한 샘플 내 무기탄소로부터 WSOC의 간섭현상을 최소화 하고자 수용성 분진액 중의 무기탄소를 ICR에서 제거하여 유기탄소 분석의 정확도를 높였다. 시료 분석 전 설탕액(sucrose)을 주입하여 기기의 정확도를 재차 확인하였다. 그 결과 0.99(target/actual) 오차범위의 정확도를 나타내었다. 또한 초순수액(18 M Ω)과 실험실 공시료(lab blank) 및 현장 공시료(field blank)를 각각 분석하여 순수물질에 이물질 함량을 측정 보정하였다.

이에 최종 AIMS-TOC에 의한 WSOC 농도는 다음 식(1)과 같이 계산된다.

$$WSOC = d\varepsilon \times \delta \times \sum f \quad (1)$$

여기서, WSOC는 AIMS-TOC에 의한 최종 WSOC농도($\mu\text{gC}/\text{m}^3$), $d\varepsilon$ 은 공시료를 고려한 TOC로 분석되는 유기탄소 농도(ppb), δ 는 TOC 내로 유입되는 시료 유입량과 유기공기 유량의 액가스비(mL/L), $\sum f$ 는 위에서 설명한 총 이송액 손실 비율(f_{L1}, f_{L2})를 나타낸다.

2.2.2 여과지 포집

여과포집장치 방향으로 유입된 외부공기는 PM_{2.5} 사이클론(URG-2000-30ENYF, URG Corp., USA)을 통해 여과지팩(URG-2000-30F, URG Corp., USA)에 장착된 석영 여과지(Pallflex, 2500QATUP, Pall Corp., USA)에 PM_{2.5} 분진을 8시간 간격으로 하루 3회 포집하였다. 분진이 포집된 석영 여과지는 450°C에서 12시간 가열된

후 알루미늄으로 내부 포장된 페트리디쉬에 담아 테프론 테이프로 밀봉하여 냉동실에 보관하였다. 유량은 오리피스를 장착하여 약 16.35 L/min으로 일정하게 유지하였으며, 측정 기간 동안 매일 건공기 유량측정기(Dry Gas Test Meter, Bios Defender 510, MesaLabs, USA)를 사용하여 재차 확인하였다. 여과지로 포집된 시료 추출의 경우, 유기탄소(organic carbon, OC) 및 원소탄소(elemental carbon, EC) 분석 후, 잔여부분을 수용성 분진 농도를 측정하기 위하여 35 mL의 초순수를 주입한 뒤 온도 20°C, 시간 120분의 설정에서 초음파기를 이용해 추출하였다. 시린지 여과지(PTFE 0.45 μm pore size, Advantec, Japan)를 사용하여 불용성 분진을 제거한 후, 최종 수용성 시료를 IC에 각각 분석하였다.

2. 2. 2. 1 유기탄소(organic carbon, OC) 및 원소탄소(elemental carbon, EC) 분석

OC와 EC 분석을 위하여 실험실 탄소분석기(Lab-based OCEC Carbon Aerosol Analyzer, Sunset laboratory Inc., USA)를 이용하였다. 탄소분석기는 National Institute of Occupational Safety & Health(NIOSH5040) 프로토콜(protocol)을 기초로 한 열광학적 투과도법을 이용한 분석법이다. 포집한 석영 여과지로부터 1.0 cm² 크기로 절단하여 분석하였으며, Sucrose Test 및 총 21 개의 시료 중 2개의 시료를 재차 분석한 결과, 정확도(100±2%)와 정밀도(100±3%)를 확인하였다. 간략히, 승온과정을 거쳐 유기탄소와 원소탄소를 여과지로부터 증기화 한 후, 산화, 환원과정을 거쳐 메탄의 양을 불꽃이온화 검출기(flame ionization detector, FID)로 분석한다. 이때 장치 내 레이저 투과도에 의해 OC와 EC의 분리점(split time)을 결정하고, 매 분석 종료 시마다 메탄 혼합 가스(5% CH₄ in He)를 주입하여 내부 표준물질(internal standard)의 최종 분석 농도를 자동적으로 보정하였다.

2. 2. 2. 2 Water Soluble Inorganic Ions

석영 여과지에 포집된 시료를 앞에서 설명한 방법을 이용해 35 mL의 초순수로 추출하여 IC(Metrohm 883, Switzerland)로 분석하였다. 음이온 F⁻, Cl⁻, NO₃⁻, PO₃⁻, SO₄²⁻과 양이온 Na⁺, NH₄⁺, K⁺, Ca²⁺, Mg²⁺의 총 10가지의 이온 성분을 분석하였다. 또한 현장 공시료 분석을 통해 배경농도를 보정하여 시료 채취 시간에 따른 각 이온의 농도를 산출하였다. 음이온은 Metrohm

Metrosep A Supp-5 칼럼, 0.7 mL/min 유속, 250 μL 주입량, 3.2 mM Na₂CO₃ & 1.0 mM NaHCO₃ 용리액 조건으로 분석하였다. 양이온은 Metrohm Metrosep C4-250 칼럼, 0.6 mL/min 유속, 250 μL 주입량, 5 mM HNO₃ 용리액 조건으로 분석하였다.

2. 2. 3 Size Distribution by Optical Particle Sizer

입경별 수농도를 측정하고자 입경별 분광 수농도 측정기(optical particle sizer, OPS, 3330, TSI Inc., USA)를 이용하였다. 간략히, 1.01 μm으로 유입된 공기는, HEPA 필터를 사용하여 유입 입자가 제거된 외각유동(sheath flow)을 통해, 확산 손실을 최소화하고, 유입 분진을 일렬화하여 광도계로 측정된다(그림 2). 0.3 μm에서 10.0 μm 사이의 분진을 16개 채널의 분진 수농도를 최대 3,000,000 #/L까지 분석할 수 있어, 일반 대기를 측정 분석하는 데 많이 이용되고 있으나, 질량 농도를 환산하는 데 분진 밀도를 가정해야 한다. 본 연구에서는 10분의 시간 간격으로 측정하여, 수농도 및 부피농도를 나타내었으며, 이를 AIMS-TOC결과와 비교하여 나타내었다.

3. 결 과

대기 중 분진의 WSOC에 대한 농도 정보는 대기 중에서 2차 생성의 화학 반응 및 장거리 이동에 따른 노화과정을 이해하고 최종적으로 인체에 대한 유해성 및 기후변화 등을 이해하는 데 중요한 자료로 활용할 수 있으며, 더 나아가 지역 및 광역적 대기질 관리를 위한 분진의 배출원 제어 전략을 수립하는 데 유용하게 쓰일 수 있다. 따라서 본 연구에서는 수용성 유기분진의 특성을 조사하기 위하여 목포대학교에서 AIMS-TOC 및 여과지포집 방법을 동시에 이용하여 분진의 탄소농도 및 특성을 분석하였다. 이는 앞서 연구 방법에서 기술한 정확한 측정 및 분석 기반을 마련하고, 측정기간 중 WSOC의 유형 및 변화의 이해와, 이와 관련된 초미세먼지 탄소성분 특성을 분석하였다.

그림 3은 관측 기간 동안의 AIMS-TOC로 분석된 4분 WSOC 시계열 농도(μg/m³) 및 10분 평균값으로 계산한 일변화 농도를 나타낸 것이다. 먼저, 본 연구에 AIMS-TOC를 이용하여 분석된 WSOC는 유입공기 포집에 PM_{2.5} 또는 PM₁₀ 사이클론 또는 임팩터가 설치되

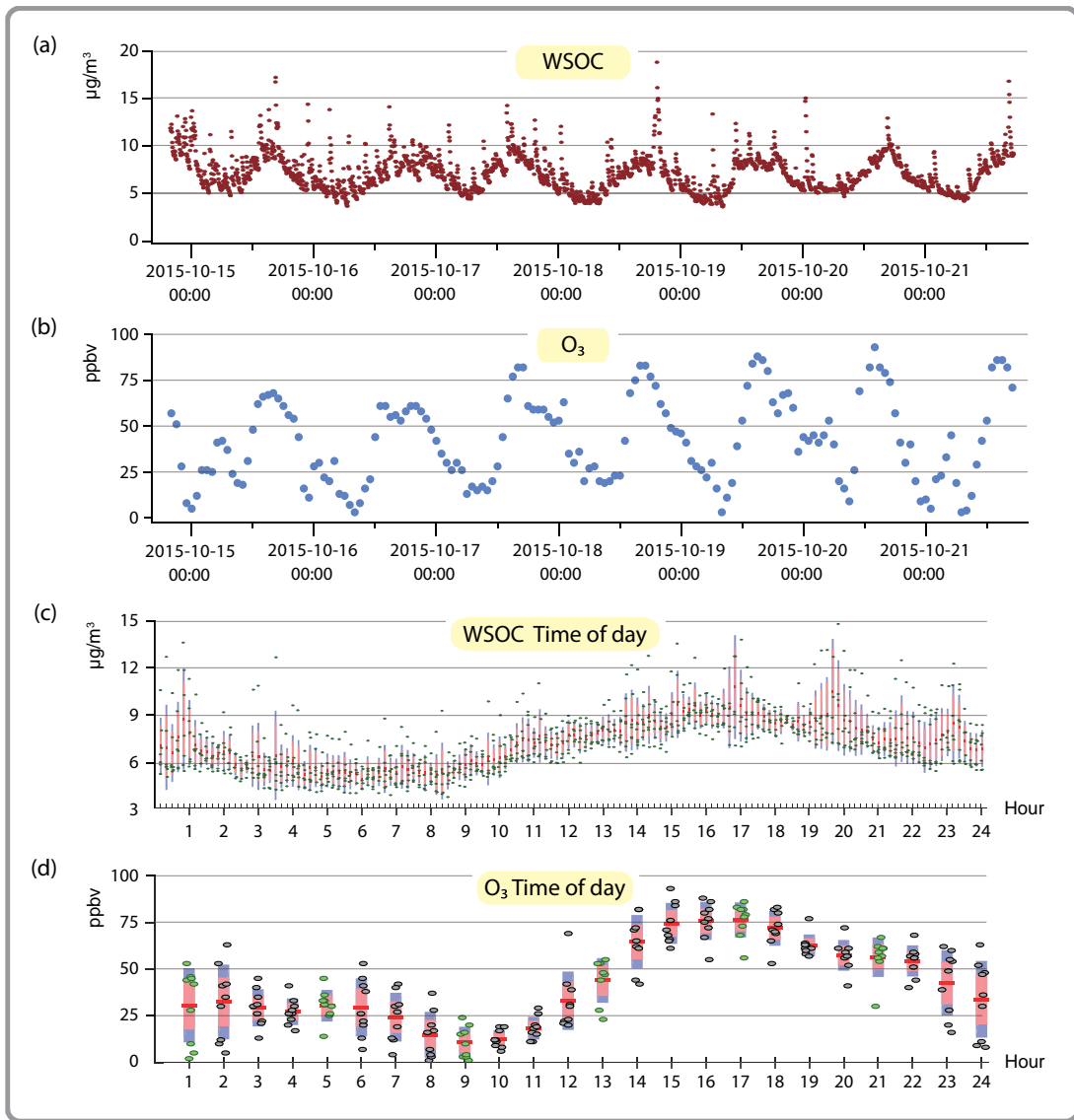


Fig. 3. (a) Time series of WSOC using AIMS-TOC, (b) O_3 for the sampling periods, (c) WSOC - diurnal pattern, and (d) O_3 - diurnal pattern.

지 않아 total suspended particulate (TSP)가 유입되어 분석되었음을 밝힌다. 이에 대기 중에서의 총 TSP 중 WSOC 농도를 이해할 수 있으며, 이를 추후 입경 분포와 비교하여 나타내었다. 그 결과, 전체 관측 기간 동안 WSOC 평균 농도는 $7.18 \pm 1.73 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (평균 \pm 표준편차)로 나타났다. 시간평균 WSOC 질량 농도는 $4.24 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 에서부터 $13.66 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 까지 다양하게 나타났다. 10분

간격 평균 일변화 농도를 살펴보면, 그림 3(c)에서 볼 수 있듯이 매우 강한 일변화 농도 변화가 나타남을 알 수 있다. 일변화 WSOC 질량 농도는 새벽 5시 50분경 $4.82 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 에서 최저값을 나타냈으며, 이후 점차적으로 증가하기 시작하여 오후 4시 40분경 $13.66 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 으로 최대값을 나타내었다. 그림 3(d)는 시간별 평균 O_3 의 일변화를 나타낸 것이다. 참고로 O_3 농도 데이터는 전

라남도 목포시 옥암동 환경부 측정소에서 분석된 데이터를 [http://www.airkorea.or.kr/]로부터 획득하여 나타내었다. 시간평균 O₃ 농도는 10.7 ppb(오전 9시)에서부터 76.3 ppb(오후 5시)까지 매우 강한 일변화농도 변화가 나타남을 알 수 있다. 일변화 WSOC 질량 농도와 비교해 볼 때, 오전시간대부터 점차적으로 증가하기 시작하여 오후 5시경 동시간대에 두 농도 모두 최대값을 나타내었다. 이는 대기 중에서의 광화학 반응에 따른 2차 유기탄소의 생성에 의한 영향으로 해석할 수 있다. 일반적으로 지역적 1차 오염원의 영향을 많이 받을시, 오전 교통시간대의 농도 증가 현상, 또는 야간 배출에 따른 농도 증가 현상(Park *et al.*, 2014)은 본 연구에서는 나타나지 않았다. 이에 AIMS-TOC를 이용한 대기 중 분진의 WSOC를 성공적으로 분석할 수 있었으며, 측정 기간 중 대부분이 2차 생성물과 관련되어 있음을 알 수 있다.

본 연구기간 동안 대기 중 분진의 특성을 좀 더 자세히 알아보고자 OC 및 EC, 그리고 수용성 이온 성분을 분석하여 시계열 농도를 그림 4에 나타내었다. 2015년 가을철 측정 기간 동안의 탄소성 분진의 특성을 보다 자세하게 분석하기 위해 분진의 검출 온도를 확인하는 탄소 열광학 분포를 분석했다. 탄소 열광학 분포는 유기분진 중 상대적으로 휘발성이 강한 유기분진이 많이 포함된 유기 오염 물질의 경우 쉽게 휘발되어 상대적으로 낮은 온도에서도 검출되며, 결합력이 강한 일차 유기분진의 탄소 성분의 구성 비율이 높은 경우 고온에서 분해되어 검출된다는 이론을 기반으로 한다. FID로 분석된 CH₄ 농도(ppb)를, 양의 오차 보정 및 탄소 분석기내 오븐의 온도 승온 과정이 NIOSH5040의 프로토콜을 만족하는 것과, 레이저 투과율, 그리고 내부표준 물질 정확도 등 최종 확인하여 데이터를 재계산하였다. 그 결과 그림 4(a)에서 두 기간(10월 17일, 10월 20~21일)에 고온 분해 열분해 탄소가 상대적으로 높은 분포를 보이는 것을 알 수 있다. 위 두 기간의 OC 농도는 11.60 µg/m³과 14.66 µg/m³으로 높게 나타났으며, 동 기간의 EC 농도 또한 1.54 µg/m³, 2.79 µg/m³으로 분석되어 1차 오염물질의 영향을 상대적으로 많이 받은 것으로 사료된다. 이 두 기간 이외는 300°C의 낮은 온도에서 대부분의 OC가 분석되어 낮은 휘발성분을 나타내는 2차 유기탄소가 존재할 가능성이 크다. 전체적인 OC의 질량 농도를 살펴보면 5.80~14.66 µg/m³

까지의 범위를 나타내었고 평균은 9.00±2.46 µg/m³로 나타났다. 관측 기간 동안의 EC 농도는 평균 1.38±0.60 µg/m³로 2015년 10월 20일 오전에 최대농도 2.79 µg/m³로 나타났다. OC와 EC 농도의 비율은 4.29~10.09로 나타났고, 평균값은 6.99±1.62로 높게 나타나, 2차 유기탄소가 높은 비율로 존재할 가능성이 클 것으로 판단한다.

이온 성분의 경우 황산염이온이 평균 17.09±9.70 µg/m³로 가장 높게 나타났으며, 암모늄 이온과 상관관계 결정계수(r²)가 0.862로 질산염과의 상관관계 결정계수(r²=0.694)보다 높게 나타나 두 이온 성분이 주 이온 화학성분으로 분석되었다. 음이온, 양이온의 분석 이온 발란스의 상관관계 결정계수는 0.98로 분석이 매우 잘 이루어 졌음을 시사한다. NH₄⁺의 당량농도, SO₄²⁻와 NO₃⁻ 합이 당량농도, 마지막으로 NH₄⁺, SO₄²⁻ 합이 당량농도와 OC와의 상관관계 결정계수를 살펴보면 각각 0.641, 0.598, 0.621로 나타나 PM_{2.5}의 상당 부분이 관측 기간 중 2차 오염물질과 크게 관련이 있음을 알 수 있다.

그림 5는 OPS를 이용하여 0.3 µm에서 10.0 µm 사이의 분진을 16개 채널의 수농도 및 부피농도를 나타낸 결과이다. 수농도 입경 분포(dN/dlogDp, 1/cm³)를 살펴보면, 0.3 µm에서 평균 340 #/cm³ 최빈수로 측정되었고, 10.0 µm에서 0.005 #/cm³으로 최소값을 나타냈다. 향후 수농도 입경분포에서는 0.3 µm 이하의 입경 분포와 함께 측정된다면 보다 정확한 수농도 입경 분포를 분석할 수 있을 것으로 사료된다. 부피농도 입경 분포(dV/dlogDp, 1/cm³)를 살펴보면 0.3 µm와 10.0 µm 사이에서 두 모드를 나타내었다. 첫 번째 모드는 0.3 µm에서 평균 6.9 nL/m³ (72 dV/dlogDp, 1/cm³)으로 측정되었고, 두 번째 모드 7 µm에서 평균 2.1 nL/m³ (22 dV/dlogDp, 1/cm³)으로 측정되었다. 0.3 µm에서 10.0 µm의 부피농도의 합이 평균은 36.26±18.19 nL/m³으로 측정되었으며, 분진의 밀도를 1.7 kg/L로 가정 시(기기 기본 설정값), PM₁₀의 농도는 61.6 µg/m³으로 추정할 수 있다. 앞서 분석한 10월 17일과 10월 20~21일에 60.60 nL/m³, 82.88 nL/m³으로 측정되어, 평균 값에 비해 각각 1.7, 2.3배 높게 나타나 앞서 설명한 고농도 현상을 나타냈다.

그림 5(d)은 관측 기간 동안의 OPS로 분석된 10분당 일변화 농도를 나타낸 것이다. 결과, 시간별 평균 일

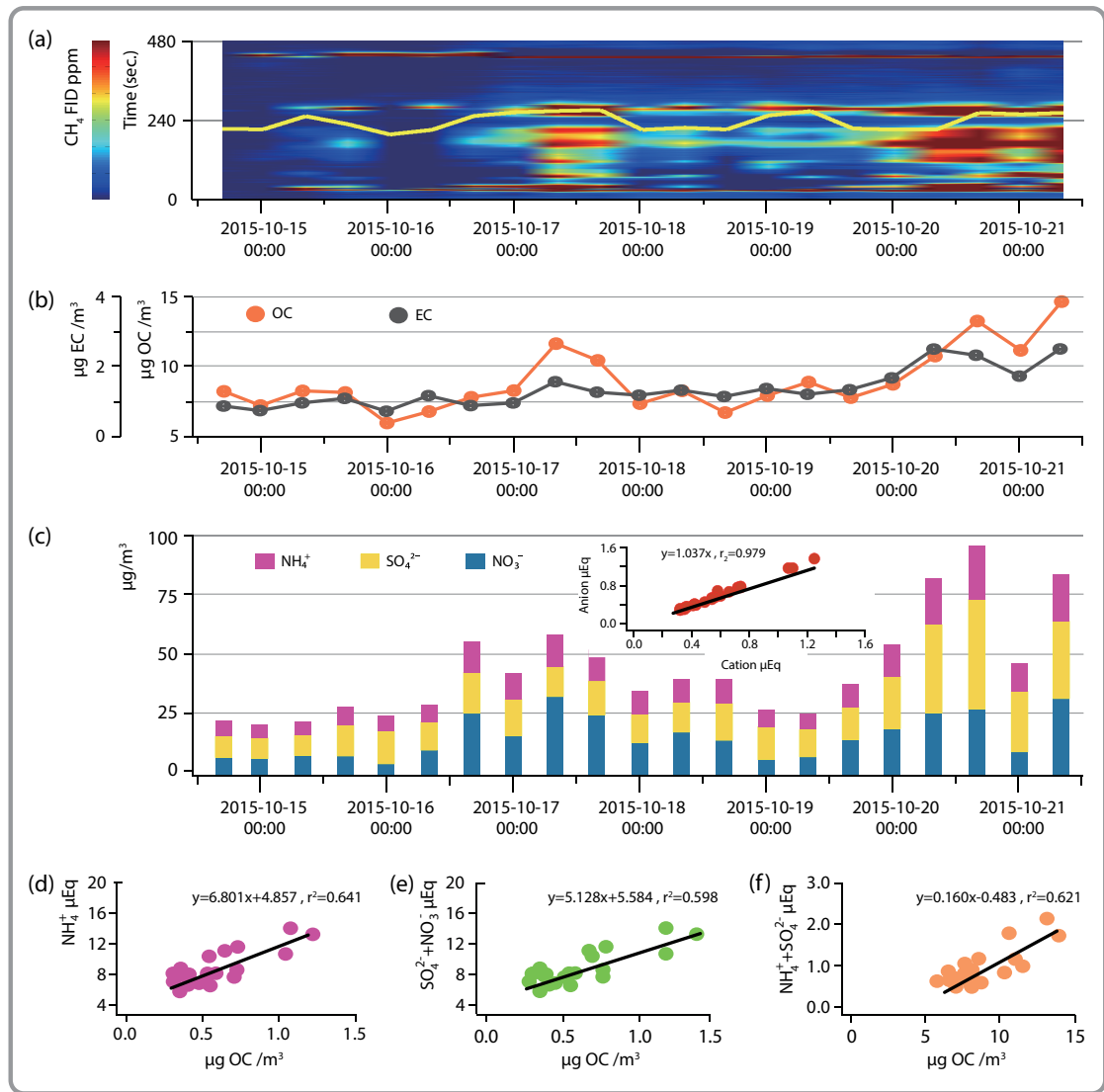


Fig. 4. (a) Time series of 8 hour carbonaceous thermal distributions (CTD), (b) OC and EC concentrations measured by OCEC analyzer, (c) water soluble ionic compounds with pairwise correlation scatterplots of ion balance (μEq), (d) pairwise correlation scatterplots between ammonium (μEq) and OC ($\mu\text{g}/\text{m}^3$), (e) between sum of sulfate & nitrate (μEq) and OC ($\mu\text{g}/\text{m}^3$), and (f) between sum of ammonium & sulfate (μEq) and OC ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) for the sampling periods.

변화 부피농도는 새벽 3시 50분경 $24.35 \text{ nL}/\text{m}^3$ 에서 점차적으로 증가하기 시작하여 12시간 후인 오후 3시 50분경 $50.29 \text{ nL}/\text{m}^3$ 의 최대값을 나타내었다. 이는 앞서 설명한 OC의 상당부분이 2차 오염성분으로 이루어져 있을 가능성을 감안할 때, 오후시간대에 나타나는 부피농도는 2차 오염물질과 관련이 있을 것으로 판단한

다. 또한 오전 5시에서 10시 사이에 비 주기적인 부피농도 증가를 분석할 수 있다. 이는 차량에 의한 배출가스의 영향으로 1차 배출가스 성분과 관련성이 있다고 판단한다. 이를 좀 더 자세히 분석하고자 일별 부피농도와 WSOC와의 상관관계를 그림 5(e)에 나타내었다. 자동차 배출가스의 영향으로 판단되는 오전 5시에서

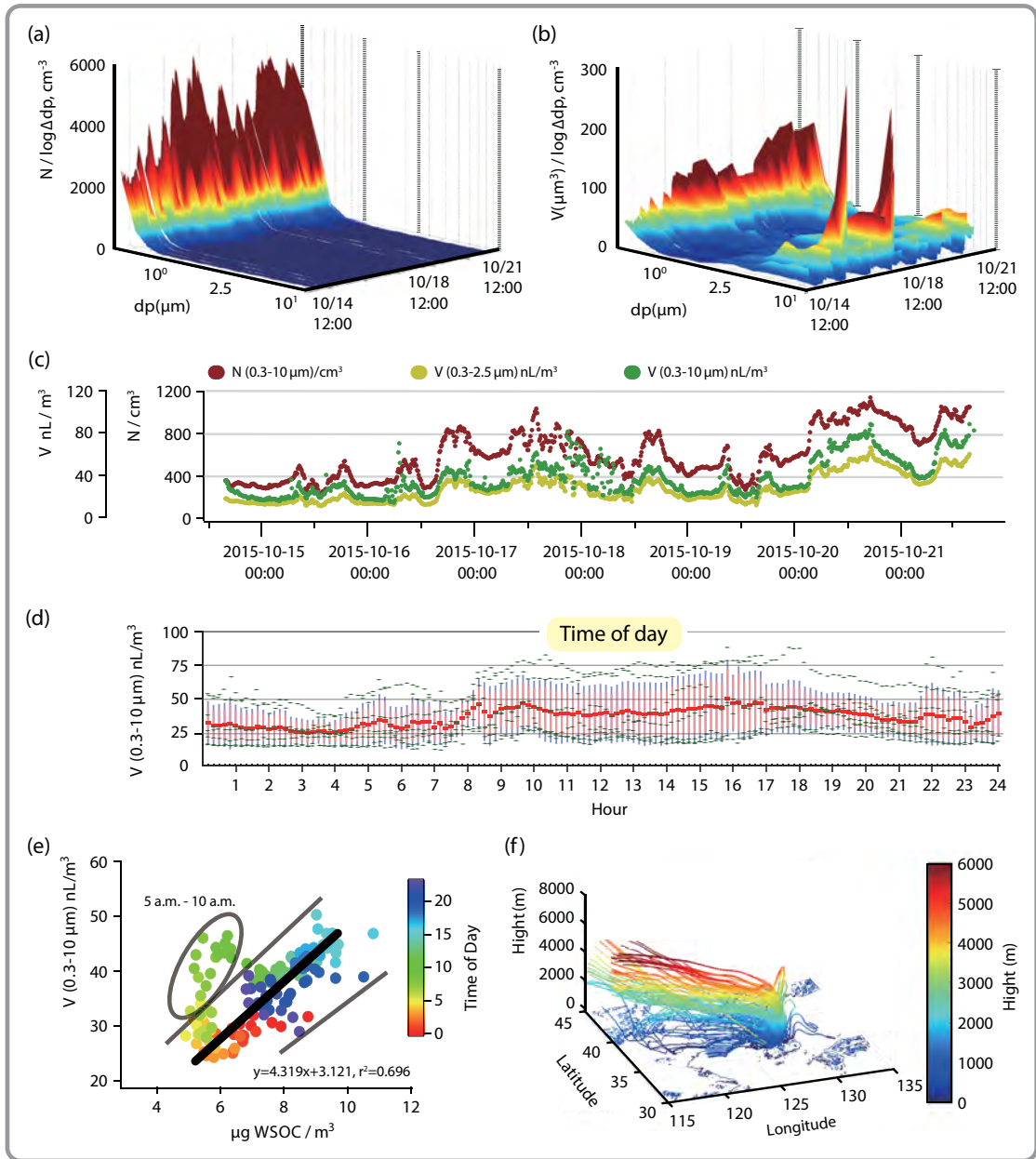


Fig. 5. Evolution of particle size distributions and particle concentrations (a) ($dN/d\log D_p$, $1/\text{cm}^3$), (b) ($dV/d\log D_p$, $1/\text{cm}^3$), (c) time series traces for the number and volume concentrations, (d) diurnal pattern measured by OPS, (e) pairwise correlation scatterplots between volume concentrations (nL/m^3) and WSOC ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) colored by hour-in-day, and (f) three-dimensional back-trajectory matrix of the air mass colored by the geographical height (meters).

10시 상관관계 기울기(8.29)가 그 외 시간대 상관관계 (기울기=4.32, $r^2=0.70$)보다 크게 벗어남을 알 수 있다. 마지막으로 대기 기원의 특성을 규명하고자 공기의

흐름을 분석하기 위해 NOAA의 HYSPLIT model을 사용하여 3차원 역궤적 분석(back-trajectory analysis)을 그림 5(f)에 나타내었다(Draxler and Rolph, 2015).

집중 측정 기간 동안 높이 500 m, 72시간 동안의 역궤도는 중국 상층(2~6km)을 통과하여 측정소 지역으로 유입된 것으로 분석되었다. 이는 장거리 및 지역적 원인이 복합적으로 나타났을 가능성이 있을 것으로 판단된다. 하지만, WSOC의 강한 일변화농도 변이가 나타남을 감안할 때, 장거리보다 지역적 원인에 의한 농도 변화를 나타낸 것이라 판단 할 수 있다.

종합적으로, 본 연구를 통해 개발된 AIMS를 이용하여 대기 중에서의 광화학 반응에 따른 2차 유기탄소의 생성의 일변화를 분석할 수 있었으며, 이는 지역적 원인에 영향을 받을 것으로 판단한다. 또한, 오전 교통시간대의 1차 오염에 의한 WSOC의 영향은 매우 미비할 것으로 판단하며, 측정 기간 중 WSOC 대부분이 2차 생성물과 관련되어 있음을 알 수 있다.

4. 결 론

본 연구에서는 미스트 채임버와 미스트 분무기를 포함한 수사이클론을 직렬로 연결한 실시간 AIMS을 설계 제작하여 TOC 분석기에 의해 대기 중 WSOC를 실시간 분석하였다. AIMS-TOC를 이용한 WSOC의 10분 간격 일변화 농도를 살펴보면, 새벽 5시 50분경 최저값을 나타냈으며, 이후 점차적으로 증가하기 시작하여 오후 4시 40분경 최대값을 나타내었다. 이는 대기 중에서의 광화학 반응에 따른 2차 유기탄소의 생성에 의한 영향으로 해석할 수 있다. OPS로 측정된 일별 부피 농도와 WSOC와의 상관관계를 보면, 자동차 배출가스의 영향으로 판단되는 오전 5시에서 10시 상관관계 기울기가 그 외 시간대 상관관계보다 크게 벗어남을 알 수 있다. NOAA의 HYSPLIT model을 사용하여 3차원 역궤적 분석 결과, 측정 기간 동안 높이 500m로 유입된 기류의 궤도는 중국 상층을 통과하여 측정소 지역으로 유입된 것으로 분석되었다. 이는 장거리 및 지역적 원인이 복합적으로 나타났을 가능성이 있을 것으로 판단된다. 하지만, WSOC의 경우에는 강한 일변화농도 변이가 나타남을 감안할 때, 장거리보다 지역적 원인에 의한 농도 변화를 나타낸 것이라 분석할 수 있다. 본 연구를 통해 개발된 AIMS를 이용하여 대기 중에서의 광화학 반응에 따른 2차 유기탄소의 생성에 따른 일변화를 분석할 수 있었으며, 향후 질량 분석기

(mass spectrometer)등과 연계하면, 실시간 분진의 질량 정보를 얻을 수 있을 것이라 생각한다.

감사의 글

본 논문은 정부(교육부)의 재원으로 한국연구재단의 지원(NRF-2013R1A1A2065686)을 받아 수행된 기초 연구사업 연구 결과입니다.

References

- Bae, M., J. Schauer, J. DeMinter, J. Turner, D. Smith, and R. Cary (2004) Validation of a Semi-Continuous Instrument for Elemental Carbon and Organic Carbon Using a Thermal-Optical Method, *Atmos. Environ.*, 38, 2885-2893.
- Bae, M.S., J. Schwab, Q. Zhang, O. Hogrefe, K. Demerjian, S. Weimer, K. Rhoads, D. Orsini, P. Venkatachari, and P. Hopke (2007) Interference of organic signals in highly time resolved nitrate measurements by low mass resolution aerosol mass spectrometry, *J. Geophys. Res.*, 112, D22305.
- Chan, M., J. Surratt, A. Chan, K. Schilling, J. Offenberg, M. Lewandowski, E. Edney, T. Kleindienst, M. Jaoui, E. Edgerton, R. Tanner, S. Shaw, M. Zheng, E. Knipping, and J. Seinfeld (2011) Influence of aerosol acidity on the chemical composition of secondary organic aerosol from beta-caryophyllene, *Atmos. Chem. Phys.*, 11, 1735-1751.
- Cheng, Y., K.B. He, F.K. Duan, M. Zheng, Y.L. Ma, and J.H. Tan (2009) Positive sampling artifact of carbonaceous aerosols and its influence on the thermal-optical split of OC/EC, *Atmos. Chem. Phys.*, 9, 7243-7256.
- Clark, C., S. Nakao, A. Asa-Awuku, K. Sato, and D. Cocker (2013) Real-time study of particle-phase products from alpha-pinene ozonolysis and isoprene photo-oxidation using particle into liquid sampling directly coupled to a time-of-flight mass spectrometer (PILS-ToF), *Aerosol Sci. Tech.*, 47, 1374-1382.
- Draxler, R.R. and G.D. Rolph (2015) HYSPLIT (HYbrid Single-Particle Lagrangian Integrated Trajectory) Model access via NOAA ARL READY Website (<http://www.arl.noaa.gov/HYSPLIT.php>). NOAA Air Resources Laboratory, College Park, MD.

- Dye, C. and K. Yttri (2005) Determination of monosaccharide anhydrides in atmospheric aerosols by use of high-performance liquid chromatography combined with high-resolution mass spectrometry, *Anal. Chem.*, 77(6), 1853-1858.
- Fahnestock, K., L. Yee, C. Loza, M. Coggon, R. Schwantes, X. Zhang, N. Dalleska, and J. Seinfeld (2014) Secondary organic aerosol composition from C12 alkanes, *J. Phys. Chem. A.*, 119(19), 4281-4297.
- Gelencser, A., A. Hoffer, Z. Krivacsy, G. Kiss, A. Molnar, and E. Meszaros (2002) On the possible origin of humic matter in fine continental aerosol, *J. Geophys. Res. Atmos.*, 107(D12).
- Isaacman, G., K. Wilson, A. Chan, D. Worton, J. Kimmel, T. Nah, T. Hohaus, M. Gonin, J. Kroll, D. Worsnop, and A. Goldstein (2012) Improved resolution of hydrocarbon structures and constitutional isomers in complex mixtures using gas chromatography-vacuum ultraviolet-mass spectrometry, *Anal. Chem.*, 84(5), 2335-2342.
- Jimenez, J., J. Jayne, O. Shi, C. Kolb, D. Worsnop, I. Yourshaw, J. Seinfeld, R. Flagan, X. Zhang, K. Smith, J. Morris, and P. Davidovits (2003) Ambient aerosol sampling using the aerodyne aerosol mass spectrometer, *J. Geophys. Res. Atmos.*, 108(D7).
- Lavrach, R. and M. Hays (2007) Validation studies of thermal extraction-GC/MS applied to source emissions aerosols. 1. Semivolatile analyte-nonvolatile matrix interactions, *Anal. Chem.*, 79(10), 3635-3645.
- Lin, Y., Z. Zhang, K. Docherty, H. Zhang, S. Budisulistiorini, C. Rubitschun, S. Shaw, E. Knipping, E. Edgerton, T. Kleindienst, A. Gold, and J. Surratt (2012) Isoprene epoxydiols as precursors to secondary organic aerosol formation: acid-catalyzed reactive uptake studies with authentic compounds, *Environ. Sci. Technol.*, 46(1), 250-258.
- Park, D.J., I.H. Cho, and M.S. Bae (2015) Determination of Amino Acids on Wintertime PM_{2.5} using HPLC-FLD, *J. Korean Soc. Atmos. Environ.*, 31(5), 482-492. (in Korean with English Abstract).
- Park, D.J., J.Y. Ahn, H.J. Shin, and M.S. Bae (2014) Characteristics of PM_{2.5} Carbonaceous Aerosol using PILS-TOC and GC/MS-TD in Seoul, *J. Korean Soc. Atmos. Environ.*, 30(5), 461-476. (in Korean with English Abstract)
- Parshintsev, J., M. Kivilompolo, J. Ruiz-Jimenez, K. Hartonen, M. Kulmala, and M. Riekkola (2010) Particle-into-Liquid Sampler on-line coupled with solidphase extraction-liquid chromatography-mass spectrometry for the determination of organic acids in atmospheric aerosols, *J. Chromatogr. A.*, 1217(33), 5427-5433.
- Simpson, C., M. Paulsen, R. Dills, L. Liu, and D. Kalman (2005) Determination of methoxyphenols in ambient atmospheric particulate matter: tracers for wood combustion, *Environ. Sci. Technol.*, 39(2), 631-637.
- Sullivan, A., R. Peltier, C. Brock, J. de Gouw, J. Holloway, C. Warneke, A. Wollny, and R. Weber (2006) Airborne measurements of carbonaceous aerosol soluble in water over northeastern United States: method development and an investigation into water-soluble organic carbon sources, *J. Geophys. Res. Atmos.*, 111(D23).
- Surratt, J., A. Chan, N. Eddingsaas, M. Chan, C. Loza, A. Kwan, S. Hersey, R. Flagan, P. Wennberg, and J. Seinfeld (2010) Reactive intermediates revealed in secondary organic aerosol formation from isoprene, *P. Natl. Acad. Sci. USA.*, 107(15), 6640-6645.
- Weber, R., D. Orsini, Y. Daun, Y.N. Lee, P. Klotz, and F. Brechtel (2001) A particle-intoliquid collector for rapid measurement of aerosol bulk chemical composition, *Aerosol. Sci. Tech.*, 35(3), 718-727.
- Zahardis, J., B. LaFranchi, and G. Petrucci (2006) The heterogeneous reaction of particle-phase methyl esters and ozone elucidated by photoelectron resonance capture ionization: direct products of ozonolysis and secondary reactions leading to the formation of ketones, *Int. J. Mass Spectrom.*, 253, 38-47.