

## 서울시 대기 중 Pinic Acid와 cis-Pinonic Acid의 계절별 농도 변화

### Seasonal Variation of the Concentrations of Pinic Acid and cis-Pinonic Acid in the Atmosphere over Seoul

전소현<sup>1)</sup> · 이지이<sup>2)</sup> · 정창훈<sup>3)</sup> · 김용표<sup>1,4),\*</sup>

<sup>1)</sup>이화여자대학교 환경공학과, <sup>2)</sup>조선대학교 환경공학과

<sup>3)</sup>경인여자대학교 보건의료관리학과, <sup>4)</sup>이화여자대학교 화학신소재공학과

(2016년 2월 17일 접수, 2016년 3월 22일 수정, 2016년 4월 7일 채택)

So Hyeon Jeon<sup>1)</sup>, Ji Yi Lee<sup>2)</sup>, Chang Hoon Jung<sup>3)</sup> and Yong Pyo Kim<sup>1,4),\*</sup>

<sup>1)</sup>Department of Environmental Science and Engineering, Ewha Womans University

<sup>2)</sup>Department of Renewable Energy Convergence, Chosun University

<sup>3)</sup>Department Health Management, Kyungin Women's College

<sup>4)</sup>Department of Chemical Engineering & Materials Science, Ewha Womans University

(Received 17 February 2016, revised 22 March 2016, accepted 7 April 2016)

#### Abstract

Pinic acid (PA) and cis-pinonic acid (CPA) in the atmospheric particulate matter with an aerodynamic diameter of less than or equal to a nominal 10  $\mu\text{m}$  ( $\text{PM}_{10}$ ) were analyzed for the samples collected during the period of April 2010 to April 2011 at Jongro in Seoul. Both pinic acid and cis-pinonic acid showed higher seasonal average concentrations in summer (PA; 18.9  $\text{ng}/\text{m}^3$ , CPA; 16.0  $\text{ng}/\text{m}^3$ ) than winter (PA; 5.3  $\text{ng}/\text{m}^3$ , CPA; 5.9  $\text{ng}/\text{m}^3$ ). They displayed a seasonal pattern associated with temperature reflecting the influence on emissions of  $\alpha$ -pinene and  $\beta$ -pinene from conifers and their photochemical reaction. These results were confirmed through Pearson correlation coefficient between CPA, PA and  $\text{O}_3+\text{NO}_2$ , temperature. CPA was only correlated with n-alkanes ( $\text{C}_{29}$ ,  $\text{C}_{31}$ ,  $\text{C}_{33}$ ) from biogenic source. PA was correlated with n-alkanes ( $\text{C}_{29}$ ,  $\text{C}_{31}$ ,  $\text{C}_{33}$ ), n-alkanoic acid ( $\text{C}_{20}$ ,  $\text{C}_{22}$ ,  $\text{C}_{24}$ ) from biogenic source and n-alkanes ( $\text{C}_{28}$ ,  $\text{C}_{30}$ ,  $\text{C}_{32}$ ), and n-alkanoic acid ( $\text{C}_{16}$ ,  $\text{C}_{18}$ ) from anthropogenic source. These results showed that the formation of PA and CPA from  $\alpha$ -pinene and  $\beta$ -pinene is related to organic compounds from biogenic source. And it is possible for PA to be effected by organic compounds from anthropogenic source.

**Key words** : Pinic acid, cis-Pinonic acid, Seasonal variation, Biogenic source, Seoul

\*Corresponding author.

Tel : +82-(0)2-3277-2832, E-mail : [yong@ewha.ac.kr](mailto:yong@ewha.ac.kr)

## 1. 서 론

대기 중 미세먼지는 크게 무기성분 및 유기성분 그리고 수분으로 구성되어 있다. 그중 유기성분은 미세먼지 전체 질량의 20~80%를 차지하며 약 1,000여 종이 넘는 개별 유기성분들로 구성되어 있다(Ackerman *et al.*, 2004). 이러한 대기 중의 유기성분들은 주로 네 종류의 배출원에서 배출되는데 (1) 자연발생적인 생물학적 배출원(e.g., plant wax, 미생물, 꽃가루 등), (2) 인위적인 배출원, (3) 토양 유기성분, (4) 생체 소각(자연적, 인위적)으로 나눌 수 있다(Medeiros *et al.*, 2006). 이때 1차 배출원에서 배출된 유기성분들은 대기 중에서 화학적 반응을 통해 2차 유기 에어로졸을 형성하기도 한다(Kroll and Seinfeld 2008). 그러므로 대기 중 생성된 2차 유기 에어로졸을 분석하여 그 특성을 파악하고 형성에 기여하는 선구물질의 배출원을 추측하는 것은 측정 장소에 대한 배출 특성과 미세먼지의 화학적 조성을 이해하는 데 정보를 제공할 수 있기 때문에 매우 중요하다.

Pinic acid와 cis-pinonic acid는 monoterpene ( $\alpha$ -pinene,  $\beta$ -pinene)이  $O_3$ , OH radical,  $NO_3$  radical과의 산화 반응을 통해 생성되는 중요한 1세대(first-generation) 생성물들 중 하나이다(Hakola *et al.*, 1994).  $\alpha$ -pinene과  $\beta$ -pinene은 나무에서 배출되는 monoterpene 중 대부분을 차지하는 성분으로 특히 침엽수에서 많이 배출된다. 대기 중으로 배출된  $\alpha$ -pinene과  $\beta$ -pinene의 산화반응을 통해 생성된 2차 유기 에어로졸은 새로운 에어로졸을 형성하는 데 핵으로 작용하는 것으로 알려져 있다(Loreto *et al.*, 1996). 또한 생성된 2차 유기 에어로졸은 대기 중에서 구름의 응결핵으로 작용하여 기후변화에 영향을 미칠 수 있다(O'Dowd *et al.*, 2002). 그러므로 대기 중 pinic acid와 cis-pinonic acid는 생물학적 배출원에서 기원한 2차 유기 에어로졸 형성의 시발점이 될 수 있으며 두 성분의 검출을 통해 주변의 생물학적 배출원의 존재나 장거리 이동에 대한 가능성을 유추할 수 있다(Oliveira *et al.*, 2007; Cheng *et al.*, 2004). 또한 대기 모델 구성 시 생물학적 배출원에서의 2차 유기 에어로졸 형성에 있어서  $\alpha$ -pinene과  $\beta$ -pinene의 오존 분해(ozonolysis) 영향의 변수로써 pinic acid와 cis-pinonic acid가 이용되고 있다(Yu *et al.*, 1999). 그러므

로 대기 중 pinic acid와 cis-pinonic acid의 특성을 파악하는 것은 대기 중 2차 에어로졸의 특성을 파악하는 데 있어서 실마리가 될 수 있다. 그러나 국내에서 pinic acid와 cis-pinonic acid에 대한 연구는 전무한 상태이다.

본 연구에서는 2010년 4월부터 2011년 4월에 걸쳐 서울에서 채취한 미세먼지에서 pinic acid, cis-pinonic acid의 농도 및 계절별 변화를 분석하였다. 또한 pinic acid와 cis-pinonic acid 형성에 있어서 화학적 영향을 줄 수 있는  $O_3$ ,  $NO_2$ , 온도와의 상관관계와 다른 생물학적 배출원, 인위적 배출원에서 배출되는 유기물질 중 n-alkanes ( $C_{28}\sim C_{33}$ ), n-alkanoic acids ( $C_{16}\sim C_{24}$ )와의 상관관계를 분석하여 pinic acid와 cis-pinonic acid과 연관이 있는지를 확인하고자 하였다.

## 2. 실험 방법

### 2.1 채취

PM<sub>10</sub> 시료는 서울대학교 보건대학원 옥상에서 3일 간격으로 24시간 동안 채취하였다(서울시 종로구 연건동 소재, 서울대학교 보건대학교 옥상, 3.75°N, 127.00°E, 지상 17 m). 채취 장소는 서울 중앙에 위치한 곳으로 상업·거주 지역 및 숲이 혼재되어 있는 지역이다. 2010년 4월부터 2011년 4월까지 1년 동안 고성능 공기 집진기(high volume air sampler; Kimoto, model 121 series)를 이용하여 52개의 샘플을 채취하였다. 700 L/min의 유량 하에 채취하였으며 203 mm×254 mm 필터(Whatman, 1851-865)를 사용하였다. 필터는 450°C로 24시간 가열하여 데시게이터에 보관하여 사용하였고, 채취된 시료는 유기물이 제거된 알루미늄 호일에 포장하여 분석 전까지 냉동실에 보관하였다.

### 2.2 분석 방법

채취한 PM<sub>10</sub> 시료의 1/4을 디클로로메탄과 메탄올을 3:1로 혼합한 용액을 용매로 사용하여 20°C에서 30분 동안 2회 초음파를 이용하여 용매 추출하였다. 초음파 추출 전에는 시료 전처리 과정의 회수율 점검 및 분석 대상물질의 정량화를 위하여 시료에 표준물질(surrogate standard)로 myristic acid-d<sub>27</sub>를 넣어주었다. 추출액은 질소농축기(Zymark Turbo Vap 500)를 이용하여

**Table 1. Results of response factor and blank for cis-pinonic acid and pinic acid.**

Compound name	Calibration range (ng/ $\mu$ L)	Response factor	RSD (%)	Recovery (%)	Blank (ng/ $\mu$ L)
cis-Pinonic acid	1.4~71.5	0.811	18	94.1	ND*
Pinic acid	1.4~71.5	0.136	21	97.1	ND

\*ND=Not Detected.

40°C에서 100 mL까지 농축시킨 후 추출액 내 부유물질을 제거하기 위해 0.45  $\mu$ m 입경의 시린지 필터(PTFE, PALL Science)를 이용하여 여과하였다. 여과한 추출액은 다시 질소 농축기를 이용하여 최종 0.5 mL까지 2차 농축하였다. 유도체화는 최종 농축액에서 50  $\mu$ L를 옮긴 후 질소로 용매를 건조시킨 후 건조된 시료에 헥산 100  $\mu$ L와 BSTFA 10  $\mu$ L를 주입하고 가열기(REACT-THERM #18822 Heating, module, Thermo Scientific)를 이용하여 75°C에서 90분간 반응시켜 진행하였다.

시료 내 유기성분들의 정성 및 정량 분석은 GC-MS (GC 7890A/MSD 5975C, Agilent Technologies)를 사용하였다. GC 칼럼은 DB-5MS (30 m  $\times$  0.25 mm  $\times$  0.1  $\mu$ m, diphenyl-dimethyl polysiloxane phase)를 사용하였고, 운반 가스는 He (99.999%)를 사용하였다. GC 온도는 60°C에서 1분간 유지하고 4°C/min의 속도로 310°C까지 올린 후 15분간 유지하였다. MS는 EI (Electron Ionization)에서 70 eV의 상태로 스캔모드(40~550 m/z)로 분석하였다. 시료의 추출 및 분석과정에서의 회수율을 보정하기 위해 표준물질(surrogate standard; myristic acid-d27)을 이용하여 응답계수(Response factor)를 계산하여 보정하였다(표 1). cis-Pinonic acid와 pinic acid의 평균 응답계수는 0.811, 0.136으로 회수율은 각각 94.1, 97.1%를 보였다. 바탕시료(Blank filter)에서 분석대상물질이 검출되는지를 파악하기 위하여 시료의 분석과정과 동일한 방법으로 전처리 과정을 거쳐 분석하였다. 그 결과 바탕시료에서는 분석대상물질이 검출되지 않았으나, C<sub>20</sub> 이하의 경우 바탕시료 보정에 대하여 추가 보정이 더 요구되기 때문에 이에 대한 고려가 필요하다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1 계절적 농도 변화

2010년 4월부터 2011년 4월까지 측정된 총 52개의

미세먼지 시료에서 cis-pinonic acid (CPA)와 pinic acid (PA)의 농도를 살펴보았다. CPA는 연평균 11.7 ng/m<sup>3</sup>을 보였으며 농도 범위는 미검출을 제외하고 1.9~44.4 ng/m<sup>3</sup>를 보였다. PA는 연평균 9.7 ng/m<sup>3</sup>으로 농도 범위 1.6~41.2 ng/m<sup>3</sup>를 보였다. 표 2에서 다른 연구에서의 CPA와 PA의 농도 범위 및 평균을 측정장소의 특징에 따라 분류하여 본 연구 결과와 비교하였다. 다른 연구에서 CPA의 농도는 0.0~46.5 ng/m<sup>3</sup>의 범위에서 평균 5.20 ng/m<sup>3</sup>를 보였다. 이 중 숲의 경우 농도 범위는 0.0~44.2 ng/m<sup>3</sup>였으며 도시의 경우 농도 범위 0.3~20.4 ng/m<sup>3</sup>, 도시와 숲이 혼합된 지역인 경우 0.6~46.5 ng/m<sup>3</sup>였다. 이를 통해 서울에서의 CPA 농도는 숲 또는 숲과 도시가 혼합된 지역의 농도 범위와 비슷했으며 도시 지역의 농도보다 높은 것을 알 수 있었다. 또한 본 연구에서의 CPA 농도가 다른 연구 결과 평균보다 1.2~10.6배 더 높은 것을 확인하였다. 다른 연구에서 PA의 경우 0.2~6.3 ng/m<sup>3</sup>의 범위에서 평균 3.01 ng/m<sup>3</sup>을 보였다. 숲에서의 PA 농도는 0.2~4.43 ng/m<sup>3</sup>로 본 연구에서의 PA 농도는 숲에서의 농도보다 6.5~8배 더 높은 것으로 나타났다. PA의 평균 또한 다른 연구 결과보다 2.4~7.8배 더 높은 것을 확인하였다.

계절별 추이 변화를 봤을 때는 CPA와 PA 모두 여름에 증가하였다가 겨울에 감소하는 경향을 보였다(그림 1). 여름(6~8월)에는 평균 18.9 ng/m<sup>3</sup> (PA), 16.0 ng/m<sup>3</sup> (CPA)로 더 높은 경향을 보이고 겨울(12~2월)에는 평균 5.3 ng/m<sup>3</sup> (PA), 5.9 ng/m<sup>3</sup> (CPA)을 보였다. 이러한 경향은 다음 두 가지의 이유로 인한 것으로 판단된다. 첫 번째는 여름철 높은 온도로 인하여 대기 중의 2차 유기 에어로졸이 형성되는 광화학적 산화반응이 활발해짐에 따라 농도가 높아진 것으로 보인다(Choi *et al.*, 2016; Kroll and Seinfeld 2008; Pankow 1994). 두 번째는 CPA와 PA의 선구물질인  $\alpha$ -pinene과  $\beta$ -pinene의 배출량의 변화를 들 수 있다. 여름철의 경우 높은 온도로 인하여 식물들의 휘발성 유기화합물의 배출이 증가하기 때문

**Table 2. Comparison of the concentration of pinic acid and cis-pinonic acid.** (unit: ng/m<sup>3</sup>)

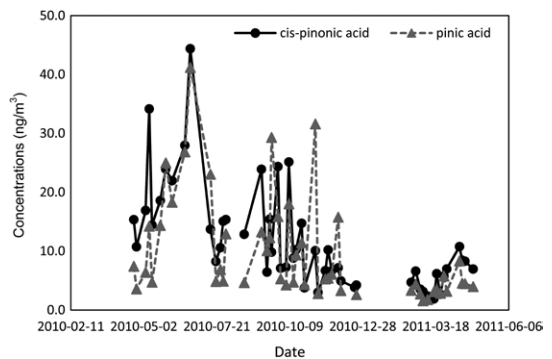
Location	Type	Period	Acid	Average	Range	Reference
Golden Ears Park, Vancouver	Forest			11.1	1.6~44.2	(Cheng <i>et al.</i> , 2004)
Cassiar Tunnel	Tunnel			1.1	0.4~6.5	
Slocan Park	Urban	2010.08	CPA*	5.9	0.3~20.4	
Langley Ecole Lochiel	Rural			9.7	1.3~42.1	
Sumas Eagle Ridge	Forest/urban mixed			7.3	0.6~46.5	
Mt. Agrafa, Greece	Forest	1997.07.27~ 1997.08.09	CPA PA**		0.0~4.65 0.38~4.43	(Kavouras <i>et al.</i> , 1999)
Kejimikujik National Park, Nova scotia, Canada	Forest	1996.7.5,8	CPA PA		0.13~0.39 0.48~0.59	(Yu <i>et al.</i> , 1999)
Hyytiälä, Finland	Forest	2003.3.16~ 2003.4.10	CPA PA		0.5~3.7 0.2~1.5	(Anttila <i>et al.</i> , 2005)
Toronto, Canada	Urban	2000.03~ 2002.02	CPA	2.4	0.54~5.6	(Cheng <i>et al.</i> , 2011)
Vavihill, Sweden	—	2008.04~ 2009.04	CPA PA	3.57 3.82	0.94~8.61 1.18~8.56	(Hyder <i>et al.</i> , 2012)
Fairbanks, Alaska, USA	—	2008.06~ 2009.06	CPA PA	2.16 3.96		(Haque <i>et al.</i> , 2016)
Wangqungsha, PRD, South China	Rural	2007.10~ 2007.11	CPA PA	3.60 1.25	0.34~15.3 0.23~3.96	(Ding <i>et al.</i> , 2011)
Mt. Tai, Shandong, China	Deciduous forest	2006.05~ 2006.06	CPA PA		0.41~17 0.36~6.3	(Fu <i>et al.</i> , 2010)
Jongro, Seoul, Korea	Urban	2010.04~ 2011.04	CPA PA	11.7 9.7	1.9~44.4 1.6~41.2	This study

\*CPA: cis-pinonic acid  
\*\*PA: pinic acid.

에 이에 따라 침엽수에서 배출되는  $\alpha$ -pinene과  $\beta$ -pinene의 배출량이 증가하여 CPA와 PA가 더 높은 농도를 보인 것으로 판단된다(Loreto *et al.*, 1996; Lamb *et al.*, 1987).

### 3.2 O<sub>3</sub>, NO<sub>2</sub>, 온도와의 상관관계

CPA와 PA의 형성에 있어서 이론적으로 직접적인 영향을 주는 요인들은 O<sub>3</sub>, NO<sub>2</sub>, 온도이다. CPA와 PA는  $\alpha$ -pinene과  $\beta$ -pinene의 오존 분해에 의해 주로 생성되며 OH, NO<sub>3</sub> radical의 산화반응을 통해서도 생성된다(Christoffersen *et al.*, 1998). 그러므로 본 연구에서는 온도, O<sub>3</sub>, NO<sub>2</sub>, O<sub>3</sub>+NO<sub>2</sub>의 농도와 CPA, PA의 상관관계를 피어슨 상관계수를 이용하여 살펴보고 그에 따른 CPA와 PA의 형성 특성을 살펴보고자 하였다(그림 2). O<sub>3</sub>+NO<sub>2</sub>의 농도는 NO<sub>2</sub>와 O<sub>3</sub>의 영향을 더 확실하게 보여 준다는 선행연구를 참고하여 두 성분의 합 또한 CPA,



**Fig. 1. Variation of the daily average concentrations of cis-pinonic acid and pinic acid in Seoul.**

PA와의 상관관계를 비교하였다(Kley *et al.*, 1994). 그 결과 전체 기간에 대해서 O<sub>3</sub>, NO<sub>2</sub>와는 유의미한 상관관계를 보이지 않았다. O<sub>3</sub>+NO<sub>2</sub>의 경우 전체 기간에

대해서 0.389 (CPA), 0.368 (PA)를 보이며 유의미한 결과를 보이긴 하였으나 약한 상관관계를 보였다 ( $p$ -value < 0.01). 온도의 경우 피어슨 상관계수가 PA는 0.485, CPA는 0.608를 보여 전체 기간 동안 상관관계를 가진 것으로 나타났다 ( $p$ -value < 0.01). Cheng *et al.* (2004)에서는 캐나다 토론토에서 2000년 3월부터 2002년 2월까지 채취한 시료를 통하여 온도와 O<sub>3</sub>+NO<sub>2</sub>와 CPA의 상관관계를 분석한 결과 각각 결정계수(R<sup>2</sup>) 0.47, 0.42로 상관관계를 확인하였으며 본 연구에서도 피어슨 상관계수를 통해 온도, O<sub>3</sub>+NO<sub>2</sub>와의 유의미한 상관관계를 확인하였다. 이를 통해 서울 대기 중의 PA와 CPA 형성에 있어서 앞서 제시했듯이 온도, O<sub>3</sub>, NO<sub>2</sub>의 농도를 통한 광화학적 반응의 증가와 선구물질인  $\alpha$ -pinene과  $\beta$ -pinene의 배출량의 증가를 통한 농도 변화를 확인할 수 있었다. 그러나 외국의 선행연구 결과

보다 약한 상관관계를 보여 서울 대기 중의 CPA와 PA 형성에 있어서 다른 기작들의 영향이 있는 것으로 보인다.

### 3.3 n-Alkanes (C<sub>28</sub>~C<sub>32</sub>)와 n-alkanoic acids (C<sub>16</sub>~C<sub>24</sub>)와의 상관관계

앞선 결과에 따라 CPA와 PA 형성에 있어서 영향을 줄 수 있는 기작들에 대하여 같은 시료에서 검출된 다른 성분들과의 상관관계에 초점을 두고 연구를 진행하였다. 그중 비교적 각각의 성분들에 대하여 배출원의 출처가 많이 알려져 있는 n-alkanes와 n-alkanoic acids를 선택하였으며 각각 생물학적 배출원과 인위적 배출원에서 배출되는 성분으로 나누어 실제 생물학적 배출원에서 배출되는 성분들과 CPA, PA이 관련이 있는지 인위적 배출원에서 배출된 성분과는 관계가 있는지 살펴보았다.

n-Alkanes의 경우 PA, CPA와 생물학적으로 배출되는 n-alkanes (C<sub>odd</sub>)와 인위적으로 배출되는 n-alkanes (C<sub>even</sub>)와의 관계를 각각 분석하였다(표 3). n-alkanes는 주로 화석 연료의 연소나 생체 소각에서 기인하는 인위적 발생원과 관다발 식물(vascular plants)의 epicuticular waxes과 같은 생물학적 발생원에서 기인한다(Simoneit *et al.*, 1990). 특히 생물합성과정을 통해 생성될 경우 탄소수가 대부분 홀수를 보이며 그중 C<sub>29</sub>, C<sub>31</sub>, C<sub>33</sub>이 대부분을 차지한다(Rogge *et al.*, 1993). 같은 시료에서 이들 성분을 분석한 결과 C<sub>odd</sub>(C<sub>29</sub>, C<sub>31</sub>, C<sub>33</sub>)는 연평균 16.5 ng/m<sup>3</sup>으로 가을과 겨울에 더 높은 수치(21.6 ng/m<sup>3</sup>, 23.1 ng/m<sup>3</sup>)를 보였고, C<sub>even</sub>(C<sub>28</sub>, C<sub>30</sub>, C<sub>32</sub>)은 연평균 9.8 ng/m<sup>3</sup>으로 C<sub>odd</sub>와 마찬가지로 가을과 겨울에 더 높은 수치를 보였다(13.1 ng/m<sup>3</sup>, 14.4 ng/m<sup>3</sup>)(Choi *et al.*, 2016). PA, CPA와 C<sub>odd</sub>, C<sub>even</sub>과의 상관관계를 분석한 결과 C<sub>odd</sub>와 피어슨 상관계수 0.404 (CPA), 0.536 (PA)를 보여 뚜렷한 양의 상관관계를 나타내었다( $p$ -value < 0.01). 이를 통해 계절적 변화 추이는 C<sub>odd</sub>와 CPA, PA가 다른 양상을 보이지만 세 성분은 모두 생물학적 배출원에서 기인한 성분으로써 상관관계를 가지는 것을 확인하였다. 반면에 C<sub>even</sub>과는 CPA는 유의미한 상관관계를 보이지 않았으나 PA는 피어슨 상관계수 0.335를 보여 유의미한 상관관계를 보였다( $p$ -value < 0.01). 이는 생물학적 배출원에서 기인한 PA가 주로 인위적 배출원에서 배출되는 C<sub>even</sub>과 상관관계를 보

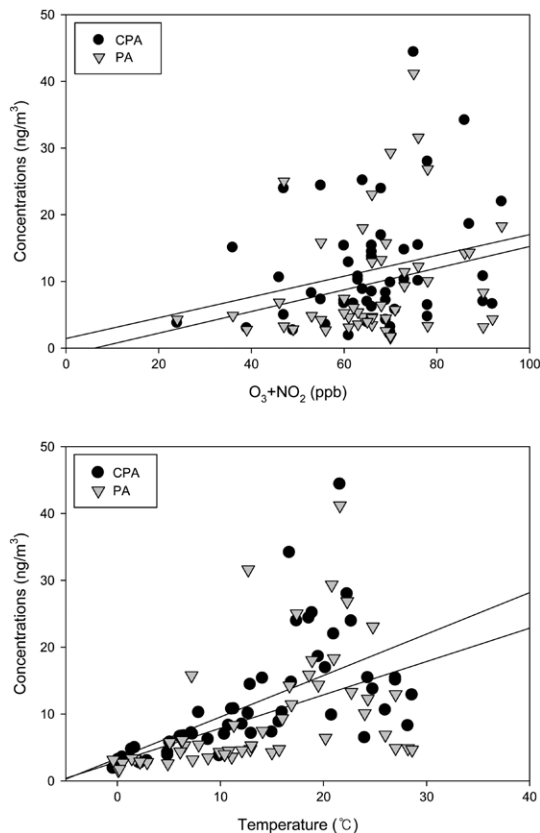


Fig. 2. Correlation of pinic acid and cis-pinonic acid with O<sub>3</sub>+NO<sub>2</sub> and temperature.



**Table 3. Correlation between pinic acid, cis-pinonic acid and n-alkanes, n-alkanoic acids.**

	Carbon number	Pearson coefficient		Correlation (Y/N)	
		Pinic acid	cis-Pinonic acid	Pinic acid	cis-Pinonic acid
<b>n-Alkanes</b>					
C <sub>odd</sub>	C <sub>29</sub> , C <sub>31</sub> , C <sub>33</sub>	0.536**	0.404**	Y	Y
C <sub>even</sub>	C <sub>28</sub> , C <sub>30</sub> , C <sub>32</sub>	0.369**	0.166	Y	N
<b>n-Alkanoic acids</b>					
C <sub>plant</sub>	C <sub>20</sub> , C <sub>22</sub> , C <sub>24</sub>	0.441**	0.092	Y	N
C <sub>anthro</sub>	C <sub>16</sub> , C <sub>18</sub>	0.386**	0.156	Y	N

\*\* The level of 0.01 (2-tailed)

이는 것으로 의외의 결과를 보였는데 이에 따라 C<sub>even</sub> 안에 포함되어 있는 각각의 성분들과 상관관계를 분석해보았다. 그 결과 PA가 C<sub>even</sub> 내 성분 중 C<sub>30</sub>, C<sub>32</sub>와 피어슨 상관계수 0.420, 0.476을 보이며 뚜렷한 양의 상관관계를 가지는 것을 알 수 있었다(p-value < 0.01).

n-Alkanoic acids의 경우 생물학적으로 배출되는 n-alkanoic acids (C<sub>plant</sub>)와 인위적으로 배출되는 n-alkanoic acids (C<sub>anthro</sub>)로 나누어 PA, CPA와의 상관관계를 각각 분석하였다(표 3). n-Alkanoic acids는 대개 생물학적 배출원(epicuticular plant wax, 곰팡이, 세균, 포자, 꽃가루, 조류 등)에서 배출되거나 또는 화석 연료 연소, 고기 요리 시 주로 배출된다. 특히 생물학적 배출원에서 배출될 경우 plant wax 형태로 C<sub>20</sub>에서 C<sub>32</sub>의 범위에서 주로 탄소수가 짝수인 성분으로 배출된다. 인위적 배출원에서 배출될 경우에는 주로 고기 요리를 할 때 발생되며 C<sub>16</sub>, C<sub>18</sub>이 대부분을 이룬다(Rogge *et al.*, 1993; Simoneit *et al.*, 1990). 같은 시료에서 검출된 이들 성분을 분석한 결과 C<sub>plant</sub> (C<sub>20</sub>, C<sub>22</sub>, C<sub>24</sub>)는 63.91~1241.01 ng/m<sup>3</sup>의 범위에서 연평균 323 ng/m<sup>3</sup>을 보였으며 가을, 겨울에 높은 경향(426.3 ng/m<sup>3</sup>, 413.4 ng/m<sup>3</sup>)을 보였고 봄에 가장 낮은 농도(235.4 ng/m<sup>3</sup>)를 보였다. C<sub>anthro</sub> (C<sub>16</sub>, C<sub>18</sub>)은 50.04~868.62 ng/m<sup>3</sup>의 범위에서 연평균 328.4 ng/m<sup>3</sup>을 보였으며 C<sub>plant</sub>와 마찬가지로 겨울에 가장 높은 농도(560.6 ng/m<sup>3</sup>)를 보였고 봄에 가장 낮은 농도(174.2 ng/m<sup>3</sup>)를 보였다(Choi *et al.*, 2016). PA와 CPA와의 상관관계를 분석한 결과 C<sub>plant</sub>의 경우에는 PA는 피어슨 상관계수 0.441 (p-value < 0.01)을 보이며 양의 상관관계를 보였으나, CPA는 유의미한 상관관계를 보이지 않았다. 이는 CPA, PA와 C<sub>plant</sub>가 생물학적 배출원에서 기인하였다는 같은 범주 안에 포함되어 있음에도

불구하고 다른 결과를 보인 것으로 추후 연구가 더 필요할 것으로 보인다. 특히, CPA와 PA는 서로 높은 상관관계를 보임에도 불구하고 다른 양상을 보여 CPA와 PA의 형성에 있어서 서로 다른 기작의 영향을 받을 수 있을 것이라 판단된다. 인위적 배출원에서 배출된 C<sub>anthro</sub>와 PA, CPA의 상관관계를 분석한 결과 PA는 피어슨 상관계수 0.386 (p-value < 0.01)으로 약하지만 유의미한 상관관계를 보였으나 CPA는 상관관계를 확인할 수 없었다. 앞서 n-alkanes에서 PA가 인위적 배출원에서 배출된 C<sub>even</sub>과 유의미한 상관관계를 보였듯이 n-alkanoic acids에서도 PA가 인위적 배출원에서 기인한 C<sub>anthro</sub>와 유의미한 상관관계를 가지는 것을 확인할 수 있었다. 이는 PA가 인위적 배출원에서 기인하는 성분들과 어떠한 관계가 있거나 영향을 받을 수 있는 것을 암시할 수 있어 추후 이에 관한 연구가 더 필요할 것으로 보인다. 또한 CPA와 PA가 같은 선구물질에서 생성됨에도 불구하고 두 성분이 다른 상관관계를 보이는 보아 CPA와 PA 형성에 있어서 영향을 미치는 요인이 다를 수 있는 것으로 판단된다.

#### 4. 결 론

본 연구에서는 서울에서 2010년 4월부터 2011년 4월까지 1년 동안 채취한 PM<sub>10</sub> 시료에서 pinic acid (PA), cis-pinonic acid (CPA)에 대하여 정량 분석하여 계절적 추이를 확인하고 pinic acid, cis-pinonic acid의 형성에 영향을 줄 수 있는 요인을 파악하고자 O<sub>3</sub>, NO<sub>2</sub>, O<sub>3</sub> + NO<sub>2</sub>, 온도와의 피어슨 상관계수를 이용하여 상관관계를 분석하였다. 또한 다른 유기화합물들(n-alkanes, n-

alkanoic acids)과의 상관관계 또한 분석하여 PA와 CPA와의 연관성이 있는지 확인하였다.

그 결과 PA와 CPA 모두 여름에 높고 겨울에 낮은 경향을 보였으며 이는 온도와의 큰 상관관계를 보여 PA와 CPA의 선구물질인  $\alpha$ -pinene과  $\beta$ -pinene의 배출량 증가와 높은 온도로 인한 활발한 광화학적 반응을 통한 결과로 생각할 수 있다. 이에 따라 피어슨 상관계수를 이용하여 상관관계를 분석한 결과  $O_3$ ,  $NO_2$ 와는 상관관계를 보이지 않았으나  $O_3 + NO_2$ , 온도와는 유의미한 상관관계를 확인할 수 있었다. 그러나 이는 외국 사례와는 다른 약한 상관관계를 보여 서울 대기 중의 PA와 CPA 형성에 있어서 다른 기작의 영향이 존재할 것으로 판단된다. n-Alkanes와의 분석에서는 PA와 CPA 모두 생물학적 배출원에서 배출한 성분과 상관관계를 보였으나 PA의 경우 인위적 배출원에서 배출된 성분과도 상관관계를 보였다. n-Alkanoic acids와의 상관분석에서는 생물학적 배출원에서 기인한 성분과 인위적 배출원에서 배출된 성분으로 나누어 분석했을 때 CPA는 모두 상관관계를 보이지 않았고 PA는 두 경우 모두에서 상관관계를 보였다. 이를 통해 CPA, PA와 n-alkanes, n-alkanoic acids가 계절적 변화 양상은 다르지만 같은 생물학적 배출원에서 기인한 성분과 연관성을 가지는 것을 확인하였다. 그러나 PA의 경우 인위적 배출원에서 배출된 성분과도 유의미한 상관관계를 가져 이를 파악하기 위한 PA의 선구물질과의 분석에 대한 추후 연구가 더 필요할 것으로 생각된다. 또한 같은 선구물질에서 기인함에도 불구하고 CPA와 PA의 상관관계가 다른 양상을 보여 CPA와 PA가 서로 다른 기작의 영향을 받을 가능성이 있을 것이라 판단된다.

Pinic acid와 cis-pinonic acid는 주로 침엽수에서 기인하는 대표적인 2차 유기 에어로졸 중 하나로 대기 중 입자의 구성에 있어서 생물학적 배출원의 대표 성분 중 하나로 알려져 있다. 그러나 pinic acid, cis-pinonic acid와 다른 성분들과의 관계는 아직 연구가 진행되지 않은 상태이며 국내에서는 pinic acid와 cis-pinonic acid에 대한 연구가 전무한 상태이다. 그러므로 추후 pinic acid와 cis-pinonic acid의 지속적인 분석과 선구물질인  $\alpha$ -pinene과  $\beta$ -pinene과의 분석 및  $\alpha$ -pinene과  $\beta$ -pinene의 배출량 파악, 나아가 pinic acid와 cis-pinonic acid의 형성에 관여하는 요인 및 다른 2차 유기 에어로졸과의 관계에 대한 추가 연구가 필요할 것으로 생각된다.

## 감사의 글

본 연구는 정부(미래창조과학부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 중견연구자지원사업(NRF-2014R1A2A2A05007038), ERC(NRF-2009-0083527) 및 기상청 기후변화감시예측 및 국가정책지원 강화(CATER2014-3190)와 이화여자대학교 우수이화인 장학금의 지원을 받아 수행되었습니다.

## References

- Ackerman, A.S., M.P. Kirkpatrick, D.E. Stevens, and O.B. Toon (2004) The impact of humidity above stratiform clouds on indirect aerosol climate forcing, *Nature*, 432, 1014-1017.
- Anttila, P., T. Rissanen, M. Shimmo, M. Kallio, T. Hyötyläinen, M. Kulmala, and M.-L. Riekkola (2005) Organic compounds in atmospheric aerosols from a Finnish coniferous forest, *Boreal Environ. Res.*, 10, 371-384.
- Cheng, Y., J.R. Brook, S.-M. Li, and A. Leithhead (2011) Seasonal variation in the biogenic secondary organic aerosol tracer cis-pinonic acid: Enhancement due to emissions from regional and local biomass burning, *Atmos. Environ.*, 45, 7105-7112.
- Cheng, Y., S.-M. Li, A. Leithhead, P.C. Brickell, and W.R. Leitch (2004) Characterizations of cis-pinonic acid and n-fatty acids on fine aerosols in the Lower Fraser Valley during Pacific 2001 Air Quality Study, *Atmos. Environ.*, 38, 5789-5800.
- Choi, N.R., S.P. Lee, J.Y. Lee, C.H. Jung, and Y.P. Kim (2016) Speciation and source identification of organic compounds in PM 10 over Seoul, South Korea, *Chemosphere*, 144, 1589-1596.
- Christoffersen, T., J. Hjorth, O. Horie, N. Jensen, D. Kotzias, L. Molander, P. Neeb, L. Ruppert, R. Winterhalter, and A. Virkkula (1998) cis-Pinic acid, a possible precursor for organic aerosol formation from ozonolysis of  $\alpha$ -pinene, *Atmos. Environ.*, 32, 1657-1661.
- Ding, X., X.-M. Wang, and M. Zheng (2011) The influence of temperature and aerosol acidity on biogenic secondary organic aerosol tracers: Observations at a rural site in the central Pearl River Delta region, South China, *Atmos. Environ.*, 45, 1303-1311.
- Fu, P., K. Kawamura, Y. Kanaya, and Z. Wang (2010) Contri-

- butions of biogenic volatile organic compounds to the formation of secondary organic aerosols over Mt. Tai, Central East China, *Atmos. Environ.*, 44, 4817-4826.
- Hakola, H., J. Arey, S.M. Aschmann, and R. Atkinson (1994) Product formation from the gas-phase reactions of OH radicals and O<sub>3</sub> with a series of monoterpenes, *J. Atmos. Chem.*, 18, 75-102.
- Haque, M.M., K. Kawamura, and Y. Kim (2016) Seasonal variations of biogenic secondary organic aerosol tracers in ambient aerosols from Alaska, *Atmos. Environ.*, 130, 95-104.
- Hyder, M., J. Genberg, M. Sandahl, E. Swietlicki, and J.Å. Jönsson (2012) Yearly trend of dicarboxylic acids in organic aerosols from south of Sweden and source attribution, *Atmos. Environ.*, 57, 197-204.
- Kavouras, I.G., N. Mihalopoulos, and E.G. Stephanou (1999) Formation and gas/particle partitioning of monoterpenes photo-oxidation products over forests, *Geophys. Res. Lett.*, 26, 55-58.
- Kley, D., H. Geiss, and V.A. Mohnen (1994) Tropospheric ozone at elevated sites and precursor emissions in the United States and Europe, *Atmos. Environ.*, 28, 149-158.
- Kroll, J.H. and J.H. Seinfeld (2008) Chemistry of secondary organic aerosol: Formation and evolution of low-volatility organics in the atmosphere, *Atmos. Environ.*, 42, 3593-3624.
- Lamb, B., A. Guenther, D. Gay, and H. Westberg (1987) A national inventory of biogenic hydrocarbon emissions, *Atmos. Environ.*, 21, 1695-1705.
- Loreto, F., P. Ciccioli, A. Cecinato, E. Brancaleoni, M. Frattoni, and D. Tricoli (1996) Influence of environmental factors and air composition on the emission of [alpha]-pinene from quercus ilex leaves, *Plant Physiol.*, 110, 267-275.
- Medeiros, P.M., M.H. Conte, J.C. Weber, and B.R.T. Simoneit (2006) Sugars as source indicators of biogenic organic carbon in aerosols collected above the Howland Experimental Forest, Maine, *Atmos. Environ.*, 40, 1694-1705.
- O'Dowd, C.D., P. Aalto, K. Hmeri, M. Kulmala, and T. Hoffmann (2002) Aerosol formation: Atmospheric particles from organic vapours, *Nature*, 416, 497-498.
- Oliveira, C., C. Pio, C. Alves, M. Evtugina, P. Santos, V. Gonçalves, T. Nunes, A.J.D. Silvestre, F. Palmgren, P. Wählin, and S. Harrad (2007) Seasonal distribution of polar organic compounds in the urban atmosphere of two large cities from the North and South of Europe, *Atmos. Environ.*, 41, 5555-5570.
- Pankow, J.F. (1994) An absorption model of the gas/aerosol partitioning involved in the formation of secondary organic aerosol, *Atmos. Environ.*, 28, 189-193.
- Rogge, W.F., M.A. Mazurek, L.M. Hildemann, G.R. Cass, and B.R. Simoneit (1993) Quantification of urban organic aerosols at a molecular level: identification, abundance and seasonal variation, *Atmos. Environ. Part A*, 27, 1309-1330.
- Simoneit, B.R., J. Cardoso, and N. Robinson (1990) An assessment of the origin and composition of higher molecular weight organic matter in aerosols over Amazonia, *Chemosphere*, 21, 1285-1301.
- Yu, J., D.R. Cocker III, R.J. Griffin, R.C. Flagan, and J.H. Seinfeld (1999) Gas-phase ozone oxidation of monoterpenes: Gaseous and particulate products, *J. Atmos. Chem.*, 34, 207-258.