

## PA9) 광주지역 여름 및 겨울철 미세입자 수용성 유기 및 무기성분 특성

### Characterization of Water Soluble Organic and Inorganic Species in PM<sub>2.5</sub> During Summer and Winter at a Gwangju Site

박승식 · 김대훈 · 조성용 · 김승재  
전남대학교 환경공학과

#### 1. 서 론

수용성 유기탄소(water soluble organic carbon, WSOC) 입자는 유기탄소처럼 1차 오염원과 휘발성 유기탄소화합물의 대기 중 산화를 통하여 2차적으로 생성된다(Saxena and Hildemann, 1996). 탄소성분(유기물질 및 원소탄소)은 미세입자 질량의 20~80%를 차지하는 것으로 알려져 있다. 유기탄소의 구체적인 화학적 성분분석은 시료를 벤젠, 에테르, 헥산, 또는 DCM(dichloromethane)과 같은 상당히 비극성 유기용매들로 추출하여 분석하는 데 초점이 맞추어져 왔다. 일반적으로 비극성 유기용매로 추출 가능한 유기물질의 질량은 총 유기에어로졸 입자의 50~60%만 차지하는 것으로 알려져 있다. 그러나 에어로졸-구름의 상호작용에 매우 중요한 성분으로 알려진 WSOC 화합물의 화학적 분석의 어려움은 구름 내 화학과정에 미치는 WSOC 화합물의 역할을 이해하는데 기술적인 한계를 드러내었다(Jacobson et al., 2000). 수용성 에어로졸 구성성분들은 흡습성질 때문에 구름 응결핵으로 작용하거나 시정장에 직접적으로 기여하므로 특히 중요하다. 대기 중 탄화수소 화합물의 화학반응을 통한 2차 유기탄소 에어로졸의 생성은 WSOC 화합물의 주요 오염원으로 알려져 있어 현재까지 완전하게 규명되지 않은 2차 유기탄소 에어로졸의 생성과정을 연구하기 위한 하나의 방법으로 WSOC의 화학적 특성 및 발생 오염원 규명에 대한 연구가 관심을 받기 시작하였다. 본 연구에서는 광주지역에서 여름 및 겨울철에 미세입자를 측정하여 여름 및 겨울철 수용성 유기탄소 및 이온성분의 차이를 분석하고 수용성 유기에어로졸의 거동, 생성과정 등을 밝히고자 한다.

#### 2. 연구 방법

원소탄소, 유기탄소, 수용성 유기탄소, 및 이온성분을 분석하기 위한 PM<sub>2.5</sub> 입자의 측정은 두 세트의 PM<sub>2.5</sub> 사이클론 샘플러에 의하여 광주광역시 전남대학교 토목공학과 3층 옥상에서 2008년 6월 1일~8월 22일(여름철)과 2008년 11월 26일~2009년 2월 28일(겨울철)에 24시간 기준으로 수행되었다. 입자채취를 위해 사용된 여지는 47mm 직경의 석영필터(Pallflex Tissuquartz 2500 QAO, Whatman)로 사용 전 공시료에 존재할 수 있는 탄소성분양을 최소화하기 위하여 ~500°C의 화로 내에서 약 10시간 동안 전 처리 하였다. 두 세트의 PM<sub>2.5</sub> 사이클론에서 채취된 시료들은 하나는 유기/원소탄소(OC 및 EC), 다른 하나는 수용성 유기탄소 및 이온성분 농도분석을 위하여 사용하였다. OC와 EC 정량 분석은 NIOSH 프로토콜인 thermal-optical transmittance(TOT) (NIOSH, 1996) 방법에 의하여 미국 Sunset Laboratory Inc.에서 수행되었다. OC와 EC 농도분석을 위한 채취필터를 미국에 보내기 전에 마이크로밸런스로 중량을 측정한 후 분석에 사용되었다. 분석결과에 대한 공 시료(blank filters)의 배경농도를 보정하기 위하여 전체 측정시료의 10%에 해당하는 공 시료를 본진 채취시료의 분석방법과 동일하게 정량화하여 사용하였다. 수용성 유기탄소(WSOC) 분석을 위하여 각 PM<sub>2.5</sub> 샘플(필터의 3/4에 해당)들을 40mL 바이얼에 각각 넣고 3차 증류수(18.2M $\Omega$ ) 30mL를 주입한 후 약 60분 동안 초음파 처리 및 30분 동안 기계적인 shaking에 의하여 추출하였다. 추출액은 syringe 필터(0.45 $\mu$ m)에 의해 여과 한 후 TOC(total organic carbon, Shimadzu TOC-V series) 분석기에 의해 정량화 하였다. WSOC는 TOC 분석기에 의하여 정량화된 총 수용성 탄소와 무기 수용성 탄소의 차이에 의해 계산된다. 탄산염 및 중탄산염 등으로 이루어

진 무기 수용성 탄소는 염산으로 산성화 시켜 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. 채취한 필터시료들의 수용성 이온성분의 분석은 3차 초순수에 의하여 초음파/기계적 shaking 추출과정을 거친 후 이온크로마토그래피(Metrohm 861)에 의해 8종의 이온성분( $Cl^-$ ,  $NO_3^-$ ,  $SO_4^{2-}$ ,  $Na^+$ ,  $NH_4^+$ ,  $K^+$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ )을 분석하였다.

### 3. 결과 및 고찰

표 1은 여름 및 겨울 집중측정기간 중 얻은  $PM_{2.5}$ , OC, EC, WSOC, OC/EC, WSOC/OC, OM/ $PM_{2.5}$ 의 자료를 정리한 표이다. 겨울철의 경우 측정기간을 1차 측정(Nov 26, '08~Jan 08, '09)과 2차 측정(Jan 19, '09~Feb 27, '09)로 구분하여 정리하였다. 표 1에 의하면 2차 측정기간 중  $PM_{2.5}$  질량농도가 약간 높게 나타나고 있으나 주요 구성성분들의 경우는 1차 측정기간에 더 높은 농도를 보여준다. 측정지역의 대기 질 악화는 주로 연무와 박무현상이 복합적으로 발생함과 동시에 대기가 상당히 정체되어 있을 때 나타나고 있으며 2차 측정기간이 1차 기간에 비해 좋지 않은 대기 질을 보여준다. 겨울철 측정기간 중  $PM_{2.5}$  평균농도는  $37.2(8.8\sim 111.0\mu g/m^3)$ 로 조사되었다. 2008년 12월 2~3일 및 9일, 2009년 2월 20일에 겨울철 황사현상이 연무/박무현상과 함께 발생하였는데 이때 관측한  $PM_{2.5}$  질량농도는 각각 69.7, 62.0,  $31.8\mu g/m^3$ 이었다. 황사발생기간 중  $PM_{10}$  질량농도는 각각 170.7, 119.1,  $137.5\mu g/m^3$ 이었다. 전체 측정기간 중 가장 높은  $PM_{2.5}$  농도는 연무/박무현상이 관측된 2009년 2월 11일에  $111.0\mu g/m^3$ 로 조사되었다.

Table 1. 2008/09년 여름 및 겨울 집중측정기간 중 얻은  $PM_{2.5}$ , OC, EC, 및 WSOC 농도분포.

항 목	June 1~Aug 22, '08		Nov 26, '08~Jan 08, '09		Jan 19~Feb 27, '09	
	평 균	범 위	평 균	범 위	평 균	범 위
$PM_{2.5}(\mu g/m^3)$	24.9	7.7-56.8	35.2	8.8-78.0	39.4	13.1-111.0
OC( $\mu g/m^3$ )	4.97	1.41-17.79	8.59	2.33-19.52	8.08	2.13-19.40
EC( $\mu g/m^3$ )	1.59	0.52-3.10	3.46	0.67-10.19	2.57	0.75-5.67
WSOC( $\mu g/m^3$ )	1.75	0.22-5.38	3.89	0.94-9.88	3.37	0.59-10.04
OC/EC(-)	2.85	1.56-4.61	2.69	1.51-5.36	3.36	1.45-7.96
WSOC/OC(-)	0.37	0.13-0.91	0.45	0.25-0.68	0.40	0.19-0.67
OM/ $PM_{2.5}$ (-)	0.30	0.12-0.64	0.35	0.17-0.62	0.33	0.14-0.62

조사에서 측정기간을 1차와 2차로 구분한 이유는 박무/연무현상의 일기유형이 발생되더라도 OC, EC 및 WSOC 농도가 확실한 차이를 보이고 있기 때문이다. 해당 기간 중 바람의 세기는 큰 차이를 보이지 않았다. 한 예로서 12월 9일(1차 측정)에 관측한  $PM_{2.5}$ , OC, EC, WSOC 농도는 각각 62.0, 19.5, 10.2,  $9.9\mu g/m^3$ 인 반면에, 2월 7일 및 11일(2차 측정)에 측정된 각 성분들의 농도는 104.3, 16.2, 2.6,  $9.4\mu g/m^3$  및 111.0, 19.4, 5.2,  $10.0\mu g/m^3$ 이었다.  $PM_{2.5}$ 와 EC 농도에서 확실한 차이를 나타내고 있음을 알 수 있다. 일반적으로 탄소성분의 발생원을 평가하는데 사용되는 OC/EC 비는 전 측정기간 중 3.0, 1차 및 2차 측정기간에는 2.7, 3.4로 관측이 되어 1차 측정 때 1차적인 탄소성분의 기여율이 높게 나타났다. 반면에 WSOC/OC 비는 1차 측정 때 0.45로 2차 측정(0.40) 때보다 약간 높게 조사되었는데 이것은 1차 측정기간 중에는 WSOC 생성이 2차적인 영향보다는 1차적인 배출과정이 더 크게 관여되었을 것으로 판단된다. 그림 1에 의하면 WSOC 입자는 평균적으로 OC 입자의 약 50%는 수용성 유기탄소(WSOC) 입자로 구성되어 있으며 매우 높은 상관관계( $R^2=0.88$ )를 갖는 것으로 보아 측정기간 중 두 성분의 발생원이 상당히 일치하고 있음을 짐작할 수 있다.

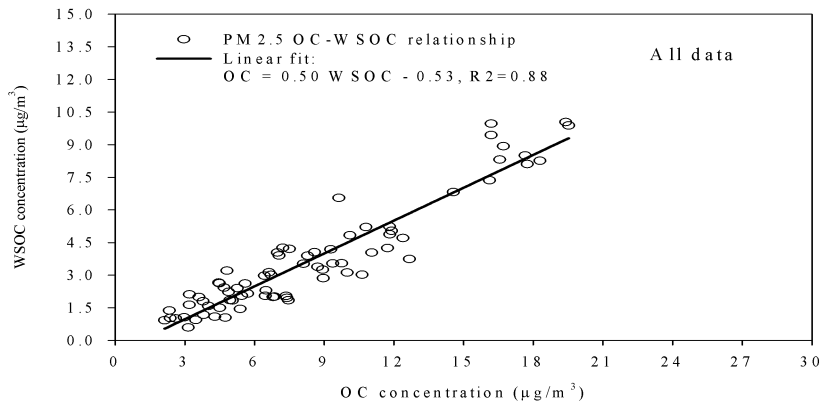


Fig. 1. 측정기간 OC와 WSOC 농도의 상관분석.

OC와 EC사이의 관계는 탄소성분 발생원을 평가하는데 매우 중요하게 사용된다. 일반적으로 OC와 EC사이의 높은 관련성은 두 탄소성분이 주로 1차적 연소 오염원에 의해 배출된 것으로 설명된다. 표 2는 겨울철 두 측정기간(A: Nov 26, '08~Jan 08, '09, B: Jan 19, '09~Feb 27, '09) 자료의 상관관계를 보여주는 표이다. EC 입자의 경우 CO와의 상관성을 분석하면 “A” 기간의 경우는 매우 높은 상관계수를 갖고 있지만 “B”의 경우는 보통의 상관성을 보이는 것으로 보아 “A” 기간의 EC는 1차적인 오염원이 지배적이지만 “B” 기간에는 EC 또는 CO 성분이 1차적인 발생원외에도 측정지점에 외부 유입 가능성이 있었을 것으로 판단된다. OC 입자의 경우 두 기간에 대해 EC와 비슷한 기울기(2.04, 2.08)을 보이지만 상관계수는 큰 차이를 보이고 있었다. 1차적인 OC 기여율을 평가하는데 두 기간 모두 동일한 OC/EC 비를 이용할 수 있지만 발생원의 상당한 차이가 있음을 알 수 있다. 기존의 연구결과를 토대로 본 연구 결과를 분석해보면 “A” 기간에 측정된 OC 입자는 대부분이 자동차를 포함한 1차적인 연소 오염원에 의해 대기 중에 배출된 것으로 판단되지만 “B” 기간의 경우에는 1차적인 오염원에도 2차 생성 및 외부 유입가능성을 짐작할 수 있다. WSOC 입자의 경우는 1차 오염원의 추적자로 일반적으로 알려진 EC와 CO 농도에 대해서 “A” 기간의 경우는 매우 높은 상관성을 나타내는 것으로 보아 측정된 WSOC입자가 1차적인 오염원과 매우 밀접한 관계가 있음을 짐작할 수 있다. 반면 “B” 기간에는 CO와는 높은 상관계수를 보이지만 EC와는 낮은 상관성을 보이는 것으로 보아 WSOC 오염원이 1차 및 외부 유입에 의한 기여율로 복합적으로 나타난 것처럼 보이지만 더 조사가 필요하다.

Table 2. PM<sub>2.5</sub> OC, EC, WSOC 및 CO 농도사이의 상관관계.

종속변수	기간	회귀분석(regression analysis)	결정계수(R <sup>2</sup> )
EC	A	EC(µg/m <sup>3</sup> ) = 6.29 CO(ppm) - 0.83	0.85
	B	EC(µg/m <sup>3</sup> ) = 3.83 CO(ppm) + 0.17	0.57
OC	A	OC(µg/m <sup>3</sup> ) = 2.04 EC(µg/m <sup>3</sup> ) + 1.54	0.85
	B	OC(µg/m <sup>3</sup> ) = 2.08 EC(µg/m <sup>3</sup> ) + 2.74	0.40
WSOC	A	WSOC(µg/m <sup>3</sup> ) = 0.94 EC(µg/m <sup>3</sup> ) + 0.64	0.75
		WSOC(µg/m <sup>3</sup> ) = 6.31 CO(ppm) - 0.42	0.73
	B	WSOC(µg/m <sup>3</sup> ) = 1.05 EC(µg/m <sup>3</sup> ) + 0.69	0.29
		WSOC(µg/m <sup>3</sup> ) = 9.22 CO(ppm) - 2.24	0.72

## 사 사

이 논문은 2008년도 정부(교육과학기술부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 기초연구사업임 (No. R01-2008-000-20255-0).

## 참 고 문 헌

- Jacobson, M.C., H.-C. Hansson, K.J. Noone, and R.J. Charlson (2000) Review of Geophysics, 38, 267-294.
- Saxena, P. and L.M. Hildemann (1996) J. Atmos. Chem., 24, 57-109.