Journal of Korean Society for Atmospheric Environment
Vol. 33, No. 1, February 2017, pp. 64-74
https://doi.org/10.5572/KOSAE.2017.33.1.064
p-ISSN 1598-7132, e-ISSN 2383-5346

기술자료

서울시 PM_{10} 내의 수용성 유기탄소와 수분함량과의 상관성 분석

The Relationship between the Estimated Water Content and Water Soluble Organic Carbon in PM_{10} at Seoul, Korea

이승하 · 김용표[1),*] · 이지이[2)] · 이승묵[3)]
국립환경과학원 대기환경연구과, [1)]이화여자대학교 화학신소재공학과,
[2)]조선대학교 환경공학과, [3)]서울대학교 보건대학원 환경보건학과

(2016년 9월 8일 접수, 2016년 10월 11일 수정, 2017년 1월 23일 채택)

Seung Ha Lee, Yong Pyo Kim[1),*], Ji Yi Lee[2)] and Seung Muk Lee[3)]
Air Quality Research Division, National Institute of Environmental Research (NIER)
[1)]Department of Chemical Engineering & Materials Science, Ewha Womans University
[2)]Department of Environmental Engineering, Chosun University
[3)]College of Public Health, Seoul National University

(Received 8 September 2016, revised 11 October 2016, accepted 23 January 2017)

Abstract

In this study, we have analyzed relationship between the measured Water Soluble Organic Carbon (WSOC) concentrations and the estimated aerosol water content of PM_{10} (particulate matter with an aerodynamic diameter of less than or equal to 10 μm) for the period between September 2006 and August 2007 at Seoul, Korea. Water content of PM_{10} was estimated by using a gas/particle equilibrium model, Simulating composition of Atmospheric Particles at Equilibrium 2 (SCAPE2).

The WSOC concentrations showed low correlation with Elemental Carbon (EC), but Water Insoluble Organic Carbon (WISOC) were highly correlated with EC. It seemed that hydrophilic groups were produced by secondary formation rather than primary formation. As with the previous studies, WSOC showed good correlation with secondary ions (NO_3^-, SO_4^{2-}, NH_4^+), especially WSOC was highly correlated with NO_3^- that is a secondary ion formed by photochemical oxidation from more local sources than SO_4^{2-}. No apparent correlation between the measured WSOC and estimated water content was observed. However, WSOC showed good correlation with estimated water content when it was assumed that relative humidity was higher than the deliquescence relative humidity of the system. In conclusion, WSOC is correlated with water content by hygroscopic ions and it is expected that nitrate play an important role among the water content and WSOC.

Key words : Water soluble organic carbon, PM_{10}, Water content, SCAPE2

*Corresponding author.
Tel : +82-(0)2-3277-2832, E-mail : yong@ewha.ac.kr

1. 서 론

기후변화와 관련된 인간 활동의 영향을 연구하고 국제적 대책을 마련하기 위해 작성된 IPCC 보고서에 따르면, 지구의 기후변화에 에어로졸이 미치는 영향은 냉각효과로 평가되고 있으나 불확실도가 가장 크다고 보고되고 있다(Core Writing Team *et al*., 2007). 에어로졸과 구름과의 상호작용이나 배출 등에 의한 복사강제력은 지구 에너지 수지의 변화에 관한 예측에 있어서 가장 큰 불확실성을 갖고 있다. 따라서 에어로졸의 거동이나 화학적 특성에 대한 연구는 앞으로 더 필요하다.

대기 중 미세먼지(PM_{10}, 입자의 공기역학적 직경이 10 μm 이하인 부유분진)는 금속원소나 이온 성분과 같은 무기물질과 원소상 탄소(Elemental Carbon, EC), 유기탄소(Organic Carbon, OC)와 같은 유기물질, 수분으로 이루어져 있다. 그중 유기탄소 성분은 물에 녹는지 여부에 따라 수용성 유기탄소(Water Soluble Organic Carbon, WSOC)와 불용성 유기탄소(Water Insoluble Organic Carbon, WISOC)로 나눌 수 있다. SO_4^{2-}나 NO_3^-와 같은 무기이온 성분은 그 생성과 거동이 잘 알려져 있는 반면 탄소성분은 화학적으로 매우 복잡하여 에어로졸의 복사강제력 및 구름 응결핵으로의 작용 등 에어로졸이 기후변화에 미치는 영향을 평가하는 데 있어서 불확실도에 가장 크게 기여하는 성분이다. 에어로졸의 유기탄소 성분이 대기 중에서 구름의 응결핵으로 어떻게 작용하는 지와 입자의 흡습성에 대해 이해하기 위해서는 에어로졸 입자의 수분과 유기탄소 성분의 직접적인 관계에 대한 연구가 필요하다. 특히 유기탄소 성분 중 수용성 유기탄소는 자체가 물에 녹는 성분이기 때문에 입자의 흡습성과도 연관성이 깊다.

수용성 유기탄소(WSOC)는 입자 내의 유기탄소 성분 중 친수성기를 가진 성분으로 대기 입자의 유기 탄소 질량에서 27~83%의 큰 비중을 차지하고 있다(Yu *et al*., 2004). WSOC의 평균 농도는 지역에 따라 큰 차이를 보이는 것으로 보고되며, 인위적인 발생원에서 직접적으로 대기 중에 배출되거나 가스-입자 반응을 통해 2차적으로 생성된다(Yang *et al*., 2005). 생물연소나 화석연료 연소가 WSOC 생성에 일부 기여를 하지만, 주요 WSOC의 생성원은 대기 중 휘발성 유기화합물(Volatile Organic Compounds, VOCs)의 산화를 통해 생성된 반응성 유기물의 입자상 응결 또는 응핵 과정을 통한 2차 생성에 의한 것으로 알려져 있어 일반적으로 SOA(Secondary Organic Aerosol)의 지표로 사용된다(Yu *et al*., 2004). WSOC는 물에 잘 녹는 성질에 의해 기존에 알려져 있는 황산염과 같은 흡습성 무기이온과 더불어 에어로졸 자체의 흡습성에 영향을 미친다. 이렇게 입자의 흡습성에 영향을 미침으로써 더 나아가 입자의 빛 흡수나 산란 특성에 변화를 초래하여 복사 강제력에 영향을 미치며, 가시거리에도 영향을 미친다(Xiao and Liu, 2004). 또한 구름응결핵(Cloud Condensation Nuclei, CCN)으로 작용하여 지구의 기후변화에 영향을 미친다(Shilling *et al*., 2007).

그러나 WSOC가 어떤 조건에서 흡습성을 가지며, 얼마나 수분을 흡수하는지에 대한 이론적, 실험적 연구는 많지 않다. 따라서 이 연구에서는 (1) 유기성분에 비해 상대적으로 신뢰도가 높은 무기이온과 수분함량의 관계를 계산하고, (2) 계산된 수분함량과 측정한 WSOC 농도의 상관성을 파악하고, (3) 상관성에 영향을 미치는 인자에 대해 분석함으로써 WSOC와 입자 내 수분함량의 상관성을 검토하였다. 사용한 관측자료는 서울에서 1년간 상시 측정된 PM_{10} 내의 기체상과 입자상 무기물질의 농도이며, 사용한 무기이온의 수분함량의 계산은 SCAPE2 (Simulating Composition of Atmospheric Particles at Equilibrium 2) 모델을 사용하였다.

2. 연구 방법

2.1 에어로졸 내 수분함량 예측

대기 중 입자를 구성하고 있는 무기이온과 금속원소들, 원소탄소, 유기성분, 토양성분 중 일부는 흡습성을 가진다. 입자가 수분을 흡수함으로써 입자의 크기는 물론 화학조성이 바뀌며, 이러한 특성변화는 입자의 침적특성, 크기분포, 복사특성, 대기화학반응에 영향을 미치게 된다(Peng and Chan, 2000). 입자 내 수분함량은 대기 중 상대습도와 입자 내 흡습성을 지닌 무기이온(SO_4^{2-}, NH_4^+, NO_3^- 등)의 농도, 그리고 이러한 조건에서 입자의 조해점(Deliquescence Relative Humidity, DRH)에 의해 결정된다. 표 1은 기온이 298K일 때 주요 단일염들의 조해점을 나타낸 것이다. 입자의 수분

함량은 입자를 구성하는 흡습성 성분의 조성에 따라 달라진다(Lee and Kim, 2010). 입자의 흡습성은 빛소멸단면적(extinction cross-section)과 입자의 총 질량농도를 결정하기 때문에 대기 중 가시거리에 영향을 미칠 뿐만 아니라 지구복사에도 영향을 끼친다(Malm and Day, 2001). 입자의 수분함량은 직접 측정하기가 어렵기 때문에 주로 모델을 이용하여 계산하는 방법이 보편적이다.

본 연구에서는 입자의 수분함량을 예측하기 위해 기체/입자 평형모델의 일종인 SCAPE2 (Simulating composition of Atmospheric Particles at Equilibrium 2)를 이용하였다. SCAPE2는 열역학적 평형상태를 가정하고, 입자상으로 분배된 물질들은 내부적으로 혼합되어(internally mixed) 분석 대상 입자는 모두 동일한 조성을 가진다고 가정한다. 또한, 입자를 주요 무기이온(SO_4^{2-}, NH_4^+, NO_3^-, Cl^-, Na^+, K^+, Mg^{2+}, Ca^{2+})과 수분을 함유한 다성분계(multicomponent system)로 가정한다.

SCAPE2 모델은 기체상과 고체상의 총 질산(HNO_3), 총 염산(HCl), 총 암모니아(NH_3)의 질량 농도와 황산(H_2SO_4), 탄산(H_2CO_3), 칼슘(Ca^{2+}), 마그네슘(Mg^{2+}), 칼륨(K^+), 나트륨(Na^+)의 고체상 질량 농도, 대기의 상대습도와 온도를 입력자료로 하여 입자의 수분함량 이외에도, 물질의 기체상/입자상 질량분배 및 입자로 존재할 때의 성상(고체상/수용액상)과 입자의 산도, 조해점을 계산할 수 있다. SCAPE2 모델의 계산과정에서 활동도 계수는 Bromley (Bromley, 1973), K-M (Kusil and Meissner, 1978), Pitzer (Pitzer, 1986; Pitzer and Kim, 1974) 방법 중 선택이 가능하며, 본 연구에서는 넓은 농도 범위에서 적용 가능한 K-M 방법을 선택하였다. 수분함량을 계산하기 위해서는 ZSR 방법(Stokes and Robinson, 1966; Zdanovskii, 1948)을 이용한다. SCAPE2에 관한 더 자세한 사항은 Kim *et al*. (1993a, 1993b), Kim and Seinfeld (1995), Meng *et al*. (1998)에 설명되어 있으며, 본 연구에서 분석한 자료를 표 2에 요약하였다.

Table 1. Deliquescence relative humidity (DRH) of present salts at 298K.

Salt	DRH (%)	Salt	DRH (%)
Na_2SO_4	93	$NaNO_3$	74
$(NH_4)_2SO_4$	80	$(NH_4)_3H(SO_4)_2$	69
NH_4Cl	77	NH_4NO_3	61
NaCl	75		

Source: Kim *et al*. (1993a)

2.2 에어로졸 측정 및 화학조성 분석

본 연구는 서울대학교 보건대학원 환경보건학과에서 측정한 PM_{10} 내의 입자상 · 가스상 이온성분 및 수용성 유기탄소(WSOC), 유기탄소(OC), 무기탄소(EC)의 질량농도 자료를 이용하여 분석하였다(Lee, 2011). 기온과 상대습도는 기상청에서 제공하는 종로구 기상대의 자료를 이용하였다.

2.2.1 시료의 채취

본 연구의 시료 채취는 서울시 종로구 연건동에 위치한 서울대학교 구 보건대학원 옥상(3.75°N, 127.00°E)에서 2006년 8월부터 2007년 8월까지 3일 주기로 24시간 동안 주기적으로 수행되었다. WSOC의 분석을 위한 시료는 10 μm의 절단입경을 가지는 High volume sampler (Kimoto, model 121 series)를 사용하여 석영섬유 여과지(Whatman, 1851-865)에 700 L min^{-1} 유량으로 채취하였다. High volume sampler로 채취하였기 때문에 반-휘발성 유기물질에 의해 WSOC 성분의 농도는 실제보다 높게 평가되었을 가능성이 있다. 석영섬유 여과지는 채취 전 유기물을 제거하기 위하여 450°C에서 24시간 가열 후 사용하였으며, 채취 후 −20°C에

Table 2. Data summary.

Period	2006. 08.~2007. 08.
Site	Yeongeon-dong, Jongno-gu, Seoul, Korea
Particle size	PM_{10} (Particle collected during 24 hours)
Analyzed species	Particle: Na^+, SO_4^{2-}, NH_4^+, Cl^-, NO_3^-
	Gas: NH_3, HNO_3
	WSOC (Water Soluble Organic Carbon), OC (Organic Carbon), EC (Elemental Carbon)
Meteorological data	Songwol-dong, Jongno-gu, Seoul, Korea (Korea Meteorological Administration)

냉동 보관하였다. 탄소 성분과 이온성분은 3-Channel filter pack system (URG)을 사용하여 PM_{10} 입자를 대상으로 이루어졌다. 입자상 이온성분은 16.7 L min^{-1} 유량의 Cyclone (URG-2000-30ENB)을 사용하여 Zefluor filter (47 mm, Pall Life Science, 2 μm pore size)에 채취하였으며, 전단에 Sodium carbonate와 Citric acid로 코팅한 2개의 Annular Denuder를 설치하여 HNO_3와 NH_3 시료를 채취하였다. 또한 탄소 성분은 550°C로 12시간 동안 가열한 Pured quartz filter (47 mm, URG)를 사용하여 채취하였다.

2.2.2 시료의 분석

WSOC의 분석은 시료가 채취된 석영섬유 여과지를 30 mL의 18.2 MΩ 초순수 정제수로 0°C에서 30분 동안 초음파 추출하였으며, PTEF filter (Whatman, 0.45 μm pore size)로 여과한 뒤 검출한계가 4 μg L^{-1}인 TOC-VCPH (Total Organic Carbon, Shimadzu) 분석기를 사용하여 TC (Total Carbon)와 IC (Inorganic Carbon)를 분석한 후 차이에 의하여 유기탄소를 정량하는 TC-IC 방법으로 분석하였다.

입자상 이온성분의 분석은 20 mL의 초순수 정제수에 Zefluor filter의 채취면이 비커 바닥을 향하도록 넣은 후 120분 동안 초음파 추출하였으며, PTEF filter로 여과한 후 이온 크로마토그래피 (Dionex, DX-120)를 사용하여 분석하였다. 휘발성 이온성분인 HNO_3와 NH_3은 Annular Denuder로 채취 후 바로 20 mL의 초순수 정제수로 추출하였으며, 입자상 이온성분과 같은 방법으로 분석하였다.

OC (Organic Carbon)와 EC (Elemental Carbon)는 NIOSH (National Institute of Occupational Safety and Health) 5040 method를 사용하여 TOT (Thermal/Optical Transmittance, Sunset Lab. 사) 분석기로 측정하였다 (Birch and Cary, 1996). 단계별 온도에 따라 태워서 발생한 이산화탄소를 측정하는 방법으로 열적으로 분해되어 OC와 EC로 분석된다. OC는 헬륨의 존재 하에 온도의 단계에 따라 315°C~840°C에서 측정되며, EC는 산화제로 산소를 주입하여 550°C~870°C에서 측정된다. 앞의 두 단계의 과정이 끝난 후 무기탄소는 내부표준물질인 5%의 메탄가스 (balance 95% He)을 사용하여 교정된다. 온도에 따른 분석 단계는 Choi *et al*. (2015)에 자세히 제시되어 있다. TOC 분석 시 바탕시료의 오염도를 분석하여 자료를 보정하였으며, 바탕시료의 평균은 전체 시료 평균의 5% 이내 수준이었고, 이온성분과 탄소성분의 바탕시료 오염도 수준은 5% 이내였다. 분석 시 10개의 시료 내에서 분석기의 회수율과 재현성 실험을 수행하였으며, 회수율의 경우 95%~105%, 재현성의 경우 ±10%의 이내 수준으로 분석되었기 때문에 분석방법은 전반적으로 양호한 것으로 사료된다 (Choi *et al*., 2015; Heo *et al*., 2009). 이온성분은 분석 결과의 정확성을 검증하기 위하여 분석된 양이온의 당량 농도 합의 비와 음이온 당량 농도 합의 비를 비교하여 정도 관리 (Quality Assurance/Quality Control)를 수행하였다. 입자 성분 중 유기산 이온과 탄산염 등을 고려하여 전체 자료에서 음이온 합에 대한 양이온의 합의 당량 농도 비가 30% 이상 차이가 나는 자료는 제외하였다 (Choi and Kim, 2004; Park *et al*., 2003).

2.2.3 화학조성

측정 기간 동안의 WSOC 및 입자의 이온성분 농도를 표 3에 나타내었다. WSOC의 계절별 농도를 살펴보면, 여름철에 농도가 가장 낮고 겨울철에 농도가 가장 높은 특성을 보인다. 장거리이동 오염의 지표로 볼 수 있는 SO_4^{2-}의 농도와 국지적 오염의 지표인 NO_3^-의 농도도 같은 경향을 보이는데, 이는 본 연구에서 측정한 겨울철 WSOC의 경우 국지적 오염원과 장거리이동

Table 3. Seasonal concentration of particulate species.

	T (K)	RH (ratio)	WSOC (μg m^{-3})	Na^+ (μg m^{-3})	SO_4^{2-} (μg m^{-3})	NH_4^+ (μg m^{-3})	NO_3^- (μg m^{-3})	Cl^- (μg m^{-3})
Spring (n = 7)	285.3 ± 9.09	0.50 ± 0.14	4.28 ± 2.08	1.38 ± 0.50	8.67 ± 5.43	5.43 ± 3.12	6.70 ± 4.01	1.94 ± 0.41
Summer (n = 7)	296.2 ± 2.43	0.66 ± 0.10	3.53 ± 2.53	0.90 ± 0.39	7.89 ± 7.72	5.00 ± 3.46	4.67 ± 2.83	1.72 ± 0.17
Fall (n = 12)	287.8 ± 6.67	0.53 ± 0.14	2.40 ± 1.74	1.45 ± 1.15	6.25 ± 6.56	3.42 ± 2.98	4.26 ± 3.38	1.80 ± 1.24
Winter (n = 18)	274.9 ± 4.32	0.55 ± 0.10	6.67 ± 3.08	1.32 ± 0.51	8.64 ± 5.04	5.55 ± 3.02	10.69 ± 6.15	2.43 ± 0.77
Annual (n = 44)	283.5 ± 9.69	0.55 ± 0.12	4.62 ± 3.06	1.30 ± 0.73	7.87 ± 5.88	4.86 ± 3.12	7.34 ± 5.46	2.07 ± 0.87

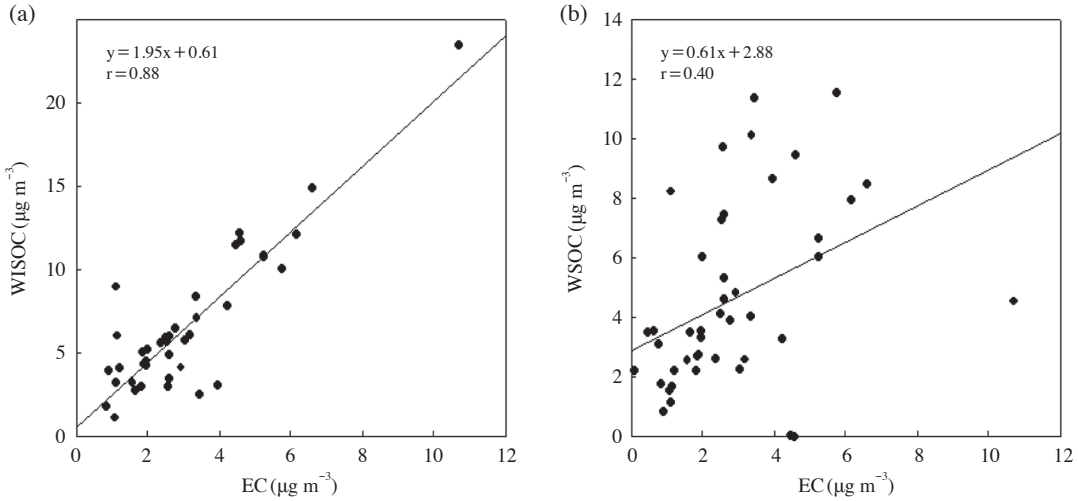

Fig. 1. Scatter-plots between (a) WISOC and EC concentration, (b) WSOC and EC concentration.

오염원의 영향을 복합적으로 받았을 가능성을 보여준다. 자세한 화학조성 성분에 대한 내용은 Lee (2011), Choi *et al*. (2015)에 설명되어 있다.

3. 결과 및 고찰

3.1 WSOC와 다른 탄소성분들 간의 상관성 분석

입자의 유기탄소(OC)성분을 물에 녹는지 여부로 나누면, 수용성 유기탄소(WSOC)와 불용성 유기탄소(WISOC)로 나눌 수 있다. WISOC는 직접 측정한 데이터가 없기 때문에 일반적으로 측정한 OC 농도 데이터에서 WSOC 농도 값을 뺀 값을 사용한다(WISOC = OC − WSOC). 그림 1은 관측한 EC와 WISOC, WSOC와의 상관성을 각각 나타낸 것이다. 일반적으로 EC는 불완전 연소를 통해 1차적으로 생성되며, 물에 잘 녹지 않는 특성을 가지고 있다고 알려져 있다. 그림 1의 (a)에서 WISOC와 EC 사이의 상관계수(r)가 0.88로 상관성이 높은 것을 확인할 수 있다. OC 성분의 생성은 오염원에서 직접 배출되는 1차 생성과 광화학 반응을 통한 2차 생성이 복합적으로 작용한다고 알려져 있는데, 그림 1의 (a)의 결과는 OC 성분 중 물에 녹지 않는 성분은 주로 오염원에서 직접 배출되는 1차 생성과 관련이 있음을 보여준다. 또한, 반대로 EC 성분이 물에 잘 녹지 않는 성분임을 간접적으로 설명해 줄 수 있다. 그림 1의 (b)는 WSOC와 EC의 낮은 상관성을 보여준다. 이는 앞서 WISOC와 EC와의 상관성과는 반대로 WSOC가 1차 생성보다는 광화학반응에 의한 2차 생성과 연관이 있음을 설명해준다. Yu *et al*. (2004) 등에서도 WSOC를 일반적으로 SOA (Secondary Organic Aerosol)의 지표로 제시하였다.

3.2 WSOC와 이온성분들 간의 상관성 분석

WSOC의 생성은 오염원에서 직접 대기 중으로 배출되는 1차 생성과 광화학반응에 의해 생성되는 2차 생성으로 나눌 수 있기 때문에 측정된 WSOC의 생성 기작을 알아보기 위해 대표적인 2차 생성물질인 질산염과 황산염, 암모늄이온과 WSOC의 상관성을 살펴보았다. 질산염과 황산염, 암모늄이온은 광화학반응에 의해 생성된다고 알려진 2차 이온성분이며, OC를 포함한 유기에어로졸은 물리 화학적 반응이나 노화과정을 통해 소수성에서 친수성기를 가지는 것으로 알려져 있다. 그림 2는 WSOC와 2차 이온성분(SO_4^{2-}, NH_4^+, NO_3^-)의 상관관계를 살펴본 그림이다. 그림 2-(a)에서 WSOC 농도가 2차 이온성분들과 어느 정도의 상관관계를 나타내는 것으로 보아 측정 기간 내 서울시 PM_{10}의 WSOC의 생성이 주로 광화학반응에 의한 것일 수

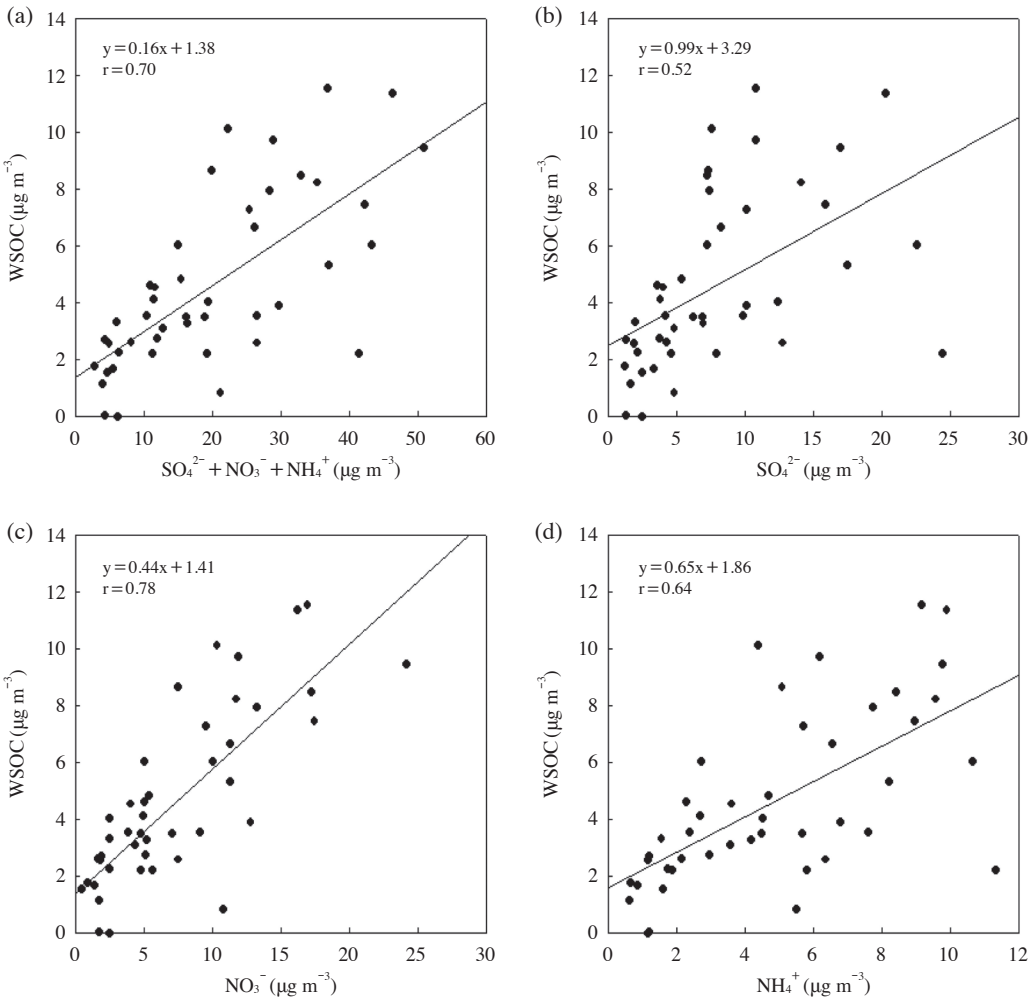

Fig. 2. Scatter-plots between (a) WSOC and secondary ions, (b) WSOC and SO_4^{2-}, (c) WSOC and NO_3^- and (d) WSOC and NH_4^+ concentration.

도 있음을 간접적으로 설명해준다. 또한, 2차 이온들은 광화학반응의 생성물임과 동시에 입자 내에서 수분을 흡수하는 능력인 흡습성이 크다고 알려진 이온들이기 때문에 2차 이온과 WSOC의 상관성이 좋은 것으로 보아 기존의 가설처럼 WSOC와 수분함량이 연관성이 있을 것으로 예상된다. 그림 2-(b), (c), (d)는 황산염, 질산염, 암모늄 이온과 WSOC의 상관성을 각각 나타낸 것이다. 특히 질산염과 WSOC의 상관계수가 높은 것을 확인할 수 있다. 따라서 WSOC와 질산염과의 생성이나 거동과정에서 연관성이 있을 것으로 예상된다.

3.3 에어로졸 내 수분함량과 WSOC의 상관성 분석

입자 내 고체상 염성분과의 관계를 보기 위해 고체염과 WSOC와의 상관성을 분석해 보았다. SCAPE2는 입력된 기체 및 고체상 농도와 그때의 상대습도와 기온일 때 입자에 수분을 흡수하여 녹은 상태가 아닌 고체상태의 고체염 성분의 농도를 계산할 수 있다. 이를 바탕으로 다른 조건은 그대로 두고 상대습도만 35%로 지정하여 건조 입자 상태일 때의 고체염의 농도를 계산하였다. 그렇게 계산한 결과로 각각 WSOC와 각 고

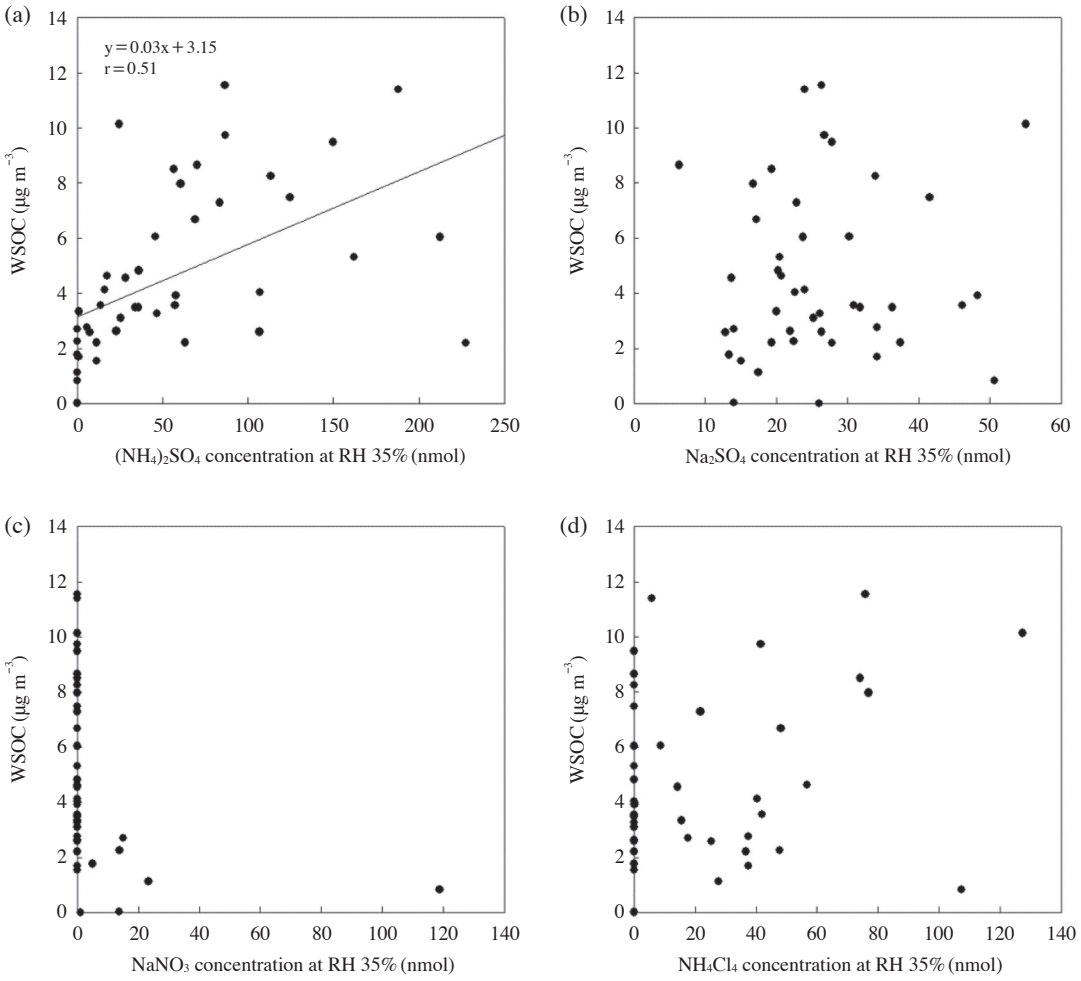

Fig. 3. Scatter-plots between (a) WSOC and estimated $(NH_4)_2SO_4$ concentration (b) WSOC and estimated Na_2SO_4 concentration (c) WSOC and estimated $NaNO_3$ concentration (d) WSOC and estimated NH_4Cl_4 concentration at RH 35%.

체상 염성분의 상관관계를 그림 3과 그림 4에 나타내었다. 그림 3에서 다른 고체상 염성분들보다 그림 4의 질산암모늄(NH_4NO_3)와 WSOC의 상관계수(r)가 0.79로 높은 상관성을 보였다. 이는 앞서 WSOC와 2차 이온과의 상관관계를 살펴 보았을 때 전체적으로 2차 이온들과의 상관성이 좋았지만, 그중 특히 질산염 이온과의 상관성이 높았던 것과 같은 결과를 나타내고 있다. 따라서, WSOC의 생성 및 거동에 질산암모늄 또는 질산염 이온이 연관이 있을 것으로 짐작된다.

질산암모늄은 조해점(DRH)이 61%로 다른 염산암모늄(NH_4Cl, DRH = 77%)이나 황산암모늄($(NH_4)_2SO_4$, DRH = 80%) 등의 고체염에 비해 흡습성이 큰 성분이다.

입자의 수분함량은 흡습성 이온의 농도뿐 아니라 대기 중의 물, 즉 상대습도도 크게 영향을 미친다. 그림 5는 44개 자료의 평균값으로 상대습도에 따른 고체상으로 존재하는 염과 입자의 수분함량의 변화를 나타낸 것이다. 그림 5에서 상대습도가 증가함에 따라 수분함량이 증가하는데, 특정 상대습도(55%) 이전에는 수분함량이 없다가 55%의 상대습도 이후 갑자기 증가함을

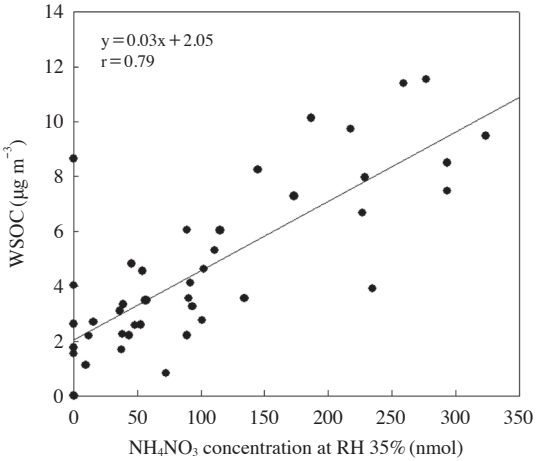

Fig. 4. Scatter-plots between WSOC and estimated NH_4NO_3 concentration at RH 35%.

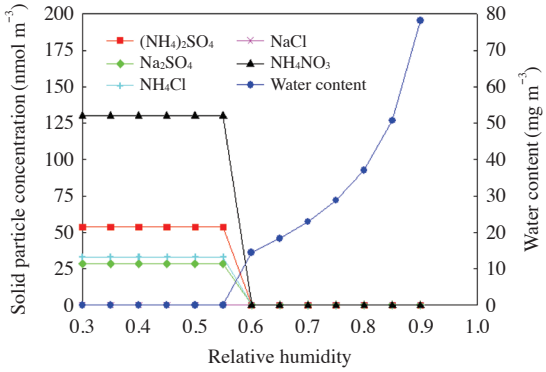

Fig. 5. Estimated solid particle concentration and water content over relative humidity of average concentration.

볼 수 있다. 이때 다른 흡습성 염성분들은 반대로 상대습도 55% 미만에서는 일정 농도로 고체상을 유지하다가 상대습도가 55%를 넘어가면서 수분을 흡수하여 액상이 되어 더 이상 고체상 농도로 계산되지 않는 것이다. 조해점 이후 상대습도에 따라 수분함량이 증가하는 정도는 단일염의 종류에 따라 달라질 뿐 아니라 다성분 염의 경우 각 염들의 구성비율이 입자의 수분함량을 결정한다. 예를 들어, 같은 조건일 때 흡습성이 큰 질산암모늄의 비율이 큰 입자는 수분함량이 커지고, 상대적으로 흡습성이 작은 황산암모늄의 비율이 커지면 입자의 수분함량은 작아진다. 대체적으로 다성분일 경우 입자의 조해점은 단일염의 조해점보다 낮아진다고 알려져 있다(Wexler and Seinfeld, 1991). 이는 그림 5에서도 조해점이 가장 낮은 질산암모늄보다 더 낮은 상대습도인 55%에서부터 입자가 수분을 흡수하는 것으로 나타나고 있다.

지금까지 살펴본 결과 WSOC는 입자의 수분함량과는 직접적인 상관성은 없었지만, 입자의 수분함량에 크게 영향을 미치는 질산암모늄과는 높은 상관계수를 나타내었다. 입자의 수분함량에는 질산암모늄과 같은 흡습성 성분들 이외에도 상대습도가 크게 작용한다. 따라서 WSOC와 입자의 수분함량 사이에 질산암모늄이라는 연결고리가 있고, 그 연결고리에 필요한 조건이 상대습도라는 새로운 가설을 세우게 되었다.

새로운 가설을 검증하기 위해 기온이나 기체상 고체상 성분의 농도는 그대로 두고, 상대습도만을 바꿔가며 SCAPE2를 실행하였다. 그림 5에서 보았듯이 측정기간의 평균 자료의 조해점이 55%이었기 때문에 상대습도를 55%부터 90%까지 바꿔가며 계산한 입자의 수분함량과 WSOC와의 상관성을 살펴보았다. 그림 6은 상대습도 55%부터 80%까지의 수분함량과 WSOC의 상관성을 나타낸 그림으로 상대습도 55%에서는 아직 조해점에 미치지 못한 자료들이 많아 수분함량이 0인 자료가 많았지만, 상대습도 60%부터는 상대습도가 증가할수록 입자의 수분함량과 WSOC와의 상관계수가 점점 증가하였다. 그림 7은 그중 상대습도 90%로 지정하여 계산한 입자의 수분함량과 WSOC의 상관관계를 나타낸 것이다. 그림 6과 그림 7을 보면, WSOC와 입자의 수분함량 사이에 일정 수준의 상대습도 조건이 충족되면 서로 상관관계가 있음을 알 수 있다. 이는 WSOC와 입자의 수분함량이 직접적으로 상관성이 있다고 하기보다는 질산암모늄과 WSOC가 상관성이 있고, 질산암모늄과 입자의 수분함량이 상관성이 있으며, WSOC와 입자의 수분함량은 입자에 있는 질산암모늄이 흡수할 수 있는 물이 대기 중에 충분히 있다는 조건, 즉 입자의 조해점 이상의 충분한 상대습도의 조건이 충족될 때 상관성을 보이는 것으로 판단된다.

4. 결 론

본 연구에서는 '수용성 유기탄소(WSOC)는 물에 녹

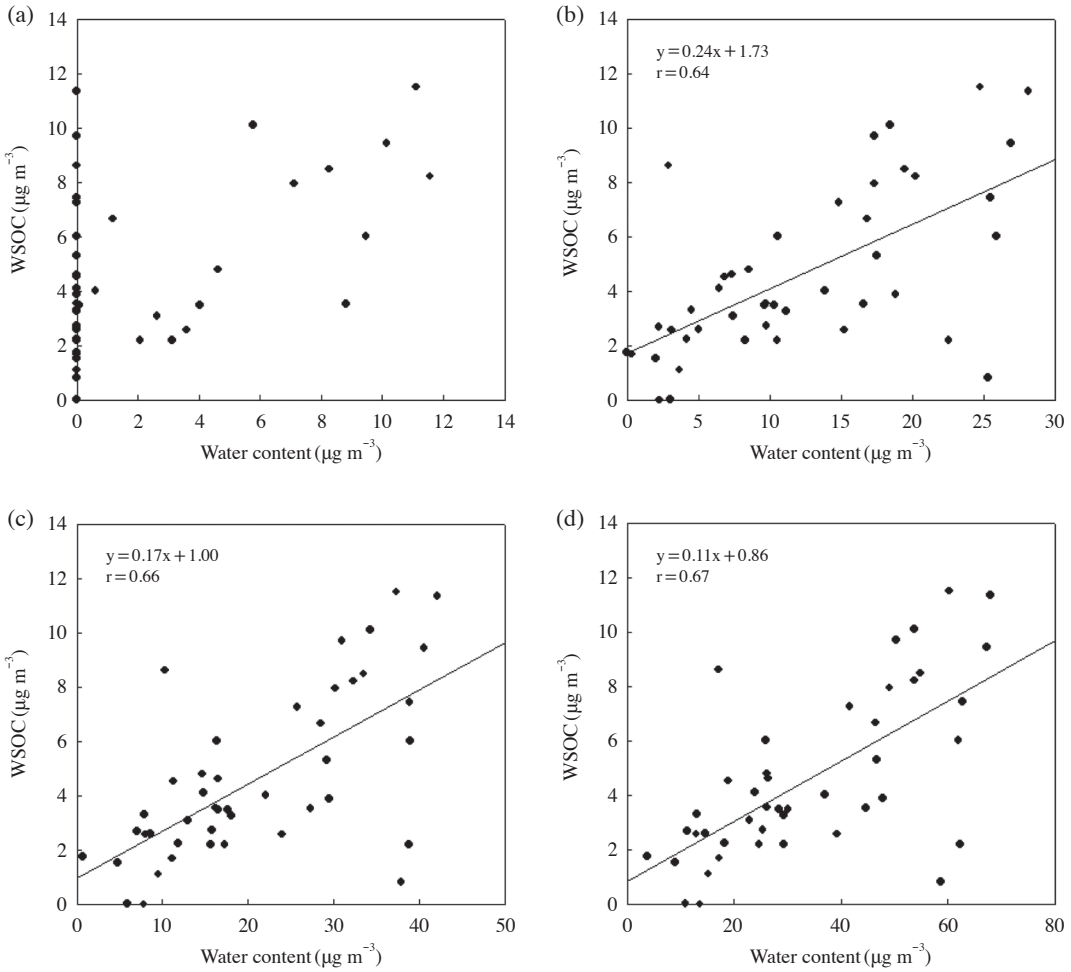

Fig. 6. Scatter-plots between WSOC and estimated water content concentration at (a) RH 55%, (b) RH 60%, (c) RH 70%, (d) RH 80%.

는 성분이기 때문에 입자 내 수분함량과도 상관성이 있을 것이다.'라는 가설을 가지고 2006년 8월부터 2007년 8월까지 서울시에서 측정한 PM_{10}의 이온 및 탄소 자료를 분석하였다. 입자의 수분함량은 기체/입자 평형모델인 SCAPE2로 계산하였다.

OC 성분 중 WSOC 농도를 빼면 물에 녹지 않는 유기탄소(WISOC)로 생각할 수 있다. WSOC는 OC와는 상관성이 좋은 반면, EC와는 상관성이 보이지 않았다. 그러나 WISOC의 경우 EC와 높은 상관성을 보임으로써 OC 성분 중 소수성 유기탄소의 경우 오염원으로부터 직접 배출되는 1차 생성에 의해 발생된 것임은 간접적으로 추정할 수 있으며, EC 성분의 물에 잘 녹지 않는 성질을 증명할 수 있다. 또한 WSOC는 황산염, 질산염, 암모늄 이온과 상관성이 있으며, 특히 질산염과 WSOC의 상관계수가 높은 것을 확인할 수 있다. 따라서 WSOC와 질산염과의 생성이나 거동과정에서 연관성이 있을 것으로 예상된다.

SCAPE2 모델로 분석한 결과, WSOC와 상대습도를 90%로 고정한 후 계산한 입자의 수분함량은 좋은 양의 상관을 보였다. WSOC와 입자의 수분함량은 직접 관계가 있는 것이 아니라 질산암모늄이라는 연결고리가 있는 것으로 질산암모늄은 흡습성이 큰 고체상 염

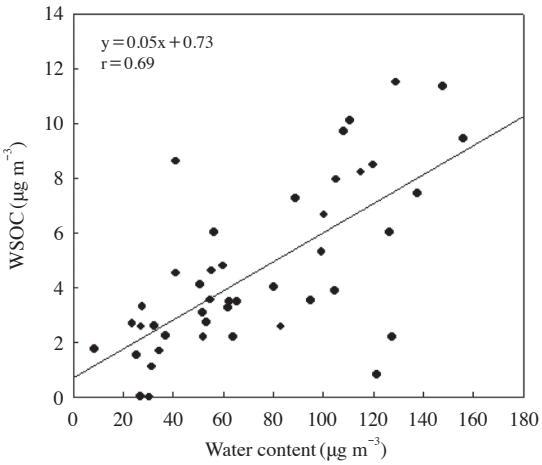

Fig. 7. Scatter-plots between WSOC and estimated water content concentration at RH 90%.

성분이다. 질산염 이온 농도가 WSOC와 높은 상관성을 보인 것과 마찬가지로 WSOC와 건조입자의 질산암모늄 농도 또한 높은 상관성을 보였다. 종합해 보았을 때 입자 내에서 흡습성이 큰 질산암모늄은 WSOC의 생성이나 거동과 연관성이 있으며 질산암모늄을 연결고리로 해서 대기 중 상대습도가 충분히 높은 조건일 때 입자의 수분함량과 WSOC는 양의 상관을 보인다.

그러나 이 연구 결과는 WSCO와 수분함량과의 관계를 직접적으로 밝히지 못하고, 다른 성분과의 상관관계와 계산으로 예측한 수분함량과의 관계를 분석한 결과로부터 가설을 제시하고 검증하여 확실한 검증에는 미치지 못하였다. 또한 모델 결과를 이용함에 있어서 입력자료로 이용되는 측정자료의 항목도 부족할 뿐만 아니라 전체적인 자료의 수도 매우 부족했기 때문에 충분히 서울의 WSOC와 입자의 수분 간의 상관성을 규명할 만큼 대표성 있는 자료를 분석했다고는 하기 어려운 것이 이 논문의 한계이다. 하지만 지금까지 전개한 분석의 방법들로 이후 충분한 자료를 통해 분석을 한다면 좋은 연구결과를 도출할 수 있을 것으로 기대된다. 또한 WSOC의 1, 2차 구분도 지표물질 등을 이용한 구분 등이 추가로 분석되어야 할 것이다.

WSOC는 그 자체의 흡습성과 유기에어로졸의 복잡한 화학구조의 특성상 에어로졸의 기후변화에 대한 기여도를 예측하는 데 앞으로 발생원이나 반응에 대한 연구가 더 필요하다. 많은 연구를 거쳐 SCAPE2와 같은 모델링을 통해 흡습성 이온을 이용하여 입자의 수분을 계산할 수 있듯이 향후 유기물의 모델링 개발 및 수행 시 이러한 WSOC에 대한 연구뿐 아니라 WSOC와 입자의 수분의 상관성에 대한 연구가 기초 자료로써 기여할 것으로 기대된다.

감사의 글

이 논문은 2016년도 정부(미래창조과학부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 연구임 (NRF-2014R1A2A2A05007038).

References

Birch, M.E. and R.A. Cary (1996) Elemental carbon-based method for monitoring occupational exposures to particulate diesel exhaust, Aerosol Science and Technology, 25(3), 221-241.

Bromley, L.A. (1973) Thermodynamic properties of strong electrolytes in aqueous solutions, AIChE Journal, 19, 313-320.

Choi, E.K. and Y.P. Kim (2004) Major factors affecting $PM_{2.5}$ water content in Seoul and Gosan, Journal of Korean Society for Atmospheric Environment, 20(6), 803-810. (in Korean with English abstract)

Choi, N.R., J.Y. Lee, C.H. Jung, S.Y. Lee, S.M. Yi, and Y.P. Kim (2015) Concentrations and characteristics of carbonaceous compounds in PM_{10} over Seoul: measurement between 2006 and 2007, Journal of Korean Society for Atmospheric Environment, 31(4), 345-355. (in Korean with English abstract)

Core Writing Team, R.K. Pachauri, and A. Reisinger (2007) Intergovernmental panel on climate change fourth assessment report, IPCC, Geneva, Switzerland.

Heo, J.B., P.K. Hopke, and S.M. Yi (2009) Source apportionment of $PM_{2.5}$ in Seoul, Korea, Atmospheric Chemistry and Physics, 9, 4957-4971.

Kim, Y.P. and J.H. Seinfeld (1995) Atmospheric gas-aerosol equilibrium: III. Thermodynamics of crustal elements Ca^{2+}, K^{+}, and Mg^{2+}, Aerosol Science and Technology, 22(1), 93-110.

Kim, Y.P., J.H. Seinfeld, and P. Saxena (1993a) Atmospheric gas-aerosol equilibrium I. thermodynamic model,

Aerosol Science and Technology, 19, 157-181.

Kim, Y.P., J.H. Seinfeld, and P. Saxena (1993b) Atmospheric gas-aerosol equilibrium II. analysis of common approximations and activity coefficient calculation methods, Aerosol Science and Technology, 19, 182-198.

Kusil, C.L. and H.P. Meissner (1978) Electrolyte activity coefficients in inorganic processing, edited, pp. 14-20.

Lee, H.M. and Y.P. Kim (2010) Seasonal characteristics of $PM_{2.5}$ water content at Seoul and Gosan, Korea, Journal of Korean Society for Atmospheric Environment, 26(1), 94-102. (in Korean with English abstract)

Lee, S.Y. (2011) Characteristics of water-soluble organic carbon and its composition in PM_{10} measured in Seoul, Korea, 2011 Seoul National University Graduate School of Public Health, Public Health Master's Thesis. (in Korean with English abstract)

Malm, W.C. and D.E. Day (2001) Estimates of aerosol species scattering characteristics as a function of relative humidity, Atmospheric Environment, 31(17), 2695-2715.

Meng, Z., D. Dabdub, and J.H. Seinfeld (1998) Size-resolved and chemically resolved model of atmospheric aerosol dynamics, Journal of Geophysical Research, 103, 3419-3435.

Park, M.H., Y.P. Kim, and C.H. Kang (2003) Aerosol composition change due to dust storm: measurements between 1992 and 1999 at Gosan, Korea, Water, Air, and Soil Pollution: Focus 3, 117-128.

Peng, C. and C.K. Chan (2000) The water cycles of water-soluble organic salts of atmospheric importance, Atmospheric Environment, 35, 1183-1192.

Pitzer, K.S. (1986) Theoretical considerations of solubility with emphasis on mixed aqueous electrolytes, Pure and Applied Chemistry, 58(12), 1599-1610.

Pitzer, K.S. and J.J. Kim (1974) Thermodynamics of electrolytes. IV. Activity and osmotic coefficients for mixed electrolytes, Journal of the American Chemical Society, 76(18), 5701-5707.

Shilling, J.E., S.M. King, M. Mochida, D.R. Worsnop, and S.T. Martin (2007) Mass spectral evidence that small changes in composition caused by oxidative aging processes alter aerosol CCN properties, Journal of Physical Chemistry. A., 111, 3358-3368.

Stokes, R.H. and R.A. Robinson (1966) Interactions in aqueous nonelectrolyte solutions. I. Solute-solvent equilibria, Journal of Physical Chemistry, 70, 2126-2130.

Wexler, A.S. and J.H. Seinfeld (1991) Second generation inorganic aerosol model, Atmospheric Environment, 25A, 2731-2748.

Xiao, H.Y. and C.Q. Liu (2004) Chemical characteristics of water-soluble components in TSP over Guiyang, SW China, 2003, Atmospheric Environment, 38, 6297-6306.

Yang, H., J.Z. Yu, S.S.H. Ho, J.H. Xu, W.S. Wu, C.H. Wan, X.D. Wang, X.R. Wang, and L.S. Wang (2005) The chemical composition of inorganic and carbonaceous materials in $PM_{2.5}$ in Nanjing, China, Atmospheric Environment, 39, 3735-3749.

Yu, J.Z., H. Yang, H. Zhang, and A.K.H. Lau (2004) Size distribution of water-soluble organic carbon in ambient aerosols and its size-resolved thermal characteristics, Atmospheric Environment, 38, 1061-1071.

Zdanovskii, A.B. (1948) New methods for calculating inorganic aerosol model, Atmospheric Environment. Part A. General Topics, 25(12), 2731-2748.