

PILS-TOC를 이용한 실시간 대기 중 수용성 유기탄소 비교 측정

Comparison of Real Time Water Soluble Organic Carbon Measurements by Two PILS-TOC Analyzers

박다정^{1,2)} · 강석원³⁾ · 이태형³⁾ · 신혜정⁴⁾ · 손장호⁵⁾ · 배민석^{1)*}

¹⁾국립목포대학교 환경공학과, ²⁾광주과학기술원 환경분석센터, ³⁾한국외국어대학교 환경학과,

⁴⁾국립환경과학원 대기환경연구과, ⁵⁾동의대학교 환경공학과

(2016년 10월 20일 접수, 2016년 12월 2일 수정, 2016년 12월 5일 채택)

Da-Jeong Park^{1,2)}, Seokwon Kang³⁾, Taehyoung Lee³⁾, Hye-Jung Shin⁴⁾,
Zang-Ho Shon⁵⁾ and Min-Suk Bae^{1)*}

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

²⁾*Environmental Analysis Center, Gwangju Institute of Science and Technology*

³⁾*Department of Environmental Science, Hankuk University of Foreign Studies*

⁴⁾*Air Quality Research Division, National Institute of Environmental Research*

⁵⁾*Department of Environmental Engineering, Dong-Eui University*

(Received 20 October 2016, revised 2 December 2016, accepted 5 December 2016)

Abstract

Two identical Particle Into Liquid Samplers - Total Organic Carbon (PILS-TOC) were operated to measure fine particle Water Soluble Organic Carbon (WSOC) for one week on Feb. in 2016. The dual instrument operations provided validated WSOC concentrations to have a continuous WSOC measurement during the sample analysis period. Both PILS-TOC instruments were operated downstream of a carbon denuder to remove positive adsorption artifacts associated with semi-volatile organic compounds. Comparison of WSOC showed good agreement each other. The linear regression had a coefficient of determination (r^2) of 0.92 and a regression slope of 1.01 for the first period. The lower collection efficiency due to lower steam temperature is discussed. In addition, the potential primary source related to WSOC based on the comparison of black carbon (BC) concentrations is explained. The results of good agreement between two PILS-TOC measurements can provide the validation of WSOC cooperations and knowledge regarding the origins of WSOC and their behaviors.

Key words : WSOC, PILS, TOC, OC, PM_{2.5}

*Corresponding author.

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

1. 배경

대기 부유 분진의 주요 화학 성분인 유기탄소(Organic Carbon, OC)는 기후변화 및 인체 유해성과의 관련성이 알려지면서, 오래전부터 화학적 조성 및 발생 원인이 여러 연구자들에 의해 연구되었다(Bae and Schauer, 2009; Schauer and Cass, 2000). 이 중, 수용성 유기탄소(Water Soluble Organic Carbon, WSOC)는 주간 OC의 약 90%까지 차지하고, 야간에는 약 40%까지 떨어져 주야간 변화에 따른 WSOC의 발생 원인 추정에 사용된다(De *et al.*, 2014; Sullivan *et al.*, 2004). 광화학적 반응에 CONO_2 , CNO_2 , CNH_2 등 질소 및 COH, COC 등과 같은 산소 결합 유기탄소(Oxygen Binding Organic Carbon, OBOC)는 수많은 수용성 유기화학 성분들을 포함하고 있어, 이차 유기 분진(Secondary Organic Aerosol, SOA)을 연구하는 척도로 WSOC와의 관련성이 연구되었다(Sullivan *et al.*, 2004). 이에 WSOC 주 발생 원인이 SOA로 알려져 있으나, 꽃가루와 같은 일차 생물기원 성분(Miyazaki *et al.*, 2012), 생물성 연소(Timonen *et al.*, 2013)도 상당 부분 기여하는 것으로 알려져 있다. 특히, Sannigrahi *et al.* (2006)에 의하면, OC의 71%가 생물성 연소에 의한 것으로 보고되었고, Sun *et al.* (2011)에 의하면, OC의 75%가 WSOC 관련 일차 생물기원 성분에 의한 것으로 나타나, WSOC 주발생 원인으로 생물 관련 발생 원인이 SOA보다 더 많은 비율을 차지하는 것으로 보고하였다.

대기 중 WSOC는 강한 흡수성에 의해 CCN (cloud condensation nuclei) 작용 및 스모그의 주 원인으로 최근 연구가 보고되었다(Haque *et al.*, 2016; Saffari *et al.*, 2016; Sun *et al.*, 2016; Huang *et al.*, 2006). 특히, 동중국에서 발생한 WSOC 생물성 연소 성분 중 benzocarboxylic acids, levoglucosan 등은 우리나라까지 영향을 미친다(Bae *et al.*, 2014). WSOC의 화학 성분 작용기(functional group)를 분석하기 위해서 Fourier Transform Infrared (FTIR), UV spectroscopy 그리고 Nuclear Magnetic Resonance(NMR)와 같은 분석기기를 이용한다(Kiss *et al.*, 2002; Decesari *et al.*, 2000; Allen *et al.*, 1989). 하지만, FTIR로 분석 시 KBr에 의한 간섭 등에 의해 분석 효율이 낮아지며, UV의 경우 nitrate 등 무기이온성분 등에 의한 간섭으로 분석이 용이하지 않다. 또한, WSOC 개별 성분 분석으로 Gas Chromatography-

Mass Spectrometry (GC-MS)를 이용하기도 하지만(Bae *et al.*, 2013), OBOC는 극성 유기 성분으로 무극성 성분으로의 치환 분석 과정에서 불확실성이 증가한다.

이에 전통적으로 WSOC를 분석하기 위해 여과지를 수용액에 추출하여 총탄소분석기(Total Organic Carbon, TOC)를 이용하지만, 긴 포집시간에 따른 일변화 분석의 한계로 실시간 포집 및 분석이 요구되었다. 2000년대 초에 개발된 Particle into Liquid Sampler (PILS)는 95°C 이상의 온도에서 생성된 수증기에 의해 포집 분진을 1 μm 이상 성장시켜, 응집된 분진액을 충돌판에 충돌시켜 분진액을 분석하는 방법이다. 이를 TOC (Sullivan *et al.*, 2004) 분석기와 연계하여 실시간 WSOC를 분석한다. 이후, PILS Solid-Phase Extraction, PILS-Tof-MS 등 다양한 분석기와 연계하여 대기 중 WSOC 내 화학적 성분 등을 실시간 측정하는 기술이 연구자들에 의해 개발되었다(Clark *et al.*, 2013; Parshintsev *et al.*, 2010). PILS-TOC는 높은 포집 효율을 나타내고 있음에도 불구하고, PILS 포집 분진액과 분석 주입액 간의 정상 상태 유지, 충돌판 빗살무늬 형성, 고온의 수증기 유지 등 운용에 많은 주의가 요구된다.

특히, PILS-TOC의 높은 배경 농도로 인해 WSOC 분석 결과는 큰 불확실성을 나타낸다. 분석 데이터의 신뢰성을 확보하기 위해, (1) 정확한 배경 농도 분석 및 (2) 이를 보정한 PILS-TOC 간 상호 비교 분석은 필수적이다. 실시간 PILS-TOC 간 비교 연구는 위에서 설명한 많은 어려움으로 인해 지금까지 국내외에서 발표된 비교 연구 결과를 찾아볼 수 없다. 이에 본 연구는 두대의 독립적인 PILS-TOC 시스템을 비교 측정함으로써 (1) 실시간 PILS-TOC 측정 WSOC 데이터 검증, (2) 측정 기간 중 WSOC 농도를 정량적으로 비교 분석하고자 한다. 또한, (3) 블랙카본 농도와 비교를 통해 일차 발생 오염원과의 관계를 분석하고자 한다.

2. 방법

2.1 측정 장소

대기 중 PILS-TOC를 이용하여 WSOC를 실시간 분석하고자 목포대학교 환경공학과(위도: 34.9133, 경도: 126.4373)에서 2016년 2월 21일부터 27일까지 일주일 간 측정하였다. 목포대학교는 주위 산업시설이 위치해

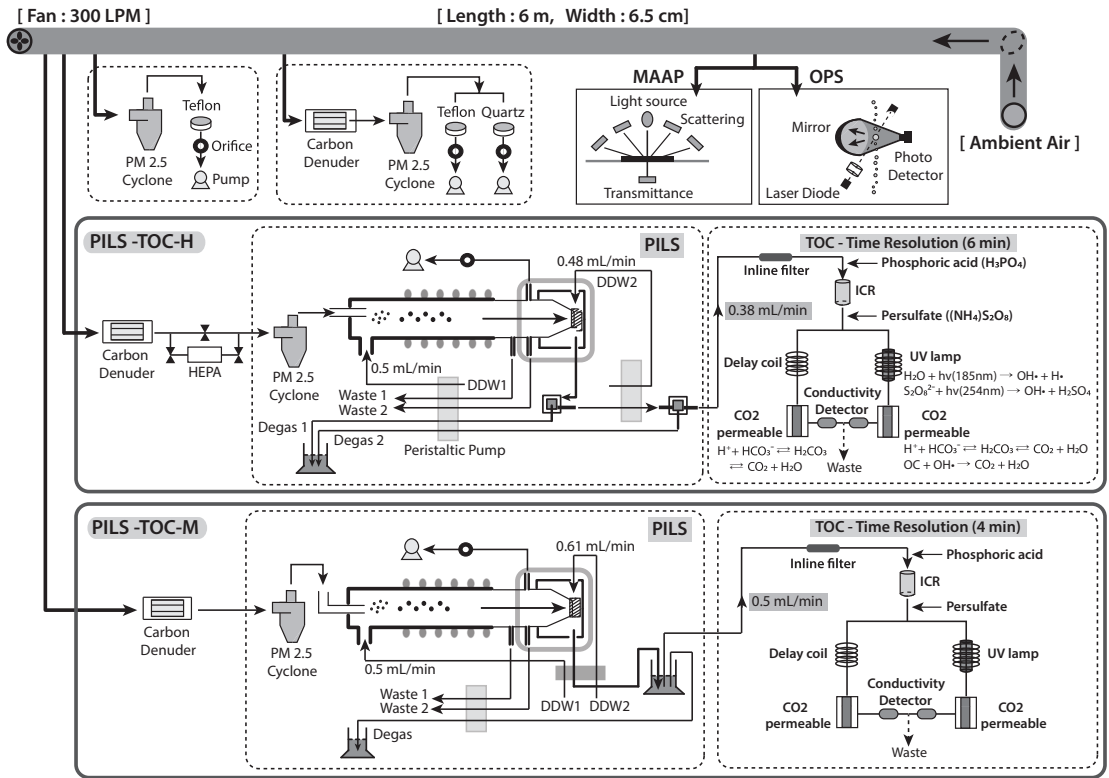


Fig. 1. Schematic diagram of measurement system for integrated samplers and two PILS-TOC systems.

있지 않은 교외 지역으로, 서쪽 약 4km 거리에 서해안이 위치해 있어 해양 및 중국으로부터 유입되는 장거리 이동성 오염물질에 영향을 받는 곳이다(Cho *et al.*, 2015).

2.2 Particle into Liquid Sampler (PILS)

WSOC 분석을 위해 두 대의 PILS-TOC 모식도를 그림 1에 나타내었다. 간략히, 직경 65mm 알루미늄 관으로 유량 약 300 liter per minute (lpm) 조건 하에 공기가 유입되었다. 유입 PM_{2.5}의 관내 충돌 손실은 관의 길이, 직경 및 유량 등을 고려할 때 2% 미만으로 계산되어 이를 최종 농도 보정에는 고려하지 않았다(Bae and Oh, 2010). 탄소여과지(Carbon Impregnated Strips (CIS), Sunset Inc., USA)가 장착된 휘발성 유기탄소 흡수관(Carbon Denuder, CD)을 포함한 여과지 포집장치, 블랙카본 측정을 위한 MAAP, 입경별 수농도 측정을 위한 OPS 그리고 두 대의 PILS-TOC에 의해 분석되었다. 모

든 분석 유량은 오리피스에 의해 일정 유지되었고, 측정 기간 동안 건조 공기 유량측정기(Dry Gas Test Meter, Bios Defender 510, MesaLabs, USA)에 의해 매일 재확인하였다. PILS 방향으로 유입된 공기는 CD, PM_{2.5} 사이클론을 거쳐 각각의 PILS로 유입되었다. CD를 앞단에 설치하여, CD 내 CIS에서 분리된 원소탄소가 PM_{2.5} 사이클론에서 제거되어, PILS의 오염도를 줄였다.

PILS-TOC는 다양한 유량 조건과 펌프압에 따른 분진의 응집, 성장, 충돌에 의해 분진을 포집하여 분석기기로 이송하는 장치로, 시스템 내 유량 설정이 매우 중요하다. 이에 연계된 TOC와 정상 상태를 유지하며, 기기 내 기포 유입을 차단하기 위해서 PILS에 연관된 모든 유량을 실험 전 보정하였다. PILS는 초순수액을 수증기(측정스팀온도: >95°C)로 만들어 PILS로 유입된 분진을 분진 성장실(particle growth chamber)에서 성장 응집시킨다. 비응집 초순수액은 유출수로 배출되고, 응집된 성장 분진액은 충돌판에서 빗살무늬를 형성하

Table 1. Operational conditions of the TOC (Total Organic Carbon) analyzer.

	PILS-TOC-H	PILS-TOC-M
Total Organic Carbon analyzer	GE Sievers 800	GE Sievers 900
Time resolution (min)	6	4
Flow rate (mL/min)	0.38	0.50
Inorganic Carbon Remover (ICR)	Operated	Operated
Reagent ($\mu\text{L}/\text{min}$)	Oxidizer 2.0 Acid 2.0	0.5 2.0
Sucrose check (%)	100 \pm 4%	100 \pm 5%

여 가스 제거 장치로 이송하게 된다. 본 연구에 사용된 한국외국어대학교 및 목포대학교 운용 PILS-TOC를 각각 PILS-TOC-H 및 PILS-TOC-M으로 명명하여 나타내었다. 두 대의 PILS-TOC의 기본 포집 및 분석 원리는 같으나, 분석 유량 등 세부 조건은 상이하다. PILS-TOC-H 시스템은 PILS로 유입된 분진을 이송액 유량 0.48 mL/min 상태 하에, 일련의 두 대의 가스 제거 장치 (Debubbler)로부터 기포를 완벽 제거한 후 TOC로 이송하여 분석을 하였다. 두 대의 가스 제거 장치 (Debubbler)로부터 배출되는 분진 여액을 메스실린더에 재포집하여 TOC의 분석 유출수 유량을 합한 총 샘플유량을 최종 농도 계산에 보정하였다. PILS-TOC-M 시스템은 이송액 유량 0.61 mL/min 하에, 수증기에 의해 응집된 분진액을 메스실린더에 의해 기포를 제거한 후 TOC로 이송하여 WSOC를 분석하였다. 또한, 분진 여액을 메스실린더에 재포집하여 최종 농도 계산에 보정하였다 (Park *et al.*, 2014).

2.3 Total Organic Carbon (TOC) analyzer

PILS로부터 배출되는 분진액은 두 대 PILS-TOC 모두 인라인여과지 (Inline Filter, Metrohm Inc., Swiss)에 의해 불용성 유기탄소를 제거한 후 TOC로 이송되어 WSOC를 실시간 분석하였다. 표 1에 나타낸 바와 같이 TOC 유입 유량은 PILS-TOC-H 0.38 mL/min, PILS-TOC-M 0.50 mL/min이고, 시료 주입 후 분석 시간은 각각 6분, 4분이다. TOC 분석기는 무기탄소제거기 (inorganic carbon remover, ICR)를 포함한 반응액 주입구, UV 램프에 의한 산화 반응부, 마지막으로 반응 후 생성된 CO₂를 분석하는 전도도검출기 (conductivity detector)로 두 시스템 모두 동일하게 구성되어 있다. WSOC는 총 탄소와 무기탄소의 차로부터 WSOC를 산출하게 된다. 하지만 대기 중 시료는 CO₂에 의한 샘플

플 내 무기탄소의 WSOC 간섭현상을 반드시 고려해야 한다. 측정 총 탄소의 약 30~90%를 차지하는 무기탄소는, 실시간 WSOC 측정 시 유기탄소 농도가 일정하게 유지되더라도 고농도 무기탄소에 의한 WSOC 농도 증가 현상이 나타나, 측정 시 무기탄소 농도의 최소화는 필수적이다. 이에 두 시스템 모두 ICR을 장착하여 분석 무기탄소 농도를 7.0 ppb 이하로 유지함으로써 수용성 분진액 중의 무기탄소에 의한 유기탄소 농도 간섭 현상을 최소화하여 분석의 정확도를 높였다. 반응에 따른 Oxidizer 주입량은 PILS-TOC-H 2.0 $\mu\text{L}/\text{min}$, PILS-TOC-M 0.5 $\mu\text{L}/\text{min}$ 으로 유지하였으며, Acid의 경우 모두 2.0 $\mu\text{L}/\text{min}$ 으로 같은 양을 주입하였다. 표준액인 단당 (sucrose)을 분석한 결과 모두 100 \pm 5% 이내의 오차를 나타냈다.

2.4 Optical Particle Sizer (OPS)

입경별 수농도를 측정하고자 입경별 분광 수농도 측정기 (Optical Particle Sizer, OPS, 3330, TSI Inc., USA)를 이용하였다 (Park *et al.*, 2016). 간략히, 1.0 lpm으로 유입된 공기는, HEPA 필터를 사용하여 유입 입자가 제거된 외각유동 (sheath flow)을 통해 확산 손실을 최소화하고, 유입 분진을 일렬화하여 광도계로 측정된다. 0.3 μm 에서 10.0 μm 사이의 16개 채널의 분진 수농도를 최대 3,000,000 #/L까지 분석할 수 있어, 일반 대기를 측정 분석하는 데 많이 이용되고 있다. 본 연구에서는 10분의 시간 간격의 총 12개 채널로 측정된 수농도를 부피농도로 환산하여, 이를 PILS-TOC 결과와 비교하여 나타내었다.

2.5 Multi Angle Absorption Photometer (MAAP)

블랙카본 측정을 위하여 Multi Angle Absorption

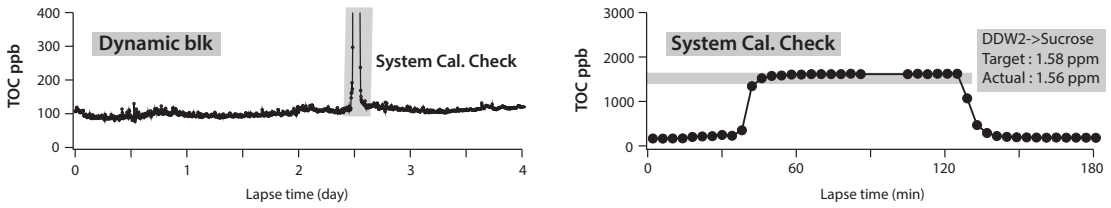


Fig. 2. Results of dynamic blank and system calibration check by sucrose injection for the PILS-TOC-M.

Photometer (MAAP, Thermo Scientific 5012, USA)를 활용하였다. 유량 16.7 L/min 조건 하에 PM_{2.5} 입פק터를 통해 유입된 공기는, 전열관(40°C)에 의해 기기로 유입되는 수분을 제거한 후, 파장 670 nm 광산란 및 광흡수 조건에서 블랙카본을 측정하였다(Lee *et al.*, 2015).

3. 결 과

3.1 WSOC 배경 농도 측정

PILS-TOC는 배경 농도 보정이 매우 중요하다. 배경 농도 미보정 시 전체 농도의 약 30~90%까지 나타낼 수 있어, 최종 농도 계산 시 이를 반드시 보정해야 한다. 고배경 농도의 원인으로는 초순수 증류수, 시료 라인 등에 의한 영향이 있다. PILS-TOC-H의 경우 휘발성 CD와 PM_{2.5} 사이클론 사이에 HEPA 보조관을 설치하여 정확한 배경 농도를 주기적으로 측정 및 보정하였다(그림 1). PILS-TOC-H 배경 농도 측정 결과 77 ± 10 ppb (평균 ± 표준편차)로 분석되었다. PILS-TOC-M은 실험 전후로 장시간 배경 농도를 별도로 측정하여 최종 농도에 보정하였다(그림 2).

PILS-TOC-M의 총 4일간의 배경 농도 측정 결과 108 ± 6 ppb (평균 ± 표준편차)로 분석되어 이를 보정하였다. 배경 농도 측정 시 이송액 주입구에 단당을 주입, 분석 결과 실제 분석 값 및 이론 값의 비율이 0.99로 나타나 높은 측정 신뢰성을 나타냈다. 배경 농도는 두 PILS-TOC 모두 주야간 매우 일정하게 측정되어, 주간 휘발성 SOA 등의 영향 등 CD의 미흡수 휘발성 탄소에 의한 PILS-TOC는 매우 미비하다.

3.2 관측 결과

본 연구는 두 대의 PILS-TOC 시스템을 비교 측정함

으로써 대기 중 분진의 WSOC의 정확한 농도 해석, WSOC의 오염원, OC에 대한 오염원 기여도, 화학 반응, 이동 경로, 인체 유해성 등을 이해하는 데 중요한 자료로 활용할 수 있다. 목포대학교 측정소에서 2016년 2월 21일부터 일주일간 WSOC 등을 분석하여 배경 농도 보정 등 정확한 측정 및 분석 기반을 마련하고, 측정 기간 중 WSOC의 농도 변화 이해, 이와 관련된 초미세먼지 특성을 분석하였다. PILS-TOC-H 및 PILS-TOC-M으로 분석한 WSOC 실시간 농도는 앞서 설명한 배경 농도 측정, TOC 검교정, 샘플 이송 라인 등 분석기 점검 등으로, 2월 24일에는 값을 나타내지 않았다.

그림 3(a, b)는 관측 기간 동안 OPS를 이용하여 0.3 μm에서 10.0 μm 사이의 12채널 수농도를 부피농도로 환산하여 나타낸 결과이다. 부피농도(nL/m³)를 살펴보면, PM₁₀ 및 PM_{2.5} 전체 평균 21.17 ± 18.22, 16.03 ± 14.70 nL/m³로 측정되었다. 0.3~0.5 μm에서 평균 9.11 nL/m³의 최대 부피농도로 측정되었고, 이후 감소하여 8.0~10.0 μm에서 0.22 nL/m³로 최소값을 나타냈다. 부피농도 입경 분포(dV/dlogDp, 1/cm³)를 살펴보면, 최소 측정 입경범위 0.3~0.5 μm와 2.5~3.0 μm에서, 각각 평균 41.08 및 13.75 dV/dlogDp, 1/cm³로 두 모드(mode)를 나타내었다. 분진의 밀도를 1.5~2.0 kg/L로 가정 시, 관측 기간 동안의 평균 PM₁₀ 및 PM_{2.5} 농도는 32~42 및 24~32 μg/m³로 추정할 수 있다. PM_{2.5}/PM₁₀의 값은 0.76으로 본 측정 기간 동안 미세먼지 내 PM_{2.5}가 상대적으로 많은 비율을 차지하였다. 그림 3(c)는 관측 기간 동안의 MAAP으로 측정된 BC의 농도 변화를 나타낸 것이다. 관측 결과 최소 0.26에서 최대 27.19로, 평균 1.79 μg/m³로 나타났다. 관측 기간 동안, 부피농도 및 BC 농도 모두 2월 23일과 2월 25일 정오 이후 고농도 현상이 나타났다.

측정 기간 동안의 PILS-TOC-H 및 PILS-TOC-M으

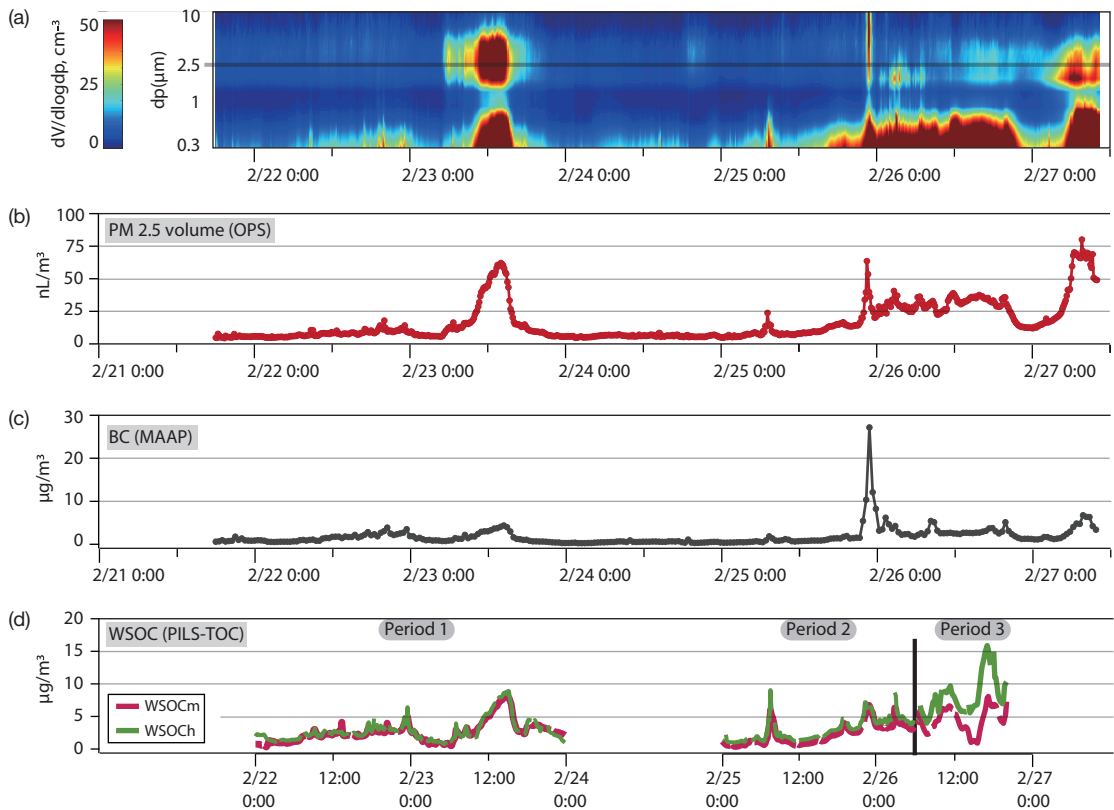


Fig. 3. (a) Evolution of particle volume concentrations and size distributions by optical particle sizer (OPS), (b) time series of $PM_{2.5}$ volume concentrations, (c) time series of blank carbon concentrations by MAAP, and (d) time series of WSOCh (PILS-TOC-H) & WSOCm (PILS-TOC-M).

로 분석한 실시간 WSOC 농도를 각각 WSOCh와 WSOCm으로 표기하여 나타냈다. WSOCh와 WSOCm의 분석 시간은 6분, 4분으로 상관성을 분석하기 위해 10분 평균 값으로 재계산하였다. 평균 계산은, 분석 시간에 산출된 WSOC 값을 일분 단위로 동배분 후, 10분 내 최소 7분(>70% in 10 min) 이상 WSOC에 대해 10분 평균값으로 MATLAB 프로그램으로 산정했다. 최종 계산된 결과를 세 관측 기간으로 나누어 그림 3(d)에 나타냈다. 첫 번째 관측 기간은 2월 22일 자정부터 24일 자정까지이다. 두 번째 관측 기간은 25일 자정부터 26일 오전 6시 30분까지이고, 마지막 관측 기간은 두 번째 관측 기간 이후 20시까지이다. 첫 번째 관측 기간의 평균 WSOCh 및 WSOCm 농도는 2.83 ± 1.71 , $2.61 \pm 1.62 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 통계 유의수준에서 같은 농도 범위를 나타냈다. 두 번째 관측 기간 농도는 2.98 ± 1.69 ,

$2.33 \pm 1.57 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 $0.65 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 차이를 나타냈다. 이는 WSOC 분석의 불확실성에 의한 차이로 판단된다. 마지막 기간 농도는 8.10 ± 2.94 , $4.44 \pm 1.84 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 WSOCh가 약 1.8배 높게 관측되었다. 마지막 관측 기간 중 WSOCh가 높게 측정된 이유는, 본 기간 중 WSOCm의 초순수액 수증기의 저온도 형성이 직접적인 원인이다. PILS로 유입된 분진을 성장시키기 위해서는 과포화상태의 많은 수증기가 중요한 역할을 한다. 측정 수증기 온도는 반드시 최소 90°C 에서 95°C 를 유지해야 한다. 마지막 기간 중 WSOCm의 초순수액 수증기 온도가 $60 \sim 65^\circ\text{C}$ 로 낮게 유지되어, 분진 성장실에서 유입 분진의 성장 응집이 충분히 일어나지 않았을 것으로 사료된다. 이에 비응집된 분진은 유출수로 배출되어, WSOCm이 저평가 관측되었을 것으로 판단한다. 기간별 상관관계 그래프를 그림 4에 나타냈다.

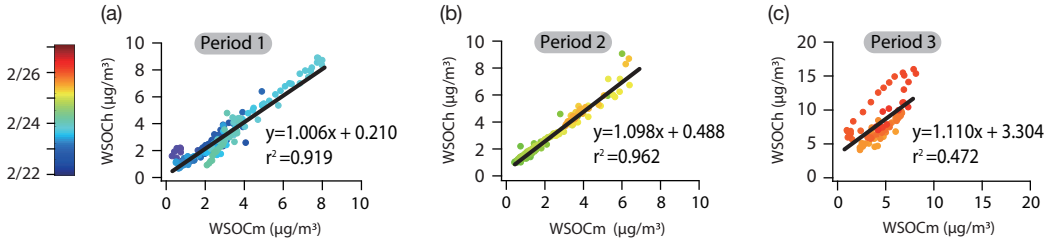


Fig. 4. Pairwise correlation scatter plots between WSOCh and WSOCm during three different periods colored by the sampling days.

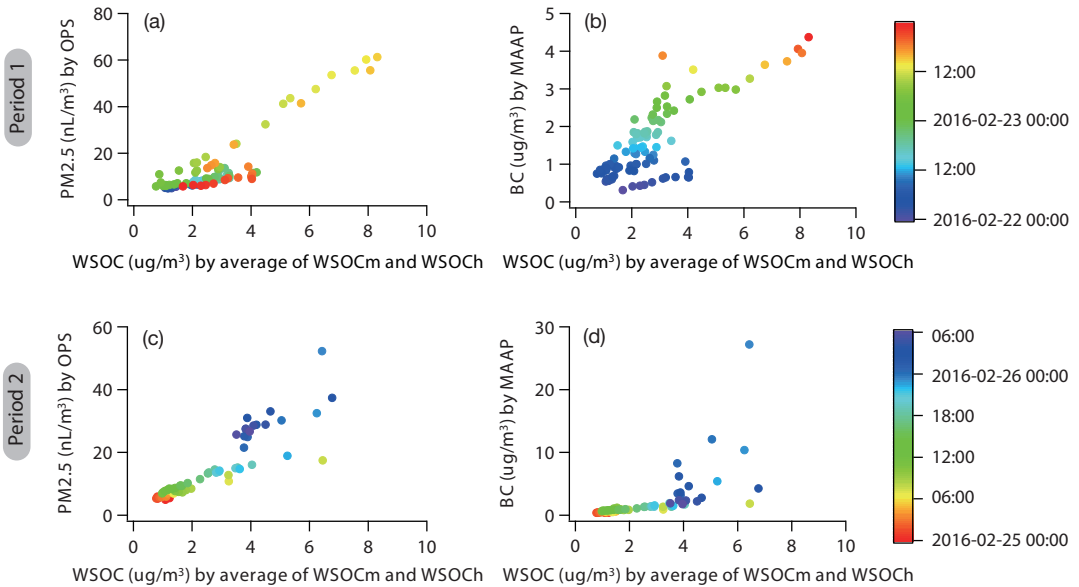


Fig. 5. Pairwise correlation scatter plots between PM_{2.5} volume concentrations and averaged WSOC during two different periods colored by the sampling days.

3.3 WSOC 비교 관측 결과

그림 4에 나타난 두 측정값의 상관관계를 보면, 첫 번째 관측은 기울기가 1.01 ($r^2=0.92$)로 높은 상관성을 나타냈고, 두 번째 관측은 기울기 1.10 ($r^2=0.96$)으로 높은 상관관계 결정계수를 나타냈다. 배경 농도의 정확한 보정에도 불구하고, 분석 PILS 유량, 유량 이송 튜빙 등에 의한 분석 불확실도가 존재하며, 이는 최대 약 15%로 판단한다. 마지막 관측 기간에는 위에서 설명한 바와 같이 수증기의 저온도 형성에 의한 낮은 상관관계 결정계수($r^2=0.47$)로 향후 연구에 매우 주의해야 한다.

WSOC의 발생 원인은 오래전부터 연구되었다. 일반

적으로 OC 내 OBOC에 따른 SOA가 주성분으로 알려져 있지만, Gordon *et al.* (2013)에 의하면 휘발유 및 경유 배기가스로부터 WSOC의 영향, 서울시 야간 일차 오염 배출 원인 (Park *et al.*, 2014), 생물성 연소 (Wonschutz *et al.*, 2011) 등 WSOC 주발생 원인으로 일차 배출 원인이 최근 대두되고 있다. 이를 분석하고자 측정 기간별 WSOC (WSOCh 및 WSOCm의 평균값)와 OPS로 측정된 PM_{2.5} 부피농도 및 블랙카본 농도와의 상관관계를 그림 5에 나타냈다.

첫 번째 관측 기간 동안 PM_{2.5} 부피농도 및 WSOC 전체 기울기는 7.36 ($r^2=0.81$)으로 나타났다. 이를 자

세히 살펴보면, 23일 오전 5시 30분부터 오후 5시 30분을 한 영역(주간 영역)을 기점으로 주간 및 야간영역, 두 영역으로 나눌 수 있다. 각 영역에 대한 $PM_{2.5}$ 부피농도 및 WSOC의 상관관계는 주간 영역 기울기가 7.77 ($r^2=0.96$) 및 야간 영역 2.06 ($r^2=0.76$)으로 분석되었다. 이는 주간 $PM_{2.5}$ 내 SOA 생성이 예측됨에도 불구하고, WSOC를 제외한 다른 성분이 $PM_{2.5}$ 내 주성분으로 작용함을 의미한다. 블랙카본 및 WSOC의 상관관계를 살펴보면, 기울기가 0.48 ($r^2=0.61$)로 나타났다. $PM_{2.5}$ 부피농도 및 WSOC의 상관관계 두 영역과 다른 영역인 오후 5시 30분 전후로 나눌 수 있으며, 이 시점을 기준으로 기울기가 각각 0.84 ($r^2=0.79$), 0.16 ($r^2=0.90$)으로 분석되었다. 이는 높은 상관관계 결정계수와 함께 WSOC의 서로 다른 일차 배출 원인과 관련이 있다. 두 번째 관측 기간 동안 $PM_{2.5}$ 부피농도 및 WSOC 전체 기울기는 5.56 ($r^2=0.78$)으로 나타났고, 블랙카본 및 WSOC의 상관관계를 살펴보면, 기울기가 1.54 ($r^2=0.40$)로 나타났다. 첫 번째 관측 기간에 비해 기울기가 약 3배 가까이 높게 나타났으나, 이는 25일 오후 10시 이후 높은 블랙카본 농도와 함께 다른 배출 원인이 작용했으리라 판단한다. 이에 본 기간을 제외하면, 기울기가 0.33 ($r^2=0.74$)으로 높은 상관관계를 나타냈다. 본 측정 기간 동안 WSOC는 블랙카본과 높은 상관성을 나타내, 일차오염 배출 원인과 관련성이 있으며, 향후 장기간 측정에 의한 추가적인 연구를 통해 보다 정확한 WSOC의 발생 원인을 밝힐 수 있을 것이다.

4. 요약 및 결론

본 연구는 두 대의 PILS-TOC를 이용하여, 2016년 2월 21일부터 일주일간 대기 중 실시간 WSOC를 비교 분석하여, 일차적으로 PILS-TOC 운용 및 WSOC 데이터 검증, 최종적으로 측정 기간 중 WSOC 농도를 정량적으로 비교 분석하였다. 결과, WSOC_h 및 WSOC_m 농도는 선택된 두 측정 기간 동안 통계 유의수준에서 같은 농도 범위를 나타냈다. 또한, 낮은 수증기 온도에 의한 저효율 분진 응집을 확인하였다. WSOC와 블랙카본과 상관성 분석을 통해 일차오염 배출 원인과 관련성이 있으며, 자동차 배출, 생물성 연소 등 향후 추가적

인 연구를 통해 보다 정확한 WSOC의 발생 원인을 밝힐 수 있을 것이다. 본 연구의 비교 검증을 통해 PILS-TOC를 이용한 대기 중 분진의 WSOC 정확한 농도 해석과, OC에 대한 오염원 기여도, 기후 변화 및 인체 유해성 등을 이해하는 데 매우 중요한 자료를 제공할 수 있을 것이다.

감사의 글

본 논문은 정부(교육부)의 재원으로 한국연구재단(NRF-2014R1A1A1007947) 및 (NRF-2015R1A2A1A10053971), 2016년도 목포대학교 교내 연구비 지원을 받아 수행된 연구사업 연구 결과입니다.

References

- Allen, D.T. and E. Palen (1989) Recent advances in aerosol analysis by infrared spectroscopy, *Journal of Aerosol Science*, 20, 441-455.
- 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, *Science of The Total Environment*, 466-467, 56-66.
- Bae, M.S. and J.J. Schauer (2009) Analysis of Organic Molecular Markers in Atmospheric Fine Particulate Matter: Understanding the Impact of "Unknown" Point Sources on Chemical Mass Balance Models, *Journal of Korean Society for Atmospheric Environment*, 25(3), 219-236.
- Bae, M.S. and J.S. Oh (2010) Comparison of Nano Particle Size Distributions by Different Measurement Techniques, *Journal of Korean Society for Atmospheric Environment*, 26(2), 219-233.
- 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, *Journal of Korean Society for Atmospheric Environment*, 29(6), 722-733. (in Korean with English Abstract)
- Cho, I.H., D.J. Park, and M.S. Bae (2015) Time Resolved Analysis of Water Soluble Organic Carbon by Aero-

- sol-into-Mist System, *Journal of Korean Society for Atmospheric Environment*, 31(6), 497-507. (in Korean with English Abstract)
- Decesari, S., M.C. Facchini, S. Fuzzi, and E. Tagliavini (2000) Characterization of water-soluble organic compounds in atmospheric aerosol: A new approach, *Journal of Geophysical Research*, 105, 1481-1489.
- Du, Z., K. He, Y. Cheng, F. Duan, Y. Ma, J. Liu, X. Zhang, M. Zheng, and R. Weber (2014) A yearlong study of water soluble organic carbon in Beijing I: Sources and its primary vs. secondary nature, *Atmospheric Environment*, 92, 514-521.
- 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, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 13, 23173-23216.
- Haque, M.M., K. Kawamura, and Y. Kim (2016) Seasonal variations of biogenic secondary organic aerosol tracers in ambient aerosols from Alaska, *Atmospheric Environment*, 130, 95-104.
- 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, *Journal of Geophysical Research*, 111, D22212.
- Kiss, G., B. Varga, I. Galambos, and I. Ganszky (2002) Characterization of water-soluble organic matter isolated from atmospheric fine aerosol, *Journal of Geophysical Research*, 107, 8339.
- Lee, J.H., B.J. Jeong, D.J. Park, and M.S. Bae (2015) A Study of Black Carbon Measurement in Metropolitan Area and Suburban Area of the Korean Peninsula Performed during Pre KOREA-US Air Quality Study (KORUS-AQ) Campaign, *Journal of Korean Society for Atmospheric Environment*, 31(5), 472-481. (in Korean with English Abstract)
- Miyazaki, Y., P.Q. Fu, K. Kawamura, Y. Mizoguchi, and K. Yamanoi (2012) Seasonal variations of stable carbon isotopic composition and biogenic tracer compounds of water-soluble organic aerosols in a deciduous forest, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 12, 1367-1376.
- 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, *Journal of Korean Society for Atmospheric Environment*, 30(5), 461-476. (in Korean with English Abstract)
- Park, D.J., K.Y. Lee, K. Park, and M.S. Bae (2016) Diurnal Size Distributions of Black Carbon by comparison of Optical Particulate Measurements - Part I, *Journal of Korean Society for Atmospheric Environment*, 32(1), 1-8. (in Korean with English Abstract)
- Saffari, A., S. Hasheminassab, M.M. Shafer, J.J. Schauer, T.A. Chatila, and C. Sioutas (2016) Nighttime aqueous-phase secondary organic aerosols in Los Angeles and its implication for fine particulate matter composition and oxidative potential, *Atmospheric Environment*, 133, 112-122.
- Sannigrahi, P., A.P. Sullivan, R.J. Weber, and E.D. Ingall (2006) Characterization of Water-Soluble Organic Carbon in Urban Atmospheric Aerosols Using Solid-State ¹³C NMR Spectroscopy, *Environmental Science and Technology*, 40(3), 666-672.
- Schauer, J. and G.R. Cass (2000) Source apportionment of wintertime gas-phase and particle-phase air pollutants using organic compounds as tracers, *Environmental Science and Technology*, 34, 1821-1832.
- 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 watersoluble organic carbon in ambient aerosol particles: Results from an urban site, *Geophysical Research Letters*, 31, L13105.
- Sun, Y.L., C. Chen, Y.J. Zhang, W.Q. Xu, L.B. Zhou, and X.L. Cheng (2016) Rapid formation and evolution of an extreme haze episode in Northern China during winter 2015, *Scientific Reports*, 6.
- 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 springtime in Helsinki, Finland, *Journal of Aerosol Science*, 56, 61-77.
- 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, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 11, 8257-8270.