



논문

거주지역 내 여름기간 산화흐름반응기(OFR)를 이용한 잠재성 2차 입자상물질 생성 및 화학적 특성 분석

The Chemical Characteristics and Formation of Potential Secondary Aerosol (PSA) using an Oxidation Flow Reactor (OFR) in the Summer: Focus on the Residential Area, Suwon

박규태, 김경훈, 강석원, 박태현, 반지희, 이태형*
 한국외국어대학교 환경학과

Gyutae Park, Kyunghoon Kim, Seokwon Kang, Taehyun Park, Jihee Ban, Taehyoung Lee*
 Department of Environmental Science, Hankuk University of Foreign Studies, Yongin, Republic of Korea

접수일 2019년 11월 21일
 수정일 2019년 12월 4일
 채택일 2019년 12월 6일

Received 21 November 2019
 Revised 4 December 2019
 Accepted 6 December 2019

*Corresponding author
 Tel : +81-(0)31-330-4039
 E-mail : thlee@hufs.ac.kr

Abstract Secondary aerosol (SA) is an important component of atmospheric fine particle (PM_{2.5}) and one of the main cause of the air pollution. However, the estimation of production of SA in ambient remain poorly understood. In this work, the SA formation was investigated using an oxidation flow reactor (OFR) with various concentration of OH radicals in Suwon downtown area during 6~21 July 2018. Inside the OFR, the OH radicals were equivalent to 0.9~5 days of integrated OH exposure at typical atmospheric conditions. The SA formation was observed to increase the potential production when compared with the concentration of primary aerosol (PA) in atmosphere. The average mass enhancement of OA, nitrate, sulfate, and ammonium upon aging inside OFR was 8.7 ± 6.2 , 6.6 ± 4 , 0.7 ± 0.5 , $2.7 \pm 1.6 \mu\text{g}/\text{m}^3$, respectively. The SA enhancement was decreased after production increases until ~1.8 days in this study and this trend was similar to other researches using OFR. The evolution of OA chemical composition in the ambient and OFR data was evolved f_{44} increases and f_{43} decreased with aging. After oxidation of OA with OH radical in OFR, the OA increased with increasing elemental O : C ratio up to ~1.5 (avg. 1.1 ± 0.12). With increasing age, H : C ratio was decreased up to ~1.16 (avg. 1.32 ± 0.08). the slope of O : C and H : C with all data of ambient and OFR was -0.54, and similar to trend observed in the atmosphere. The average carbon oxidation state (OS_C) in OFR increased up to ~1.76 (avg. 0.89 ± 0.28) with aging. The ratio of OA enhancement to ΔCO (background corrected) vs. predicted photochemical age was similar trend to previous studies and decreased to higher aging time. This study provide scientific research that can be used as establishing policies to reduce production of SA in the atmosphere.

Key words: Secondary aerosol, Oxidation flow reactor, HR-ToF-AMS, Photochemical aging time

1. 서론

대기 중 미세먼지는 인체 건강영향, 기후변화, 가시도 저하 등의 대기오염을 야기시키는 중요한 원인인 반면 동시에 해결해야 할 범국가적 과제이다 (Lin *et al.*, 2016; Sun *et al.*, 2016). 미세먼지는 1차 미세먼지

(Primary Aerosol, PA)와 2차 미세먼지 (Secondary Aerosol, SA)로 구분되며 1차 미세먼지 (PA)는 주로 화석연료 (석탄, 석유, 자동차연료)를 사용하여 배출되는 인위적인 발생과 자연적인 발생 (해염, 꽃가루, 화산활동, 모래바람 등)에 의한 직접배출에 해당되며 2차 미세먼지 (SA)는 배출된 1차 미세먼지 (PA)가 대

기 중 다른 물질과 화학반응 및 광화학반응을 통해 생성된 것을 말한다. 1차 미세먼지(PA) 연구는 직접배출이라는 뚜렷한 대상이 존재하기 때문에 과거 오래전부터 다양한 배출원에 대한 연구가 진행되어 왔다. 하지만 2차 미세먼지(SA)는 대기에서 직접배출과 함께 2차 미세먼지(SA)를 형성시키는 전구물질(precursor)의 복합적인 반응에 의해 생성되고 산화시간이 지나갈수록 물질 질량의 변화가 일어나기 때문에 직접 측정에 의한 2차 미세먼지(SA) 연구는 어렵다. 따라서 2차 미세먼지(SA) 생성을 모사하도록 해 주는 시스템을 이용한 연구가 활발히 진행 중이며 그 대표적인 방법으로는 스모그 챔버(smog chamber)를 이용한 대기 중 광화학 반응(photochemical reaction)을 모사하는 기술이 있다(Liu *et al.*, 2015; Gordon *et al.*, 2014; Kim and Paulson, 2013; Miracolo *et al.*, 2011). 하지만 스모그 챔버는 공간적 제약, 설치 비용, 제한된 이동 설치 등 현장적용이 어렵고 폐쇄된 챔버에서 운영되기 때문에 일반 대기질의 상태를 재현할 수 없는 단점이 있다. 무엇보다 전구물질과 벽면손실(wall loss)로 인해 실제 2차 미세먼지(SA)의 농도값이 저하 평가될 수 있는 가능성을 내포하고 있다(Matsunaga and Ziemann, 2010; Weitkamp *et al.*, 2007).

최근 들어서 주요 국외 연구자그룹(e.g. Jose L. Jimenez group, William H. Brune group, Paul Scherrer Institute)들을 주축으로 이러한 스모그 챔버의 단점을 보완하고 빠른 시간(~분)에 다양한 대기 중 산화시간(~일)을 모사할 수 있도록 개발된 산화흐름반응기(Oxidation Flow Reactor, OFR)를 이용한 연구가 활발히 진행 중이다. Ortega *et al.* (2016)은 미국 내 LA 도심으로부터 18 km 떨어진 지점에서 OFR를 사용하여 2차 유기성 입자상물질(Secondary Organic Aerosol, SOA)이 대기 중 광화학산화시간(photochemical aging time) (1 day, $\text{OH} = 1.5 \times 10^6 \text{ molecules cm}^{-3}$ Mao *et al.*, 2009)인 0.8~6일까지 증가하다가 이후 감소하는 것으로 보고하였다. 이유로는 비균질산화(heterogeneous oxidation)와 반휘발성 유기화합물(Semi-Volatile Organic Compounds, SVOCs)의 조각화(fragmentation)

로 인해 가스상으로 이동하기 쉬운 형태의 생성물이 형성되기 때문이다. 이러한 결과는 자동차 배기가스의 기여도가 높은 도로변으로부터 OFR를 이용한 Saha *et al.* (2018)의 SOA 연구결과와 동일하였다. 또한, Tkacik *et al.* (2014)는 터널 연구에서 SOA 뿐만 아니라 2차 무기성 입자상물질(Secondary Inorganic Aerosol, SIA) 중 질산암모늄(ammonium nitrate, NH_4NO_3)의 높은 생성량을 보고하였으며 이는 자동차 배기가스를 도심지역의 2차 미세먼지(SA) 생성에 중요한 기여 인자로 표현하였다.

이렇듯 해외에서는 OFR를 이용한 다양한 분야에서 연구가 진행되고 있지만 정작 미세먼지에 대한 민감도가 높은 국내에서는 2차 미세먼지(SA)의 생성에 관한 실험적 연구진행은 미진한 실정이다. 따라서, 본 연구에서는 해외에서 많이 사용되고 있는 OFR 장비인 Potential Aerosol Mass (PAM, Aerodyne Research Incorporated)를 사용하여 여름철 도심지역의 2차 미세먼지(SA) 생성연구를 진행하였다. 이를 위해서 2차 미세먼지(SA) 생성에 기여하는 측정지점의 대기질 농도 현황을 파악하였으며 실시간으로 OFR로 유입되어 생성된 2차 미세먼지(SA)의 화학적 특성을 분석하고 광화학산화시간에 따른 잠재성 2차 유기성 및 무기성 입자상물질 생성량 변화를 분석하였다.

2. 실험 방법

2.1 측정지점

연구는 수원시 팔달구 매향동에 위치한 삼일공업고등학교(위도: 37.285747, 경도: 127.020528)에서 2018년 7월 06일부터 7월 21일까지 진행하였다. 그림 1(a)은 측정지점의 지도를 나타낸 것으로 주요 도로로 동쪽 180 m 지점 방향에는 43번 국도인 왕복4차로의 창룡대로, 북쪽 670 m 지점 방향으로는 1번 국도인 왕복6차로의 경수대로가 있다. 또한, 측정지점 인근에는 초등학교, 중학교, 고등학교가 분포하고 있어 주위에 주거지역이 밀집되어 있으며 북쪽으로는 관

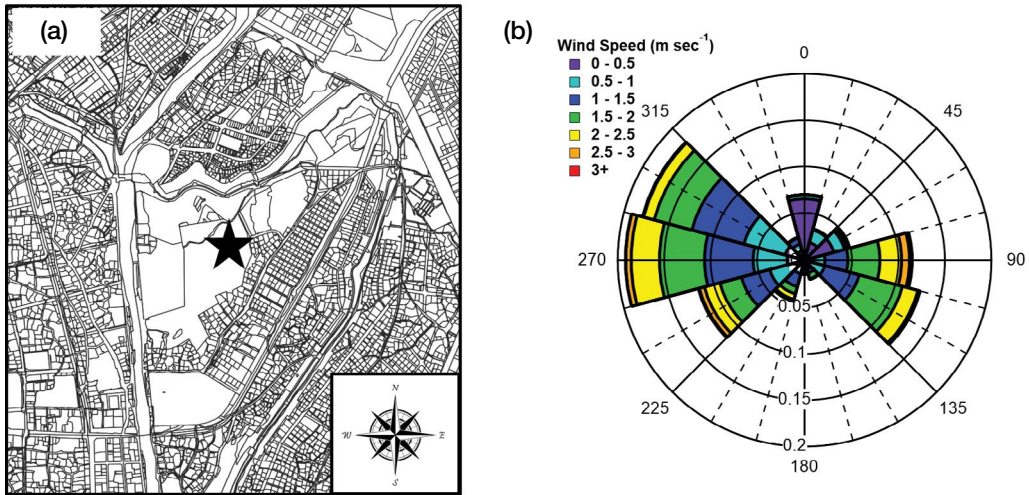


Fig. 1. (a) Measurement site in this study, (b) Results of wind speed and wind direction.

광지인 화성성곽이 위치하고 있어 유동인구와 그로 인해 다양한 식당가들이 위치해 있다. 따라서 측정지점은 다각도로 유입되는 바람에 의한 복합적인 도심의 대기농도를 대표할 수 있다. 이를 뒷받침하듯이 그림 1(b)은 학교 옥상에서 측정한 풍향, 풍속 결과로서 바람은 주로 서쪽과 동쪽방면으로부터 풍속 0.5~3 m/s로 불어왔으며 이 두 방향에는 대부분 주거, 도로, 식당이 밀집되어 있다. 또한 일부 북쪽으로부터 0~0.5 m/s의 약한 바람이 불어 왔으며 남쪽으로부터 바람 유입은 미약했다.

2.2 산화흐름반응기(Oxidation Flow Reactor, OFR)

Oxidation Flow Reactor (OFR)는 Kang *et al.* (2007)에 의해 Potential Aerosol Mass (PAM)이라는 이름으로 처음 소개되었다. 이후 상용화된 Aerodyne-OFR은 많은 2차 입자상물질 생성에 관련된 연구활동에서 다양한 분야에 걸쳐 사용되고 있으며 본 연구에서도 잠재성 2차 입자상물질 생성 연구를 위해 사용되었다(e.g. Ahlberg *et al.*, 2019; Palm *et al.*, 2018; Lambe *et al.*, 2017; Peng *et al.*, 2016; Li *et al.*, 2015; Peng *et al.*, 2015; Kang *et al.*, 2011). OFR의 부피는 0.0133 m³

(13.3 L)이며 원통의 알루미늄재질로 만들어졌으며 부식성과 입자에 의한 전도성을 최소화하기 위해 알로딘(alodine)으로 코팅되어 있다. 4개의 UV lamp가 서로를 마주보며 대각선으로 위치하고 있으며 외부에는 별도의 O₃ generator 챔버가 설치되어 있다.

OFR 구동은 크게 OFR185와 OFR254로 사용되고 있으며 표 1에는 구동에 따른 OFR 내 주요 반응을 정리하였다. OFR185는 UV 램프(GPH436T5VH, Light Sources Incorporated)에서는 185 nm와 254 nm가 동시에 조사되며 O₃는 254 nm에서 시료 중의 O₂에 의해 광화학 반응으로 생성된다. 이렇게 생성된 O₃는 185 nm에서 O(¹D), O₂로 광분해되고 H₂O와 반응하여 OH·을 생성한다. OFR254는 2개의 UV 램프(GPH-436T5L, Light Sources I Incorporated)에서는 특수 코팅된 재질에 의해 254 nm만 조사되어 시료 중 O₃와 H₂O에 의해 OH·이 생성된다. 하지만 대기 중의 O₃ 농도는 OFR 내의 충분한 OH· 농도(OH_{exposure})를 모사할 수 없기 때문에 외부의 O₃ generator (185 nm)를 이용한 O₃의 생성 및 주입이 필요하다. 각 UV 램프 주위에는 투명한 석영튜브(clear fused quartz GE214 tubes)로 둘러싸여 30 psi의 조건하에 orifice에 의해 N₂ (99.99% 이상)가 지속적으로 주입되는데, 이는 UV

Table 1. Oxidant Configurations of OFR methods.

Method	Oxidant	Wavelength (nm)	Main reaction
OFR185	OH	185, 254	$O_2 + hv (185 \text{ nm}) \rightarrow 2O(^3P)$ $2O(^3P) + O_2 + M \rightarrow O_3 + M$ $O_3 + hv (254 \text{ nm}) \rightarrow O(^1D) + O_2$ $O(^1D) + H_2O \rightarrow 2OH$
OFR254	OH	254	$O_3 + hv (254 \text{ nm}) \rightarrow O(^1D) + O_2$ $O(^1D) + H_2O \rightarrow 2OH$
O ₃ generation	O ₃	185	$O_2 + hv (185 \text{ nm}) \rightarrow 2O(^3P)$ $2O(^3P) + O_2 + M \rightarrow O_3 + M$

의 조사로 인한 OFR 내부의 온도 상승을 최소화하기 위함이다. 시료는 직경 2 cm의 inlet/outlet으로 유·출입되며 유입부분에는 mesh screen (SilicoNert 2000)이 설치되어 있어 가스 및 미세먼지의 손실을 최소화하였다 (Palm *et al.*, 2018). 그 외 OFR 내부에는 UV 램프에서 조사된 광원 값을 측정하기 위해 UV photodetector (TOCON_C6, sglux GmbH)가 설치되어 있어 225~287 nm의 특정 파장 내의 광원이 측정된다. 또한, 실시간으로 온도와 습도를 관찰하기 위해 RH/Temp 센서가 장착되어 있다.

본 연구에서는 OFR185를 사용하였으며 다양한 대기 중 광화학산화시간을 구현하기 위해 UV lamp의 조사강도 (intensity)를 17%, 20%로 하여 각각 20분 간격으로 구동되도록 설정하였다. 또한, OFR 전단의 가스상 및 입자상물질의 대기농도를 측정하기 위해 별도의 시료관을 OFR 후단에 연결하여 3-way valve (Aerodyne Research Incorporated)에 의해 10분 간격으로 2개의 방향이 자동 전환되도록 설정하였다. OFR 내의 광화학산화시간은 OFR 전·후단의 SO₂와 CO 측정을 통해 산정되는데 본 연구에서는 matlab 기반의 photochemical model를 사용하였다 (Simonen *et al.*, 2017). 이 방법은 기존의 photochemical box model를 Lambe *et al.* (2011a)에 의해 OFR의 부피와 연속흐름에 맞게 업그레이드된 것으로 실제 측정을 통한 광화학산화시간과 상관성이 높은 결과를 제공한다 (Karjalainen *et al.*, 2019; Simonen *et al.*, 2017). 그림 2에는 이번 측정기간 중 OFR 후단의 O₃ 농도와 model에서 예상한 O₃의 농도를 비교한 것으로서 상관관계

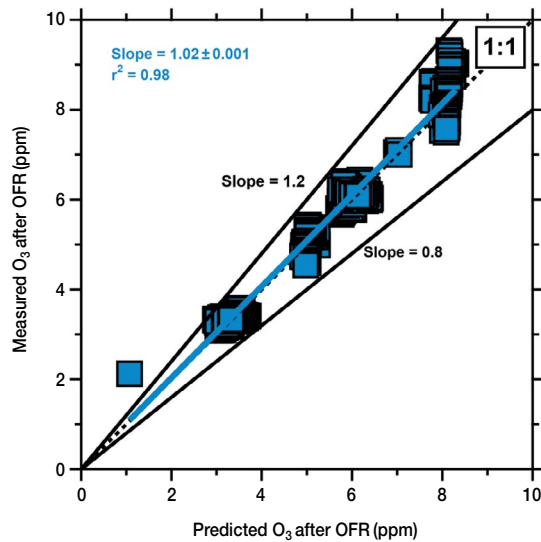


Fig. 2. Measured O₃ after OFR vs predicted O₃ by photochemical model after OFR.

결정계수 (r^2)는 0.98로 높은 상관성 있는 결과를 나타냈다. OH_{exposure} 는 $1.2 \times 10^{11} \sim 6.1 \times 10^{11}$ molecules $cm^{-3} s$ 으로서 Mao *et al.* (2009)의 하루 OH_{exposure} 1.5×10^6 molecules cm^{-3} 를 가지고 하루로 환산 시 본 연구 기간에서 OFR은 0.9~5일의 광화학산화시간 안에서 구동되었다.

2.3 장비 구성

그림 3은 가스상과 입자상물질을 측정하기 위한 모식도를 나타낸 것으로 가스상 물질은 CO (Ecotech, serinus 30), NH₃-NO_x (Thermo Fisher Scientific,

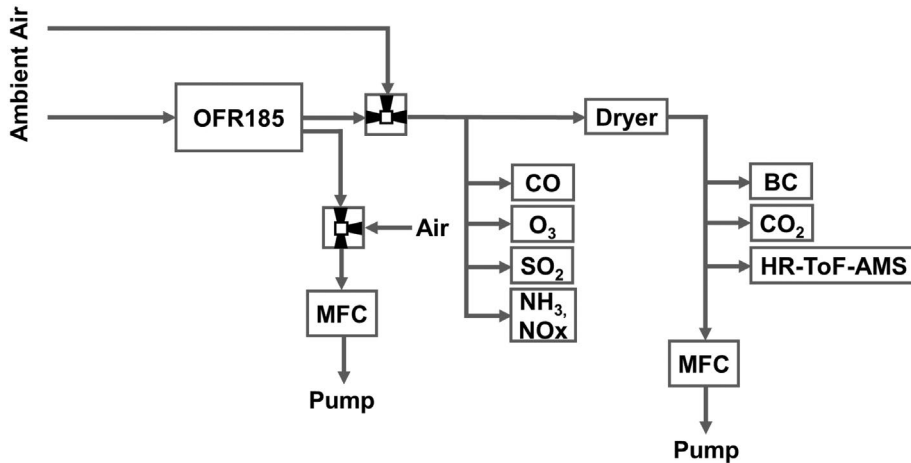


Fig. 3. Schematic diagram of ambient and OFR measurements in this study.

model 17c), SO₂ (Thermo Fisher Scientific, model 43c), O_{3-after OFR} (2B Technologies, 106-M), CO₂ (Licor, Li-840A) 사용하여 분석하였다. O_{3-after OFR} 장비는 고농도 O₃ (0~1000 ppm)을 측정하기 위해 설치한 것으로 대기 중의 O₃ 농도 측정에는 정확도가 떨어지기 때문에 본 연구의 대기 중 O₃는 측정지점으로부터 1.2 km 떨어진 측정소(에어코리아) 결과를 사용하였다. 입자상물질의 화학적 성분은 Aethalometer (Magee Scientific, AE33)을 사용하여 Black Carbon (BC)을 측정하였으며, PM₁의 비 내화성 유기성·무기성 성분(Non-refractory submicron particle, NR-PM₁)은 비행시간 미세입자 질량분석기(High Resolution Time of Flight Aerosol Mass Spectrometer, HR-ToF-AMS)를 활용하여 실시간으로 미세입자의 화학성분 분석을 진행하였다. 잠재성 2차 입자상물질(Potential Secondary Aerosol, PSA) 생성운영에는 별도의 외부 O₃ 주입이 필요 없는 OFR185를 사용하였으며 광화학산화시간에 영향을 주는 변수인 OFR 내 체류시간을 ~80초(10 lpm)으로 유지하였다. 그리고 대기 농도 측정 시 OFR 내의 지속적인 흐름을 유지하기 위해 Mass Flow Controller(MFC Korea, MFC)를 사용하여 동일한 유량으로 bypass하였다. 2개의 3-way autovalve는 10분 간격으로 자동 전환되게 설정하였

으며 OFR 전·후로 하여 대기 농도와 광화학산화 후의 입자상물질 농도를 비교 측정하였다.

HR-ToF-AMS는 OFR를 이용한 2차 미세먼지(SA) 연구에 주로 사용되는 장비로서 이에 대한 자세한 설명은 많은 연구를 통해 서술되었다(e.g. Liu *et al.*, 2019; Jathar *et al.*, 2017; Link *et al.*, 2017; Hu *et al.*, 2016; DeCarlo *et al.*, 2006). 본 연구는 organic mass(OM), nitrate, sulfate, ammonium를 1분 간격으로 V-mode를 사용하여 측정하였으며, 데이터 처리는 전용 프로그램(SQUIRREL v1.57l, PIKA v1.16l)을 가지고 Igor Pro 6.3(WaveMetrics)에서 진행하였다. 보통 대기 중 Collection Efficiency(CE)는 Middlebrook *et al.* (2012)이 제안하는 0.5를 많이 사용하지만 본 연구에선 1을 사용하였다. 이유는 OFR 내부에선 질산암모늄(NH₄NO₃)의 생성 비중이 증가하여 particle bounce가 감소하여 CE가 증가되고 광화학산화시간 정도에 따라서 CE가 변하기 때문이다(Pieber *et al.*, 2018; Saha *et al.*, 2018; Palm *et al.*, 2016). 또한, 이번 연구기간에서는 Scanning Mobility Particle Sizers(SMPS)를 이용한 입자부피 농도를 측정하지 않았으므로 HR-ToF-AMS의 성분 농도결과와 상관비교를 통한 CE 결정을 하지 못했다. 하지만, Ahlberg *et al.* (2019)은 유럽에서 OFR를 사용한 연구에서 CE를 1로 하였을 때

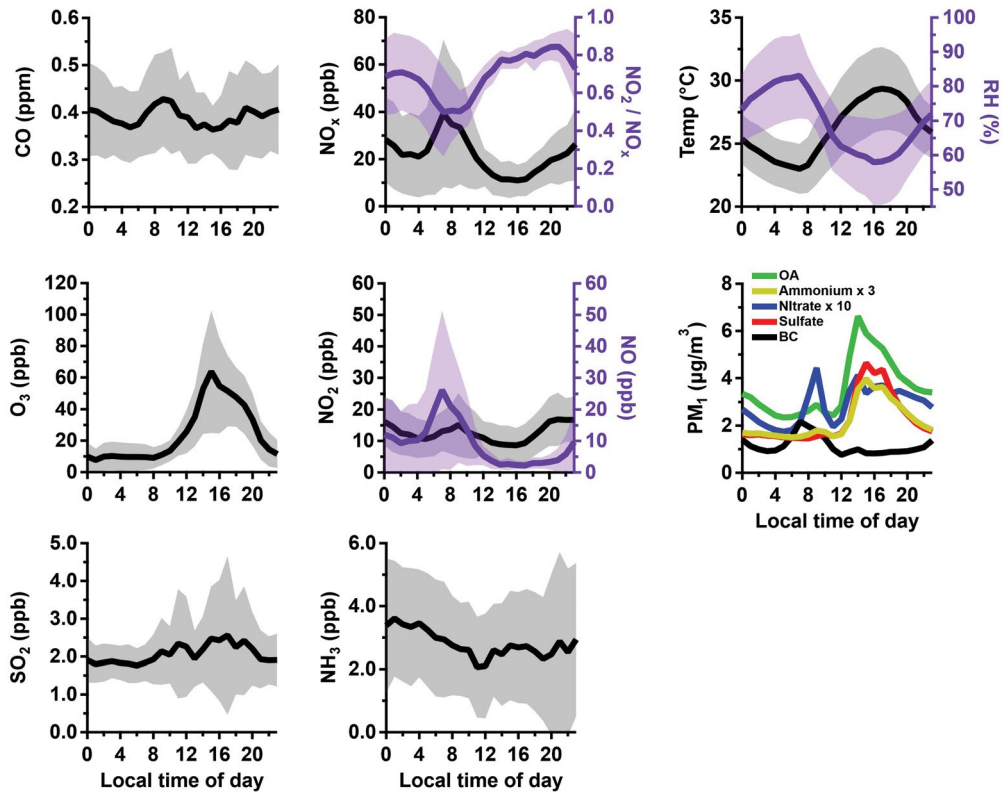


Fig. 4. Mean diurnal cycles of gases and particles during experiment.

SMPS의 부피농도를 OA, inorganic mass로 환산한 비교에서 약 5% (slope=1.05) 정도 HR-ToF-AMS의 농도가 높았지만 서로 다른 분석시간과 채류시간을 고려한다면 이상적인 결과 값으로 보고하였다. 따라서 본 연구에서도 CE 1를 사용하는 것이 타당한 것으로 판단하였다.

3. 결 과

3.1 대기 중 농도변화

대기 농도와 기상조건(온도, 습도)은 OFR에서 잠재성 2차 입자상물질 (PSA) 생성량을 변화시키는 변수임으로 우선적으로 분석되어야 한다. 그림 4는 연구기간의 데이터를 하루로 평균 낸 농도변화(diurnal

pattern)를 보여주고 있다. 온도는 평균 $26.1 \pm 2.2^\circ\text{C}$, 습도는 $69.9 \pm 8.8\%$ 였으며 CO와 NO_x 는 출퇴근 시간에 농도가 증가하는 상승곡선을 보였다. 이는 측정지점 주위에 분포된 도로들에서 늘어난 통행량에 의한 농도 증가로부터 기여한다. NO_x 는 6~7시 사이 39.3 ± 31.2 ppb의 최고 농도 수준을 보였으며 NO 또한 동시간대에 26.2 ± 25.1 ppb를 기록하였다. 이후 NO, NO_x 는 낮 시간 O_3 의 활발한 산화반응과 대기경계층(boundary layer)의 희석으로 인해 감소하였으며, 17시 이후 퇴근차량의 증가와 낮아진 대기경계층, 감소하는 O_3 로 인해 다시금 상승하는 형태를 보였다. NO_2 는 8~9시에 15.1 ± 6.3 ppb로 NO_x , NO의 최고농도기점으로부터 2시간 후에 최대가 관측되었다. 이유는 동시간의 O_3 의 농도 수준은 과다증가하는 NO를 산화시키는 데 충분하지 못한 것으로 보인다.

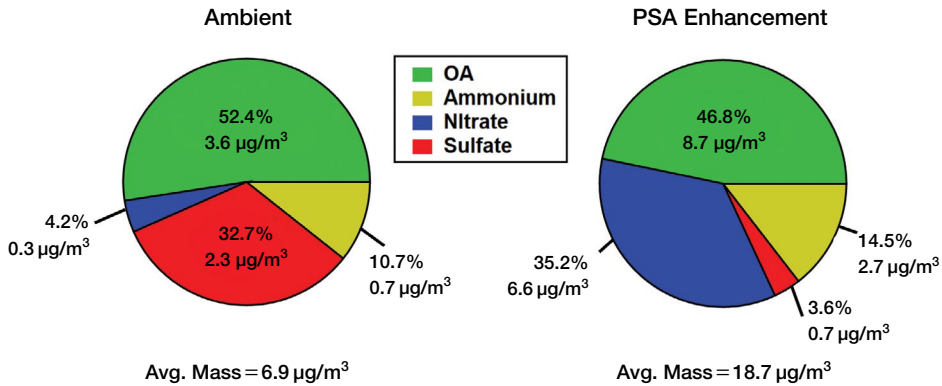


Fig. 5. Average fraction contribution from mass concentration of OA, nitrate, sulfate, ammonium to total HR-ToF-AMS aerosol measurements for ambient and PSA enhancement during campaign.

그로 인해 출근시간의 NO_2/NO_x 는 0.5로 감소하였지만 O_3 이 증가함에 따라 최대 0.84까지 증가하는 것으로 관찰되었다. NH_3 는 일평균 2.8 ± 0.4 ppb 수준이었으며 아침부터 오후까지는 혼합층의 증가로 분산 및 희석에 의해 감소하고 저녁부터는 안정하게 유지되었지만 새벽부터 증가된 형태를 보였다. 하지만 단일 최대값의 상승형태는 관찰되지 않았다. 이와 같은 패턴은 Wang *et al.* (2015)의 여름철 산업단지지역의 패턴과 비슷하였는데 본 측정지점 주위에는 산업단지가 조성되어 있지 않고 도로와 주거지역이 밀집된 지역이므로 추가적인 연구를 통한 관찰이 필요한 것으로 보인다. 이유는 Wang *et al.* (2015)과 Zhou *et al.* (2019)이 측정한 도로변 도심지역의 NH_3 최대치는 출퇴근 시간으로 보고하고 있지만 CO , NO_x 의 변화를 보듯이 출퇴근 시간의 자동차 배출영향을 확인해 본 연구 결과에서는 이와 같은 경향이 발견되지 않았기 때문이다. 근거로는 Park *et al.* (2019)과 Link *et al.* (2017)은 국내의 유종별(휘발유, 경유, LPG) 승용자동차 중 three way catalyst (TWC)를 장착한 휘발유와 LPG 자동차로부터 높은 NH_3 배출을 보고하고 있지만 본 연구에서는 출퇴근시간을 포함한 주변 도로의 유종별 교통량구분을 진행하지 않았다. SO_2 는 평균 2.1 ± 0.2 ppb으로 비교적 낮은 농도 분포를 보였으며 인위적 활동시간에 포함되는 6시~21시까지의 $2.2 \pm$

0.2 ppb였으며 특별한 농도변화는 관찰되지 않았다.

BC를 제외한 입자상물질은 출근 및 낮 시간에 뚜렷한 2차 상승곡선이 관측되었으며 연소배출로부터 기여하는 BC는 출근시간에만 증가한 패턴을 보였다. 반면, 본 연구에선 무기성 입자상물질인 nitrate는 평균 $0.3 \pm 0.1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 으로 sulfate $2.3 \pm 1 \mu\text{g}/\text{m}^3$, ammonium $0.7 \pm 0.3 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 보다 낮았다. 이유는 여름철에는 강한 광화학반응에 의해 미세 (fine mode) 사이즈의 ammoniated nitrate가 형성되더라도 상대적으로 온도에 불안정한 nitrate는 nitric acid로 분리(dissociation)되기 때문이다 (Revueña *et al.*, 2012; Khoder 2002). 반면 sulfate는 낮이 밤보다 높았고 O_3 의 변화와 유사하였는데 여름철 강한 햇빛조사로 광화학반응의 활동성이 증가하고 높은 O_3 과 $\text{OH}\cdot$ 로 인해 SO_2 의 sulfate로서의 산화가 증가한 이유로 판단한다 (Zhang *et al.*, 2015; Khoder 2002). OA는 낮 시간에 최대 $6.6 \pm 0.5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 까지 증가하는 것으로 나타났다. 최근 Kim *et al.* (2018)은 2016년 4월~6월 서울시 NR-PM₁을 positive matrix factorization (PMF)로 분석한 결과 OA 중 SOA는 41%, primary OA (POA)는 59%로 보고하였으며 낮 시간의 OX ($\text{O}_2 + \text{NO}_2$), Volatile Organic Compounds (VOCs)는 광화학반응 하에 SOA를 증가시킨다고 말하고 있다. 이처럼 본 측정소 주변의 낮 시간 OA는 인위적 활동에 의한 POA 배출

과 SOA가 복합적으로 존재하고 있는 것으로 보인다. 하지만 OFR를 사용한 SOA 생성 연구에선 대기 중 POA와 SOA는 OFR 전에 유입되는 전체 OA로 간주하기 때문에 자세한 분석연구는 진행하진 않았다 (Liu *et al.*, 2019; Palm *et al.*, 2018).

3.2 잠재성 2차 입자상물질 생성분석

잠재성 2차 입자상물질 (PSA) 생성량은 OFR 통과 후와 통과 전의 NR-PM₁ 측정값들의 차이로 정의한다 (PSA enhancement (OA, nitrate, sulfate, ammonium) = OFR - ambient). 그림 5에는 HR-ToF-AMS로 측정된 대기의 NR-PM₁ 평균농도와 0.9~5일의 광화학산화시간에서 생성된 평균 잠재성 2차 입자상물질 (PSA)의 생성량을 나타냈다. 대기 중 NR-PM₁의 평균은 6.9 ± 2.5 µg/m³이었으며 각 성분의 평균 및 비중은 OA 3.6 ± 0.5 µg/m³ (52.4%), nitrate 0.3 ± 0.1 µg/m³ (4.2%), sulfate 2.3 ± 1 µg/m³ (32.7%), ammonium 0.7 ± 0.3 µg/m³ (10.7%)이었다. 잠재성 2차 입자상물질 (PSA)의 생성량은 평균 18.7 µg/m³로 각 성분은 OA 8.7 µg/m³ (46.8%) nitrate 6.6 µg/m³ (35.2%), sulfate 0.7 µg/m³ (3.6%), ammonium 2.7 µg/m³ (14.5%)였다. OA는 대기 농도보다 약 2.5배, nitrate 22배, sulfate 0.3배, ammonium 3.8배로 ammonium nitrate의 생성량이 눈에 띄게 증가하는 것을 확인할 수 있었다. 이유를 설명해보면 ① 본 연구에서 대기의 NO₂/NO_x의 비율은 평균 0.69 ± 0.11이었지만 OFR에서 생성된 O₃와의 산화반응에 의해 0.75~0.98까지 증가하였으며, ② 이후 OH·과 반응으로 nitric acid를 형성, ③ 대기 중 NH₃와 반응하여 ammonium nitrate를 생성하였기 때문이다. 다만, 이러한 OFR와 같은 광화학산화과정을 모사한 연구에서 생성된 nitrate의 일부는 organic nitrate의 비중성을 말하고 있지만 본 연구에서는 RO₂ + NO 반응보다 NO_x와 NH₃가 충분히 존재하는 대기 상태라고 보여지며 이로 인해 상당부분은 무기성 nitrate로 형성되는 것으로 판단된다 (Liu *et al.*, 2019; Tkacik *et al.*, 2014). 반면 sulfate의 생성량은 낮았는데 이유로는 ① 다른 가스들 대비 낮은 SO₂ 평균도

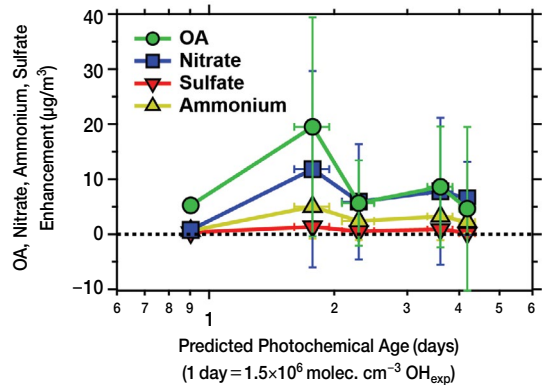


Fig. 6. Observed potential NR-PM₁ enhancement from the oxidation of ambient air as a function of photochemical age during campaign.

(avg. 2.1 ± 0.2 ppb), ② SO₂ + OH· 반응으로 생성된 sulfuric acid의 시료관 내 loss, ③ 상대적으로 느린 SO₂ + OH· 반응속도에 따른 낮은 광화학노출시간에서의 적은 생성량 때문이다 (Li *et al.*, 2019; Palm *et al.*, 2016). OA 생성량 (46.8%)의 비율은 OFR를 사용한 해외 연구결과와 비슷하였는데 Ortega *et al.* (2016)의 미국 내 도심에서 46.7%, Liu *et al.* (2019)의 도심 속 도로변으로부터 45.8%의 OA 생성량을 보고하였다.

그림 6은 광화학산화시간에 따른 NR-PM₁의 생성량 변화를 나타냈다. 각 성분은 ~1.8일의 광화학산화시간에서 최대값을 보인 후 광화학산화시간이 강해질수록 감소하였으며 sulfate는 비교적 큰 차이가 없는 생성량을 보였다. ~1.8일의 광화학산화시간에서 생성량은 각각 OA 19.5 µg/m³, nitrate 11.8 µg/m³, sulfate 1.4 µg/m³, ammonium 5.0 µg/m³였다. 본 연구에서처럼 도심 속 주거밀집지역의 생성량 증가 및 감소 변화는 해외의 다른 대상지역을 연구한 결과와 상당히 유사하였다. 예로, Saha *et al.* (2018)의 결과에선 도로변으로부터 OA 생성량은 2~4일의 광화학산화시간에서 최대값이 관찰된 후 감소하였으며, Palm *et al.* (2017)은 숲속에서 광화학산화시간 1일 이후 감소하는 것으로 보고하였다. 우선 각 연구결과와 서로 다른 광화학산화시간의 최대값 결과는 측정대상 지역의

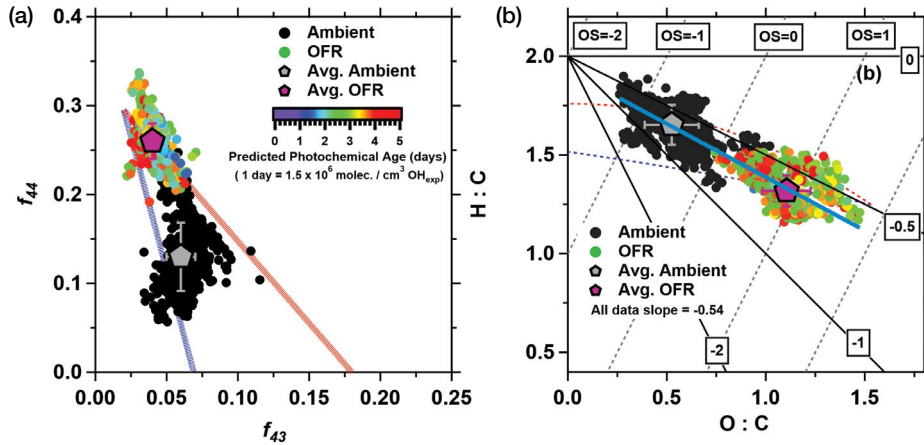


Fig. 7. Fraction of the mass to charge ratio from ambient OA (black makers) and the oxidized OA (rainbow makers); (a) fractional contribution of f_{44} vs. f_{43} , (b) Van Krevelen diagrams of H:C vs. O:C, the slope of all data, and oxidation states.

농도수준과 관련이 있다. 그리고 OA의 감소이유는 heterogeneous oxidation와 SVOCs의 fragmentation 과정에서 입자상에 붙어 있는 카본(C=C) 중 휘발성 (volatility)이 높은 물질들이 다시 가스상으로 이탈하기 때문이다 (Palm *et al.*, 2018; Saha *et al.*, 2018; Palm *et al.*, 2016).

Liu *et al.* (2019)은 도로변으로부터 잠재성 2차 무기성 입자상물질 (Potential SIA, SIA)의 생성량 변화는 ~1.5일 이후 nitrate, sulfate, ammonium 생성량 감소를 보고했으며 터널 안의 대기를 대상으로 한 Tkacik *et al.* (2014)의 결과에선 5일 이후 감소하는 것으로 나타났다. ~9일 이하의 광화학산화시간에서 nitrate, sulfate, ammonium 생성량의 감소 변화는 대기 중 NO_x , NH_3 , SO_2 의 농도 균형과 관련이 있으며 이러한 균형은 지역적 특성에 따라 달라진다. 예로 터널같이 주요 배출원이 자동차인 경우 고농도의 NO_x 아래 생성된 무기성 입자상물질의 대부분은 ammonium nitrate이며 휘발유 자동차로부터 배출된 NH_3 는 ammonium nitrate 생성변화에 주요 결정 인자가 된다 (Park *et al.*, 2019; Tkacik *et al.*, 2014). 이러한 점에서 비취봤을 때 대기 중 2차 무기성 입자상물질 (SIA)의 잠재적인 생성량을 관리하기 위해선 지역적 농도분포와 전구물질 간의 기여도를 확인한 후 그

에 맞는 지역적 저감 및 관리 방안을 구축하는 것이 바람직하다고 판단된다.

3.3 OA 화학적 산화과정 분석

OA의 화학적 산화과정은 HR-ToF-AMS 데이터 중 f_{44} (m/z 44)와 f_{43} (m/z 43)를 H:C와 O:C를 비교함으로써 분석할 수 있다. 이 분석법은 주로 대기 농도 (Kroll *et al.*, 2011; Ng *et al.*, 2011a, b; Heald *et al.*, 2010)에서 사용하는데 최근 들어 OFR를 사용한 연구 (Palm *et al.*, 2017; Ortega *et al.*, 2016; Kang *et al.*, 2011)에서도 많이 적용되고 있다. f_{44} 와 f_{43} 비교는 HR-ToF-AMS 데이터의 PMF 분석을 통해서 제시되었으며, oxygenated OA (OOA)에서 가장 지배적으로 산소이온을 포함하는 m/z 44 (대부분 CO_2^+)과 m/z 43의 변화강도의 비교를 통해서 OA의 화학적 산화과정을 설명한다 (Ng *et al.*, 2010). HR-ToF-AMS에서 fragment된 m/z 43 이온의 대부분은 $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}^+$ 으로서 fresh OOA이며, 일부 POA에 속하는 hydrocarbon-like OA (HOA)의 C_3H_7^+ 도 있다 (Ng *et al.*, 2011a). 일반적인 대기 중의 OA는 Ng *et al.* (2010)와 Ng *et al.* (2011a)가 제시하는 f_{44} 를 기준으로 f_{43} 의 데이터를 표현했을 때 “triangle plot” 안에 분포하게 되며 산화가 진행될수록 f_{44} 의 값이 증가하게 된다. 그림 7(a)에는

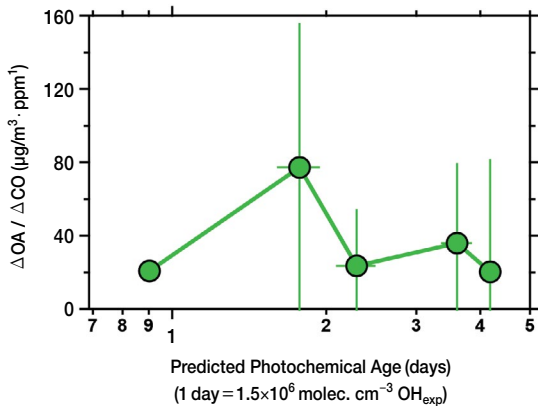


Fig. 8. Average $\Delta OA/\Delta CO$ with predicted photochemical age. The each correction of ΔOA and ΔCO were corrected by concentration of ambient OA, and background CO during measurement.

측정지점 주변의 대기 중 OA (이하 ambient)와 OFR OA (이하 OFR)의 f_{44}/f_{43} 결과를 나타냈다. 광화학산화 조건이 강화됨에 따라 f_{43} 은 0.06 ± 0.01 에서 0.04 ± 0.01 로 감소한 반면 f_{44} 은 0.13 ± 0.04 에서 0.26 ± 0.02 로 증가하는 것을 확인할 수 있다. 이러한 경향은 기존 PMF 및 OFR를 활용한 다른 연구결과와 유사한 것이며 본 연구에서 대기 중 일부 triangle plot을 벗어나는 낮은 f_{43} 은 연소에 의한 POA 때문이다 (Kim *et al.*, 2019; Ng *et al.*, 2010). 그리고 그림 7(a)에서 OFR 통과 이후 triangle plot를 벗어나는 OA는 인위적으로 산화도를 조정하는 다른 smog chamber 및 OFR 연구결과와 비슷한 것으로서 이는 대기 중 산화수준(oxidation state)이 가장 높은 것으로 알려진 OA인 oxalic acid의 $f_{43}(0), f_{44}(0.36)$ 영역 안에 들어온다 (Palm *et al.*, 2016; Ortega *et al.*, 2016; Lambe *et al.*, 2011b).

OA 화학적 성분변화는 Van Krevelen diagram을 활용한 원소분석(H:C vs O:C), 성분구성 그룹(Heald *et al.*, 2010), 산화수준($OS_C \approx 2 \times O:C - H:C$, kroll *et al.*, 2011)의 변화를 통해 종합적으로 분석할 수 있다 (Canagaratna *et al.*, 2015; Heald *et al.*, 2010; Aiken *et al.*, 2008; Aiken *et al.*, 2007). 초기 HR-ToF-AMS를 사용한 H:C와 O:C의 비교는 “Aiken-ambient”의 방법이 사

용되어 왔다 (Aiken *et al.*, 2008; Aiken *et al.*, 2007). 하지만 산화된 물질로부터 생성되는 CO^+ 와 H_2O^+ 가 낮게 평가됨에 따라 H:C는 평균 11%, O:C는 평균 27% 상승된 Canagaratna *et al.* (2015)의 “Improved-Ambient”가 사용되고 있다. 그림 7(b)은 측정지점 주변의 대기와 OFR의 O:C와 H:C 결과로서 대기는 각각 $0.52 \pm 0.15, 1.65 \pm 0.1$ 의 평균 O:C와 H:C값을 보였다. 하지만 광화학산화가 진행될수록 O:C는 평균 1.1 ± 0.12 로 증가한 반면 H:C는 평균 1.32 ± 0.08 로 감소하였다. 이는 일반대기 중 산화과정이 상당히 진행된 low volatility oxygenated OA (LV-OOA) 분포와 유사한 것으로 인위적인 산화조건을 모사했음에도 실제 대기와 유사한 경향을 보인다는 것은 상당부분 OFR이 대기의 산화조건을 잘 모사하고 있는 것으로 설명된다. 그리고 OA의 화학적 성분 특징은 Heald *et al.* (2010)이 제시한 기율기 값들의 범주로 해석가능한데 본 연구의 전체 데이터의 기율기는 -0.54 였다. 일반적인 대기 중 OA의 기율기는 ~ -1 에 분포하며 기율기 -1 과 -0.5 사이의 OA는 산화가 진행된 형태이며 acid와 alcohol 작용기의 치환 혹은 C-C 결합이 깨져서 형성된 acid 그룹을 말한다 (Ng *et al.*, 2011a; Heald *et al.*, 2010).

그림 7(b)에는 산화수준(OS_C)도 같이 표현되어 있는데 대기는 평균 -0.6 ± 0.34 로서 최소 -1.34 에서 최대 0.53 까지 분포되어 있는 것으로 나타났다. 동일계절의 다른 해외연구를 살펴보면 Li *et al.* (2019)는 베이징 교외지역에서 깨끗한 대기상태의 OS_C 는 -0.61 였으며 Hu *et al.* (2017)는 베이징 도심에선 -0.54 의 OS_C 를 보고하였다. 이와 같은 결과로 봤을 때 이번 연구기간 동안의 대기는 상대적으로 fresh한 상태인 것으로 판단된다. 반면 OFR을 통과한 OA의 평균 OS_C 는 0.89 ± 0.28 였으며 전체적으로 0 이상의 OS_C 로 관측되었다. 광화학산화시간이 가중될수록 일부 OS_C 는 증가하는 상관성이 보였지만 그렇지 않은 결과들을 확인할 수 있는데 이유는 OFR로 유입되는 대기 중 OA의 OS_C 수준과 함께 생성된 잠재성 2차 유기성 입자상물질 (Potential SOA, PSOA)의 휘발정도에 따

라서 다양한 OS_C 가 나타난 것으로 보인다.

3.4 연소배출에 따른 SOA 변동성 평가

도심지역에서 SOA 생성은 다양하고 복합적인 전구물질에 의한 것이며 이를 분류하고 기여정도를 평가하기에는 어려운 점이 따른다. 하지만 Gouw and Jimenez (2009)는 SOA를 연소대표 가스물질인 CO로 표준화하여 나타냄으로써 연소배출로 인한 SOA의 변동성을 간접적으로 설명할 수 있는 방법론을 제시하였다. 현재 이 방법은 도심과 같이 연소배출이 존재하는 지역 및 배출원에 의한 SOA를 평가하는데 많이 사용되고 있다. 그림 8에는 본 연구기간 동안 광화학산화시간에 따라서 변동되는 $\Delta OA/\Delta CO$ 를 나타냈다. 여기서 ΔOA 는 그림 6의 OA 생성량이 되며 ΔCO 는 측정값인 CO에 측정지점의 배경농도를 뺀 값으로 계산하였다. CO의 배경농도 결정은 전체 측정기간의 백분위 중 5번째에 해당하는 측정값(0.272 ppm) 이하에 해당되는 CO 값들의 평균농도(0.252 ppm)를 사용하였다(Miyakawa *et al.*, 2017). 최대 $\Delta OA/\Delta CO$ 는 ~1.8일의 광화학산화시간에서 평균 $77 \mu\text{g}/\text{m}^3 \cdot \text{ppm}$ 으로 관찰된 후 감소하는 것으로 나타났다. 본 결과의 $\Delta OA/\Delta CO$ 변동수준을 연소배출의 대표원인 자동차를 대상으로 한 연구결과와 비교해보면 Tkacik *et al.* (2014)은 자동차의 배기가스가 밀집된 터널 연구에서 $\Delta OA/\Delta CO$ 는 최대 ~100 $\mu\text{g}/\text{m}^3 \cdot \text{ppm}$ 까지 증가한 것으로 보고하였다. 이유는 CO와 함께 배출되는 높은 수준의 전구물질이 낮은 희석조건 아래 많은 양의 ΔOA 를 생성시켰기 때문이다. 반면 본 연구처럼 도심에서 연구한 결과를 살펴보면 Ortega *et al.* (2016)는 미국 내 도심에서 $\Delta OA/\Delta CO$ 는 최대 ~50 $\mu\text{g}/\text{m}^3 \cdot \text{ppm}$ 수준까지 증가하는 것으로 보고했다. 이처럼 도시의 형태에서도 $\Delta OA/\Delta CO$ 의 수준이 다른 이유는 측정 지역에 분포하는 CO 농도 수준과 연소배출에 의한 인위적인 전구물질의 발생 외에 주위에 분포하는 나무 등 자연적으로 발생하는 전구물질의 영향도 있는 것으로 판단된다. 또한, 대기 중 희석정도와 기상학적 부분도

상당부분 작용했을 것으로 보인다(Liu *et al.*, 2019).

국내에서도 다양한 지역별로 연소배출로부터 생성 가능한 ΔOA 를 평가함으로써 지역에 맞는 SOA 생성 저감정책에 필요한 근거 자료를 확보할 필요가 있다. 또한 Saha *et al.* (2018)의 연구결과처럼 같은 지역이라도 계절에 따라 $\Delta OA/\Delta CO$ 는 다르기 때문에 사계절에 대한 결과도 고려되어야 한다.

4. 결 론

이번 연구는 국내 도심 속에서 SA의 잠재성을 확인하고자 주거지역과 도로변에 위치한 수원시 팔달구 삼일공업고등학교에서 여름기간 동안 진행되었다. 하루 평균 가스상 물질 중 CO, NO_x (NO , NO_2)는 교통량이 증가하는 출퇴근시간에 상승하였으며 SO_2 와 NH_3 는 뚜렷한 증가 및 감소 변화는 관측되진 않았다. 유기성 및 무기성 입자상물질은 CO와 NO_x 와 동일하게 출퇴근시간에 뚜렷한 2차 상승곡선이 관측되었지만 BC는 출근시간에만 증가하였다. 입자상물질의 성분 중 nitrate의 평균농도는 $0.3 \pm 0.1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 낮았는데 nitrate가 배출 및 생성되더라도 여름철 특성상 고온에 의해 nitric acid로 분리된 것으로 보인다.

전체 광화학산화시간에서 잠재성 2차 입자상물질(PSA)의 평균 생성량과 성분비중은 OA $8.7 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (46.8%)로 제일 높았으며 nitrate $6.6 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (35.2%), sulfate $0.7 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (3.6%), ammonium $2.7 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (14.5%) 순이었다. 광화학산화시간(0.9~5일)에 따른 생성량변화는 ~1.8일에서 각 성분마다 최대 생성량을 보인 후 감소하였다. OA의 감소경향은 해외 연구결과와 유사한 것으로 계속되는 heterogeneous oxidation과 SVOCs의 fragmentation 과정에서 volatility가 높은 OA 성분들이 다시 가스상으로 partitioning되었기 때문이다(Palm *et al.*, 2018; Saha *et al.*, 2018; Palm *et al.*, 2016). 잠재성 2차 무기성 입자상물질(PSIA)의 생성량 감소는 각 성분의 파트너가 되기 위해 필요한 전구물질인 NO_x , SO_2 , NH_3 농도 수준의 영향을 받는 것으로

보인다. 따라서 잠재성 2차 무기성 입자상물질(PSIA)의 저감정책은 지역별로 전구물질의 기여도를 확인한 후 물질별 감축 및 관리 방안을 구축하는 것이 효과적일 것으로 사료된다.

대기의 OA는 f_{44} 와 f_{43} 의 “triangle plot” 안에 분포했으며 OFR 내 산화가 진행될수록 f_{43} 은 감소하고 f_{44} 는 증가하는 것으로 나타났으며 일부 triangle plot 영역을 벗어난 OA는 oxalic acid 영역으로 수렴하는 것으로 나타났다. 성분변화에서 H:C 값은 1.65 ± 0.1 에서 1.32 ± 0.08 로 감소했으며 O:C는 0.52 ± 0.15 에서 1.1 ± 0.12 로 증가하였다. 전체 연구기간 동안 OA의 기울기는 -0.54 로서 acid와 alcohol 작용기의 치환 혹은 C-C결합이 깨져서 형성된 acid 그룹 형태로 존재하고 있는 것으로 파악되었다. 대기 중 OA의 OS_C 는 평균 -0.6 ± 0.34 로 타 연구결과와 비교했을 때 비교적 fresh한 상태인 것으로 나타났으며 OFR 내에서 산화가 지속되면서 평균 0.89 ± 0.28 로 증가하였다.

$\Delta OA / \Delta CO$ 결과는 ~ 1.8 일의 광화학산화시간에서 평균 $77 \mu\text{g}/\text{m}^3 \cdot \text{ppm}$ 의 최대값을 보인 후 감소하였다. 본 연구의 최대값 수준은 연소배출이 집약된 Tkacik *et al.* (2014)의 터널 연구결과보다 낮은 수준이었지만 Ortega *et al.* (2016)의 도심 속 연구결과보다 높았다. 연소배출 측면에서 연소배출의 저감은 결국 대기 중 SOA의 생성량을 감소시킬 것으로 예상되나 효과적인 저감 효과를 위해선 SOA 생성에 직접적인 영향을 주는 인위적, 자연적인 전구물질의 저감 노력이 뒷받침되어야 할 것으로 판단된다.

도심 속 주거지역과 도로변이 밀집된 지점으로부터 OFR을 사용한 잠재성 2차 입자상물질(PSA)의 생성량 및 화학적 변화 연구를 통해 광화학산화시간에 따른 정량적인 잠재성 2차 입자상물질(PSA)의 생성량 변화와 유기성 성분의 화학적인 변화를 관찰할 수 있었다. 본 연구결과는 대기 중 2차 미세먼지(SA) 생성을 저감하기 위한 정책 수립 시 신뢰성 있는 근거가 되는 과학적인 연구결과의 기초자료로 활용되었으면 한다.

감사의 글

본 연구는 2018년도 경기녹색환경지원센터에서 추진하는 “광학 산화 흐름반응기를 이용한 배출원 밀집지역(경기도 및 수도권)의 대기 중 잠재성 2차 초미세먼지 생성량 및 화학적 특성 조사(18-05-02-40-41)” 과제의 지원으로 수행되었습니다. 본 연구를 위해 장소를 제공해 주신 삼일공업고등학교(수원)의 김동수 교장선생님, 이선형 지도교사 선생님, 그리고 삼일공업고등학교 학생분들께 감사드립니다.

References

- Ahlberg, E., Ausmeel, S., Eriksson, A., Holst, T., Karlsson, T., Brune, W.H., Frank, G., Roldin, P., Kristensson, A., Svenningsson, B. (2019) No Particle Mass Enhancement from Induced Atmospheric Ageing at a Rural Site in Northern Europe, *Atmosphere*, 10(7), 408, <https://doi.org/10.3390/atmos10070408>.
- Aiken, A.C., DeCarlo, P.F., Jimenez, J.L. (2007) Elemental analysis of organic species with electron ionization high-resolution mass spectrometry, *Analytical Chemistry*, 79(21), 8350-8358, <https://doi.org/10.1021/ac071150w>.
- Aiken, A.C., Decarlo, P.F., Kroll, J.H., Worsnop, D.R., Huffman, J.A., Docherty, K.S., Ullrich, I.M., Mohr, C., Kimmel, J.R., Sueper, D. (2008) O/C and OM/OC ratios of primary, secondary, and ambient organic aerosols with high-resolution time-of-flight aerosol mass spectrometry, *Environmental Science & Technology*, 42(12), 4478-4485, <https://doi.org/10.1021/es703009q>.
- Canagaratna, M., Jimenez, J., Kroll, J., Chen, Q., Kessler, S., Massoli, P., Hildebrandt Ruiz, L., Fortner, E., Williams, L., Wilson, K. (2015) Elemental ratio measurements of organic compounds using aerosol mass spectrometry: characterization, improved calibration, and implications, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 15(1), 253-272, <https://doi.org/10.5194/acp-15-253-2015>.
- De Gouw, J., Jimenez, J.L. (2009) Organic aerosols in the Earth's atmosphere, *Environmental Science & Technology*, 42(20), <https://doi.org/10.1021/es9006004>.
- DeCarlo, P.F., Kimmel, J.R., Trimborn, A., Northway, M.J., Jayne, J.T., Aiken, A.C., Gonin, M., Fuhrer, K., Horvath, T., Docherty, K.S. (2006) Field-deployable, high-resolu-

- tion, time-of-flight aerosol mass spectrometer, *Analytical Chemistry*, 78(24), 8281-8289, <https://doi.org/10.1021/ac061249n>.
- Gordon, T., Presto, A., May, A., Nguyen, N., Lipsky, E., Donahue, N., Gutierrez, A., Zhang, M., Maddox, C., Rieger, P. (2014) Secondary organic aerosol formation exceeds primary particulate matter emissions for light-duty gasoline vehicles, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 14(9), 4661-4678, <https://doi.org/10.5194/acp-14-4661-2014>.
- Heald, C., Kroll, J., Jimenez, J., Docherty, K., DeCarlo, P., Aiken, A., Chen, Q., Martin, S., Farmer, D., Artaxo, P. (2010) A simplified description of the evolution of organic aerosol composition in the atmosphere, *Geophysical Research Letters*, 37(8), <https://doi.org/10.1029/2010gl042737>.
- Hu, W., Hu, M., Hu, W.-W., Zheng, J., Chen, C., Wu, Y., Guo, S. (2017) Seasonal variations in high time-resolved chemical compositions, sources, and evolution of atmospheric submicron aerosols in the megacity Beijing, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 17(16), 9979-10000, <https://doi.org/10.5194/acp-17-9979-2017>.
- Hu, W., Palm, B.B., Day, D.A., Campuzano-Jost, P., Krechmer, J.E., Peng, Z., Sá, S.S.d., Martin, S.T., Alexander, M.L., Baumann, K. (2016) Volatility and lifetime against OH heterogeneous reaction of ambient isoprene-epoxydiols-derived secondary organic aerosol (IEPOX-SOA), *Atmospheric Chemistry and Physics*, 16(18), 11563-11580, <https://doi.org/10.5194/acp-16-11563-2016>.
- Jathar, S.H., Friedman, B., Galang, A.A., Link, M.F., Brophy, P., Volkens, J., Eluri, S., Farmer, D.K. (2017) Linking Load, Fuel, and Emission Controls to Photochemical Production of Secondary Organic Aerosol from a Diesel Engine, *Environmental Science & Technology*, 51(3), 1377-1386, <https://doi.org/10.1021/acs.est.6b04602>.
- Kang, E., Root, M., Toohey, D., Brune, W. (2007) Introducing the concept of potential aerosol mass (PAM), *Atmospheric Chemistry and Physics*, 7(22), 5727-5744, <https://doi.org/10.5194/acp-7-5727-2007>.
- Kang, E., Toohey, D., Brune, W. (2011) Dependence of SOA oxidation on organic aerosol mass concentration and OH exposure: experimental PAM chamber studies, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 11(4), 1837-1852, <https://doi.org/10.5194/acp-11-1837-2011>.
- Karjalainen, P., Rönkko, T., Simonen, P., Ntziachristos, L., Juuti, P., Timonen, H., Teinila, K., Saarikoski, S., Saveljef, H., Lauren, M. (2019) Strategies To Diminish the Emissions of Particles and Secondary Aerosol Formation from Diesel Engines, *Environmental Science & Technology*, 53(17), 10408-10416, <https://doi.org/10.1021/acs.est.9b04073>.
- Khoder, M. (2002) Atmospheric conversion of sulfur dioxide to particulate sulfate and nitrogen dioxide to particulate nitrate and gaseous nitric acid in an urban area, *Chemosphere*, 49(6), 675-684, [https://doi.org/10.1016/s0045-6535\(02\)00391-0](https://doi.org/10.1016/s0045-6535(02)00391-0).
- Kim, H., Collier, S., Ge, X., Xu, J., Sun, Y., Jiang, W., Wang, Y., Herckes, P., Zhang, Q. (2019) Chemical processing of water-soluble species and formation of secondary organic aerosol in fogs, *Atmospheric Environment*, 200, 158-166, <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2018.11.062>.
- Kim, H., Zhang, Q., Heo, J. (2018) Influence of intense secondary aerosol formation and long-range transport on aerosol chemistry and properties in the Seoul Metropolitan Area during spring time: results from KORUS-AQ, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 18(10), 7149-7168, <https://doi.org/10.5194/acp-18-7149-2018>.
- Kim, H., Paulson, S.E. (2013) Real refractive indices and volatility of secondary organic aerosol generated from photooxidation and ozonolysis of limonene, α -pinene and toluene, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 13(15), 7711-7723, <https://doi.org/10.5194/acp-13-7711-2013>.
- Kroll, J.H., Donahue, N.M., Jimenez, J.L., Kessler, S.H., Canagaratna, M.R., Wilson, K.R., Altieri, K.E., Mazzoleni, L.R., Wozniak, A.S., Bluhm, H. (2011) Carbon oxidation state as a metric for describing the chemistry of atmospheric organic aerosol, *Nature Chemistry*, 3(2), 133-139, <https://doi.org/10.1038/nchem.948>.
- Lambe, A., Ahern, A., Williams, L., Slowik, J., Wong, J., Abbatt, J., Brune, W., Ng, N., Wright, J., Croasdale, D. (2011a) Characterization of aerosol photooxidation flow reactors: heterogeneous oxidation, secondary organic aerosol formation and cloud condensation nuclei activity measurements, *Atmospheric Measurement Techniques*, 4(3), 445-461, <https://doi.org/10.5194/amt-4-445-2011>.
- Lambe, A., Massoli, P., Zhang, X., Canagaratna, M., Nowak, J., Daube, C., Chao, Y., Nie, W., Onasch, T., Jayne, J. (2017) Controlled nitric oxide production via O (1 D)+N₂O reactions for use in oxidation flow reactor studies, *Atmospheric Measurement Techniques*, 10(6), 2283-2298, <https://doi.org/10.5194/amt-10-2283-2017>.
- Lambe, A., Onasch, T., Massoli, P., Croasdale, D., Wright, J., Ahern, A., Williams, L., Worsnop, D., Brune, W.H., Davidovits, P. (2011b) Laboratory studies of the chemical composition and cloud condensation nuclei (CCN) activity of

- secondary organic aerosol (SOA) and oxidized primary organic aerosol (OPOA), *Atmospheric Chemistry and Physics*, 11(17), 8913-8928, <https://doi.org/10.5194/acp-11-8913-2011>.
- Li, J., Liu, Q., Li, Y., Liu, T., Huang, D., Zheng, J., Zhu, W., Hu, M., Wu, Y., Lou, S. (2019) Characterization of Aerosol Aging Potentials at Suburban Sites in Northern and Southern China Utilizing a Potential Aerosol Mass (Go: PAM) Reactor and an Aerosol Mass Spectrometer, *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 124(10), 5629-5649, <https://doi.org/10.1029/2018jd029904>.
- Li, R., Palm, B.B., Ortega, A.M., Hlywiak, J., Hu, W., Peng, Z., Day, D.A., Knote, C., Brune, W.H., de Gouw, J.A. (2015) Modeling the radical chemistry in an oxidation flow reactor: Radical formation and recycling, sensitivities, and the OH exposure estimation equation, *The Journal of Physical Chemistry A*, 119(19), 4418-4432, <https://doi.org/10.1021/jp509534k>.
- Link, M.F., Kim, J., Park, G., Lee, T., Park, T., Babar, Z.B., Sung, K., Kim, P., Kang, S., Kim, J.S. (2017) Elevated production of NH_4NO_3 from the photochemical processing of vehicle exhaust: Implications for air quality in the Seoul Metropolitan Region, *Atmospheric Environment*, 156, 95-101, <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2017.02.031>.
- Lin, H., Tao, J., Du, Y., Liu, T., Qian, Z., Tian, L., Di, Q., Rutherford, S., Guo, L., Zeng, W. (2016) Particle size and chemical constituents of ambient particulate pollution associated with cardiovascular mortality in Guangzhou, China, *Environmental Pollution*, 208, 758-766, <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2015.10.056>.
- Liu, T., Wang, X., Deng, W., Hu, Q., Ding, X., Zhang, Y., He, Q., Zhang, Z., Lü, S., Bi, X. (2015) Secondary organic aerosol formation from photochemical aging of light-duty gasoline vehicle exhausts in a smog chamber, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 15(15), 9049-9062, <https://doi.org/10.5194/acp-15-9049-2015>.
- Liu, T., Zhou, L., Liu, Q., Lee, B.P., Yao, D., Lu, H., Lyu, X., Guo, H., Chan, C.K. (2019) Secondary Organic Aerosol Formation from Urban Roadside Air in Hong Kong, *Environmental Science & Technology*, 53(6), 3001-3009, <https://doi.org/10.1021/acs.est.8b06587>.
- Mao, J., Ren, X., Brune, W., Olson, J., Crawford, J., Fried, A., Huey, L., Cohen, R., Heikes, B., Singh, H. (2009) Airborne measurement of OH reactivity during INTEX-B, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 9(1), 163-173, <https://doi.org/10.5194/acp-9-163-2009>.
- Matsunaga, A., Ziemann, P.J. (2010) Gas-wall partitioning of organic compounds in a Teflon film chamber and potential effects on reaction product and aerosol yield measurements, *Aerosol Science and Technology*, 44(10), 881-892, <https://doi.org/10.1080/02786826.2010.501044>.
- Middlebrook, A.M., Bahreini, R., Jimenez, J.L., Canagaratna, M.R. (2012) Evaluation of composition-dependent collection efficiencies for the aerodyne aerosol mass spectrometer using field data, *Aerosol Science and Technology*, 46(3), 258-271, <https://doi.org/10.1080/02786826.2011.620041>.
- Miracolo, M., Hennigan, C., Ranjan, M., Nguyen, N., Gordon, T., Lipsky, E., Presto, A., Donahue, N., Robinson, A. (2011) Secondary aerosol formation from photochemical aging of aircraft exhaust in a smog chamber, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 11(9), 4135-4147, <https://doi.org/10.5194/acp-11-4135-2011>.
- Miyakawa, T., Oshima, N., Taketani, F., Komazaki, Y., Yoshino, A., Takami, A., Kondo, Y., Kanaya, Y. (2017) Alteration of the size distributions and mixing states of black carbon through transport in the boundary layer in east Asia, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 17(9), 5851-5864, <https://doi.org/10.5194/acp-17-5851-2017>.
- Ng, N., Canagaratna, M., Jimenez, J., Chhabra, P., Seinfeld, J., Worsnop, D. (2011a) Changes in organic aerosol composition with aging inferred from aerosol mass spectra, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 11(13), 6465-6474, <https://doi.org/10.5194/acp-11-6465-2011>.
- Ng, N., Canagaratna, M., Jimenez, J., Zhang, Q., Ulbrich, I., Worsnop, D. (2011b) Real-time methods for estimating organic component mass concentrations from aerosol mass spectrometer data, *Environmental Science & Technology*, 45(3), 910-916, <https://doi.org/10.1021/es102951k>.
- Ng, N., Canagaratna, M., Zhang, Q., Jimenez, J., Tian, J., Ulbrich, I., Kroll, J., Docherty, K., Chhabra, P., Bahreini, R. (2010) Organic aerosol components observed in Northern Hemispheric datasets from Aerosol Mass Spectrometry, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 10(10), 4625-4641, <https://doi.org/10.5194/acp-10-4625-2010>.
- Ortega, A.M., Hayes, P.L., Peng, Z., Palm, B.B., Hu, W., Day, D.A., Li, R., Cubison, M.J., Brune, W.H., Graus, M. (2016) Real-time measurements of secondary organic aerosol formation and aging from ambient air in an oxidation flow reactor in the Los Angeles area, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 16(11), 7411-7433, <https://doi.org/10.5194/acp-16-7411-2016>.

- Palm, B.B., Campuzano-Jost, P., Day, D.A., Ortega, A.M., Fry, J.L., Brown, S.S., Zarzana, K.J., Dube, W., Wagner, N.L., Draper, D.C. (2017) Secondary organic aerosol formation from in situ OH, O₃, and NO₃ oxidation of ambient forest air in an oxidation flow reactor, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 17(8), 5331-5354, <https://doi.org/10.5194/acp-17-5331-2017>.
- Palm, B.B., Campuzano-Jost, P., Ortega, A.M., Day, D.A., Kaser, L., Jud, W., Karl, T., Hansel, A., Hunter, J.F., Cross, E.S. (2016) In situ secondary organic aerosol formation from ambient pine forest air using an oxidation flow reactor, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 16(5), 2943-2970, <https://doi.org/10.5194/acp-16-2943-2016>.
- Palm, B.B., Sá, S.S.d., Day, D.A., Campuzano-Jost, P., Hu, W., Seco, R., Sjøstedt, S.J., Park, J.-H., Guenther, A.B., Kim, S. (2018) Secondary organic aerosol formation from ambient air in an oxidation flow reactor in central Amazonia, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 18(1), 467-493, <https://doi.org/10.5194/acp-18-467-2018>.
- Park, G., Mun, S., Hong, H., Chung, T., Jung, S., Kim, S., Seo, S., Kim, J., Lee, J., Kim, K. (2019) Characterization of Emission Factors Concerning Gasoline, LPG, and Diesel Vehicles via Transient Chassis-Dynamometer Tests, *Applied Sciences*, 9(8), 1573, <https://doi.org/10.3390/app9081573>.
- Peng, Z., Day, D., Stark, H., Li, R., Lee-Taylor, J., Palm, B., Brune, W., Jimenez, J.L. (2015) HOx radical chemistry in oxidation flow reactors with low-pressure mercury lamps systematically examined by modeling, *Atmospheric Measurement Techniques*, 8(11), 4863-4890, <https://doi.org/10.5194/amt-8-4863-2015>.
- Peng, Z., Day, D.A., Ortega, A.M., Palm, B.B., Hu, W., Stark, H., Li, R., Tsigaridis, K., Brune, W.H., Jimenez, J.L. (2016) Non-OH chemistry in oxidation flow reactors for the study of atmospheric chemistry systematically examined by modeling, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 16(7), 4283-4305, <https://doi.org/10.5194/acp-16-4283-2016>.
- Pieber, S.M., Kumar, N.K., Klein, F., Comte, P., Bhattu, D., Dommen, J., Bruns, E.A., Kılıç, D., Haddad, I.E., Keller, A. (2018) Gas-phase composition and secondary organic aerosol formation from standard and particle filter-retrofitted gasoline direct injection vehicles investigated in a batch and flow reactor, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 18(13), 9929-9954, <https://doi.org/10.5194/acp-18-9929-2018>.
- Revuelta, M., Harrison, R., Núñez, L., Gomez-Moreno, F., Pujadas, M., Artíñano, B. (2012) Comparison of temporal features of sulphate and nitrate at urban and rural sites in Spain and the UK, *Atmospheric Environment*, 60, 383-391, <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2012.07.004>.
- Saha, P.K., Reece, S.M., Grieshop, A.P. (2018) Seasonally Varying Secondary Organic Aerosol Formation From In-Situ Oxidation of Near-Highway Air, *Environmental Science & Technology*, 52(13), 7192-7202, <https://doi.org/10.1021/acs.est.8b01134>.
- Simonen, P., Saukko, E., Karjalainen, P., Timonen, H., Bloss, M., Aakko-Saksa, P., Rönkkö, T., Keskinen, J., Maso, M.D. (2017) A new oxidation flow reactor for measuring secondary aerosol formation of rapidly changing emission sources, *Atmospheric Measurement Techniques*, 10(4), 1519-1537, <https://doi.org/10.5194/amt-10-1519-2017>.
- Sun, Y., Wang, Z., Wild, O., Xu, W., Chen, C., Fu, P., Du, W., Zhou, L., Zhang, Q., Han, T. (2016) "APEC Blue": secondary aerosol reductions from emission controls in Beijing, *Scientific Reports*, 6, 20668, <https://doi.org/10.1038/srep20668>.
- Tkacik, D.S., Lambe, A.T., Jathar, S., Li, X., Presto, A.A., Zhao, Y., Blake, D., Meinardi, S., Jayne, J.T., Croteau, P.L. (2014) Secondary organic aerosol formation from in-use motor vehicle emissions using a potential aerosol mass reactor, *Environmental Science & Technology*, 48(19), 11235-11242, <https://doi.org/10.1021/es502239v>.
- Wang, S., Nan, J., Shi, C., Fu, Q., Gao, S., Wang, D., Cui, H., Saiz-Lopez, A., Zhou, B. (2015) Atmospheric ammonia and its impacts on regional air quality over the megacity of Shanghai, China, *Scientific Reports*, 5, 15842, <https://doi.org/10.1038/srep15842>.
- Weitkamp, E.A., Sage, A.M., Pierce, J.R., Donahue, N.M., Robinson, A.L. (2007) Organic aerosol formation from photochemical oxidation of diesel exhaust in a smog chamber, *Environmental Science & Technology*, 41(20), 6969-6975, <https://doi.org/10.1021/es070193r>.
- Zhang, Q., Shen, Z., Cao, J., Zhang, R., Zhang, L., Huang, R.-J., Zheng, C., Wang, L., Liu, S., Xu, H. (2015) Variations in PM_{2.5}, TSP, BC, and trace gases (NO₂, SO₂, and O₃) between haze and non-haze episodes in winter over Xi'an, China, *Atmospheric Environment*, 112, 64-71, <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2015.04.033>.
- Zhou, C., Zhou, H., Holsen, T.M., Hopke, P.K., Edgerton, E.S., Schwab, J.J. (2019) Ambient Ammonia Concentrations Across New York State, *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 124(14), 8287-8302, <https://doi.org/10.1029/2019jd030380>.

Authors Information

박규태 (한국외국어대학교 환경학과 박사과정)

김경훈 (한국외국어대학교 환경학과 박사과정)

강석원 (한국외국어대학교 환경학과 박사과정)

박태현 (한국외국어대학교 환경학과 박사과정)

반지희 (한국외국어대학교 환경학과 박사과정)

이태형 (한국외국어대학교 환경학과 교수)