

광주지역 PM_{2.5} 입자 수용성 성분의 화학적 특성조사

박승식[†] · 조성용 · 김승재

전남대학교 환경공학과
500-757 광주광역시 북구 용봉동 300
(2009년 10월 26일 접수, 2009년 11월 24일 채택)

Chemical Characteristics of Water Soluble Components in Fine Particulate Matter at a Gwangju area

Seung Shik Park[†], Sung Yong Cho and Seung Jai Kim

Department of Environmental Engineering, Chonnam National University, 300 Yongbong-dong, Buk-gu, Gwangju 500-757, Korea
(Received 26 October 2009; accepted 24 November 2009)

요 약

수용성 유기 및 무기성분은 대기 에어로졸 입자의 중요한 구성성분들이며 간접적으로 기후에 영향을 미치는 구름 응결핵으로 작용한다. 유기 및 원소탄소(organic and elemental carbon, OC 및 EC) 및 수용성 유기탄소(water soluble OC, WSOC) 및 이온성분농도를 조사하기 위하여 광주지역에서 24시간 기준의 미세먼지(PM_{2.5})를 측정하였다. 측정기간 중 PM_{2.5} 수용성 분율의 주요성분인 WSOC, NO₃⁻, SO₄²⁻ 및 NH₄⁺의 평균농도는 각각 2.11, 5.73, 3.51 및 3.31 µg/m³이었으며, PM_{2.5} 농도의 12.0(2.9~23.9%), 21.0(12.9~37.6%), 11.6(2.5~25.9%), 및 11.7%(3.8~18.6%)를 차지하였다. 총 수용성 성분(유기+무기) 중 WSOC 화합물이 차지하는 분율은 평균 17.6%(5.4~35.9%)이었다. EC 추적자 기법을 이용해 평가한 2차 OC 및 WSOC 농도는 각각 평균적으로 0.78 및 0.34 µg/m³이었으며, 전체 OC 및 WSOC 중의 평균 17.9%(범위: 0~44.4%) 및 평균 11.2%(범위: 0~51.4%)를 차지하였다. 광주지역 겨울철에 측정된 SO₄²⁻ 입자는 국지적인 기상산화반응보다는 장거리 이동 또는 수용액 변환과정에 의한 영향, 구름 내 변환과정 등이 황산염 입자 생성에 중요하게 작용했을 것으로 판단한다.

Abstract – Water soluble organic and inorganic species are important components in atmospheric aerosol particles and may act as cloud condensation nuclei to indirectly affect the climate. To characterize organic and elemental carbon(OC and EC), water-soluble organic carbon(WSOC) and inorganic ionic species contents, daily PM_{2.5} measurements were made during the wintertime at an urban site of Gwangju. Average concentrations of WSOC, NO₃⁻, SO₄²⁻ and NH₄⁺, which are major components in the water-soluble fraction in PM_{2.5}, are 2.11, 5.73, 3.51 and 3.31 µg/m³, respectively, representing 12.0(2.9~23.9%), 21.0(12.9~37.6%), 11.6(2.5~25.9%) and 11.7%(3.8~18.6%) of the PM_{2.5}, respectively. Abundance of water soluble organic compounds ranged from 5.4 to 35.9% of total water soluble organic and inorganic components with a mean of 17.6%. Even though the sampling was performed during the winter, the average contributions of secondary OC and WSOC, as deduced from primary OC/EC(or WSOC/EC) ratio, were relatively high, accounting for 17.9%(0~44.4%) of the total OC and 11.2%(0.0~51.4%) of the total WSOC, respectively. During the sampling period, low SO₄²⁻ / (SO₄²⁻ + SO₂) ratio of 0.14(0.03~0.32) and relative humidity condition in the winter time suggest an possibility of impact of long-range transport and/or aqueous transformation processes such as metal catalyzed oxidation of sulfur, in-cloud processes, etc.

Key words: PM_{2.5}, Organic Carbon, Water Soluble Organic Carbon, EC Tracer Method, Water Soluble Ionic Species

1. 서 론

대기 에어로졸 입자는 무기 및 유기 화합물들의 복잡한 혼합물들로 이루어져 있으며, 직접적으로 태양에너지를 흡수 또는 산란함

로서 또는 간접적으로 구름 응결핵으로 작용함으로써 지구 기후변화에 영향을 미친다[1-3]. 대기 에어로졸 입자의 중요한 주요 구성성분인 수용성 입자는 지구의 생물지구화학 순환에서 중요한 역할을 하며 가시거리 악화에 상당히 기여한다[4]. 에어로졸 입자 질량 중 수용성 성분의 양은 이들의 흡습능력 때문에 다양한 습도조건에서 입자크기에 영향을 미친다. 수용성 무기물질은 주로 SO₄²⁻, NO₃⁻, Cl⁻, NH₄⁺, Na⁺ 및 K⁺로 이루어져 있으며, 대기 중에서 일어나는 중

[†]To whom correspondence should be addressed.

E-mail: park8162@chonnam.ac.kr

[‡]이 논문은 KAIST 김상돈 교수님의 정년을 기념하여 투고되었습니다.

요한 화학반응들이 대부분 수용성 이온성분들의 용해도에 의해 조절된다. 수용성 유기탄소(water soluble organic carbon, WSOC) 화합물은 오염원을 통하여 대기 중에 직접 배출되는 1차 오염원과 대기 중 탄화수소 화합물의 화학반응을 통하여 생성된 2차 오염원의 혼합물로 이루어져 있다. 대기 중 2차 유기에어로졸의 생성은 WSOC 화합물의 주요 오염원으로 알려져 있어[5], WSOC 입자의 발생 오염원 규명에 대한 연구는 현재까지 규명되지 않은 2차 유기탄소 에어로졸 입자의 생성과정을 연구하기 위한 하나의 방법으로 관심을 받아 왔다. 대기 중 WSOC 화합물의 존재는 대기 입자의 흡습성과 구름 응결핵으로서 작용하는 능력에 영향[6,7]을 주는 하나의 방법이 될 수 있으며 수용액의 표면장력을 상당히 낮출 수 있다[8]. 입자의 흡습성은 입자의 광학적 특성, 즉 빛의 흡수 및 산란특성을 변화시킴으로서 에어로졸의 복사성질에 중요한 역할을 하며 구름 응결성질에 영향을 미친다. 이와 같은 WSOC 화합물의 성질들은 광역적 대기 질에서부터 지구복사균형에 미치는 대기 에어로졸의 광범위한 영향에 이르는 문제들에 대해 밀접하게 관련되어 있다. Maria 등[9]에 의하면 WSOC에 의해 야기되는 간접적인 기후강제력인 냉각효과는 1차 및 2차 유기탄소 에어로졸에 의한 직접적인 기후 강제력보다 약 7배 영향이 더 큰 것으로 예측되고 있지만 예측결과에 여전히 많은 불확도를 갖고 있다. 수용성 유기탄소 입자의 측정은 총 수용성 에어로졸 질량에 대한 무기 및 유기 화합물의 상대적인 질량분포를 비교 평가하는데 매우 중요하다. 유기 또는 무기 물질의 화학적 성질의 차이에도 불구하고 물에 대한 수용성 화합물의 친화력은 유기 및 무기성분을 포함하는 입자들의 구름응결핵(CCN, Cloud condensation nuclei)으로서 작용한다.

기존 많은 연구에 의하면 WSOC 화합물은 탄소질량의 상당한 양을 차지하는 것으로 조사되었으며 도시 및 시외지역에서 WSOC는 대기 중 총 탄소성분의 20~67%를 차지하였다[10]. 홍콩의 한 해안 지역에서 여름 및 겨울에 미세입자의 총 탄소질량 중 28~61%가 WSOC로 이루어져 있는 것으로 조사되었다[11]. 또한 Yu[12]의 측정에 의하면 홍콩에서 WSOC 화합물은 총 수용성 에어로졸 질량의 18~32%를 차지하는 것으로 조사되었다. 그러나 국내의 경우는 수용성 이온성분에 대한 연구는 광범위하게 수행되었으나 WSOC에 대한 연구는 Park 등[13]의 연구를 제외하면 전무한 실정이므로 WSOC에 대한 포괄적인 연구가 현 시점에 매우 중요하다고 판단된다. 본 연구에서는 광주시 도심지역에서 겨울철에 24시간 기준으로 대기 미세입자를 채취하여 수용성 유기 및 무기성분의 수준을 평가하고 해당물질의 발생 오염원 조사 및 WSOC의 1차 및 2차 생성 정량적 기여도 평가를 수행하였다.

2. 실험내용 및 방법

도시지역 대기 에어로졸 입자의 측정은 광주광역시 전남대학교 한 건물 3층 옥상에서 겨울철(2007년 12월 11일~2008년 2월 23일)에 이루어졌다. 대기 에어로졸 입자의 채취는 24시간 기준(09:00~09:00)으로 두 세트의 PM_{2.5} 사이클론(URG-2000-30EH) 샘플러를 사용하여 수행하였다. 측정위치는 2차선 도로에서 약 100 m 떨어져 있다. 채취한 미세입자(PM_{2.5}) 시료는 질량농도, 유기 및 원소탄소(organic and elemental carbon, OC and EC), 및 수용성 유기 및 무기성분 측정을 위해 사용하였다. PM_{2.5} 사이클론 샘플러의 채취유량은 16.7 L/min이며, 입자채취에 사용된 여지는 47 mm 직경의 석영필터

(Pallflex Tissuquartz 2500 QAO, Whatman)로 사용 전 공 시료에 존재할 수 있는 탄소성분양을 최소화하기 위하여 500 °C의 화로 내에서 약 10시간 동안 전 처리하였다. 유기탄소화합물은 대기 측정 시 측정 매질에 기체상 화합물의 흡수(positive artifact) 또는 반 휘발성 유기화합물의 손실(negative artifact)에 관계된 측정오차를 수반하는 것으로 알려져 있다[14]. 따라서 샘플링 중 석영필터위에 OC 및 WSOC의 기체상 화합물의 흡수에 의한 측정오차를 최소화하기 위하여 PM_{2.5} 사이클론과 필터 팩 사이에 약 25 cm 길이의 탄소 디누더(activated charcoal impregnated absorbent surfaces strip, Sunset Laboratory)를 설치하였다. 두 PM_{2.5} 사이클론 중 하나는 질량농도, OC, EC 및 WSOC 성분을 다른 하나는 수용성 이온성분들의 농도 분석을 위하여 사용되었다.

PM_{2.5} 입자 질량농도는 대기입자 시료채취 전·후 석영필터의 무게를 마이크로밸런스(Satorius CP2P-F)로 칭량한 후 결정하였다.

두 PM_{2.5} 사이클론 중 하나에서 채취한 시료는 석영필터의 1/4은 유기 및 원소탄소의 농도를 분석하는데, 3/4은 WSOC를 분석하는데 사용하였다. OC와 EC 정량 분석은 NIOSH 프로토콜인 thermal-optical transmittance(TOT)[15] 방법에 의하여 미국 Sunset Laboratory Inc.에서 수행되었다. 분석결과에 대한 공 시료(blank filters)의 배경농도를 보정하기 위하여 전체 측정시료의 10%에 해당하는 공 시료를 분진 채취시료의 분석방법과 동일하게 정량화하여 사용하였다. OC와 EC 측정의 정밀도는 전체 시료 중 12%에 대해 2회 분석한 결과에 의하면 각각 5.4, 10.1%로 조사되었으며, 42.065 µg sucrose에 대한 정확도 분석결과에 의하면 42.74 µg sucrose 값이 확인이 되어 분석에 대한 신뢰도는 우수하다고 할 수 있다. OC와 EC 농도의 검출한계는 공 시료 값의 표준편차에 3배로 계산하였으며 각각 0.36, 0.05 µg C/cm²이었다.

WSOC 분석을 위하여 3/4의 필터시료를 40 ml 바이알에 넣고 3차 증류수(18.2 MΩ) 30 ml를 주입한 후 약 60분 동안 초음파로 추출하였다. 추출액은 syringe 필터(0.45 µm)에 의해 여과한 후 TOC(total organic carbon, Shimadzu TOC-V series) 분석기에 의해 정량화하였다. WSOC는 TOC 분석기에 의하여 정량화된 총 수용성 탄소와 무기 수용성 탄소의 차이에 의해 계산된다. 탄산염 및 중탄산염 등으로 이루어진 무기 수용성 탄소는 염산으로 산성화시켜 발생한 이산화탄소를 질소가스에 의해 휘발시켜 비 분산 적외선(NDIR) 검출기에 의해 정량화한다. 공 시료의 배경농도를 보정하기 위하여 채취샘플의 약 10%의 공 시료를 분진채취 시료 추출절차와 똑 같은 방법으로 추출하여 TOC 농도를 정량화하였다.

8종의 이온성분(Cl⁻, NO₃⁻, SO₄²⁻, Na⁺, NH₄⁺, K⁺, Ca²⁺, Mg²⁺) 분석을 위한 시료추출은 WSOC 성분의 추출방법과 동일하게 수행하였다. 그리고 추출액을 0.45 µm의 필터에 의해 여과시킨 후 이온크로마토그래피(Metrohm 861)로 정량화하였다. 이온성분 역시 채취시료의 약 10%의 공 시료를 분석하여 실제시료 분석결과에 공 시료의 배경농도를 보정하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. PM_{2.5} 질량농도 및 화학적 성분의 일반적 특성

Table 1은 측정기간에 얻은 PM_{2.5}, 유기탄소(OC), 원소탄소(EC), 수용성 유기탄소(WSOC) 및 8종의 이온성분들의 평균농도 및 농도 범위의 요약을 나타낸다. 그리고 이번 측정결과와 화학적 성분들의

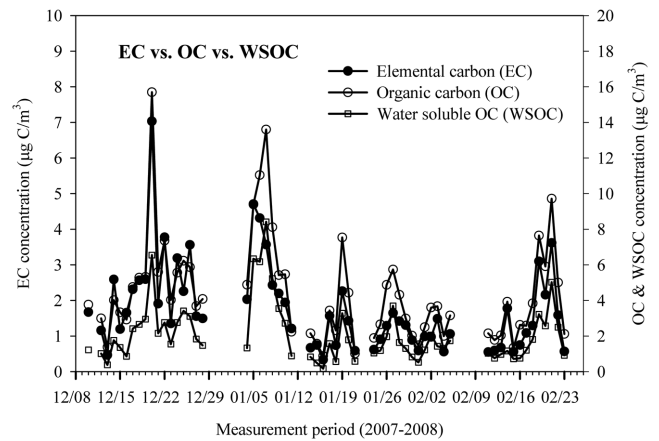
Table 1. Summary of PM_{2.5} mass, EC, OC, WSOC, and ionic species concentrations observed during winter intensive sampling period

Item	Unit	This work		Park et al. [13]	
		Average	Range	Average	Range
PM _{2.5}	μg/m ³	27.4	5.6~90.3	22.1	6.3~45.1
OC	μg/m ³	4.45	0.88~15.69	3.62	1.05~7.98
EC	μg/m ³	1.75	0.33~7.03	1.2.0	0.39~2.23
WSOC	μg/m ³	2.11	0.17~8.41	1.44	0.28~3.72
OC/EC	-	2.68	1.55~3.92	3.16	1.73~6.04
WSOC/OC	-	0.45	0.19~0.68	0.40	0.25~0.57
Cl ⁻	μg/m ³	1.17	0.48~2.23		
NO ₃ ⁻	μg/m ³	5.73	1.51~21.92		
SO ₄ ²⁻	μg/m ³	3.51	0.31~14.77		
Na ⁺	μg/m ³	0.83	0.34~2.02		
NH ₄ ⁺	μg/m ³	3.31	0.28~12.52		
K ⁺	μg/m ³	0.25	0.04~0.98		
Ca ²⁺	μg/m ³	0.41	0.01~0.80		
Mg ²⁺	μg/m ³	0.11	DL~0.72		

Table 2. Summary of PM_{2.5}, EC, OC, and WSOC concentrations and meteorological parameters observed during some high pollution events

Date	PM _{2.5}	EC	OC	WSOC	wind speed	Weather pattern
	μg/m ³	μg/m ³	μg/m ³	μg/m ³	m/s	
2007-12-17	29.67	2.31	4.75	2.41	1.7	Haze
2007-12-18	34.35	2.56	5.28	2.65	1.7	Haze
2007-12-19	28.75	2.60	5.32	2.95	1.7	Mist/haze
2007-12-20	90.30	7.03	15.69	6.54	1.2	Mist/haze
2007-12-21	44.93	1.91	5.60	2.15	2.0	Rain/mist
2007-12-22	37.86	3.77	7.36	2.76	1.3	Mist
2008-01-04	32.52	2.03	4.88	1.33	1.5	Mist
2008-01-05	56.56	4.70	9.39	6.34	1.5	Mist
2008-01-06	67.54	4.31	11.04	6.18	1.3	Mist/haze
2008-01-07	88.91	3.57	13.59	8.41	1.4	Mist/haze
2008-01-08	59.18	2.43	8.11	5.23	1.6	Fog/mist/haze
2008-01-09	41.85	2.20	5.42	3.54	1.5	Mist/haze
2008-01-10	45.35	1.94	5.47	2.72	1.7	Mist/haze
2008-01-16	9.26	0.33	0.88	0.17	3.3	Clear
2008-01-17	14.49	1.56	3.43	1.58	2.1	Clear
2008-01-18	10.75	0.74	2.32	0.56	2.4	Clear
2008-01-19	37.83	2.26	7.53	3.28	1.4	Clear
2008-01-20	20.77	1.43	4.43	1.78	1.2	Mist
2008-01-21	5.69	0.59	1.01	0.58	1.0	Rain/mist
2008-02-11	22.26	0.55	2.15	1.03	3.3	Clear
2008-02-12	18.88	0.59	1.78	0.76	3.6	Passing snow
2008-02-13	13.99	0.67	2.03	0.98	2.6	Clear
2008-02-14	24.99	1.78	3.92	1.16	2.1	Passing snow
2008-02-15	8.41	0.56	1.34	0.72	3.1	Passing snow
2008-02-16	17.30	0.75	2.63	0.75	2.5	Passing snow
2008-02-17	12.58	1.08	2.58	1.20	2.3	Passing snow
2008-02-18	15.59	1.29	3.84	1.81	2.0	Clear
2008-02-19	41.22	3.10	7.64	3.22	2.0	Haze
2008-02-20	28.58	2.16	5.91	2.57	2.1	Mist/haze
2008-02-21	52.29	3.62	9.71	5.02	1.5	Haze
2008-02-22	36.29	1.59	5.00	2.49	3.2	Mist/haze
2008-02-23	16.66	0.57	2.12	0.92	3.4	Rain/snow/mist

농도수준 비교를 위하여 Park 등[13]이 발표한 2007년 겨울철 자료를 정리하여 실었다. Table 1에서 볼 수 있듯이 이번 연구를 통하여

**Fig. 1. Temporal profiles of EC, OC, and WSOC concentrations.**

얻어진 PM_{2.5} 질량농도가 2007년 겨울철에 비하여 훨씬 좋지 않음을 알 수 있는데, 이것은 이번 측정기간에 대기 질을 악화시키는데 연관이 있는 안개, 연무, 박무현상이 2007년 겨울에 비하여 훨씬 많이 발생되었기 때문이다[16](Table 2 참조). 본 연구에서 겨울철 PM_{2.5} 질량농도는 5.6~90.3 μg/m³(평균 27.4 μg/m³)로 조사되었으며, OC/EC 비는 2.68로 2007년 3.16에 비하여 약간 낮게 관측되었다. OC/EC 비의 변화는 EC가 탄소성분의 1차 배출원 추적자로서 고려되어질 수 있다는 전제하에 배출 오염원, 오염원의 생성과정 또는 오염원 발생 지역들의 변화를 관찰할 수 있는 지시계로서 사용되어질 수 있다. 반면에 WSOC/OC 비는 0.45로 2007년 0.40에 비하여 약간 높게 조사되었다.

Fig. 1은 측정기간 중 얻어진 PM_{2.5}의 EC, OC 및 WSOC 농도의 일별 분포를 보여준다. Fig. 1에서 보는 바와 같이 간헐적으로 각 성분들의 농도 증가현상이 관측되었는데 이것은 측정기간 중 빈번하게 관측이 된 낮은 풍속, 연무 및 박무 현상 때문으로 사료된다(Table 2). 이와 같은 기상상태는 대기 중 오염물질의 확산을 심각하게 방해하므로, 오염물질의 농도를 증가시킨다. 광주지역에 2008년 1월 6일~7일에 관측한 PM_{2.5}, EC, OC 및 WSOC 농도는 각각 88.9, 4.7, 13.6 및 8.4 μg/m³이었다. 이날 안개가 형성된 것은 영하 7~8도를 이르던 이 지역 아침 최저기온이 7일에는 이보다 높은 영하 2~3도를 기록, 상층에는 찬 공기가 위치한 반면 땅 위 공기는 따뜻해졌기 때문이다. 여기에 따뜻한 공기가 남서와 남동쪽에서 ~1 m/s의 속도로 지속적으로 서서히 유입되어 상층의 찬 공기와 부딪히고 있기 때문에 안개 현상이 지속되었던 것이다. 또 대기 중에 잔뜩 긴 구름이 햇빛을 차단해 상·하층 공기의 온도차가 계속 유지되고 있는 점도 안개 현상이 지속된 이유이다[17]. 그리고 광주지역을 포함한 전국에 긴 안개가 서서히 박무로 변하면서 대기 질을 심하게 악화시켰을 것으로 판단한다(Table 2).

WSOC 입자의 흡습성질을 조사하기 위하여 WSOC와 수용성 이온(무기화합물) 성분들의 상대적인 양을 비교 평가하는 것은 중요하다. 유기 또는 무기성분들의 화학적 성질의 차이에도 불구하고 물에 대한 수용성 화합물의 친화력은 유기 및 무기성분을 포함하는 입자들의 CCN으로서 작용하여 기후냉각효과에 기여한다. 본 연구에서는 PM_{2.5} 수용성 성분(유기+무기화합물)으로부터 겨울철 측정 WSOC 입자의 흡습성질을 조사하였다. Fig. 2의 상단 부는 2007년 12월~2008년 2월에 측정된 PM_{2.5} 내 주요 수용성 이온성분(질산염,

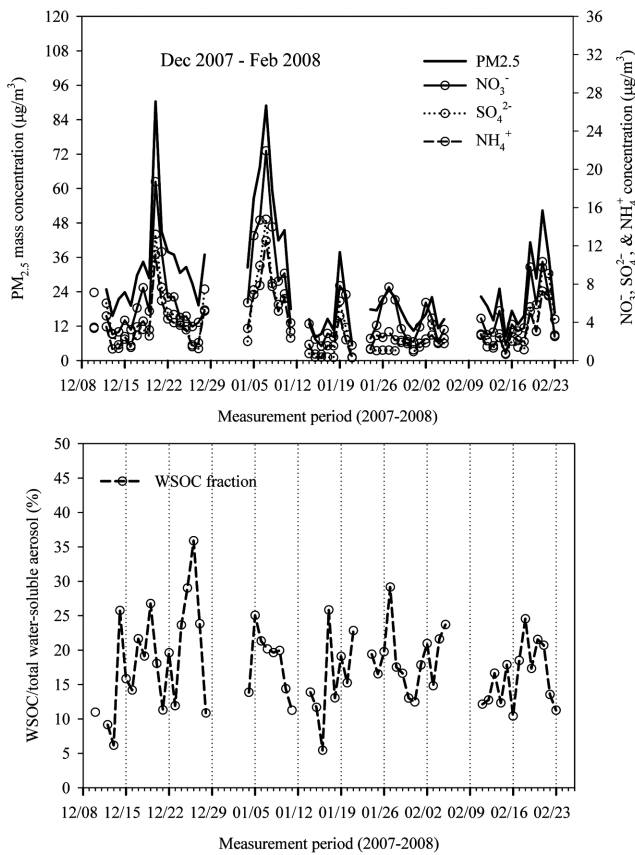


Fig. 2. Temporal profiles of PM_{2.5}, NO₃⁻, SO₄²⁻, and NH₄⁺ concentrations(upper part) and WSOC fraction(%).

황산염 및 암모늄 염)의 질량농도추이를 보여주며, 하단 부는 측정 기간 중 PM_{2.5} 입자 내 존재하는 총 수용성(무기+유기) 성분의 질량농도 중 WSOC 입자가 차지하는 비율의 변화를 나타낸다. WSOC 화합물의 질량은 WSOC 농도에 1.6을 곱하여 계산하였다[18]. Fig. 2에서 보는 바와 같이 WSOC 화합물 평균 질량분율은 17.6%로 5.4~35.9%를 나타내었으며, 측정위치가 달랐던 2007년 1~2월에 측정된 WSOC 화합물 평균 질량분율인 20.5%(9.9~40.0%)와 유사한 수준이었다. Park 등[13]에 의하여 2007년 1~2월 사이에 측정된 6세트의 MOUDI(Micro Orifice Uniform Deposit Impactor) 시료에 대해 입자크기별(0.056~18.0 µm) 총 수용성 에어로졸 질량 중 WSOC가 차지하는 질량분율을 조사하였다. 입자크기에 따른 WSOC 입자는 총 수용성 성분 질량농도 중 16.3~39.3%를 차지하였으며, 가장 큰 WSOC 농도의 질량분율 기여도는 0.056~0.095 µm에서 관측이 되었다. Seinfeld와 Pandis[19]에 의하면, 도시 대기 에어로졸의 수 농도는 대부분의 구름 응결핵 입자들을 차지하는 <0.1 µm의 입자들에 의해 좌우된다고 보고하였다. 본 연구결과는 광주지역 도시환경에서 CCN 입자들 사이에서 WSOC 물질의 함량이 최대 ~40%로 다른 수용성 무기물질과 비교하여 적게 분포하고 있지만, 도시 에어로졸과 수증기와의 상호작용을 연구하는데 있어서 WSOC 화합물의 역할을 간과할 수 없음을 의미한다.

3-2. PM_{2.5} 입자 탄소성분 특성 및 발생원 기여도 예측

Table 1에 의하면 OC의 평균농도는 4.45 µg/m³(0.88~15.69)로 OC 화합물(=1.6OC)[18]을 기준으로 PM_{2.5} 농도의 26.4%(14.1~39.4%)

Table 3. Relationships among PM_{2.5}, EC, OC, WSOC, and CO concentrations

Dependent variable	Regression relationship	R ²
PM _{2.5}	PM _{2.5} (µg/m ³)=12.04 EC(µg/m ³)+6.29	0.71
	PM _{2.5} (µg/m ³)=5.72 OC(µg/m ³)+1.96	0.89
EC	EC(µg/m ³)=0.62 WSOC(µg/m ³)+0.44	0.71
	EC(µg/m ³)=3.24 CO(ppm)-0.41	0.66
OC	OC(µg/m ³)=2.18 EC(µg/m ³)+0.63	0.85
	OC(µg/m ³)=1.65 WSOC(µg/m ³)+0.96	0.90
	OC(µg/m ³)=8.08 CO(ppm)-0.95	0.73
WSOC	WSOC(µg/m ³)=4.14 CO(ppm)-0.65	0.58

를 차지하였으며, Park 등[13]의 측정결과와 비슷한 OC 화합물의 기여율(26.1%)을 보여주었다. 그리고 EC의 평균농도는 1.75 µg/m³ (0.33~7.03)로 PM_{2.5}의 6.5%(2.5~13.3%)에 해당하였다.

Table 3과 Fig. 3은 EC, OC, WSOC 및 CO 성분들 사이의 상관관계를 보여준다. 본 연구에서 WSOC/OC 비는 0.19~0.68로 조사되었으며(Table 1), 낮은 WSOC/OC 비는 높은 불용성 OC 분율을 의미하며, 상당한 탄소 에어로졸이 1차적인 OC 배출에 의한 것으로 해석할 수 있을 것이다. 기존의 연구결과에 의하면, PM_{2.5}에 함유되어 있는 WSOC는 측정지역 및 계절에 따라 상당한 차이를 보이며, PM_{2.5}에 함유되어 있는 OC 중 48~77%를 차지하는 것으로 조사되었다[20]. 유럽 세 도시지역(Amsterdam, Barcelona, 및 Ghent)에서 측정된 PM_{2.5} WSOC/OC는 겨울에 0.33~0.40로 조사되었다[21]. 그리고 2006년 봄에 Helsinki에서 측정된 WSOC는 PM_{1.0} OC의 55~68%를 차지하는 것으로 조사되었다. 전체탄소 (OC+EC) 기준으로는 측정기간에 따라 40~52%를 차지하는 것으로 확인이 되었다[22]. Fig. 1 및 2에 의하면 WSOC 농도의 시간별 추이는 2차 수용성 무기 에어로졸(황산염, 질산염, 암모늄염)의 농도추이와 비슷하게 관측되었다. 이와 같은 관측결과에 의하면 PM_{2.5} 내 WSOC 성분이 2차적으로 상당히 발생되었을 것으로 추정하고 있다. Fig. 3에서와 같이, EC 농도는 WSOC와 CO사이에 기울기가 각각 0.62 및 3.24로 분석되었으며 결정계수(R²)가 각각 0.71 및 0.66으로 높은 상관성을 보여주었다. 또한 OC 농도 역시 EC, WSOC 및 CO 농도와 매우 우수한 상관관계를 나타낸 것으로 보아, 고온 연소원을 통해 도시 대기에 배출된 각 성분들이 매우 밀접한 관련성을 보이면서 대기 중에 분포하고 있음을 알 수 있다. OC와 EC 사이의 관계는 탄소성분의 발생원을 평가하는데 매우 중요하다. OC와 EC 사이의 높은 상관성은 OC와 EC의 많은 양이 1차 오염원에 의해 배출되는 것으로 설명할 수 있다. 결론적으로 광주지역에서 겨울철에 측정된 WSOC 입자는 대기 중 광화학 반응에 의한 2차적인 생성보다는 1차적인 배출이 좀 더 우세한 것으로 판단할 수 있다.

대기 중 유기탄소 에어로졸 입자는 오염원을 통하여 직접 배출(1차 오염원)되거나 대기 중 광화학 반응(2차 오염원)을 통해 생성되며 국지적 배출 오염원 종류 또는 지역의 기상 및 대기화학 조건들에 의존하면서 발생 오염원의 상대적인 기여도가 달라진다. 현재로서는 유기 에어로졸의 1차 및 2차 생성 분율에 대한 기여도를 평가하기 위한 직접적인 방법은 없기 때문에 1차 배출 연소 오염원의 추적자로 알려진 원소탄소를 활용하는 간접적인 방법이 사용되고 있다[23-25]. 원소탄소(EC)는 유기물질의 연소결과로서 직접 배출되기 때문에, 종종 1차 배출 OC의 추적자로 사용될 수 있다. 이 원리를 사용하는 기본적인 가정은 EC와 1차 생성 OC가 보통 동일한

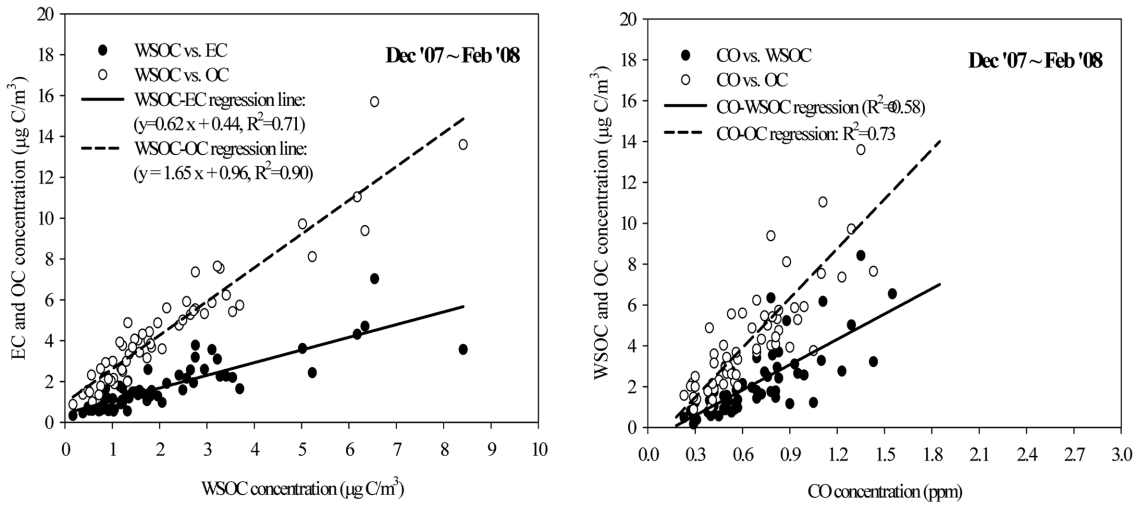


Fig. 3. Relationships among WSOC, EC, OC, and CO concentrations.

배출 오염원을 갖기 때문에 주어진 지역에 대한 1차 생성 OC/EC의 대표적인 비가 존재하는 것을 전제로 한다[23]. 본 연구에서 측정된 PM_{2.5} OC(또는 WSOC)의 2차 생성 기여도의 정량적인 평가를 위해서 EC 및 OC의 대기측정에 주로 의존하는 1차적인 OC/EC 비를 사용하였다.

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

여기서 $(OC)_{sec}$ 는 2차 생성 OC 농도($\mu\text{g}/\text{m}^3$), $(OC)_{tot}$ 는 OC의 전체 농도($\mu\text{g}/\text{m}^3$), $(OC/EC)_{pri}$ 는 오염원을 통해 직접 배출되는 OC/EC 비를 의미한다. 본 연구에서 (OC/EC) 비는 EC와 OC의 선형회귀분석 결과(Table 3)에 의하여 결정하였으며 1차 (OC/EC) 비로 2.18이 사용되었다. 또한, WSOC 농도의 1차 및 2차 기여율을 평가하는데 있어서도 OC와 동일하게 수행하였으며 1차적 $(WSOC/EC)$ 비인 1.65가 사용되었다(Table 3). Fig. 4는 측정기간 중 총 OC 및 2차 OC 농도와 WSOC 및 2차 생성 WSOC 농도의 변화를 보여준다. 2차 OC 에어로졸의 기여도는 $0.78 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (0~5.8 $\mu\text{g}/\text{m}^3$)로 전체 OC 중의 17.9%(0~44.4%)를 차지하였다. 1차적인 OC 에어로졸은 $3.7 \mu\text{g}/\text{m}^3$

(0.73~15.3 $\mu\text{g}/\text{m}^3$)로 평가되었다. 2차 생성 평균 WSOC 농도는 $0.34 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (0.0~4.3)로 평가되었으며, 전체 WSOC 중의 11.2%(0.0~51.4)를 차지하였다. 본 연구에서 평가한 2차 생성 WSOC 농도 기여도는 Park 등[13]이 겨울철에 수행한 결과(2차 WSOC: $0.24 \mu\text{g}/\text{m}^3$, 13.1%)와 유사하였다.

3-3. 수용성 이온성분 조성 및 황산염 입자 생성과정

겨울철 집중측정기간 중 얻은 모든 시료들에 대한 음 및 양이온 성분들의 전하수지(charge balance)를 조사하였다(Fig. 5); 총 양이온 당량농도($\mu\text{eq}/\text{m}^3$) = $1.06 \times$ 총 음이온 당량농도($\mu\text{eq}/\text{m}^3$) + 0.02, $R^2 = 0.98$, 총 음이온의 당량농도($\mu\text{eq}/\text{m}^3$)는 $[\text{Cl}^- + \text{NO}_3^- + 2\text{SO}_4^{2-}]$ 로 양이온의 당량농도($\mu\text{eq}/\text{m}^3$)는 $[\text{Na}^+ + \text{NH}_4^+ + \text{K}^+ + 2\text{Mg}^{2+} + 2\text{Ca}^{2+}]$ 이다. 이온수지에 의하면 측정된 PM_{2.5} 입자는 산성보다는 알칼리 특성을 보이는 것으로 조사되었다. 즉, 측정지역 대기 중에 황산과 질산을 NH₃에 의하여 (NH₄)₂SO₄와 NH₄NO₃ 화합물을 생성할 정도로 충분한 NH₃ 가스가 존재함을 의미한다. 측정기간 중 에어로졸 내 주 음이온은 질산염(NO₃)이며 주 양이온은 암모늄(NH₄)이었다. 황산염

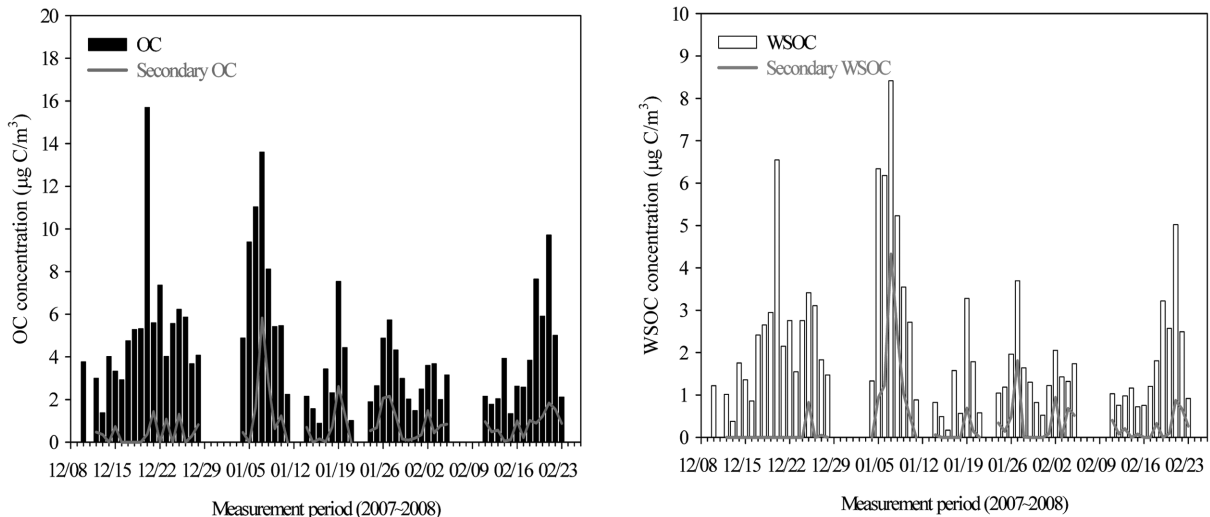


Fig. 4. Contributions of secondary OC and WSOC to OC and WSOC concentrations.

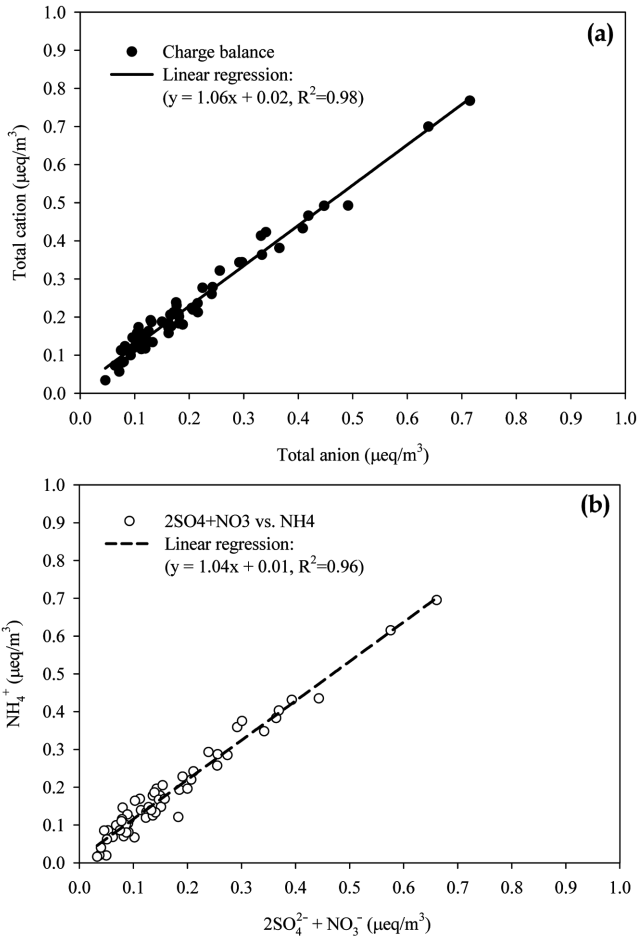


Fig. 5. Charge balance; (a) between total anion and total cation; (b) between $\text{SO}_4^{2-} + \text{NO}_3^-$ and NH_4^+ .

입자(SO_4^{2-})는 두 번째로 풍부한 음이온성분이다(Table 1 참조). NO_3^- , SO_4^{2-} 및 NH_4^+ 의 농도는 각각 $\text{PM}_{2.5}$ 의 21.0%(12.9~37.6%), 11.6%(2.5~25.9%), 및 11.7%(3.8~18.6%)을 차지하였다. 황산염과 질산염은 암모늄이온과 선형적으로 관련이 된다. $\{2[\text{SO}_4^{2-}] + [\text{NO}_3^-]\}$ 와 $[\text{NH}_4^+]$ 사이의 회귀 적합도 $\{[\text{NH}_4^+] = 1.04(2[\text{SO}_4^{2-}] + [\text{NO}_3^-]) + 0.01, R^2 = 0.96\}$ 에 의하면 기울기는 1보다 약간 크게 나타난 것으로 보아 측정된 대기 에어로졸이 약간 알칼리 성질을 갖고 있는 것으로 판단된다(Fig. 5). 이는 전체 음이온 및 양이온 수치결과와 일치한다. SO_4^{2-} 와 NO_3^- 의 중화 정도는 본 측정에서는 휘발된 암모늄이 고려되지 않았기 때문에 확실히 저 평가되었을 것이다.

대기 중 황산은 SO_2 와 OH 라디칼의 기상반응($\text{SO}_2 + \text{OH} \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{HO}_2$)과 구름 액적 내 SO_2 의 수용액 변환에 의해 생성된다. $\text{SO}_4^{2-}/\text{SO}_2$ 농도비는 황산염의 생성과정 또는 오염원을 조사하는 지시자로 사용된다. SO_2 와 SO_4^{2-} 사이의 선형회귀방정식은 다음과 같다; $\text{SO}_2(\mu\text{g}/\text{m}^3) = 0.23 \cdot \text{SO}_4^{2-}(\mu\text{g}/\text{m}^3) - 0.94, R^2 = 0.54$. 여름철에는 OH 라디칼 생성의 촉진으로 인해 SO_2 의 SO_4^{2-} 로의 강렬한 산화로 인하여 SO_2 농도는 감소된다. 반면에 겨울철에는 산화율이 감소하므로 SO_2 농도가 증가하는 현상을 보인다. SO_4^{2-} 생성은 SO_2 의 산화속도에 의해 영향을 받는다. 즉 여름철에는 높은 온도와 높은 대기산화제 농도때문에 높은 산화속도를 나타낸다. Fig. 5는 SO_4^{2-} 농도변화에 따른 $\text{SO}_4^{2-}/(\text{SO}_4^{2-} + \text{SO}_2)$ 비의 변화를 보여준다. Fig. 6에서 보는

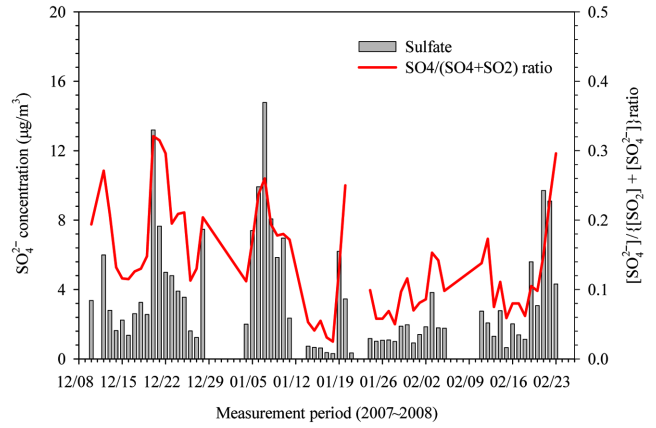


Fig. 6. Variation of sulfate-to-total sulfate ratio with sulfate levels.

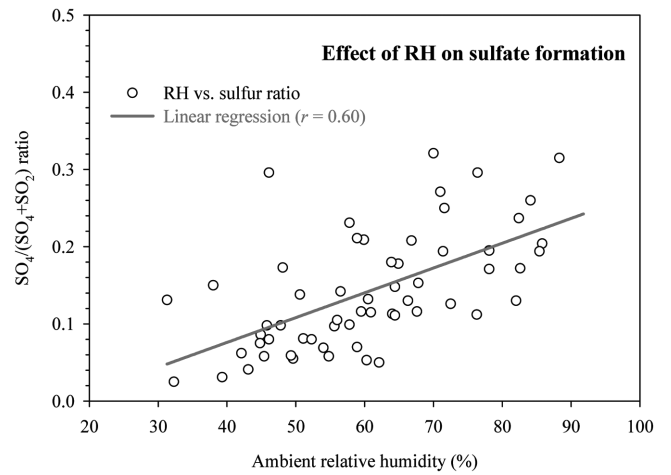


Fig. 7. Effect of relative humidity on sulfate formation.

바와 같이 SO_2 농도증가에 따라 SO_4^{2-} 농도도 평행하게 증가하는 것으로 확인이 되었다. 평균적인 $\text{SO}_4^{2-}/(\text{SO}_4^{2-} + \text{SO}_2)$ 비는 0.14(0.03~0.32)로 겨울철에 수행된 기존 연구결과와 유사한 비(0.2)가 조사되었다. SO_2 의 OH 라디칼에 의한 황산염으로의 기상 산화반응은 온도와 매우 밀접한 관계를 가지므로, 본 연구에서 확인된 바와 같이 겨울철에 낮은 $\text{SO}_4^{2-}/(\text{SO}_4^{2-} + \text{SO}_2)$ 비가 관측되었다. 낮은 비는 SO_2 의 국지적인 기상산화반응이 중요하지 않음을 가리킨다. 이것은 황산염 입자가 장거리 이동에 의한 영향 또는 황의 금속촉매산화, 구름 내 변환과정 등과 같은 수용액 상태의 변환과정에 의해 생성되었을 것으로 추정된다.

Fig. 7은 상대습도변화에 따른 황산염 입자의 생성 비를 나타낸다. 측정기간 중 상대습도는 평균 61%(31~92%)로 수용액 불균일 반응과 in-cloud 변환과정이 황산염 생성에 중요하게 작용했을 것으로 생각된다. 대신에, 느린 SO_2 의 기상산화반응에 의한 입자상응결 또는 흡수과정이 겨울철 낮은 $\text{SO}_4^{2-}/\text{SO}_2$ 농도비 0.17±0.11을 가져왔을 것이다.

4. 결 론

본 연구에서는 대기 중 유기 및 원소탄소(OC 및 EC), 수용성 유기탄소(WSOC) 및 이온성분들의 화학적 특성을 조사하기 위하여

광주지역에서 2007년 12월 11일~2008년 2월 23일 사이에 24시간 기준의 미세입자(PM_{2.5})를 측정하였다. OC 입자의 평균농도는 4.45 mg/m³(0.88~15.69)로 PM_{2.5} 농도의 26.4%(14.1~39.4%)를 차지하였으며, WSOC는 OC 농도의 19~68%를 차지하였다. PM_{2.5} 내 총 수용성 성분 중 WSOC 화합물이 차지하는 질량분율은 5.4~35.9%로 WSOC 함량이 <40%이지만 대기 에어로졸과 수증기와의 상호작용을 이해하는데 WSOC 화합물의 역할이 중요함을 의미한다. EC 추적자 기법으로 평가한 PM_{2.5} OC 및 WOSC 성분의 2차 생성 평균 기여도는 각각 총 OC 및 WSOC 농도 중의 17.9%(0.0~44.4%)와 11.2%(0.0~51.4%)를 차지하였다. 광주지역 겨울철에 측정된 황산염 입자는 낮은 SO₄²⁻/ (SO₄²⁻+SO₂)비와 상대습도변화를 고려했을 때 주로 장거리 이동, 수용액 상태의 SO₂의 불균일 반응 또는 구름 내 수용액 상태의 변환과정을 통하여 생성되었을 것으로 판단한다.

감 사

이 논문은 2006년 정부(교육과학기술부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 연구입니다(KRF-2006-331-D00287). 또한 2008년도 정부(교육과학기술부)의 재원으로 일부 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 기초연구사업입니다(R01-2008-000-20255-0).

참고문헌

1. Andreae, M. O., Jones, C. D. and Cox, P. M., "Strong Present-day Aerosol Cooling implies a Hot Future," *Nature*, **435**, 1187-1190 (2005).
2. Andreae, M. O. and Rosenfeld, D., "Aerosol-Cloud-Precipitation Interactions. Part 1. The Nature and Sources of Cloud-Active Aerosols," *Earth-Science Reviews*, **89**, 13-41(2008).
3. Jacob, D. J. and Winner, D. A., "Effect of Climate Change on Air Quality," *Atmos. Environ.*, **108**, 1-19(2008).
4. Zhuang, G. S., Yi, Z., Duce, R. A. and Brown, P. R., "Link between Iron and Sulfur Cycles suggested by Detection of Fe(II) in Remote Marine Aerosols," *Nature*, **355**(6360), 537-539(1992).
5. Saxena, P. and Hildemann, L. M., "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(1996).
6. Malm, W. C., Molnar, J. V., Eldred, R. A. and Sisler, J. F., "Examining the Relationship among Atmospheric Aerosols and Light Scattering and Extinction in the Grand Canyon Area," *J. Geophys. Res.*, **D1**(19), 19251-19265(1996).
7. Saxena, P., Hildemann, L. M., McMurry, P. H. and Seinfeld, J. H., "Organics alter Hygroscopic Behavior of Atmospheric Particles," *J. Geophys. Res.*, **100**, 18755-18770(1995).
8. Facchini, M. C., Decesari, S., Mircea, M., Fuzzi, S. and Loglio, G., "Surface Tension of Atmospheric Wet Aerosol and Cloud/Fog Droplets in relation to Their Organic Carbon Content and Chemical Composition," *Atmos. Environ.*, **34**, 4853-4857(2000).
9. Maria, S. F., Russell, L. M., Gilles, M. K. and Myneni, S. C. B., "Organic Aerosol Growth Mechanisms and Their Climate-forcing Implications," *Science*, **306**, 1921-1924(2004).
10. Decesari, S., Facchini, M. C., Matta, E., Lettini, F., Mircea, M., Fuzzi, S., Tagliavini, E. and J.-P. Putaud, J.-P., "Chemical Features and Seasonal Variation of Fine Aerosol Water-soluble Organic Compounds in the Po Valley, Italy," *Atmos. Environ.*, **35**, 3691-3699 (2001).
11. Yu, J. Z., "Chemical Characterization of Water Soluble Organic Aerosols in Hong Kong," 20th Annual Conference of American Association for Aerosol Research, October 15-19, Portland, OR, USA(2001).
12. Yu, J. Z., "Chemical Characterization of Water Soluble Organic Compounds in Particulate Matter in Hong Kong," Research Report (Ref # AS 01-018), Hong Kong EPD(2002).
13. Park, S. S., Hur, J. J., Cho, S. Y., Kim, S. J. and Kim, Y. J., "Characteristics of Organic Carbon Species in Atmospheric Aerosol Particles at a Gwangju Area during Summer and Winter," *J. Korean Soc. Atmos. Environ.*, **23**(6), 675-688(2007).
14. Turpin, B. J., Saxena, P. and Andrews, E., "Measuring and Simulating Particulate Organics in the Atmosphere: Problems and Prospects," *Atmos. Environ.*, **34**, 2983-3013(2000).
15. National Institute of Occupational Safety and Health(NIOSH), "Method 5040 Issue 1: Elemental Carbon (Diesel Exhaust)," NIOSH Manual of Analytical Methods, 4th ed., Cincinnati, OH.(1996).
16. Korea Meteorological Administration(http://www.kma.go.kr/sfc/sfc_03_02.jsp).
17. Korea Meteorological Administration(<http://www.kma.go.kr>).
18. Turpin, B. J. and Lim, H.-J., "Species Contributions To PM_{2.5} Mass Concentrations: Revisiting Common Assumptions For Estimating Organic Mass," *Aerosol Sci. Technol.*, **35**, 602-610(2001).
19. Seinfeld, J. H. and Pandis, S. N., *Atmospheric Chemistry and Physics: From Air Pollution to Climate Change*, John Wiley, Hoboken, N. J.(1998).
20. Zappoli, S., Andracchio, A., Fuzzi, S., Facchini, M. C., Gelencser, A., Kiss, G., Krivacsy, Z., Molnar, A., Meszaros, E., Hansson, H. C., Rosman, K. and Zebuhr, Y., "Inorganic, Organic and Macromolecular Components of Fine Aerosol in Different Areas of Europe in relation to Their Water Solubility," *Atmos. Environ.*, **33**, 2733-2743(1999).
21. Viana, M., Maenhaut, W., Brink, H. M., Chi, X., Weijers, E., Querol, X., Alastuey, A., Mikuska, P. and Vecera, Z., "Comparative Analysis of Organic and Elemental Carbon Concentrations in Carbonaceous Aerosols in Three European Cities," *Atmos. Environ.*, **41**, 5972-5983(2007).
22. Saarikoski, S., Sillanpaa, M., Sofiev, M., Timonen, H., Saarnio, K., Teinila, K., Karppinen, A., Kukkonen, J. and Hillamo, R., "Chemical Composition of Aerosols during a Major Biomass Burning Episode over Northern Europe in Spring 2006: Experimental and Modelling Assessments," *Atmos. Environ.*, **41**, 3577-3589(2007).
23. Turpin, B. J. and Huntzicker, J. J., "Identification of Secondary Organic Aerosol Episodes and Quantification of Primary and Secondary Organic Aerosol Concentrations during SCAQS," *Atmos. Environ.*, **29**, 3527-3544(1995).
24. Cabada, J. C., Pandis, S. N., Subramanian, R., Robinson, A. L., Polidori, A. and Turpin, B., "Estimating the Secondary Organic Carbon Aerosol Contribution to PM_{2.5} Using the EC Tracer Method," *Aerosol Sci. Technol.*, **38**, 140-155(2004).
25. Park, S. S., Harrison, D., Pancras, P. and Ondov, J. M., "Time Resolved Elemental and Organic Carbon Measurements at the Baltimore Supersite in 2002," *J. Geophys. Res. Atmos.*, **110**, D07S06 (2005).