

XAD 수지에 의한 친수성 및 소수성 수용성 유기탄소의 특성조사

Study on Characterization of Hydrophilic and Hydrophobic Fractions of Water-soluble Organic Carbon with a XAD Resin

정재욱 · 김자현 · 박승식* · 문광주¹⁾ · 이석조¹⁾
전남대학교 환경공학과, ¹⁾국립환경과학원 기후대기연구부
(2011년 2월 1일 접수, 2011년 4월 11일 수정, 2011년 5월 11일 채택)

Jae Uk Jeong, Ja Hyun Kim, Seung Shik Park*, Kwang Joo Moon¹⁾
and Seok Jo Lee¹⁾

Department of Environmental Engineering, Chonnam National University

¹⁾*Climate & Air Quality Research Department, National Institute of Environmental Research*

(Received 1 February 2011, revised 11 April 2011, accepted 11 May 2011)

Abstract

24-hr integrated measurements of water-soluble organic carbon (WSOC) in PM_{2.5} were made between May 5 and September 25, 2010, on a six-day interval basis, at the Metropolitan Area Air Pollution Monitoring Supersite. A macro-porous XAD7HP resin was used to separate hydrophilic and hydrophobic WSOC. Compounds that penetrate the XAD7HP column are referred to hydrophilic WSOC, while those retained by the column are defined as hydrophobic WSOC. Laboratory calibrations using organic standards suggest that hydrophilic WSOC includes low-molecular aliphatic dicarboxylic acids and carbonyls with less than 4 or 5 carbons, amines, and saccharides. While the hydrophobic WSOC is composed of compounds of aliphatic dicarboxylic acids with carbon numbers larger than 4~5, phenols, aromatic acids, cyclic acid, and humic-like Suwannee River fulvic acid. Over the entire study period, total WSOC accounted for on average 48% of OC, ranging from 32 to 65%, and hydrophilic WSOC accounted for on average 30.5% (9.3~66.7%) of the total WSOC. Based on the previous results, our measurement result suggests that significant amounts of hydrophobic WSOC during the study period were probably from primary combustion sources. However, on June 9 when 1-hr highest ozone concentration of 130 ppb was observed, WSOC to OC was 0.61, driven by increases in the hydrophilic WSOC. This result also suggests that processes, such as secondary organic aerosol formation, produce significant levels of hydrophilic WSOC compounds that add substantially to the fine particle fraction of the organic aerosol.

Key words : WSOC, XAD7HP resin, Hydrophilic WSOC, Hydrophobic WSOC

*Corresponding author.

Tel : +82-(0)62-530-1863, E-mail : park8162@chonnam.ac.kr

1. 서 론

대기 중 수용성 유기탄소(water-soluble organic carbon, WSOC)는 입자의 흡수성에 영향을 주며 구름 응결핵으로 작용함으로써 입자의 성질을 결정하는 데 중요하다 (Facchini *et al.*, 1999; Saxena *et al.*, 1995). WSOC 입자의 주요 오염원은 휘발성 유기화합물의 산화과정을 통하여 생성된 2차 유기 에어로졸(secondary organic aerosol, SOA)로 알려져 있다 (Sullivan and Weber, 2006; Bonn and Moortgat, 2003; Odum *et al.*, 1996). 최근 한 도시지역에서 수행한 연구에 의하면 SOA 생성과정을 규명하는 데 WSOC 입자의 화학적 특성이 중요한 역할을 한다고 보고하였다 (Kondo *et al.*, 2007; Miyazaki *et al.*, 2006). Fuzzi *et al.* (2006)은 인위적 배출 오염원으로부터 멀리 떨어져 있는 지역에서 측정된 WSOC 입자는 SOA뿐만 아니라 1차 유기탄소입자의 대기변환과정에 의하여 생성된 유기에어로졸을 포함한다고 하였다.

일반적으로, GC/MS에 의한 개별적인 유기탄소화합물 분석에 의하면 유기탄소 에어로졸의 10~20%만이 구체적인 화합물 형태로 확인이 가능한 것으로 보고되고 있으며, WSOC 화합물이 주로 극성의 산소함유 유기화합물로 이루어져 있어서 단일성분의 정량화 방법으로는 WSOC 화합물을 확인하는 데 어려움이 존재하였다 (Saxena and Hildemann, 1996). 이와 같은 이유 때문에 WSOC 입자의 화학적 특성을 파악하기 위해 이온교환수지법, 고체상 추출기법 및 핵자기공명 분광법을 이용한 기능성 화학적 그룹분리 기법들이 사용되어 왔다 (Chang *et al.*, 2005; Kiss *et al.*, 2002; Decesari *et al.*, 2001, 2000; Krivacsy *et al.*, 2001). 그러나 앞에서 언급한 WSOC 입자의 화학적 그룹 분리방법들은 정량적인 자료만을 제공할 뿐, 화합물들의 주요 오염원과 대기변환과정에 대한 정보를 제공하는 데 한계를 가지고 있었다. 최근에, 이와 같은 한계를 해결하기 위하여 WSOC 입자를 넓은 범위의 포괄적인 화학적 기능성 그룹인 친수성과 소수성 분율로 분리하는 방법에 대한 연구가 진행되어 왔다 (Miyazaki *et al.*, 2009; Sullivan and Weber, 2006). WSOC 입자는 크게 친수성(hydrophilic, 물에 용해가 잘되는 물질)과 소수성(hydrophobic, 용해는 되지 않지만 친수성에 비하여 약한 물질로 정의) 분율로 분류할

수 있다. 친수성과 소수성 WSOC 분율들은 분자 당 탄소사슬길이와 기능성 그룹들의 수와 밀접하게 관련이 되어 있다. 친수성 유기화합물은 분자량이 작으며 카르복실, 카르보닐, 아민, Saccharides 등과 같은 기능성 그룹으로 산소가 상당히 많이 포함되어 있는 물질이다. 반면에 소수성 유기 화합물은 탄소사슬길이 길며 흡습성이 약한 물질이다. 소수성 WSOC의 중요한 부류는 humic-like substances (HULIS)이다 (Kiss *et al.*, 2002; Krivacsy *et al.*, 2001; Decesari *et al.*, 2000). HULIS는 고분자량 화합물의 혼합체이며, 빛을 흡수하고 에어로졸과 안개의 표면장력을 감소시키는 독특한 성질을 갖고 있기 때문에 흙미를 끄는 물질이다 (Kiss *et al.*, 2005; Decesari *et al.*, 2000; Facchini *et al.*, 1999). 예를 들어, HULIS에 대한 증거는 생체소각 (Mukai and Ambe, 1986), 검댕 산화 (Decesari *et al.*, 2002), 황산 에어로졸 입자에 의한 isoprenoid와 terpenoid 화합물의 불균일 반응을 통한 SOA 생성 (Limbeck *et al.*, 2003) 및 방향족 화합물의 광산화과정 (Kalberer *et al.*, 2004)에서 발견되어 왔다.

본 연구에서는 2009년부터 운영 중인 서울시 불광동의 수도권 대기오염 집중측정소에서 2010년 5월에서 9월까지 6일 간격으로 PM_{2.5}를 측정하였다. 연구의 목적은 측정된 PM_{2.5} 수용액 추출액으로부터 XAD7HP 수지칼럼을 사용하여 WSOC 성분을 친수성과 소수성 분율로 그룹 분리하여 정량화하고 WSOC 입자의 주 오염원을 조사하는 데 있다.

2. 연구방법

2.1 PM_{2.5} 측정

PM_{2.5}의 측정은 서울시 불광동에 위치한 수도권 대기오염 집중측정소에서 2010년 5월 5일~9월 25일 사이에 6일 간격으로 이루어졌다. PM_{2.5} 채취는 APM 엔지니어링사의 PMS-103 연속채취장치를 사용하였으며, 자정에 시작하여 약 24시간 동안 이루어졌다.

대기 에어로졸 입자의 측정 시 유기탄소화합물은 측정 매질에 기체상 화합물의 흡수(positive artifact) 또는 반 휘발성 유기화합물의 손실(negative artifact)에 관계된 측정 오차를 수반하는 것으로 알려져 있다 (Turpin *et al.*, 2000). 시료를 채취할 때 “positive artifact”에 의한 OC 입자의 측정오차를 최소화하기

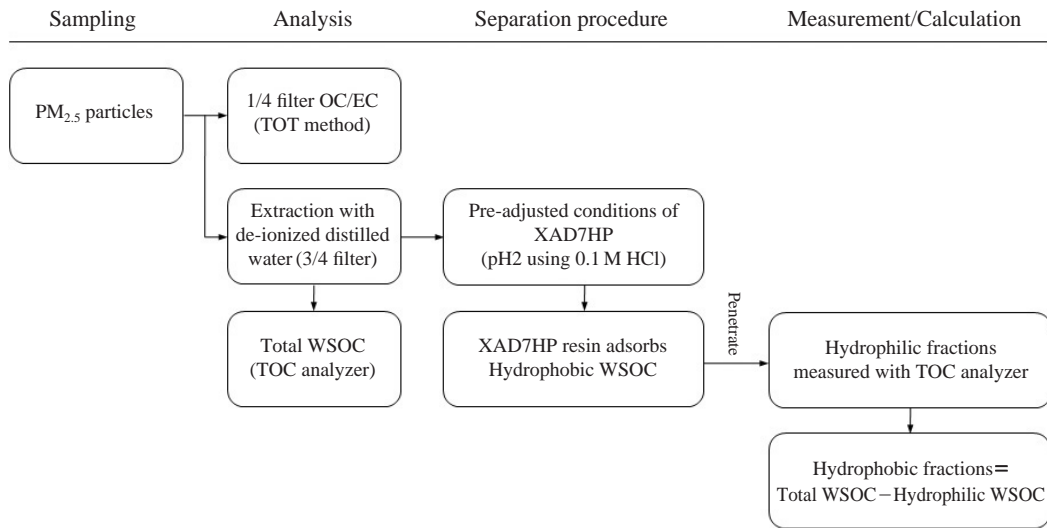


Fig. 1. Schematic diagram for OC/EC analysis and group separation of WSOC.

위하여 탄소 디누더 (Park and Cho, 2011; Park *et al.*, 2007) 또는 “back-up” 필터를 사용 (Park *et al.*, 2005) 하여 보정하는 방법을 사용하고 있다. 그러나 본 연구에서 사용된 PMS-103 연속채취장비는 측정 중 발생할 수 있는 OC 입자의 “positive artifact”에 의한 오차를 보정할 수 없는 한계를 가지고 있다. 따라서 측정 중 반-휘발성 유기물질에 의한 OC 입자의 positive artifact를 보정하지 않았기 때문에 측정된 OC 입자의 농도는 실제보다 높게 평가되었을 것이다. 그리고 OC 입자의 휘발성 유기물질에 의한 negative artifact는 positive artifact에 비하여 훨씬 적은 오차 (<10%)를 수반하는 것으로 알려져 있다 (Polidori *et al.*, 2006; Subramanian *et al.*, 2004). 연구에서는 OC 입자의 negative artifact 역시 평가하지 않았다. 입자 채취에 사용된 필터는 47 mm 직경의 석영필터 (Pallflex Tissuquartz 2500 QAO, Whatman)로 사용 전 공 시료에 존재할 수 있는 탄소성분의 양을 최소화하기 위해 약 500°C로 유지되는 화로 내에서 10시간 동안 전 처리하였다.

2.2 PM_{2.5}의 OC, EC 및 WSOC 성분 정량화

채취된 필터시료는 그림 1에 도식화된 방법에 따라 탄소성분을 분석하였다. 유기 및 원소탄소 (elemental carbon, EC) 성분의 정량화는 다음과 같은 과

정에 의해 수행되었다. PMS-103 샘플러로 채취한 석영필터의 1/4 (또는 2/4)은 OC 및 EC의 농도를 분석하는 데 사용하였다. OC와 EC 정량 분석은 NIOSH 프로토콜인 thermal-optical transmittance (TOT) 5040 방법 (NIOSH, 1996)에 의하여 미국 Sunset Laboratory Inc. (North Carolina office)에서 수행하였다. 필터의 나머지 3/4 (또는 2/4)은 총 WSOC의 정량화와 WSOC의 화학적 그룹분석을 위하여 사용하였다. 분석결과에 대한 공 시료 (blank filters)의 배경농도를 보정하기 위하여 측정기간 중 총 6개의 현장 공 시료를 준비하여 분진 채취시료의 분석방법과 동일하게 사용하였다.

OC와 EC로 할당된 총 탄소의 상대적인 양은 분석에 사용된 온도 프로토콜에 민감하다 (Schauer *et al.*, 2003). 본 연구에서는 NIOSH 5040 TOT 방법을 기초로 한 온도 프로토콜을 사용하였다. 필터 샘플은 4단계의 온도 프로토콜로 가열한다; 온도 윤곽은 310°C, 475°C, 615°C 및 870°C이다. 이들 단계에서 방출된 OC를 휘발성 OC로 정의한다. 보통 He 분위기 단계에서, 300°C 이하의 낮은 온도에서 시료가 가열될 때 OC의 일부가 쏠이 되거나 열 분해되어 EC로 변환된다. 열 분해된 유기탄소는 빛을 흡수하여 레이저 투과율을 감소시킴으로써 OC와 EC 분석결과의 상당한 오차를 유발한다 (OC 값의 저평가, EC 값의 고

평가). 따라서 열 분해된 탄소의 보정이 필요하며 He/O₂ 분위기에서 방출된 OC로 규정한다. 분석기기의 OC와 EC의 평균 blank (instrument blanks)는 각각 0.04 ± 0.04 (1 σ), $0.01 \pm 0.00 \mu\text{gC}/\text{m}^3$ 이었다. 복잡한 탄소 에어로졸의 OC와 EC 양을 결정하는 적절한 기준물질이 없기 때문에 현재 OC 및 EC 농도결정의 정확도를 평가하기는 어렵다. 분석에서는 sucrose 물질을 정량화하여 OC 분석결과의 정확도를 평가하였다. Sucrose 표준농도 42.065 μg TC (total carbon)에 대한 정확도 분석결과에 의하면 42.34 μg TC 값이 확인이 되어 분석에 대한 신뢰도는 매우 우수하다고 할 수 있다. 그리고 OC 및 EC 측정방법의 정밀도는 전체 채취 시료 24개 중 6개에 대해 2회씩 분석하여 결정하였으며 각각 5.0, 2.2%이었다. OC 및 EC 농도의 검출한계는 공 시료 값의 표준편차의 3배로 계산하였으며 각각 0.60, 0.03 $\mu\text{gC}/\text{cm}^2$ 이었다.

WSOC의 분석을 위하여 필터시료의 나머지 3/4 (또는 2/4)을 바이알에 넣은 후 40 mL의 3차 증류수로 적신다. 그리고 기계적인 진탕과 초음파에 의하여 60분 동안 추출한 후 0.45 μm 의 필터에 의하여 여과한 액을 TOC 분석기 (total organic carbon, GE Sievers 5310C)에 의하여 정량화하였다.

2.3 XAD7HP를 사용한 WSOC의 친수성 및 소수성 분율의 그룹분리

XAD 칼럼을 사용한 WSOC 입자의 화학적 그룹분리는 친수성과 소수성 분율로 나뉘는데 구체적인 분리방법은 다음과 같다. PM_{2.5} 내 수용성 유기물질의 효과적인 분리를 위해 수용액 크로마토그래피 분리칼럼 ($\phi 0.6 \text{ cm} \times 10 \text{ cm}$, Spectrum Laboratories, Inc. Houston, TX, USA)을 사용하였다. 유기물질의 추출에 사용한 칼럼충진 용 이온교환수지는 XAD7HP (제조사: Rohm & Haas France S.A.S)이다. 수용성 추출액의 분리에 사용한 수지의 주요 분배력은 소수성 물질의 상호작용에 있기 때문에, 수지에 흡착되어 붙어있는 유기화합물은 WSOC 구성성분들 중 소수성이 강한 성분들이다. 칼럼을 통과한 유기화합물은 친수성 분율에 해당한다. XAD7HP는 고분자 불용성의 흰색 알갱이로 이루어진 비표면적이 큰 흡착제이다. 원상태의 XAD7HP는 유기 불순물, NaCl과 Na₂CO₃를 포함하고 있기 때문에 사용 전에 별도의 세척과정이 필수적으로 필요하다. XAD7HP의 세척은 크게 두

과정으로 나뉜다. 1차 세척은 Soxhlet 추출 장치를 사용한다. 추출용매로 메탄올과 아세톤을 사용하며 세척시간은 각 시약마다 48시간이며, 1차 세척에 소요되는 시간은 총 8일이다. 1차 세척이 끝난 XAD7HP는 수지에 남아있는 세척용매를 제거하기 위하여 증류수에 보관한다. 2차 세척은 크로마토그래피 분리칼럼에 1차 세척된 XAD7HP를 공극이 없게 충전한 후 0.1 N NaOH → 3차 증류수 → 0.1 N HCl → 3차 증류수와 같은 순서로 세척을 한다. 세척유량과 세척시간은 각각 2 mL/min, 20분이다. 세척의 한 주기는 80분이며, 이 과정을 3회 반복한다.

XAD7HP의 2차 세척과정이 종료된 후 0.1 N HCl에 의하여 2 mL/min의 유량으로 20분 동안 칼럼을 산성화 (pH 2로 조정)시키는 과정을 수행한다. 수지칼럼의 산성화 과정이 완료되면, 대기시료 추출액을 1.2 mL/min의 유량으로 20분 동안 흘려보낸다. 그러면 XAD7HP 칼럼을 통과하는 화합물은 친수성 부분에 해당되고 XAD7HP 수지에 흡착되어 남아있는 유기물은 소수성 분율에 해당한다. 칼럼을 통과한 수용액을 TOC 분석기로 정량화하여 친수성 WSOC 분율을 결정한다. 일반적으로 흡착된 소수성 성분은 0.1 N NaOH 용액을 사용하여 회수한다. 그러나 소수성 성분들에 해당하는 aromatic acids, humic substances와 같은 물질들은 XAD 수지와 상호작용으로 인하여 추출 시 100% 회수가 어려운 것으로 보고하고 있다 (Sullivan and Weber, 2006). 따라서 본 실험에서는 소수성 WSOC 분율을 NaOH 용액으로 추출 후 정확하게 정량화하는 것은 불확실성이 크게 존재하여 소수성 WSOC 분율은 총 WSOC와 친수성 WSOC 분율의 차로 계산하였다. 용액의 그룹분리가 끝난 수지는 3차 증류수에 보관한 후 앞에서 설명한 전처리 과정을 다시 거친 후 다시 사용하도록 하였다.

실제 대기시료의 WSOC 그룹분리를 수행하기 전에, 대기 에어로졸과 직접적으로 관련이 있는 다양한 종류의 표준 수용성 유기 화합물을 사용하여 XAD7HP 칼럼의 투과율 시험을 수행하였다. 투과율 실험에 사용된 표준 유기화합물들의 농도범위는 약 100~400 $\mu\text{g}/\text{L}$ 이다. 표 1은 XAD7HP의 다양한 유기화합물의 투과율 실험결과를 정리한 표이다. 표 1에 의하면 산성화된 수지칼럼에 수용성 유기화합물을 통과시켰을 때 친수성에 해당하는 화합물들은 칼럼을 통과하였고, 소수성 화합물들은 칼럼에 흡착되어 통과하지

Table 1. Results of XAD7HP penetration test for a variety of organic compounds.

Functional group	Compound	Initial concentration (µgC/L)	Penetrated concentration (µgC/L)	Penetration efficiency (%)	Property
Dicarboxylic acid	Oxalic acid (C ₂)	83, 105	52, 87	63, 83	Hydrophilic
	Malonic acid (C ₃)	103, 226	82, 165	80, 73	Hydrophilic
	Succinic acid (C ₄)	184, 372	119, 218	65, 59	Hydrophilic
	Fumaric acid (C ₄)	165, 362	0, 0	0, 0	Hydrophobic
	Glutaric acid (C ₅)	156, 214	65, 16	42, 8	Hydrophobic
	Adipic acid (C ₆)	114, 189	0, 3	0, 1	Hydrophobic
	Azelaic acid (C ₉)	229, 415	39, 0	17, 0	Hydrophobic
Carbonyl	Glyoxal (C ₂)	97, 200	101, 192	105, 96	Hydrophilic
	Methyl glyoxal (C ₃)	117, 252	134, 242	114, 96	Hydrophilic
Amines	Ethanolamine (C ₂)	86, 202	61, 205	71, 101	Hydrophilic
Saccharide	Levoglucosan (C ₆)	208, 418	185, 409	89, 98	Hydrophilic
	Sucrose (C ₁₂)	207, 395	189, 370	91, 94	Hydrophilic
Phenols	Catechol (C ₆)	196, 402	0, 0	0, 0	Hydrophobic
	Syringaldehyde (C ₉)	204, 400	0, 0	0, 0	Hydrophobic
Aromatic acid	Phthalic acid (C ₈)	191, 390	0, 0	0, 0	Hydrophobic
Cyclic acid	cis-Pinonic acid (C ₁₀)	200, 399	35, 10	17, 2	Hydrophobic
Humic-like	Suwannee River Fulvic	85, 396	0, 78	0, 19	Hydrophobic

Table 2. Summary of OC, EC, total WSOC, hydrophilic and hydrophobic WSOC concentrations (values represent average ± standard).

	May	June	July	August	September
No of samples	4	5	5	5	5
OC (µgC/m ³)	8.33 ± 2.91	7.39 ± 2.59	5.56 ± 1.75	4.59 ± 1.44	4.03 ± 1.40
EC (µgC/m ³)	2.22 ± 0.79	1.48 ± 0.44	1.71 ± 0.71	1.67 ± 0.77	1.26 ± 0.60
Total WSOC (µgC/m ³)	4.11 ± 1.17	3.98 ± 1.91	2.65 ± 1.29	1.99 ± 0.52	1.94 ± 0.78
Hydrophilic WSOC (µgC/m ³)	0.97 ± 0.61	1.70 ± 0.59	0.67 ± 0.46	0.72 ± 0.48	0.53 ± 0.38
Hydrophobic WSOC (µgC/m ³)	3.13 ± 0.63	2.28 ± 1.47	1.98 ± 0.95	1.27 ± 0.37	1.41 ± 0.70
OC/EC (-)	3.80 ± 0.54	4.34 ± 0.93	4.70 ± 0.65	4.73 ± 1.10	4.91 ± 1.04
WSOC/OC (-)	0.51 ± 0.10	0.52 ± 0.07	0.45 ± 0.10	0.44 ± 0.06	0.48 ± 0.08
Hydrophilic WSOC/OC (-)	0.11 ± 0.03	0.23 ± 0.05	0.11 ± 0.06	0.15 ± 0.10	0.13 ± 0.11

못한 결과를 보여주었다. 이와 같은 실험결과는 전처리 후 사용한 XAD7HP의 분리성능에 전혀 문제가 없음을 보여준다. 투과율 실험결과에 의하면 친수성에는 분자 당 탄소원자 수가 2~4개인 dicarboxylic acid 그룹(oxalic acid, malonic acid 및 succinic acid), carbonyl, amines 및 saccharide (levoglucosan, sucrose) 화합물이 해당되었다. 반면에 소수성 화합물에는 탄소원자 수가 4개 이상인 dicarboxylic acid, phenols, aromatic acid cyclic acid, humic-like 화합물에 해당하는 Suwannee River fulvic acid가 포함되었다. 생체소각배출(biomass burning)의 지시자로 잘 알려진 levo-

glucosan (Simoneit *et al.*, 2004)은 친수성 WSOC 화합물에 포함된다는 것을 의미한다. 본 연구에서 평가한 표준유기물질의 수가 제한적이었지만, 실험결과는 기본적으로 다른 연구에서 보고된 결과들과 비슷하였다 (Miyazaki *et al.*, 2009; Sullivan and Weber, 2006).

3. 결과 및 고찰

3.1 OC 및 EC 농도

표 2는 측정기간에 얻은 PM_{2.5}의 OC, EC 및

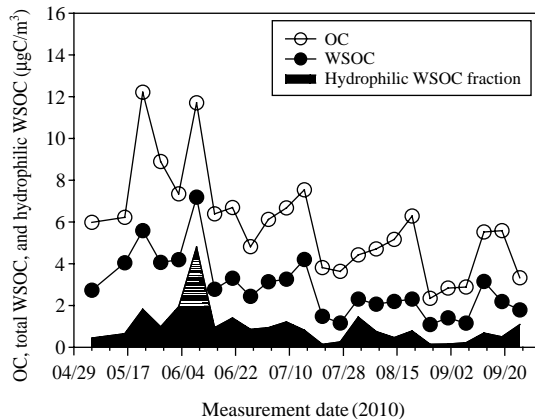


Fig. 2. Time-series plots of OC, total WSOC, and hydrophilic WSOC concentrations.

WSOC 농도에 대한 월 평균 값과 표준편차를 나타낸다. 그림 2는 OC, 총 WSOC 및 친수성 WSOC 농도의 일평균 변동추이를 보여주는 그림이다. 일평균 OC와 EC 농도범위는 각각 2.34~12.21 $\mu\text{gC}/\text{m}^3$, 0.54~3.00 $\mu\text{gC}/\text{m}^3$ 이었다. 가장 높은 OC 농도는 심한 연무현상이 발생한 5월 22일에 관측이 되었으며 두 번째로 높은 OC 농도는 고농도 오존현상(1시간 최고 오존 농도 130 ppb)이 발생했던 6월 9일에 조사되었다. 월별 분포 특성을 살펴보면 OC 농도는 5월에 8.33 $\mu\text{gC}/\text{m}^3$ 로 가장 높게 나타났으며, 9월로 갈수록 감소하는 추세를 보여 9월에 OC의 농도가 4.03 $\mu\text{gC}/\text{m}^3$ 로 낮게 나타났다. 반면에, EC 농도는 5월에 가장 높은 값을 보여주었으나(2.22 $\mu\text{gC}/\text{m}^3$), 뚜렷한 월별 특성을 나타내지는 않았다. 월 평균 OC/EC는 5월(3.80)에서 9월(4.91)로 갈수록 약간씩 증가하는 경향을 보였다.

3. 2 WSOC 입자의 친수성 및 소수성 분율의 특성

산소를 다량 함유한 유기에어로졸로 알려진 WSOC 화합물의 주 오염원은 대기 중 VOC의 광화학 산화 과정을 통해 생성되는 2차 유기에어로졸(secondary organic aerosols, SOA)로 알려져 있다(Bonn and Mortgat, 2003; Odum *et al.*, 1996). 또한 1차 배출 오염원이 없는 배경지역에서 측정된 WSOC 역시 SOA뿐만 아니라 준-휘발성 1차 유기탄소입자의 대기변환

과정에 의하여 생성된 유기에어로졸을 포함하고 있으며 총 유기탄소 질량의 많은 양을 차지한다고 보고하고 있다(Robinson *et al.*, 2007; Fuzzi *et al.*, 2006). WSOC 성분을 친수성과 소수성 분율로 그룹분리를 하면, 채취시점의 대기 에어로졸의 기원을 파악하는데 활용이 가능하다(Miyazaki *et al.*, 2009; Sullivan and Weber, 2006).

WSOC의 월평균 농도는 5월과 6월에 각각 4.11, 3.98 $\mu\text{gC}/\text{m}^3$ 로 높게 나타났으며, OC와 마찬가지로 5월에서 9월로 갈수록 농도가 감소하는 경향을 나타냈다. 일 평균 WSOC 농도는 1.09~7.19 $\mu\text{gC}/\text{m}^3$ 로 분포되었다. WSOC/OC는 월평균 0.44(8월)~0.52(6월), 일평균 0.32~0.65(전체 평균: 0.48)로 조사되었다. 홍콩과 파리의 도로변 대기입자 측정에 의하면 WSOC/OC는 0.12~0.23로 조사되었다(Yu, 2002; Ruellan and Cachier, 2001). 0.12~0.23의 값은 자동차 운행을 통하여 대기에 배출된 에어로졸 입자 내 WSOC/OC의 최대치로 간주할 수 있으므로, 본 연구에서 측정된 0.48의 WSOC/OC는 1차적인 화석연료의 연소과정(자동차, 가정, 산업시설 등) 외에 대기 중 2차 생성과정이 OC 중 WSOC 입자의 농도증가에 일부 기여했을 것으로 추정한다.

측정기간 중 총 WSOC 입자에서 친수성 및 소수성 WSOC 분율은 각각 평균적으로 30%(9~67%), 70%(33~91%)를 차지하였으며, 소수성 분율이 친수성 분율에 비하여 훨씬 우세한 것으로 조사되었다. 친수성 WSOC 입자의 월평균 농도는 6월에 가장 높게(1.70 $\mu\text{gC}/\text{m}^3$) 조사되었으며, 총 WSOC의 43%를 차지하였다. 반면에 소수성 WSOC 입자는 5월에 가장 높은 수준(3.13 $\mu\text{gC}/\text{m}^3$)을 보였으며, 총 WSOC의 78%를 차지했다(표 2). 미국 애틀랜타 주 도심지역에서 여름철의 일반적인 날("대기오염 에피소드 현상이 확인이 되지 않은 날")에 조사된 친수성 WSOC 분율 농도는 전체 WSOC 농도의 61%를 차지하였으며, 고 농도 오존이 발생한 대기 조건에서는 전체 WSOC의 65%가 친수성 분율에 해당하였다(Sullivan and Weber, 2006). 반면에 미국 St. Louis 도심지역에서 겨울철에 얻어진 결과는 전형적인 대기 환경에서 친수성 WSOC 분율은 총 WSOC의 49%를 차지하였으며, 대기오염 이벤트가 발생한 날에는 총 WSOC의 32%가 친수성에 해당하였다. 미국 도시지역에서 여름 및 겨울에 측정하여 얻어진 결과를 정리

하면 총 WSOC 중 친수성 분율은 여름철에 소수성 분율은 겨울철에 우세하였다. 이것은 측정지점이 국지적인 배출원의 영향을 받으면서 국지적으로 오존에 의한 2차적인 광화학 반응과정에 의하여 WSOC 입자가 생성될 때 친수성 WSOC 분율이 여름철에 증가하고 겨울철에 감소하는 현상을 나타내는 것으로 설명할 수 있다. 정리하면, WSOC 입자 내에 친수성 분율이 우세한 경우에는 국지적인 1차 배출원에서 발생된 에어로졸과 VOC가 대기 중 산화반응이나 광화학반응을 통해 SOA를 생성하여 WSOC 농도에 기인한 것으로 추측할 수 있으며, 반면에 소수성 분율이 우세한 경우는 WSOC 입자가 2차 대기변환 과정에 의한 요인보다는 1차 연소 배출원에 의한 영

향으로부터 더 크게 작용했을 것으로 추측할 수 있다. 앞서 WSOC/OC에서도 설명이 되었지만, WSOC 입자는 1차 배출과정 외에도 2차 대기변환과정을 통해서도 생성된다. 과거의 연구를 토대로 본 연구에서 WSOC 중 소수성 WSOC 분율이 친수성보다 더 높게 조사된 결과는 서울지역에서 측정된 WSOC 입자는 2차적인 광화학 산화과정에 의한 영향보다 1차적인 연소배출원이 WSOC 농도에 더 많이 기여했을 것으로 추정된다. WSOC 입자의 1차 배출원에 의한 영향에 대한 평가는 친수성 WSOC-EC와 소수성 WSOC-EC 사이의 상관관계로부터 설명이 가능하다 (그림 3). 그림 3에 의하면, 자동차 배출원의 추적자로 잘 알려진 원소탄소는 친수성 ($R^2=0.10$)보다는 소수성 WSOC 입자 ($R^2=0.41$)와 더 높은 상관관계를 나타내는 것으로 판단할 때 앞에서 제시한 가설을 뒷받침하고 있다고 할 수 있다.

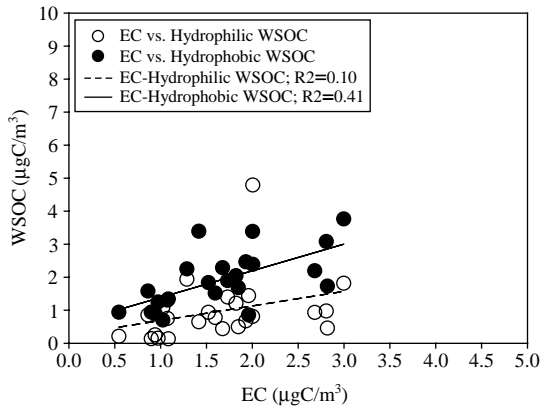


Fig. 3. Relationships among EC, hydrophilic and hydrophobic WSOC concentrations.

3.3 고농도 오존 이벤트 발생 시의 WSOC 입자의 특성

그림 4는 오존 에피소드를 제외한 모든 측정일 (“A” 경우)과 오존 에피소드가 발생한 날(6월 9일, “B” 경우)의 OC 입자 내 불용성 유기탄소 (water-insoluble OC, WIOC=OC-WSOC), 친수성 WSOC 및 소수성 WSOC 백분율의 차이를 보여준다. “A”와 “B” 경우의 평균 OC 농도는 각각 5.6, 11.7 $\mu\text{gC}/\text{m}^3$ 로 오존 에피소드가 관측된 날에 약 2배 높게 조사되었다. 6월 9일 (“B” 경우)의 일평균 오존농도는 66 ppb (1시간 평균 최대 130 ppb)로 측정기간 중 가장 높았

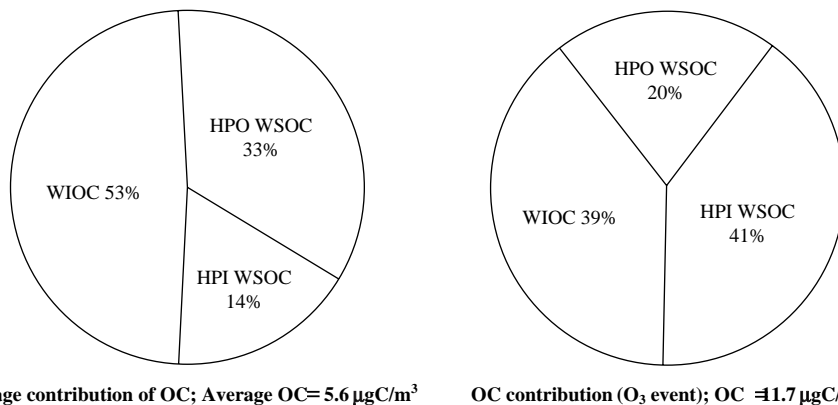


Fig. 4. Contributions of each fraction to total OC for typical and O₃ event periods; HPO=hydrophobic, HPI=hydrophilic.

다. “A” 경우에는 OC 농도에서 약 47%가 총 WSOC를 차지하였으며, 친수성과 소수성 WSOC는 각각 14%, 33%를 차지했다. 반면에 오존 이벤트가 발생한 날, “B” 경우에는 OC 농도에서 총 WSOC가 차지하는 비율은 61%로 “A” 경우에 비하여 약 14% 높게 조사되었으며, 친수성과 소수성 WSOC는 각각 41%, 20%를 차지하였다. “A”와 “B” 경우에 총 WSOC 중 친수성 부분이 차지하는 백분율은 각각 29%, 67%에 해당하였다. 미국 애틀랜타 주 도심지역 여름철의 3시간 간격의 측정결과에 의하면, 오존 에피소드가 발생한 기간 (평균 오존농도: 35.1 ppb, 최고농도: 136 ppb)에 일반적인 날 (평균 오존농도: 22.4 ppb, 최고농도: 75 ppb)에 비하여 OC 농도 중 WSOC 농도가 차지하는 비율이 높게 조사되었으며, 총 WSOC 중 친수성 분율 역시 높게 나타났다 (Sullivan and Weber, 2006). 본 연구의 “B” 경우에 조사된 결과는 대기 중에 고농도의 오존이 존재할 시 SOA가 생성될 때 WSOC 입자 내 친수성 WSOC가 소수성 WSOC보다 더 많이 생성된다는 기존의 연구결과와 비슷한 결과를 보여주었다. 종합해보면 연구에서 얻어진 결과는 평균적으로는 소수성 WSOC 분율이 우세한 것으로 조사되었지만 (“A” 경우), 오존 에피소드가 발생한 경우 (“B” 경우)에는 친수성 WSOC 분율이 우세한 것으로 확인되었다.

OC 농도가 가장 높게 관측된 날 (5월 22일, 12.2 $\mu\text{gC}/\text{m}^3$)의 WSOC 입자의 특성은 “A” 경우와 유사한 반면에 오존 농도가 가장 높게 관측된 날 (“B” 경우)의 특성과 다른 결과를 보여주었다. 5월 22일에 일평균 오존농도는 26 ppb (1시간 평균 최대 49 ppb)이었으며, OC 농도에서 총 WSOC가 차지하는 비율은 46%로 “A”와 거의 동일하였다. 그리고 총 WSOC에서 친수성과 소수성이 차지하는 분율은 각각 33%, 68%였다. 5월 22일에 측정된 WSOC 입자는 아마도 2차적인 광화학 산화과정보다는 1차적인 연소배출원에 의한 영향이 더 많이 기여했을 것으로 추정된다.

4. 요약 및 결론

서울시 불광동 수도권 대기오염 집중측정소에서 2010년 5월 5일에서 9월 25일까지 6일 간격으로 $\text{PM}_{2.5}$ 를 측정하여 총 및 화학적으로 분리된 수용성

유기탄소 (WSOC) 에어로졸을 분석하였다. 연구에서 측정된 대기 에어로졸 내 WSOC 입자를 친수성과 소수성 분율로 그룹분리하기 위하여 XAD7HP 수지법을 사용하였다. XAD7HP 칼럼을 통과한 유기화합물은 친수성 성질의 WSOC로 규정하고, 반면에 수지칼럼에 흡착되어 있는 화합물은 소수성 WSOC로 정의하였다. 측정기간 중 WSOC 농도는 1.09~7.19 $\mu\text{gC}/\text{m}^3$, WSOC/OC는 0.48 (범위: 0.32~0.65)로 조사되었다. 총 WSOC 중의 친수성과 소수성 분율은 각각 30%, 70%로 소수성 분율이 친수성에 비하여 약 2.3배 높게 나타났다. WSOC 에어로졸에서 소수성 WSOC 분율이 친수성에 비하여 훨씬 높은 이유는, 아마도 측정된 WSOC 입자는 2차 대기변환과정의 의한 것보다 1차적인 인위적 연소 배출원에 의하여 영향을 더 많이 받았기 때문으로 사료된다. 이와 같은 결과는 원소탄소와 친수성과 소수성 WSOC 농도 사이의 상관관계로부터 입증되었다. 그러나 오존 에피소드가 발생한 경우에는 WSOC/OC는 0.61로 평균 값 (0.48)보다 더 높게 측정이 되었으며, 소수성 WSOC보다 친수성 WSOC 분율이 약 2배 높았다. 이런 결과는 고 농도의 오존조건에서 산소를 다량 함유한 극성 유기화합물의 양의 증가를 야기하는 2차 유기에어로졸의 생성과정이 친수성 WSOC 화합물의 농도수준 증가에 기인하였을 것으로 짐작하고 있다.

감사의 글

이 논문은 국립환경과학원 연구사업인 “수도권 대기오염집중측정소 입자상 유해오염물질 모니터링” 지원으로 수행되었습니다. 또한 2008년도 정부 (교육과학기술부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 일부 수행된 연구입니다 (R01-2008-000-20255-0).

참고 문헌

- Bonn, B. and G.K. Moortgat (2003) Sesquiterpene ozonolysis: Origin of atmospheric new particle formation from biogenic hydrocarbons, *Geophys. Res. Lett.*, 30(11), 1585, doi:10.1029/2003GL017000.
- Chang, H., P. Herckes, and J.L. Collett Jr. (2005) On the use of anion exchange chromatography for the characteri-

- zation of water soluble organic carbon, *Geophys. Res. Lett.*, 32, L01810, doi:10.1029/2004GL021322.
- Decesari, S., M.C. Facchini, E. Matta, F. Lettini, M. Mircea, S. Fuzzi, E. Tagliavini, and J.-P. Putaud (2001) Chemical features and seasonal variation of fine aerosol water-soluble organic compounds in the Po Valley, Italy, *Atmos. Environ.*, 35, 3691-3699.
- Decesari, S., M.C. Facchini, E. Matta, M. Mircea, S. Fuzzi, A.R. Chughtai, and D.M. Smith (2002) Water soluble organic compounds formed by oxidation of soot, *Atmos. Environ.*, 36, 1827-1832.
- Decesari, S., M.C. Facchini, S. Fuzzi, and E. Tagliavini (2000) Characterization of water-soluble organic compounds in atmospheric aerosol: A new approach, *J. Geophys. Res.*, 105, 1481-1489.
- Facchini, M.C., M. Mircea, S. Fuzzi, and R.J. Charlson (1999) Cloud albedo enhancement by surface-active organic solutes in growing droplets, *Nature*, 401, 257-259.
- Fuzzi, S., M.O. Andreae, B.J. Huebert, M. Kulmala, T.C. Bond, M. Boy, S.J. Doherty, A. Guenther, M. Kanakidou, K. Kawamura, V.-M. Kerminen, U. Lohmann, L.M. Russell, and U. Pöschl (2006) Critical assessment of the current state of scientific knowledge, terminology, and research needs concerning the role of organic aerosols in the atmosphere, climate, and global change, *Atmos. Chem. Phys.*, 6, 2017-2038.
- Kalberer, M., D. Paulsen, M. Sax, M. Steinbacher, J. Dommen, A.S.H. Prevot, R. Fisseha, E. Weingartner, V. Frankevich, R. Zenobi, and U. Baltensperger (2004) Identification of polymers as major components of atmospheric organic aerosols, *Science*, 303, 1659-1662.
- Kiss, G., B. Varga, I. Galambos, and I. Ganszky (2002) Characterization of water-soluble organic matter isolated from atmospheric fine aerosol, *J. Geophys. Res.*, 107(D21), 8339, doi:10.1029/2001JD000603.
- Kiss, G., E. Tombacz, and H.C. Hansson (2005) Surface tension effects of humic-like substances in the aqueous extract of tropospheric fine aerosol, *J. Atmos. Chem.*, 50, 279-294.
- Kondo, Y., Y. Miyazaki, N. Takegawa, T. Miyakawa, R.J. Weber, J.L. Jimenez, Q. Zhang, and D.R. Worsnop (2007) Oxygenated and water-soluble organic aerosols in Tokyo, *J. Geophys. Res.*, 112, D01203, doi:10.1029/2006JD007056.
- Krivacsy, Z., A. Gelencser, G. Kiss, E. Meszaros, A. Molnar, A. Hoffer, T. Meszaros, Z. Sarvari, D. Temesi, B. Varga, U. Baltensperger, S. Nyeki, and E. Weingartner (2001) Study on the chemical character of water soluble organic compounds in fine atmospheric aerosol at Jungfraujoch, *J. Atmos. Chem.*, 39, 235-259.
- Limbeck, A., M. Kulmala, and H. Puxbaum (2003) Secondary organic aerosol formation in the atmosphere via heterogeneous reaction of gaseous isoprene on acidic particles, *Geophys. Res. Lett.*, 30(10), doi:10.1029/2003GL017738.
- Miyazaki, Y., Y. Kondo, M. Shiraiwa, N. Takegawa, T. Miyakawa, S. Han, K. Kita, M. Hu, Z.Q. Deng, Y. Zhao, N. Sugimoto, D.R. Blake, and R.J. Weber (2009) Chemical characterization of water-soluble organic carbon aerosols at a rural site in Pearl River Delta, China, in the summer of 2006, *J. Geophys. Res.*, 114, D14208, doi:10.1029/2009JD011736.
- Miyazaki, Y., Y. Kondo, N. Takegawa, Y. Komazaki, K. Kawamura, M. Mochida, K. Okuzawa, and R.J. Weber (2006) Time-resolved measurements of water-soluble organic carbon in Tokyo, *J. Geophys. Res.*, 111, D23206, doi:10.1029/2006JD007125.
- Mukai, A. and Y. Ambe (1986) Characterization of humic acid-like brown substance in airborne particulate matter and tentative identification of its origin, *Atmos. Environ.*, 20, 813-819.
- National Institute of Occupational Safety and Health (NIOSH) (1996) Method 5040 Issue 1: Elemental Carbon (Diesel Exhaust), NIOSH Manual of Analytical Methods, 4th ed., Cincinnati, OH.
- Odum, J.R., T. Hoffmann, F. Bowman, D. Collins, R.C. Flagan, and J.H. Seinfeld (1996) Gas/particle partitioning and secondary organic aerosol yields, *Environ. Sci. Technol.*, 30, 2580-2585.
- Park, S.S. and S.Y. Cho (2011) Tracking sources and behaviors of water-soluble organic carbon in fine particulate matter measured at an urban site in Korea, *Atmos. Environ.*, 45(1), 60-72.
- Park, S.S., J.Y. Hur, S.Y. Cho, S.J. Kim, and Y.J. Kim (2007) 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. (in Korean with English abstract)
- Park, S.S., M.S. Bae, J.J. Schauer, S.Y. Ryu, Y.J. Kim, S.Y. Cho, and S.J. Kim (2005) Evaluation of TMO and TOT methods for OC and EC measurements, and their characteristics in PM_{2.5} at an urban site of Korea during ACE-Asia, *Atmos. Environ.*, 39(28), 5101-5112.

- Polidori, A., B.J. Turpin, H.-J. Lim, J.C. Cabada, R. Subramanian, S.N. Pandis, and A.L. Robinson (2006) Local and regional secondary organic aerosol: Insights from a year of semi-continuous carbon measurements at Pittsburgh, *Aerosol Sci. Technol.*, 40, 861-872.
- Robinson, A.L., N.M. Donahue, M.K. Shrivastava, E.A. Weikamp, A.M. Sage, A.P. Grieshop, T.E. Lane, J.R. Pierce, and S.N. Pandis (2007) Rethinking organic aerosols: semivolatile emissions and photochemical aging, *Science*, 315, 1259-1262.
- Ruellan, S. and H. Cachier (2001) Characterization of fresh particulate vehicular exhausts near a Paris high flow road, *Atmos. Environ.*, 35, 453-468.
- Saxena, P. and L.M. Hildemann (1996) 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.
- Saxena, P., L.M. Hildemann, P.H. McMurry, and J.H. Seinfeld (1995) Organics alter hygroscopic behavior of atmospheric particles, *J. Geophys. Res.*, 100, 18755-18770.
- Schauer, J.J., B.T. Mader, J.T. Deminter, G. Heidemann, M.S. Bae, J.H. Seinfeld, R.C. Flagan, R.A. Cary, D. Smith, B.J. Huebert, T. Bertram, S. Howell, J.T. Kline, P. Quinn, T. Bates, B. Turpin, H.J. Lim, J.Z. Yu, H. Yang, and M.D. Keywood (2003) ACE-Asia intercomparison of a thermal-optical method for the determination of particle-phase organic and elemental carbon, *Environ. Sci. Technol.*, 37(5), 993-1001.
- Simoneit, B.R.T., M. Kobayashi, M. Mochida, K. Kawamura, and B.J. Huebert (2004) Aerosol particles collected on aircraft flights over the northwestern Pacific region during the ACE-Asia campaign: Composition and major sources of the organic compounds, *J. Geophys. Res.*, 109, D19S09, doi:10.1029/2004JD004565.
- Subramanian, R., A.Y. Khlystov, J.C. Cabada, and A.L. Robinson (2004) Positive and negative artifacts in particulate organic carbon measurements with denuded and undenuded sampler configurations, *Aerosol Sci. Technol.*, 38, 27-48.
- Sullivan, A.P. and R.J. Weber (2006) Chemical characterization of the ambient organic aerosol soluble in water: 1. Isolation of hydrophobic and hydrophilic fractions with a XAD-8 resin, *J. Geophys. Res.*, 111, D05314, doi:10.1029/2005JD006485.
- Turpin, B.J., P. Saxena, and E. Andrews (2000) Measuring and simulating particulate organics in the atmosphere: problems and prospects, *Atmos. Environ.*, 34, 2983-3013.
- Yu, J. (2002) Chemical characterization of water soluble organic compounds in particulate matters in Hong Kong. Final report for the Provision of Service to the Environmental Protection Department, HKSAR (Tender Ref. AS 01-018), Hong Kong.