

# Thermal Desorption-comprehensive Two Dimensional Gas Chromatography-time of Flight Mass Spectrometry (TD-GCxGC-TOFMS)을 이용한 서울 대기 중 PM<sub>2.5</sub> 유기성분 분석

## Analysis of Organic Compounds in Ambient PM<sub>2.5</sub> over Seoul using Thermal Desorption-comprehensive Two Dimensional Gas Chromatography-time of Flight Mass Spectrometry (TD-GCxGC-TOFMS)

이지이\*<sup>\*\*\*</sup> · Douglas A. Lane · 허종배<sup>1)</sup> · 이승묵<sup>1)</sup> · 김용표<sup>2)</sup>

캐나다 환경부, <sup>1)</sup>서울대학교 보건대학원 환경보건학과,

<sup>2)</sup>이화여자대학교 환경공학과

(2009년 5월 26일 접수, 2009년 6월 24일 수정, 2009년 8월 17일 채택)

Ji Yi Lee\*<sup>\*\*\*</sup>, Douglas A. Lane, Jong-Bae Huh<sup>1)</sup>, Sung-Muk Yi<sup>1)</sup> and Yong Pyo Kim<sup>2)</sup>

*Air Quality Research Division, Science and Technology Branch, Environment Canada*

<sup>1)</sup>*Department of Environmental Health, School of Public Health, Seoul National University*

<sup>2)</sup>*Department of Environmental Science and Engineering, Ewha Womans University*

(Received 26 May 2009, revised 24 June 2009, accepted 17 August 2009)

### Abstract

Characteristics and advantages of the thermal desorption-comprehensive two dimensional gas chromatography-time of flight mass spectrometry (TD-GCxGC-TOFMS) were discussed and the organic compound's analysis result was shown for the ambient PM<sub>2.5</sub> sample collected in Seoul, Korea. Over 10,000 individual organic compounds were separated from about 70 µg of aerosols in a single procedure with no sample pre-treatment. Among them, around 300 compounds were identified and classified based on the mass fragmentation patterns and GCxGC retention times. Several aliphatic compounds groups such as alkanes, alkenes, cycloalkanes, alkanolic acids, and alkan-2-ones were identified as well as 72 PAH compounds including alkyl substituted compounds and 8 hopanes. In Seoul aerosol, numerous oxidized aromatic compounds including major components of secondary organic aerosols were observed. The inventory of organic compounds in PM<sub>2.5</sub> of Seoul, Korea suggested that organic aerosol were constituted by the compounds of primary source emission as well as the formation of secondary organic aerosols.

**Key words :** Thermal desorption (TD), Comprehensive two dimensional gas chromatography (GCxGC), Time of flight mass (TOFMS), PM<sub>2.5</sub>, Organic compounds

\*Corresponding author.

Tel : +82-(0)2-3277-2902, E-mail : yijiyi@gmail.com

\*\*Present address : Department of Environmental Science and Engineering, Ewha Womans University

## 1. 서 론

대기 입자는 크게 황산염과 질산염, 무기원소 등의 무기성분과 EC(원소상 탄소, elemental carbon)와 OC(유기탄소, organic carbon)로 구분되는 탄소성분(탄소 입자), 그리고 수분으로 나눌 수 있다(Seinfeld and Pankow, 2003). 지난 수십 년 동안 무기성분에 관한 연구는 많은 진척을 이루어 이들의 주요 배출원 및 대기에서의 영향에 대해 이해를 할 수 있었다. 탄소 입자는 미세먼지 질량 농도의 20~90%를 차지하고 있으나(Kanakidou *et al.*, 2005), 탄소 입자에 대해서는 EC와 OC의 총 농도의 측정에 대한 연구만 주로 진행되었을 뿐, 탄소 입자를 구성하는 1,000여 종이 넘는 개별 유기성분들의 종류 및 특성에 대한 연구는 미흡한 실정이다.

현재 대기 입자에 분포하는 유기성분 특성에 관한 연구는 여러 관점에서 진행되고 있다. Saxena *et al.* (1995)의 연구에 의하면 대기 입자를 구성하는 유기성분들의 종류 및 화학적 성질에 따라 입자의 흡습성이 달라진다. 이는 대기 시정 변화뿐만 아니라 구름 생성 요인인 cloud condensation nuclei (CCN)에도 영향을 끼치기 때문에 정확한 기후 변화를 예측하기 위해서는 입자에 분포하는 어떠한 유기성분들이 입자의 흡습성을 얼마나 바꾸는지를 파악해야 한다. 또한, 유기성분은 태양광을 흡수하여 대기의 에너지 용량을 증가시키기 때문에 기후 변화에 큰 영향을 미치게 된다(Seinfeld and Pankow, 2003).

유기성분의 일부, 예를 들어 다환방향족탄화수소(PAHs, polycyclic aromatic hydrocarbons) 등의 성분은 발암성, 또는 발암가능성 물질들로 알려져 있다. 대기 입자의 노출량이 증가할 수록 인체 위해도가 증가하는 연구가 밝혀진 이후(NRC, 1998), 최근 연구 결과에 의하면 입자성분 중 유기성분 부분이 인체 위해도 증가와 관련성이 크다는 연구결과를 보고하였다(Urch *et al.*, 2004). 이에 관련하여, 세계 여러 연구자들이 유기성분과 인체 위해성 간의 관계를 보다 정확하게 규명하기 위해 입자 내 개별 유기성분들을 분석하는 연구들을 진행 중이다(Hiyoshi *et al.*, 2005; Xia *et al.*, 2004; Welthagen *et al.*, 2003; Helmig *et al.*, 1992).

뿐만 아니라 대기 입자에 존재하는 유기성분은 배

출원, 또는 생성원에 따라 그 종류와 농도가 다를 수 있기 때문에, 유기성분 분석은 대기 입자의 주요 기여원의 종류와 그 영향도를 정량화하는 데 도움이 된다. 예를 들어, 미세먼지가 (1) 휘발유자동차에서 배출되었는지, 경유자동차에서 배출되었는지, (2) 자동차에서 배출되었는지, 생체소각 과정에서 배출되었는지, (3) 배출된 것인지, 대기 중에서 광화학반응에 의해 생성된 것인지, (4) 국지적인 것인지, 장거리이동에 의한 것인지 구분할 수 있다면 효과적인 미세먼지 저감대책을 수립할 수 있을 것이며, 이는 입자의 유기성분 분석을 통해 어느 정도 가능하다(Eiguren-Fernandez *et al.*, 2008; Cheng *et al.*, 2006; Fine *et al.*, 2004; Hamilton *et al.*, 2004; Schauer and Cass, 2000).

이러한 연구들이 이루어지기 위해서는 대기 입자에 분포하는 유기성분들의 개별 성분 분석이 기본적으로 이루어져야 한다. 하지만, 여러 유기성분은 먼지와 복잡하게 섞여 있고, 종류가 다양하며, 미세먼지 내 저농도 수준( $\text{ng}/\text{m}^3$  또는  $\text{pg}/\text{m}^3$ )으로 존재하기 때문에 먼지로부터 유기성분을 추출, 분석하는 어려움 때문에 제한적으로 연구가 진행되어 왔다. 현재 입자 내의 100여 종의 유기성분이 동정 및 정량화되어 있다(Zheng *et al.*, 2002). 하지만 이것은 입자에 존재하는 전체 유기성분의 10~40%만이 동정된 것으로 추측되고 있다(Seinfeld and Pandis, 2006). 또한, 국내에서는 PAHs 등 몇 종류의 유해성 유기성분에 대해서만 동정 및 정량화가 이루어졌고(김영성 등, 2003) 이 분야에 대한 연구는 전무한 실정이다.

현재 보편적인 에어로솔 내 유기성분 분석방법은 유기용매를 이용하여 추출(Solvent Extraction, SE)한 후 가스크로마토그래프-질량분석기(GC-MS)로 분석하는 것이다(Cheng *et al.*, 2006; Schauer and Cass, 2000). 하지만, 이 분석방법은 시간과 노동력 소모가 상당하고, 1,000여 종이 넘고 여러 이성질체를 포함하고 있으며 입자와 복잡하게 얽혀있는 유기성분들을 완전히 분리하지 못하고, 정확하고 정밀한 질량스펙트럼 정보를 확보하는 데 한계가 있다(Welthagen *et al.*, 2003). 따라서, 본 연구에서는 기존의 분석방법의 한계를 극복하기 위해 새로운 분석방법인 Thermal desorption (TD) 추출법과 two dimensional gas chromatography-time-of-flight-mass spectrometry (GCxGC-TOFMS)을 이용하여 서울 미세먼지에 분

포하는 유기성분들을 분석하였다. 현재 독립적으로 작동하는 세계의 분석장치의 조합인 TD-GC×GC-TOFMS가 대기 에어로솔과 같은 복잡한 매체에서 유기성분을 개별 분석하는데 가장 알맞은 기기로 평가되고 있다(Welthagen *et al.*, 2003).

본 연구에서는 서울 대기 중에서 2003년 3월부터 2005년 4월까지 채취한 PM<sub>2.5</sub> 시료 중 스모그 현상이 뚜렷했던 2004년 1월 19일에 채취한 PM<sub>2.5</sub> 분석 결과를 대표적 사례로 보고하여, TD-GC×GC-TOFMS의 성능을 제시하고, 서울의 PM<sub>2.5</sub>에 분포하는 유기성분의 종류를 파악하고자 한다. 이 결과를 토대로 서울 PM<sub>2.5</sub>에 분포한 유기성분들의 목록을 작성하고 앞으로 진행되어야 할 에어로졸 내 유기성분 특성 연구에 대해 제시할 수 있을 것으로 기대된다.

## 2. 실험 및 분석

### 2.1 시료 채취 장소 및 방법

본 연구를 위한 시료의 채취는 서울시 종로구 연건동에 소재한 서울대학교 보건대학원 옥상(지상

17m)에서 수행하였다. 시료는 16.7 L min<sup>-1</sup>의 유량이 유지되는 URG Cyclone & Filter pack (2-Channel system)을 사용하여 24시간 동안 채취하였다. 이 장치는 사이클론을 통하여 거대입자를 제거하고, PM<sub>2.5</sub> 이하

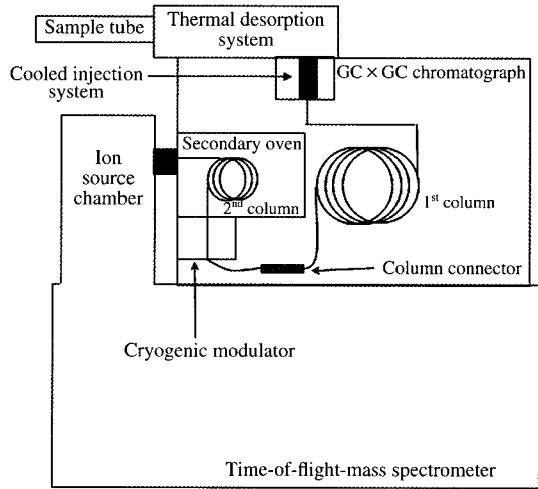


Fig. 1. Schematic diagram of the TD-GC×GC-TOFMS system.

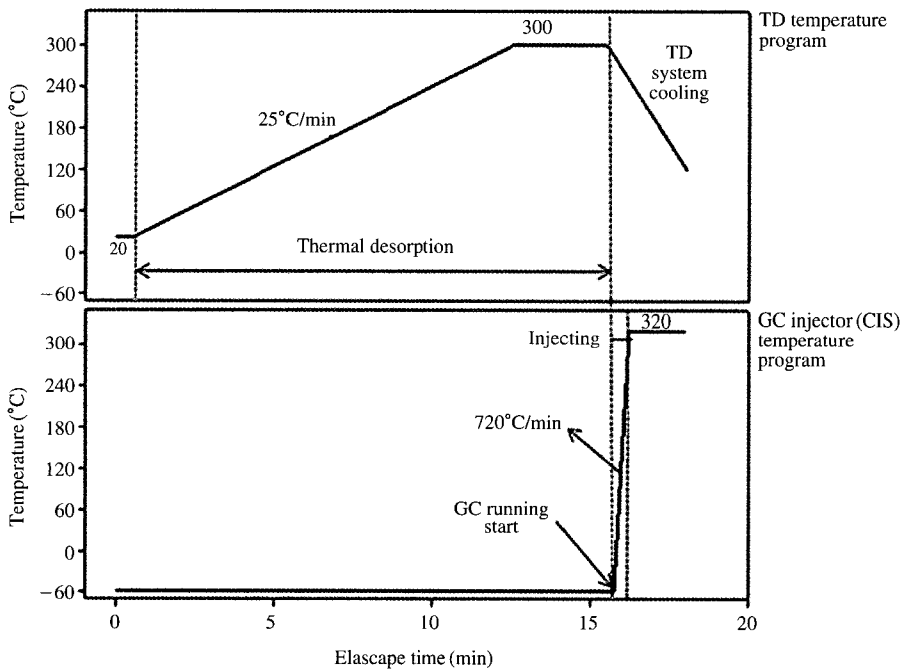


Fig. 2. Temperature program on the TD and CIS system.

의 입자만을 여지에 모이게 하는 필터팩을 연결한 것이다. 유기 성분 외에도 질량 농도와 OC, EC 농도를 분석하였다. 탄소입자 채취를 위하여 500°C에서 8시간 이상 구운 석영 필터를 사용하였다. 자세한 채취 방법과 OC, EC 분석 방법은 Kim *et al.* (2007)에 제시하였다.

2.2 시료 처리 및 분석

PM<sub>2.5</sub>가 채취된 필터의 0.84 cm<sup>2</sup>에 해당되는 면적을 잘라서 내부표준물질 Phenanthrene-d10을 5 ng 주입한 후, TD 시스템(Gerstel Inc.)을 위해 제작된 외경 6.0 mm의 유리튜브(Gerstel Inc.)에 삽입하였다. 시료가 삽입된 유리튜브는 자동주입장치(Gerstel Inc.)에 장착시킨 후 TD 온도 프로그램을 가동하였다. 그림 1은 본 연구에 사용한 TD-GCxGC-TOFMS의 모식도를 보여주고 있다. 본 연구에서 사용한 GCxGC-TOFMS는 LECO사 제품으로 GCxGC는 두번째 오븐이 별도로 부착된 Agilent 6890이고, TOFMS는 Pegasus IV이다. TD 온도 프로그램이 종료되면 PM<sub>2.5</sub>로부터 탈착된 화학성분들은 GCxGC 주입구에 장착된 Cooled injection system (CIS) (Gerstel Inc.)에서 -60°C 상태로 응축되었다가 CIS 온도프로그램이 가동하기 시작하며 첫번째 GC 컬럼으로 주입된다. 본 연구에서 사용한 TD 및 CIS 온도 프로그램은 그림 2와 같다. CIS 온도 프로그램이 가동하기 시작하는 동시에 GCxGC도 가동한다. 이 연구에서 사용한 GCxGC-TOFMS 분석조건은 표 1과 같다. TD에서 CIS까지의 운반가스의 효율적인 흐름을 위하여 TD와 CIS에서 모두 Solvent venting mode를 적용하였다.

GCxGC에서 분리된 각 성분들은 40~600 u 범위에서 모든 질량이온들을 획득(full scan mode)하였고, 질량 스펙트럼 획득 속도는 200 spectra/sec이었다. GCxGC-TOFMS에서 분리된 성분들의 정보를 수집, 분석하기 위해서는 LECO 사의 ChromaTOF software (version 3.32)를 사용하였다. 각 성분들의 동정을 위해서는 US National Institute of Standards and Technology (NIST)와 Willey, 그리고 in-house PAC 라이브러리를 사용하여 Similarity (S)와 Reverse (R)의 값들이 모두 800 이상인 성분들에 대해서만 분석 대상 범위로 선정하였다 (Dallüge *et al.*, 2002). S와 R는 NIST에서 정의한 값으로 실제 시료에서 얻은 성분

Table 1. Parameters of the GCxGC-TOFMS system used in this study.

GCxGC parameter				
I. Columns characters				
	Phase	Length (m)	Inter diameter (mm)	Location
1 <sup>st</sup> column	DB-5MS	30	0.25	GC oven
2 <sup>nd</sup> column	DB-17MS	1.15	0.18	Secondary oven
II. Temperature program on first and secondary oven				
III. Thermal Modulator parameter				
Temperature offset (°C)	Secondary dimension separation time (sec)	Hot pulse time (sec)	Cool time (sec)	
20	5	0.60	1.90	
IV. Others				
Carrier gas	Carrier gas flow rate (mL/min)	Transfer line temperature (°C)	Flow mode	Inlet mode
He	1.3	300	Constant	Solvent vent
TOFMS parameter				
Mass range (u)	Acquisition rate (spectra/sec)	Electron energy (V)	Ion source temperature (°C)	
40~600	200	-70	225	

들의 mass fragmentation 패턴과 질량 스펙트럼 라이브러리에 제시된 mass fragmentation 패턴과 비교하였을 때 일치하는 정도를 평가할 수 있다. S는 실제 샘플에 존재하는 모든 질량 스펙트럼을 라이브러리의 질량 스펙트럼과 비교하여 일치 정도를 평가하는 반면, R은 실제 샘플의 질량 스펙트럼 중 라이브러리에 존재하는 질량 스펙트럼만을 비교하였을 때 일치 정도를 나타낸다. 실제 샘플과 라이브러리의 질량 스펙트럼이 완벽하게 일치할 경우 S와 R의 값은 모두 999를 가지게 되고, 최소값은 0이다.

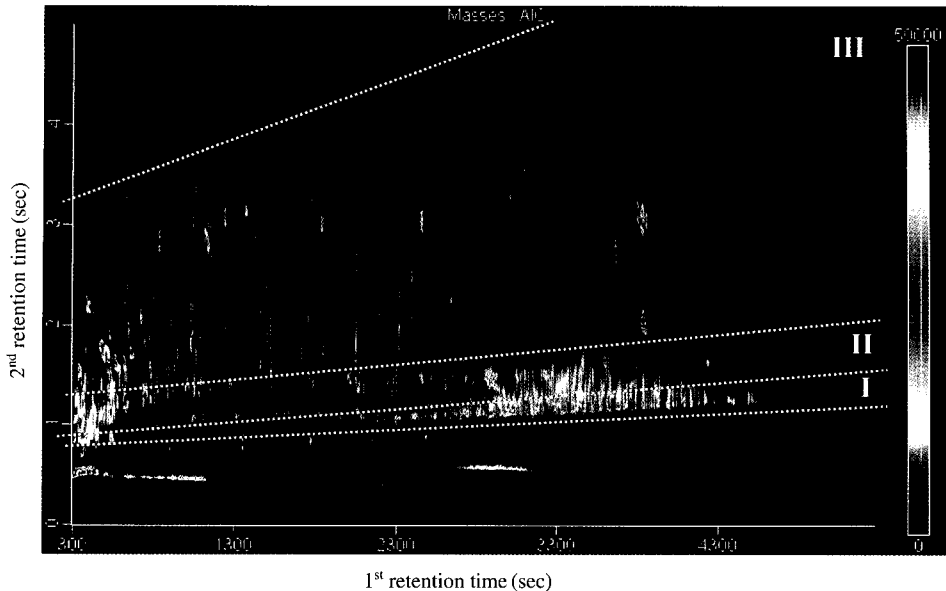


Fig. 3. Two-dimensional (2D) GCxGC-TOFMS Analytical Ion Chromatogram (AIC) of a Seoul PM<sub>2.5</sub> sample in 2D plot.

### 3. 결 과

#### 3.1 일반적 특성

그림 3은 서울시 종로구 연건동에서 스모그 현상을 뚜렷하게 관찰할 수 있었던 2004년 1월 29일 측정된 PM<sub>2.5</sub>에서 TD-GCxGC-TOFMS로 추출 및 분리한 유기성분들의 two dimensional (2D) analytical ion chromatogram (AIC)를 보여주고 있다. x축은 첫째 컬럼(DB-5MS, 증기압에 따른 분리)에 대한 체류시간을 의미하고, y축은 둘째 컬럼(DB-17MS, 극성에 따른 분리)에 대한 체류시간을 나타낸다. 그림 3에 표시된 색상강도는 GCxGC-TOFMS에서 분리된 각 성분들의 피크면적을 나타낸다. 2004년 1월 19일에 측정된 PM<sub>2.5</sub>, OC, EC 농도는 63.5  $\mu\text{g m}^{-3}$ , 18.3  $\mu\text{g m}^{-3}$ , 3.93  $\mu\text{g m}^{-3}$ 이었다. 본 분석에 사용한 PM<sub>2.5</sub> 질량은 약 70  $\mu\text{g}$ 이었고, 여기서 분리된 화학성분들의 수는 약 10,000여 개였다. 그 중 질량 스펙트럼 라이브러리에서 S와 R 모두 800 이상인 성분들은 약 1,000여 종이였다. 보다 정확한 성분 동정을 위하여 비록 S와 R 모두 800 이상을 가지더라도 각 성분들의 mass fragmentation 패턴과 라이브러리의 mass

fragmentation 패턴을 모두 비교, 분석하였고, 표준시료가 있는 성분들 경우에는 표준시료의 체류시간과 시료에서 동정된 성분의 체류시간을 비교하여 성분들을 동정하였다.

그림 3에 표시한 바와 같이 2D AIC는 성분들에 따라 크게 세 영역으로 나뉘어진다. 첫번째 영역(2<sup>nd</sup> column R.T범위: 0.7~1.2 sec)에서는 여러 alkanes, alkenes, alkynes들이 분포하였고, 두번째 영역(2<sup>nd</sup> column R.T범위: 1.0~1.8 sec)에는 alkenes, cycloalkanes 및 여러 oxidized alkanes (alkanoic acids and alkan-2-ones)들이 동정되었다. 세번째 영역(2<sup>nd</sup> column R.T 범위: 1.3~5.0 sec)은 여러 oxidized aromatic compounds와 PAHs, hopanes들이 분포하였다.

본 시료는 스모그 현상이 있을 때 채취되었기 때문에 일차오염원에서 배출된 여러 유기성분들과 더불어 대기 휘발성 유기화합물들(VOCs)의 광화학반응으로 인한 산화성 유기성분들이 많이 포함되어 있을 것으로 예상되었다. 따라서, 본 연구에서 동정된 성분들은 크게 일차 오염원에서 배출된 유기성분과 함께 이차 유기에어로솔을 구성하고 있는 여러 산화성 유기성분을 동정하는 데 목표를 두었다.

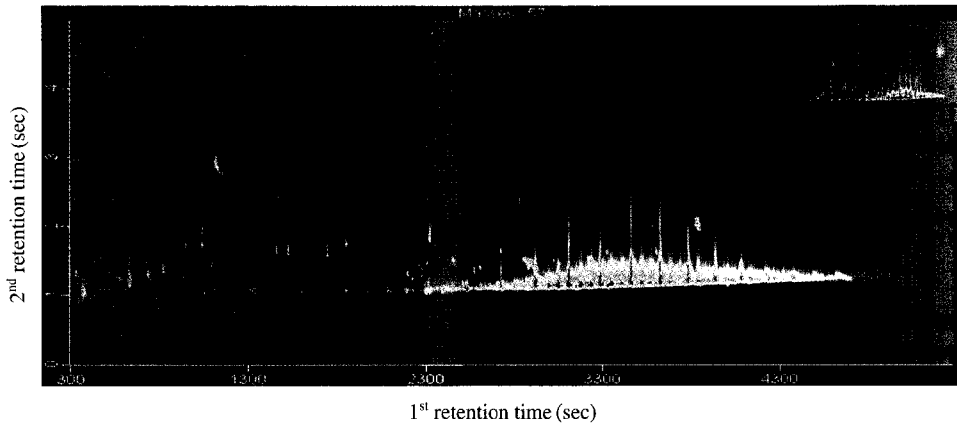


Fig. 4. GCxGC chromatogram of alkanes extracted by mass 57 in 2D plot.

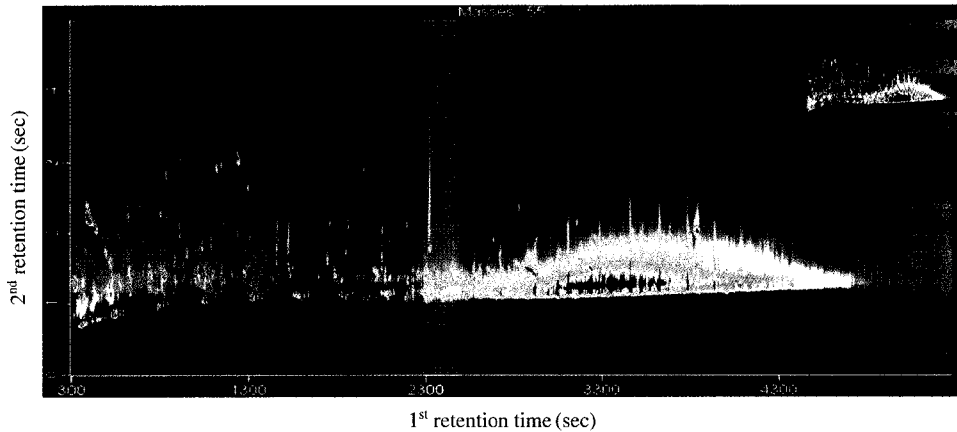


Fig. 5. GCxGC chromatogram of alkenes and cycloalkanes extracted by mass 55 in 2D plot.

### 3.2 유기 성분 특성

#### 3.2.1 Alkanes, Alkenes, and Cycloalkanes

Alkanes은 PM<sub>2.5</sub>를 구성하는 대표적인 유기성분으로서 자동차 연소, 고기구이 (meat cooking), 천연가스 연소 등 대부분의 일차오염원에서 배출된다(Seinfeld and Pandis, 2006). Alkanes의 mass fragmentation 패턴은 전형적으로 C<sub>n</sub>H<sub>2n+1</sub><sup>+</sup> 이온의 시그널을 보인다(Welthagen *et al.*, 2003). 질량 스펙트럼 라이브러리에서 동정한 alkanes의 주요이온 (mass to charge ratio (m/z))은 57 m/z과 71 m/z였다. 그림 4는 그림 3에서 57 m/z로 추출한 2D 크로마토그램이다. TOFMS는 200 spectra/sec의 빠른 속도로 질량스펙트럼을 얻

을 수 있기 때문에 각 성분들에 대한 전 범위에서의 질량스펙트럼 정보를 정확하게 얻을 수 있다. 따라서, 그림 4와 같이 각 성분들의 주요이온으로 크로마토그램을 추출하여 성분들을 동정할 수 있다. 본 시료에서 동정된 Alkanes는 주로 C5부터 C34까지로, 약 100종이 동정되었다.

또한 서울 PM<sub>2.5</sub> 내에는 Alkanes과 더불어 Alkenes 및 Cycloalkanes들의 분포가 뚜렷히 보였다. 이 성분들 역시 Alkanes와 마찬가지로 대부분의 일차오염원에서 배출되는 것으로 알려져 있다(Seinfeld and Pandis, 2006). Alkene 성분들은 이들의 이중결합형태 때문에 mass fragmentation 패턴이 앞의 Alkane 성분들보다 복잡하다. Alkenes의 주요이온 형태는

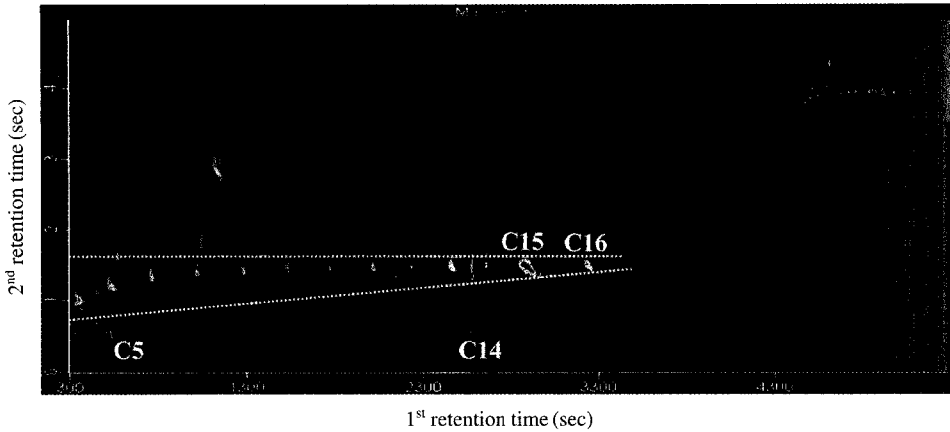


Fig. 6. GCxGC chromatogram of n5 to n16 alkanolic acids extracted by mass 60 in 2D plot.

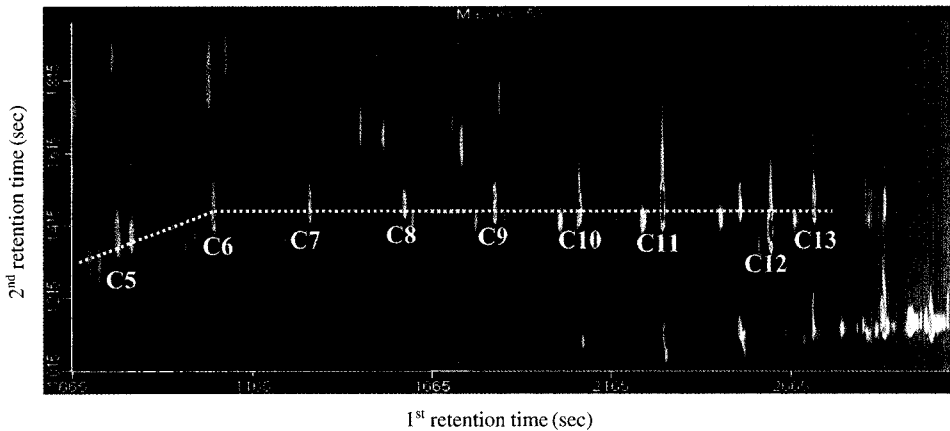


Fig. 7. GCxGC chromatogram of n5 to n13 alkanon-2-ones extracted by mass 58 in 2D plot.

$C_nH_{2n-1}$ 과  $C_nH_{2n}^+$  형태이고, Cycloalkane 성분들은  $C_nH_{2n}^+$  형태의 이온이 강하게 나타난다. 따라서, mass fragmentation 패턴만을 통해서 이 두 그룹을 구분 짓기가 어렵다. 그림 5는 Alkenes과 Cycloalkanes의 대표적 이온인 55 m/z로 추출한 2D 크로마토그램을 보여주고 있다. 서울 PM<sub>2.5</sub>에서는 약 50종의 Alkenes과 Cycloalkanes이 동정되었다.

### 3.2.2 Alkanolic acids and Alkan-2-one

Alkanolic acids도 위의 Alkanes 및 Alkenes과 마찬가지로 여러 일차오염원에서 배출되는 것으로 알려져 있다(Seinfeld and Pandis, 2006). Alkanolic acids은

$\gamma$ -hydrogen의 재배치 때문에 60 m/z이온(CRR'C(OH)<sub>2</sub><sup>+</sup>)의 피크가 크다. 서울 PM<sub>2.5</sub> 내에는 Alkanolic acids의 시그널도 뚜렷하게 나타났다(그림 6). 그림 6에서 보여준 바와 같이, GCxGC의 장점 중 하나는 같은 그룹의 성분들을 그룹핑 및 정렬할 수 있다. 따라서, 같은 작용기를 가진 성분들의 분포를 쉽게 파악할 수 있다. 본 연구에서 동정된 Alkanolic acids는 탄소개수 C5부터 C16까지의 총 12개였다.

서울 PM<sub>2.5</sub>에서 동정한 alkan-2-ones 탄소개수 5개부터 13개까지 총 9개였다. Alkan-2-ones에 대한 일차오염원은 아직까지 잘 알려져 있지 않다. 그림 7은 alkan-2-one성분들의 주요 이온인 58 m/z로 추출한

**Table 2. List of identified oxidized aromatic compounds in PM<sub>2.5</sub>.**

Group	Name	Similarity	Reverse	Formula	Weight	S/N
Benzoic acids	Benzoic acid	927	927	C7H6O2	122	933
Benzaldehydes	4-Methylbenzaldehyde	872	895	C8H8O	120	476
	2,5-Dimethylbenzaldehyde	846	854	C9H10O	134	59
	4-(1-Methylethyl)benzaldehyde	825	893	C10H12O	148	336
	4-Hydroxybenzaldehyde	855	889	C7H6O2	122	99
	3-Methoxy-4-hydroxybenzaldehyde	918	927	C8H8O3	152	631
Phenols	2,4-Dimethylphenol	800	850	C8H10O	122	234
	3-Ethylphenol	885	889	C8H10O	122	832
	2-Methoxy-4-methylphenol	821	846	C8H10O2	138	510
	1,2-Benzenediol	864	902	C6H6O2	110	350
	4-Propylphenol	813	838	C9H12O	136	253
	4-(1-Methylethyl)phenol	941	941	C9H12O	136	45
	5-Methyl-2-(1-methylethyl)phenol	806	850	C10H14O	150	60
	2,6-Dimethoxyphenol	871	874	C8H10O3	154	485
	2,4-bis(1,1-dimethylethyl)-phenol	925	925	C14H22O	206	1043
	4-Nitrophenol	915	915	C6H5NO3	139	567
	Nonylphenol	809	812	C15H24O	220	266

**Table 3. List of identified furans in PM<sub>2.5</sub>.**

Name	Similarity	Reverse	Formula	Weight	S/N
Methylpentylfuran	823	941	C10H20O	156	757
2-Butyltetrahydrofuran	878	898	C8H16O	128	461
2-Pentylfuran	855	862	C9H14O	138	3784
2(5H)-furanone	937	937	C4H4O2	84	4091
5-methyl-2(3H)-furanone	894	894	C5H6O2	98	1506
3-Methyl-2(5H)-furanone	861	861	C5H6O2	98	706
5-Methyl-2(5H)-furanone	893	906	C5H6O2	98	1153
3-Methyldihydro-2(3H)-furanone	895	895	C5H8O2	100	183
5-Acetyldihydro-2(3H)-furanone	890	890	C6H8O3	128	18
5-Ethyldihydro-2(3H)-furanone	947	979	C6H10O2	114	100
5-Butyldihydro-2(3H)-furanone	933	933	C8H14O2	142	1156
5-Hexyldihydro-2(3H)-furanone	917	917	C10H18O2	170	2200
5-Heptyldihydro-2(3H)-furanone	942	942	C11H20O2	184	1891
4-Hydroxydihydro-2(3H)-furanone	868	902	C4H6O3	102	21
4,4-Dimethyl-dihydro-2(3H)-furanone	859	915	C6H10O2	114	277
Dihydro-2,5-furandione	961	975	C4H4O3	100	1833
3-Methyldihydro-2,5-furandione	986	986	C5H6O3	114	879
5-Methyl-2-furancarboxaldehyde	860	879	C6H6O2	110	2848
2-Methylbenzofuran	872	886	C9H8O	132	827
1(3H)-Isobenzofuranone	904	910	C8H6O2	134	1076
5-Methyl-1(3H)-isobenzofuranone	853	872	C9H8O2	148	355
4,5-Dimethyl-1(3H)-isobenzofuranone	811	907	C10H10O2	162	248
1,3-Isobenzofurandione	918	948	C8H4O3	148	72
4-Methyl-1,3-isobenzofurandione	913	915	C9H6O3	162	412
Dibenzofuran	956	956	C12H8O	168	810
4-Phenyldibenzofuran	824	890	C18H12O	244	13
Benzo[b]naphtho[2,3-d]furan	910	921	C16H10O	218	872

alkan-2-one성분들의 2D 크로마토그램을 보여주고 있다.

3.2.3 Oxidized aromatic compounds  
본 연구에서 동정한 oxidized aromatic compounds



는 총 18종으로 크게 Benzoic acid와 Benzaldehyde, Phenol 그룹으로 구분 지었다(표 2). 이 성분들에 대한 오염원은 구체적으로 밝혀지지 않았다. 이들 성분들 중 일부는 toluene과 xylene 등 VOCs의 대기 중 광화학 반응에 의한 이차 유기에어로솔 성분들로 알려져 있다(Forstner *et al.*, 1997). 벤젠링에 여러 산화기 그룹들이 첨가된 것과 분석한 시료가 스모그 현상이 뚜렷히 나타났던 시기임을 감안했을 때 본 연구에서 동정된 oxidized aromatic compounds는 대기 광화학 반응과 같은 이차오염원에 의해 생성된 것으로 예상된다.

3.2.4 Furans

서울 PM<sub>2.5</sub>에서 동정한 Furans은 총 27종이었다(표 3). Furan 그룹은 크게 Furan과 Furan에 산화기가 하나 붙은 Furanone, 두 개 붙은 Furandione으로 나눌 수 있다. 산화기가 붙은 Furanone과 Furandione은 여러 VOCs들과 OH의 광화학 반응에 의해서 생성되어지는 이차 유기에어로솔의 대표적 구성 물질이다(Hamilton *et al.*, 2004; Forstner *et al.*, 1997). 따라서, 본 연구에서 동정된 Furans은 앞 절의 oxidized aromatic compounds와 더불어 대기 광화학 반응에 의해 생성된 이차 유기에어로솔의 구성 성분일 가능성이 크다.

3.2.5 Hopanes

Hopanes은 주로 자동차 연소에서 배출되기 때문에 수용원 화학수지모델에서 자동차 연소를 추정하는 대표 물질로 사용되고 있다(Seinfeld and Pandis, 2006; Schauer and Cass, 2000). 본 연구에서는 총 8종의 hopane 성분들을 동정하였다. 그림 8은 hopane류의 주요이온인 191 m/z로 추출한 Three dimensional (3D) 크로마토그램을 보여준다.

3.2.6 Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs)

PAHs는 화석연료의 불완전 연소에서 생성되는 가장 대표적인 유기성분들 중 한 분류이다. 본 연구에서는 기존의 EPA에서 제시한 16종의 PAHs 성분들 외에 메틸기와 에틸기 등이 첨가된 여러 PAHs 성분들을 동정하였다. 총 동정한 PAHs 성분은 총 72종으로 기존의 주요 연구 대상이었던 16종의 PAH 성분들 외에도 다양한 종류의 PAH 성분들이 PM<sub>2.5</sub> 안에 분포하는 것을 알 수 있었다. 메틸기와 에틸기 등의

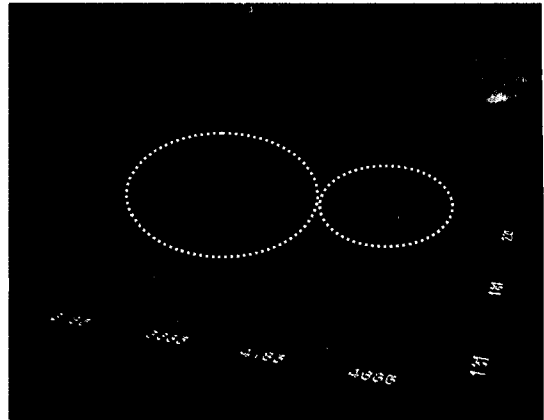


Fig. 8. Three dimensional chromatogram of hopanes extracted by mass 191 in 2D plot (Circle areas indicate 8 signals of hopane compounds).

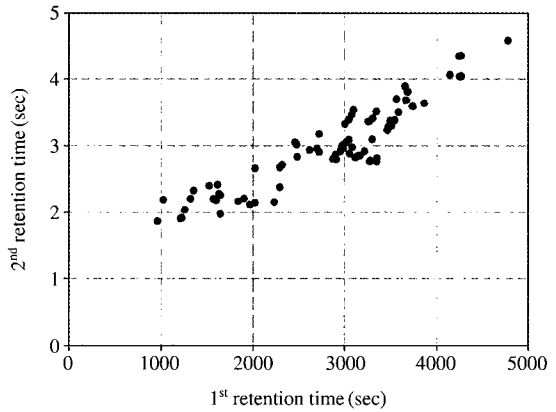


Fig. 9. The distribution of 1<sup>st</sup> and 2<sup>nd</sup> retention times for 72 PAH compounds in GCxGC.

그룹이 첨가된 PAHs 성분들은 주로 저온의 연소과정에 의해서 발생하기 때문에 디젤 자동차에서 다량 배출된다(Jensen and Hites, 1983). 그림 9는 총 72종의 PAHs성분들의 각 컬럼에 대한 체류시간에 따른 분포를 보여주고 있다.

3.2.7 Polycyclic aromatic ketons (PAKs) and quinones (PAQs)

PAKs와 PAQs는 자동차 연소나 도로변 비산먼지, 또는 바이오매스 연소에 의해 발생되거나(Seinfeld and Pandis, 2006), PAHs의 대기 중 광화학 반응에 의

**Table 4. List of identified PAKs and PAQs in PM<sub>2.5</sub>.**

Name	Similarity	Reverse	Formula	Weight	S/N
1,2-Naphthoquinone	863	901	C10H6O2	158	340
3,4-Dihydro-2H-1-benzopyran-2-one	920	920	C9H8O2	148	134
1,4-Naphthalenediol	861	869	C10H8O2	160	276
2-Methyl-1,4-Naphthoquinone	821	856	C11H8O2	172	147
3-Methyl-2H-1-Benzopyran-2-one	807	855	C10H8O2	160	87
Benzophenone	933	936	C13H10O	182	544
1(2H)-Acenaphthylene	923	926	C12H8O	168	1269
9H-Fluoren-9-one	879	879	C13H8O	180	1482
1H-Phenalen-1-one	943	943	C13H8O	180	1236
Dibenzopyranone	924	924	C13H8O2	196	990
9,10-Anthraquinone	931	931	C14H8O2	208	1552
1,8-Naphthalic anhydride	857	880	C12H6O3	198	50
Cyclopenta(def)phenanthrene	916	920	C15H8O	204	951
1-Methyl-9,10-anthraquinone	847	851	C15H10O2	222	100
7H-Benz[de]anthracen-7-one	929	929	C17H10O	230	113

해 이차적으로 생성되기도 한다(Bunce *et al.*, 1997). 서울 PM<sub>2.5</sub>에서는 표 4와 같이 총 19종의 PAKs 및 PAQs를 동정되었다. 최근 들어, PAQs가 인체 위해성이 높은 성분이라는 연구 결과(Xia *et al.*, 2004)가 발표되면서 대기 중 PAQs에 대한 모니터링 연구가 활발히 진행되고 있다(Eiguren-Fernandez *et al.*, 2008). 서울 PM<sub>2.5</sub>에도 9,10-Anthraquinone과 같은 여러 종류의 PAQs가 동정되었다.

#### 4. 요약 및 제언

본 연구에서는 기존의 유기오염물질 분석방법보다 진보된 방법인 TD-GCxGC-TOFMS를 이용하여 서울 PM<sub>2.5</sub> 내에 분포하는 유기성분들의 종류 특성을 파악하였다. TD에 의한 유기성분들의 추출방법은 기존의 SE보다 추출시간을 50배 이상 단축시켰다. 또한, GCxGC-TOFMS에 의한 성분분석은 기존의 GC-MS보다 향상된 분리능과 분리된 성분들에 대한 정확하고 정밀한 질량스펙트럼 정보를 수집할 수 있기 때문에 기존에 알 수 없었던 여러 성분들의 동정이 가능하였다. 또한, 같은 화학적 구조를 가지고 있는 성분들을 그룹핑함으로써 시료의 전처리 과정 없이 한 번의 분석으로 약 300여 종이 넘는 유기성분들을 동정하였다.

서울 PM<sub>2.5</sub> 내에는 자동차 연소나 바이오매스 연

소등 일반적인 일차 오염원에서 배출되는 여러 alkanes과 alkenes, cycloalkanes, PAHs들이 분포하였고, 자동차 연소의 추정물질로 알려진 hopanes도 동정되었다. 또한, 서울 PM<sub>2.5</sub>에서는 여러 VOCs의 광화학 반응에 생성된다고 알려진 여러 산화성 유기성분들(oxidized aromatic compounds, furans, furanones, furandiones, PAKs, PAQs)의 분포를 파악할 수 있었다. 이 연구를 통해, 서울 PM<sub>2.5</sub>내 유기에어로솔에는 일차 오염원에서 배출되는 유기성분들과 더불어 이차 유기에어로솔 성분들도 상당할 것으로 예상된다.

현재, 총 유기에어로솔 내 이차 유기에어로솔의 생성량을 평가하기 위한 연구들이 활발히 진행 중이다. 하지만, 아직까지 이차 유기에어로솔 예측모델은 실제 이차 유기에어로솔 양보다 상당히 과소평가되고 있다. 본 연구에서 동정된 dihydro-2,5-furandione은 여러 VOCs들이 OH와 광화학 반응하여 생성되는 이차 유기에어로솔의 대표적 구성물질이다. 이밖에 본 연구에서 이차 유기에어로솔을 구성하는 여러 성분들을 동정하였다. 이러한 성분들을 정량화한다면 서울 PM<sub>2.5</sub>을 구성하는 유기에어로솔 내 이차 유기에어로솔 양을 실제적으로 평가할 수 있고, 더 나아가 이차 유기에어로솔 모델과 비교, 보완하여 이차 유기에어로솔 예측 모델을 향상시킬 수 있을 것으로 기대된다. 또한, 본 연구에서 동정된 위해성이 큰 여러 산화성 유기오염성분들(대표적으로 여러 PAQ, hydrox-yl-PAHs)에 대한 정량화된 값이 제공되어야

만 이러한 성분들에 의한 유기에어로솔이 인체 건강에 어떻게 얼마나 영향을 미치는지를 구체적으로 평가할 수 있을 것이다. 서울 미세먼지의 배출원 기여도를 계산한 수용모델 결과에 의하면 서울 미세먼지는 여러 배출원 중에서 자동차 연소에 의한 영향이 가장 큰 것으로 보고되고 있다(이학성 등, 2005). 본 연구에서 동정된 여러 종류의 hopanes 성분들을 정량화한다면 자동차 배출에 의한 영향(얼마만큼, 어떠한 종류의 자동차가)을 보다 정확하고 구체적으로 평가할 수 있을 것이다.

본 연구에서는 에어로솔 내에 분포하는 여러 유기 성분들을 동정하는 데 목적을 두었다. 본 연구 결과를 바탕으로 앞으로 배출원별 또는 생성 메커니즘 별 특성을 가지고 있는 유기성분들에 의한 정량화 작업이 이루어진다면, 서울 미세먼지의 주요 배출원과 미세먼지 내 이차 유기에어로솔의 생성량에 대한 정확한 평가가 가능할 것이다.

## 감사의 글

이 논문은 한국과학재단의 국가지정연구실 (과제번호 R0A-2006-000-10221-0) 과제지원으로 작성되었습니다.

## 참고 문헌

- 김영성, 김진영, 김연제, 문길주, 문광주, 한진석, 김상우, 윤순창, 권성안(2003) 2001년 11월 오염시기와 2002년 봄 황사시기 제주도 고산에서의 잔류성 유기오염물질 농도 변화, 한국대기환경학회지, 19(5), 469-490.
- 이학성, 강충민, 강병욱, 이상권(2005) 수용모델을 이용한 서울지역 미세입자(PM<sub>2.5</sub>)에 영향을 미치는 배출원 특성에 관한 연구, 한국대기환경학회지, 21(3), 329-341.
- Bunce, N.J., L. Liu, J. Zhu, and D.A. Lane (1997) Reaction of naphthalene and its derivatives with hydroxyl radicals in the gas phase, *Environmental Science and Technology*, 31, 2252-2259.
- Cheng, Y., S.M. Li, and A. Leithead (2006) Chemical characteristics and origins of nitrogen-containing organic compounds in PM<sub>2.5</sub> aerosols in the Lower Fraser Valley, *Environmental Science and Technology*, 40, 5846-5852.
- Dallüge, J., L.L.P. Van Stee, X. Xu, J. Williams, J. Beens, R.J.J. Vreuls, and U.A.T. Brinkman (2002) Unravelling the composition of very complex samples by comprehensive gas chromatography coupled to time-of-flight mass spectrometry: Cigarette smoke, *Journal of Chromatography A*, 974, 169-184.
- Eiguren-Fernandez, A., A.H. Miguel, R. Lu, K. Purvis, B. Grant, P. Mayo, E. Di Stefano, A.K. Cho, and J. Froines (2008) Atmospheric formation of 9,10-phenanthraquinone in the Los Angeles air basin, *Atmospheric Environment*, 42, 2312-2319.
- Fine, P.M., B. Chakrabarti, M. Krudysz, J.J. Schauer, and C. Sioutas (2004) Diurnal Variations of individual organic compound constituents of ultrafine and accumulation mode particulate matter in the Los Angeles basin, *Environmental Science and Technology*, 38, 1296-1304.
- Forstner, H.J.L., R.C. Flagan, and J.H. Seinfeld (1997) Secondary organic aerosol from the photooxidation of aromatic hydrocarbons: Molecular composition, *Environmental Science and Technology*, 31, 1345-1358.
- Hamilton, J.F., P.J. Webb, A.C. Lewis, J.R. Hopkins, S. Smith, and P. Davy (2004) Partially oxidised organic components in urban aerosol using GCXGC-TOF/MS, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 4, 1279-1290.
- Helmig, D., J. Lopez-Cancio, J. Arey, W.P. Harger, and R. Atkinson (1992) Quantification of ambient nitrobenzopyranones: Further evidence for atmospheric mutagen formation, *Environmental Science and Technology*, 26, 2207-2213.
- Hiyoshi, K., H. Takano, K.I. Inoue, T. Ichinose, R. Yanagisawa, S. Tomura, A.K. Cho, J.R. Froines, and Y. Kumagai (2005) Effects of a single intratracheal administration of phenanthraquinone on murine lung, *Journal of Applied Toxicology*, 25, 47-51.
- Jensen, T.E. and R.A. Hites (1983) Aromatic diesel emissions as a function of engine conditions, *Analytical Chemistry*, 55, 594-599.
- Kanakidou, M., J.H. Seinfeld, S.N. Pandis, I. Barnes, F.J. Dentener, M.C. Facchini, R. Van Dingenen, B. Ervens, A. Nenes, C.J. Nielsen, E. Swietlicki, J.P. Putaud, Y. Balkanski, S. Fuzzi, J. Horth, G.K. Moortgat, R. Winterhalter, C.E.L. Myhre, K. Tsigaridis, E. Vignati, E.G. Stephanou, and J. Wilson (2005) Organic

- aerosol and global climate modelling: A review, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 5, 1053-1123.
- Kim, H-S., J.-B. Huh, P.K. Hopke, T.M. Holsen, and S.-M. Yi (2007) Characteristics of the major chemical constituents of PM<sub>2.5</sub> and smog events in Seoul, Korea in 2003 and 2004, *Atmospheric Environment*, 41, 6762-6770.
- NRC (1998) Research Priorities for Airborne Particulate Matter-I-Immediate Priorities and a Long-Range Research Portfolio. Washington DC, USA.
- Saxena, P., L.M. Hildemann, P.H. McMurry, and J.H. Seinfeld (1995) Organics alter hygroscopic behavior of atmospheric particles, *Journal of Geophysical Research*, 100, 18755-18770.
- Schauer, J.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.
- Seinfeld, J.H. and J.F. Pankow (2003) Organic atmospheric particulate material, *Annual Review of Physical Chemistry*, 54, 121-140.
- Seinfeld, J.H. and S.N. Pandis (2006) Atmospheric chemistry and physics; from air pollution to climate change, John Wiley & Sons, NJ, USA.
- Urch, B., J.R. Brook, D. Wasserstein, R.D. Brook, S. Rajagopalan, P. Corey, and F. Silverman (2004) Relative contributions of PM<sub>2.5</sub> chemical constituents to acute arterial vasoconstriction in humans, *Inhalation Toxicology*, 16, 345-352.
- Welthagen, W., J. Schnelle-Kreis, and R. Zimmermann (2003) Search criteria and rules for comprehensive two-dimensional gas chromatography-time-of-flight mass spectrometry analysis of airborne particulate matter, *Journal of Chromatography A*, 1019, 233-249.
- Xia, T., P. Korge, J.N. Weiss, N. Li, M.I. Venkatesen, C. Sioutas, and A. Nel (2004) Quinones and aromatic chemical compounds in particulate matter induce mitochondrial dysfunction: Implications for ultrafine particle toxicity, *Environmental Health Perspectives*, 112, 1347-1358.
- Zheng, M., G.R. Cass, J.J. Schauer, and E.S. Edgerton (2002) Source apportionment of PM<sub>2.5</sub> in the southeastern United States using solvent-extractable organic compounds as tracers, *Environmental Science and Technology*, 36, 2361-2371.