

논문

도심 및 시골 지역에서 측정된 PM_{2.5}의 산화 잠재력 특성 연구

A Study on Oxidative Potential of Fine Particles Measured at an Urban Site and a Rural Site

이복진, 손세창, 유근혜, 주서령, 박승식*, 이상일¹⁾
전남대학교 환경에너지공학과, ¹⁾한국표준과학연구원 가스분석센터

Bok-Jin Lee, Se-Chang Son, Geun-Hye Yu, Seoryeong Ju,
Seungshik Park*, Sangil Lee¹⁾

Department of Environment and Energy Engineering, Chonnam National University,
Gwangju, Republic of Korea

¹⁾Center for Gas Analysis, Korea Research Institute of Standards and Science (KRISS),
Daejeon, Republic of Korea

접수일 2020년 9월 15일
수정일 2020년 10월 18일
채택일 2020년 10월 21일

Received 15 September 2020
Revised 18 October 2020
Accepted 21 October 2020

*Corresponding author
Tel : +82-62-530-1863
E-mail : park8162@chonnam.ac.kr

Abstract In this study, oxidative potentials (OPs) of PM_{2.5} at an urban site in Gwangju and a rural site in Seosan were evaluated using the dithiothreitol (DTT) assay method. Measurements of PM_{2.5} were made from October 29 to December 23, 2018 (winter) and from May 1 to June 12, 2019 (summer) in Gwangju, and from October 1 to November 4, 2019 (fall) in Seosan. Results showed that average DTT values in Gwangju were observed to be higher in summer than in winter. At the Seosan site where traffic, biomass burning (BB), and industrial emissions are mixed, average DTT values were observed to be higher than those in Gwangju. At two sites, as the PM_{2.5} concentration increased, OPs also increased, suggesting that PM_{2.5} played an important role in determining OP. Furthermore, the OP in Gwangju and Seosan was 2.2 and 1.4 times stronger during Asian dust period than non-Asian dust period, respectively, suggesting significant contribution of mineral dusts to the OP. Correlation analyses indicated that the OP in Gwangju was influenced by the increase in concentrations of the primary combustion emissions (e.g., traffic and BB emissions) and secondary organic aerosols (SOAs) during winter and attributed to the increases in SOA and SO₄²⁻ concentrations during summer. However, the OP at the Seosan site was affected by the carbonaceous aerosols from BB and traffic emissions as well as the SOA and NO₃⁻. In summary, the difference in emission sources and secondary aerosol formation at the study sites could lead to the difference in OP.

Key words: PM_{2.5}, Oxidative potential, DTT assay, Biomass burning, Traffic emissions

1. 서론

호기성 대사를 하는 많은 생물들에 있어서 산소는 필수 불가결 요소이지만, 그에 따른 부산물인 활성 산소종 (reactive oxygen species, ROS)의 과도한 축적은 세포막, DNA, 단백질 등의 손상을 초래하여 세포 내 환경에 매우 치명적이다 (Rocha *et al.*, 1996; Cross *et al.*, 1987). 유해한 화학적 성분들로 구성된 입자상 물질은 항산화제를 고갈시키고 ROS를 생성하는 산

화 잠재력 (oxidative potential, OP)이 내재되어 있으며 (Lucile *et al.*, 2018), OP는 대기 에어로졸 입자의 독성을 측정할 수 있는 잠재적 건강 지표로서 최근 활발히 연구되고 있다 (Bates *et al.*, 2019; Ayres *et al.*, 2008; Borm *et al.*, 2006; Cho *et al.*, 2005; Knaapen *et al.*, 2004). 특히, 국내에서 초미세먼지로 알려진 PM_{2.5}는 표면적이 넓고 폐까지 깊숙이 침투하여 쉽게 제거되지 않기 때문에 인체 내 악영향을 미칠 수 있다 (Fang *et al.*, 2017).

대기 에어로졸 입자에 대한 산화 잠재력을 분석하는 방법으로는 크게 세포를 이용한 세포 분석법 (cellular assay)과 세포를 이용하지 않는 비-세포 분석법 (cell-free assay)으로 분류된다. 세포 분석법은 Zu (zymosan unit)이 대표적이며, 비-세포 분석법은 ESR (electron spin resonance), DTT (dithiothreitol) assay, AA (ascorbic acid) assay 등이 광범위하게 사용되고 있다 (Janssen *et al.*, 2014). 비-세포 분석법은 세포 분석법에 비하여 비교적 환경 통제가 쉬우며, 보다 빠른 산화 잠재력 결과를 제공한다. 특히, DTT법은 경제적이거나 비교적 빠른 분석 결과를 얻을 수 있어 입자상 물질의 산화 잠재력을 평가하는데 널리 사용되고 있다 (Sauvain *et al.*, 2008; Shima *et al.*, 2006; Cho *et al.*, 2005).

DTT법을 이용한 산화 잠재력 평가는 많이 연구되고 있으며, Hakimzadeh *et al.* (2020)은 이탈리아 밀라노에서 PM_{2.5}를 채취하여 계절적 차이에 따른 산화 잠재력의 특성을 분석하였고, 겨울에 빈번하게 이루어지고 있는 바이오매스 연소 활동이 산화 잠재력에 크게 영향을 미친다고 하였다. Liu *et al.* (2014)은 PMF (positive matrix factorization) 모델을 이용하여 중국 베이징의 도시 중심부에서 산화 잠재력에 영향을 미치는 PM_{2.5} 오염원의 기여도를 분석하였으며, 2차 이온성분 (SO₄²⁻와 NO₃⁻)이 산화 잠재력에 29% 기여한다고 하였다. Wang *et al.* (2019)은 중국 항저우 시에서 1년 동안 채취한 PM_{2.5}의 산화 잠재력은 겨울과 야간 시간보다는 여름과 낮 시간에 강해진다고 하였는데 이것은 2차 유기 에어로졸 입자의 생성 증가에 기인한다고 하였다. Verma *et al.* (2014)은 미국 애틀랜타 주의 도심을 중심으로 조사한 PM_{2.5}의 산화 잠재력은 도로변에서 배출된 금속 성분들과 밀접한 관련성이 있음을 확인하였다. 또한, 계절적으로는 여름과 겨울에 측정된 PM_{2.5}의 산화 잠재력은 각각 2차 유기에어로졸과 바이오매스 연소 배출원과 크게 관련됨을 밝혔다.

그러나 우리나라에서는 대기 에어로졸 입자의 산화 잠재력을 조사한 연구는 아직 미비한 실정이다.

예를 들어, Kim *et al.* (2019)은 국내 배경 지역인 충청남도 태안군 안면도에서 PM_{2.5}를 채취하여 산화 잠재력을 분석하였는데, 중국으로부터 오염물질의 장거리 유입이 있을 시 DTT법이 과대평가됨을 확인하였다. Lucile *et al.* (2018)은 광주와 광양, 그리고 장성 지역에서 PM_{2.5}의 산화 잠재력에 미치는 지역 및 계절적 영향을 조사하였다. 연구 결과에 의하면 산업 활동이 활발한 광양 지역에서 금속 성분의 영향으로 가장 높은 PM_{2.5}의 산화 잠재력을 보였으며, 계절적으로는 광화학 반응이 가장 활발한 여름에 높은 산화 잠재력을 보여주었다.

앞에서 서술한 바와 같이 PM_{2.5}의 산화 잠재력은 PM_{2.5}의 배출 오염원과 화학적 성상, 그리고 측정 지역과 계절적 특성 등에 따라 달라지므로, 지역 및 계절적 변화를 고려한 대기 에어로졸 입자의 산화 잠재력에 대한 평가가 필요하다. 따라서 본 연구에서는 광주광역시 한 도심 지역에서 겨울과 여름에 측정된 PM_{2.5}의 산화 잠재력 특성을 평가하였다. 또한, 도심과 시골 지역 PM_{2.5}의 산화 잠재력 차이를 조사하기 위하여 충청남도 서산시 도심에서 약 5km 떨어진 시골 지역에서 약 30일 동안 PM_{2.5}를 채취하여 산화 잠재력을 평가하였다.

2. 실험 방법

2.1 PM_{2.5} 시료 채취

광주광역시 한 도심 지역에서 PM_{2.5}의 시료 채취는 북구 용봉동에 위치한 전남대학교 공과대학 한 건물 3층 옥상에서 두 번의 집중측정기간(2018년 10월 29일~12월 23일(겨울)과 2019년 5월 1일~6월 12일(여름))을 통해 매일 약 24시간 동안 이루어졌다. 시료 채취 지점은 왕복 4차선 도로에서 약 150m 떨어진 곳에 위치하여 자동차 배기가스의 영향을 받는 전형적인 도심지의 특성을 보여준다 (Park and Yu, 2018). 또한 지역별 특성에 대한 PM_{2.5}의 산화 잠재력 차이를 알아보기 위해 충청남도 서산시 수석동에 위치한 국립환경과학원 충청권 대기환경연구소 옥상에서 약

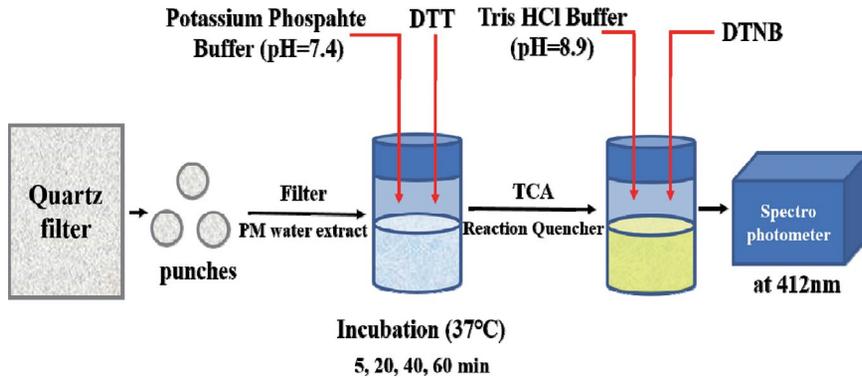


Fig. 1. A schematic diagram of DTT assay method.

한 달 동안(2019년 10월 1일~11월 4일, 가을) 24시간 간격으로 PM_{2.5} 시료 채취를 진행하였다. 서산의 시료 채취 지점은 가까운 곳에 목공소와 농가, 주택가가 위치하여 전형적인 시골 지역의 특성을 보이며, 약 1 km와 3~5 km 떨어진 곳에 각각 2차선 도로와 농공산업단지가 위치하고 있어 도심지 특성이 혼재된 특성을 갖는다(그림 1). 서산의 측정 지점에 대한 상세한 내용은 Ju *et al.* (2020)에 잘 나타나있다.

광주에서 PM_{2.5} 시료 채취는 한 대의 고용량 샘플러 (high volume air sampler, TE-6070, TISCH Environmental Inc., OHIO, USA, 1.13 m³/min)와 한 대의 저용량 샘플러 (low volume air sampler, URG-2000-30EH, URG, USA, 16.7 L/min)를 이용해 이루어졌으며, 서산은 한 대의 고용량 샘플러 (HV-RW, SIBATA Sci Tech., Japan, 1.00 m³/min)를 사용하였다. 고용량 샘플러에 사용된 필터는 20.3 cm × 25.4 cm의 석영 필터 (광주: Quartz micro-fiber filters, Whatman, USA; 서산: Pall Tissu quartz filters Filter 7204, 2500 QAT-UP, Pall, USA)였으며, 저용량 샘플러는 47 mm 직경의 테플론 필터 (Teflo™, 2 μm pore size, Pall, USA)를 사용하였다. 시료 채취에 사용된 석영 필터는 사용 전 전기로 (electric muffle furnace, JISICO)를 이용하여 550°C에서 약 8시간 이상 처리하여 여과지의 불순물을 최소화하였으며, 시료 채취 전·후에 시료 손실 및 햇빛의 영향을 방지하기 위하여 알루미늄 호일

로 포장한 뒤 4°C 냉동고에 보관하였다.

2.2 PM_{2.5} 화학적 성분 분석

광주 지역의 PM_{2.5} 질량 농도는 47 mm의 테플론 필터를 시료 채취 전·후로 향온 및 향습상태가 일정하게 유지된 데시케이터에서 약 24시간 동안 보관한 후 1 μg의 측정 정확도를 갖는 마이크로밸런스 (CP2P-E, Satorius)를 이용해 칭량한 후 결정하였다. 서산 지역의 경우는 PM_{2.5}의 질량농도 측정이 이루어지지 않아서 다음 식을 이용해 산정하였다 (Malm *et al.*, 1996); $PM_{2.5} = 1.8 \times OC + EC + Na^+ + NH_4^+ + K^+ + Ca^{2+} + Mg^{2+} + Cl^- + NO_3^- + SO_4^{2-}$. 유기물질의 농도는 시료 채취 지점 근처에서 빈번하게 활동하는 목공소의 영향을 고려하여 유기탄소 (organic carbon, OC)에 1.8을 적용하여 계산하였다 (Turpin and Lim, 2001). 서산 지역 PM_{2.5}의 농도는 원소성분들의 농도 분석이 이루어지지 않았기 때문에 실제 농도보다는 저 평가되었을 것이다 (Ju *et al.*, 2020).

유기탄소와 원소탄소 (elemental carbon, EC)의 정량 분석은 고용량 채취기로 채취한 시료로부터 47 mm로 자른 석영 필터에서 1.5~3.0 cm²의 면적을 편치한 후 NIOSH 프로토콜의 TOT (thermal optical transmittance) method 5040을 이용하여 수행하였다. 그리고 수용성 유기탄소 (water-soluble organic carbon, WSOC)는 OC와 EC 성분을 분석하고 남은 필터

를 40 mL의 3차 초순수로 1시간 동안 초음파 추출한 후 0.45 μm 실린지 필터를 이용하여 불용성 성분을 제거한 후 TOC 분석기 (GE Sievers 5310C, GE Analytical Instrument Inc., USA)로 정량화하였다. 이들의 분석방법에 대한 자세한 내용들은 과거 문헌들에 잘 나타나 있다 (Ju *et al.*, 2020; Yu *et al.*, 2019; Park and Yu, 2018).

8종의 이온성분 (Na^+ , NH_4^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-})의 분석은 광주 지역은 47 mm 테플론 필터를 20 mL의 3차 초순수로 적신 후, 상온에서 60 분 동안 초음파 진탕기로 추출한 후 진행하였다. 그러나 서산 지역의 경우는 고용량 시료 채취기에 의해 채취된 석영 필터를 47 mm의 직경으로 편치한 후 광주 지역과 동일한 추출과정을 거친 후 수행하였다 (Ju *et al.*, 2020). 테플론 및 석영 필터 추출액은 0.25 μm 실린지 필터로 불용성 성분을 제거한 뒤 이온크로마토그래피 (Metrohm 930 Compact IC Flex, Metrohm 930, Switzerland)를 사용하여 정량화하였다.

2.3 $\text{PM}_{2.5}$ 의 산화 잠재력 분석

일반적으로 체내 ROS는 미토콘드리아 (mitochondria)와 소포체 (endoplasmic reticulum)에서 글루타치온 (glutathione) 또는 NADPH (Nicotinamide adenine dinucleotide phosphate)와 같은 세포 환원제로부터 전자를 받아 산소 (O_2)가 과산화물 (O_2^-)로 환원됨으로써 생산된다. 본 연구에서 산화 잠재력 평가를 위해 사용한 DTT 분석법에서 DTT ($\text{HSCH}_2(\text{CH}(\text{OH}))_2\text{CH}_2\text{SH}$)는 세포 환원제의 반응에 대체제로 참여하여 이황화 형태 (-SH)로 산화되며 전자 전달 과정을 수행한다 (Kumagai *et al.*, 2002). 보통 대기 중에 에어로졸 입자의 산화 잠재력 척도로서 DTT 손실률 또는 손실되는 정도를 사용한다 (Lucille *et al.*, 2018). 즉 DTT 손실률이 클수록 대기 중 에어로졸 입자의 산화 잠재력은 크며 유해한 환경임을 나타낸다.

그림 1은 연구에서 사용한 DTT 분석 방법의 개략도를 도식화한 것이다. 산화 잠재력 분석은 고용량 샘플러에서 사용된 석영필터를 47 mm 직경으로 잘

라 3차 초순수로 추출한 후 하루 이내에 진행하였다. 또한, 분석에 사용되는 DTT와 DTNB (5,5-Dithobis (2-nitrobenzoic acid)) 시약은 빛에 매우 민감한 성질을 지니므로 (Eyer *et al.*, 2003; Damodaran, 1985) 빛에 의한 간섭을 막기 위하여 바이알을 호일로 감싸 암막 상태로 만든 후 분석하였다 (Fang *et al.*, 2015).

분석 방법은 DTT 산화 단계와 DTT 결정 단계의 두 과정으로 나뉜다. DTT 산화 단계는 동일 시료의 추출액을 4개의 바이알에 0.5 mL씩 넣고, 각각의 바이알에 0.1 M potassium phosphate buffer (pH7.4)를 0.5 mL 첨가하여 37°C에서 약 5분간 반응시킨다. DTT 결정 단계는 DTT 산화 단계에서 반응시킨 추출액들에 2 mM의 DTT를 0.5 mL씩 첨가하면서 시작한다. DTT가 첨가된 추출액들은 각각 일정한 시각 (5, 20, 40, 60분)마다 반응시키고 1% TCA (Trichloroacetic acid)를 1 mL씩 첨가하여 시료와 DTT의 반응을 정지시킨다. 정지된 상태에서 2 mM의 DTNB를 0.5 mL씩 주입하여 약 5분간 실온 상태로 두어 DTT와 DTNB를 반응시켜 TNB (2-nitro-5-thiobenzoic acid)를 생성한다. 이후 0.08 M Tris (hydroxymethyl) amino-methane (Tris-HCl 완충액) 2 mL와 Tris-HCl 완충액을 첨가하고 반응을 완료시킨다. 앞선 반응으로 생성된 최종 산물은 TNB가 안정한 시간인 2시간 이내에 UV/Vis 분광계 (OPTIZEN POP, Mecasys Co., Ltd., Korea)를 이용하여 흡광도를 측정하였다 (Charrier and Anastasio, 2012; Rattanavaraha *et al.*, 2011). 이때 측정 파장은 412 nm이며 DTT와 DTNB가 반응하여 생성된 2가 음이온 TNB는 412 nm에서 104150 $\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$ 의 몰 흡수율을 갖는다 (Li *et al.*, 2009; Eyer *et al.*, 2003).

DTT 소비율 (consumption rate, σ_{DTT})은 해당 시간당 측정된 흡광도 값을 활용하여 식 (1)로 산정하였고, 식 (2)를 이용하여 공시료의 바탕 값을 보정하여 산화 잠재력을 평가하였다. 여기서 σ_{DTT} 는 DTT 소비율로 선형회귀분석의 기울기와 y절편으로부터 결정된다 (Fang *et al.*, 2015). σ_{Abs} 는 반응시간 당 흡광도의 기울기 (Abs/min), N_0 는 투여한 DTT 몰 수 (nmol),

Abs₀은 시료의 초기 흡광도로 회귀식의 y절편(Abs)을 사용한다. DTT_v는 공기부피 기준의 DTT 소비율(nmol/min/m³), σ_{DTTs}은 시료의 DTT 소비율(nmol/min), σ_{DTTb}는 공시료의 DTT 소비율(nmol/min), V_t는 채취한 공기부피(m³), A_h은 추출한 필터 면적(cm²), A_t는 에어로졸 입자가 포집되는 필터 전체 면적(cm²), V_s는 추출액 중 반응에 투여된 용량(mL), V_e는 필터를 추출한 용량(mL)을 나타낸다(Wang *et al.*, 2019).

$$\sigma_{DTT} = -\sigma_{Abs} \times \frac{N_0}{Abs_0} \quad (1)$$

$$DTT_v = \frac{\sigma_{DTTs} - \sigma_{DTTb}}{V_t \times \frac{A_h}{A_t} \times \frac{V_s}{V_e}} \quad (2)$$

연구에서 DTT 분석 결과 값은 공시료의 바탕 값을 보정하였으며, 분석에 사용된 공시료는 전체 시료의 약 9% (12개)에 해당하였다. 공시료의 평균 DTT 소비율(σ_{DTTb})은 1.21 nmol/min이었다. 또한, 모든 시료에 대해 2회 분석한 결과 얻어진 정밀도는 8% 이내로 확인이 되었다.

3. 실험 결과 및 고찰

3.1 PM_{2.5}의 일반적 화학적 특성

그림 2는 연구기간 동안 광주와 서산에서 채취한 PM_{2.5}의 주요 화학적 성분들의 농도에 대한 일별 변화를 보여준다. 광주 지역의 경우, 겨울과 여름의 PM_{2.5} 평균농도는 각각 28.6 (9.4~86.1), 29.0 (8.3~71.1) μg/m³이었다. 겨울철 OC와 EC 농도는 평균적으로 6.1 (1.6~13.5)과 0.9 (0.3~1.7) μgC/m³이었으며, OC/EC 비는 6.8 (4.3~9.8)로 상당히 높았다. OC의 농도는 유기물질의 농도 (=1.6×OC) 기준으로 PM_{2.5}의 36.1 (20.4~54.0)%를 차지하여 단일성분으로는 가장 큰 영향을 미친 물질이었다. OC와 EC의 최고농도 (13.5와 1.7 μgC/m³)는 PM_{2.5}의 농도가 최고 (86.1 μg/m³)가 되는 2018년 12월 19일에 측정되었는데 이때

바이오매스 연소의 추적자로 알려진 K⁺의 농도 역시 최대였다(0.83 μg/m³). 겨울철 OC와 EC 및 K⁺ 농도 사이의 상관관계(R²)는 각각 0.78, 0.61로 매우 높은 상관성을 보여주었으며, 이는 OC 농도의 상당부분이 자동차 배기가스와 바이오매스 연소 활동과 밀접한 관련이 있었음을 의미한다. 여름철 OC와 EC 농도는 평균적으로 7.1 (1.5~19.6)과 0.9 (0.2~1.7) μgC/m³이었으며, 겨울철 OC 농도보다 높게 측정되었다. OC/EC 비는 8.6 (5.8~13.7)으로 상당히 높았다. OC의 농도는 PM_{2.5}의 40.8 (유기물질 농도 기준; 12.0~84.2)%를 차지하여 PM_{2.5}의 가장 중요한 성분이었다. OC의 최고농도(19.6 μgC/m³)는 PM_{2.5}의 농도가 최고(71.1 μg/m³)가 되는 2019년 6월 5일에 측정된 반면, EC의 최고농도(1.7 μgC/m³)는 PM_{2.5}의 농도가 41.5 μg/m³인 5월 12일에 측정되었는데 이때 OC의 농도 역시 상당히 높았다(15.0 μgC/m³). 여름철 OC와 EC 및 K⁺ 농도 사이의 R²는 0.81과 0.37로서 측정시기가 기운이 높은 여름임에도 불구하고 OC와 EC 사이의 매우 높은 상관성과 측정지점이 자동차 운행도로에서 약 150 m 떨어진 점을 고려하면 OC 농도의 상당부분이 자동차 배기가스와 밀접한 관련이 있었을 것이다. 뿐만 아니라 OC와 K⁺ 사이의 상관성 역시 OC 농도의 어느 정도는 바이오매스 연소 활동과 관련이 있었을 것으로 추정한다. 반면 서산 지역의 가을철 PM_{2.5}의 평균농도는 22.5 (4.1~50.0) μg/m³이었으며 OC와 EC 농도는 평균적으로 6.3 (1.1~11.6)과 0.6 (0.1~1.0) μgC/m³이었으며, OC/EC 비는 10.6 (5.9~15.0)로 상당히 높았다(Ju *et al.*, 2020). Ju *et al.* (2020)의 연구 결과에 의하면 서산시 도심지의 영향을 받으며 농공산업단지 내에 위치한 서산 지점에서 측정된 PM_{2.5} 내 OC는 자동차 배기가스와 바이오매스 연소와 같은 1차 배출원뿐만 아니라 2차 유기에어로졸 생성에 의해서도 영향을 받은 것으로 판단하였다. 정리하면 광주와 서산에서 측정된 PM_{2.5}내 높은 OC/EC 비는 탄소성분의 배출원이 자동차 배기가스 영향뿐만 아니라 바이오매스 연소와 같은 다른 연소오염원의 영향과 2차 유기에어로졸 입자의 생성 역시 OC 농도를

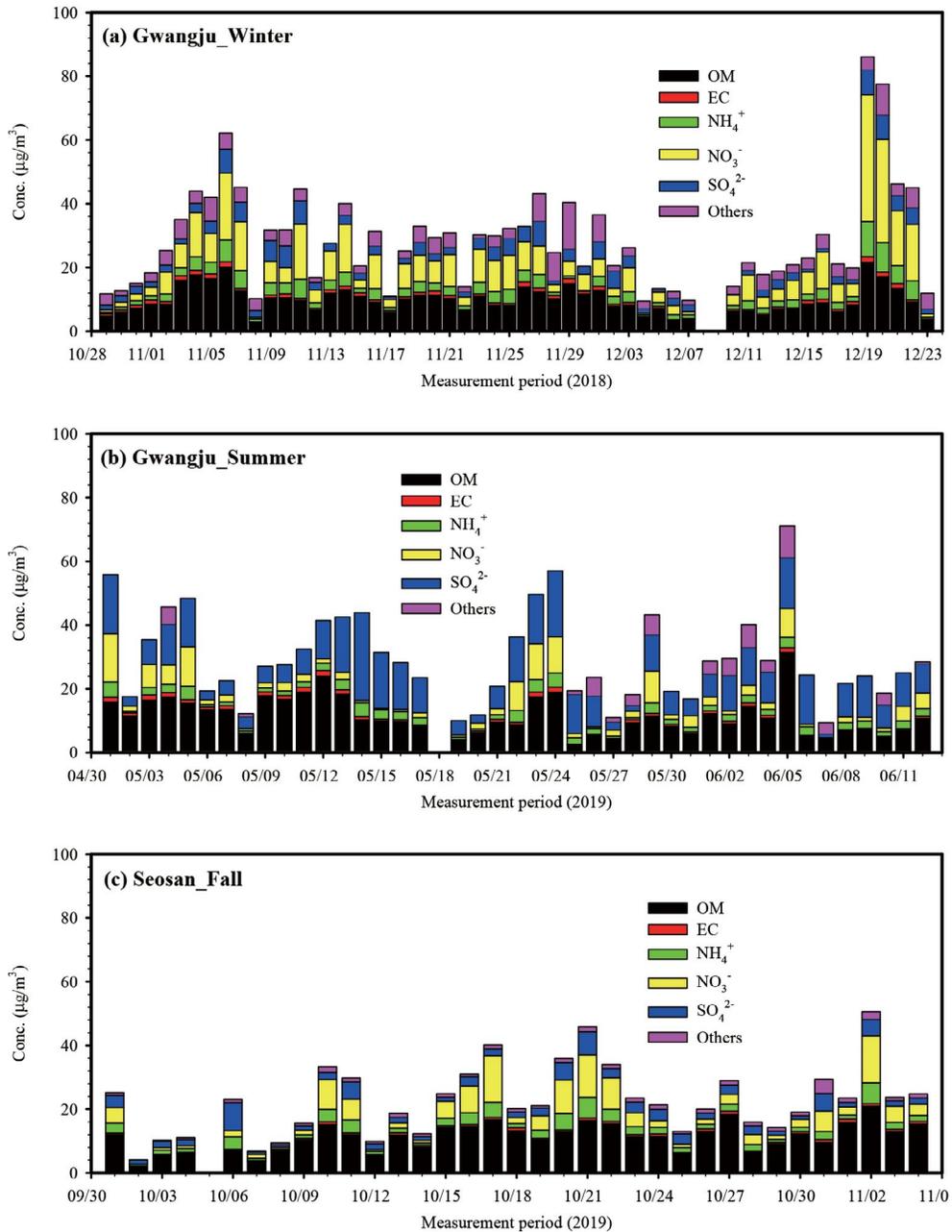


Fig. 2. Temporal variations of major chemical composition in $PM_{2.5}$ during winter (a) and summer (b) for Gwangju, and fall for Seosan (c).

증가시킨 원인으로 작용하였을 것이다.

광주 지역의 겨울철 NO_3^- , SO_4^{2-} 및 NH_4^+ 의 평균 농도는 각각 8.1 (0.6~39.8), 3.3 (0.5~7.9), 3.0 (0.5~

11.0) $\mu g/m^3$ 이었으며 $PM_{2.5}$ 의 24.6 (5.9~46.2), 11.9 (3.3~26.6), 9.9 (4.2~13.7)%를 차지하였다. 기온이 낮은 겨울철 특성상 NO_3^- 의 기여율이 가장 높았다.

NO₃⁻의 최고농도 (39.8 µg/m³)는 OC와 동일하게 12월 19일에 관측되었으며, PM_{2.5}의 기여율 역시 46.2%로 최대값을 보여주었다. 이때 풍속, 기온 및 상대습도는 평균적으로 0.4 m/s, 8.5°C, 80%였다. 이와 같은 낮은 풍속, 높은 상대습도, 그리고 낮은 기온 조건은 측정지점 주변에서 자동차 운행으로 배출된 질소산화물의 불균일 산화과정을 통해 NO₃⁻의 생성과 축적을 통해 NO₃⁻의 급격한 증가를 야기하여 PM_{2.5}의 농도를 증가시켰을 것이다. 여름철 NO₃⁻, SO₄²⁻, 그리고 NH₄⁺의 평균농도는 3.6 (0.3~15.1), 10.1 (1.2~27.5), 2.0 (0.4~4.9) µg/m³이었으며, PM_{2.5}의 11.1 (1.3~28.9), 34.8 (10.3~65.7), 7.5 (2.8~11.6)%를 차지하였다. 2차 무기이온성분들의 전체농도는 PM_{2.5}의 53.3% (20.2~81.2)을 차지하여 겨울철 (46.4%, 19~69%)보다는 더 큰 기여율을 보여주었다. 이는 여름철에 SO₂와 NH₃와 같은 기체상 전구물질들의 대기 중 2차 광화학 산화과정이 활발하게 이루어져 황산암모늄의 생성을 증가시켰기 때문으로 판단된다. SO₄²⁻는 SO₂와 OH· 기상산화반응, 구름이나 안개 내 SO₂의 수용액 변환과정, 습한 에어로졸 입자 표면에서 SO₂의 불균일 산화과정 등을 통해 생성되는 것으로 알려져 있다 (Seinfeld and Pandis, 2006). 이 중 기상산화반응은 대기온도에 크게 영향을 받으며, 여름철에는 높은 기온과 OH·와 같은 라디칼의 생성 증가로 SO₂에서 SO₄²⁻로의 광화학 산화반응이 빠르게 진행되어 PM_{2.5}의 농도 증가에 크게 영향을 준다(Zhang *et al.*, 2018). 이러한 여름철 SO₄²⁻의 생성 과정은 SO₄²⁻의 평균농도가 겨울보다 여름에 더 높은 원인으로 작용한다. 반면에 NO₃⁻의 평균농도는 겨울철이 여름철보다 높다. 도심지에서 NO₃⁻의 생성은 보편적으로 자동차 배기가스에 의한 국지적 오염원에 의해 영향을 받으며, 낮은 기온 때문에 겨울에 증가하는 경향을 보인다(Yu *et al.*, 2015). 기존 연구에 따르면 광주 지역의 PM_{2.5} 내 NO₃⁻는 국지적으로 자동차 배기가스에 의한 영향을 주로 받는 것으로 알려져 있다(Yu *et al.*, 2015). 서산 지역의 경우, 가을철 NO₃⁻, SO₄²⁻ 및 NH₄⁺의 평균농도는 각각 4.4 (0.2~14.7), 2.8 (0.7~8.8), 2.4 (0.5~6.6)

µg/m³이었다. 서산지역에서 OC와 함께 PM_{2.5}의 농도 증가에 상당히 기여한 NO₃⁻는 측정지점이 준-도심지역의 영향을 받으면서 주변에 소규모 농공 산업단지와 논과 밭 등으로 둘러싸인 전형적인 시골지역의 특성을 보인 점을 고려하면, 이동오염원(자동차 배기가스)과 점오염원에 의해 배출된 질소산화물이 대기 정체 조건 하에서 비균질 산화반응을 통해 생성되었을 것이다. 이에 대한 상세한 설명은 Ju *et al.* (2020)에 잘 나타나있다.

3.2 광주와 서산의 산화 잠재력 특성

광주 지역의 겨울과 여름 및 서산 지역의 PM_{2.5} 산화 잠재력(OP)의 평균값은 각각 0.62±0.35, 0.84±0.41, 1.10±0.40 nmol/min/m³이었다(표 1). 광주의 겨울과 서산의 가을에 PM_{2.5}의 고농도 (>35 µg/m³)가 발생한 날의 DTT의 평균값은 각각 0.92, 1.65 nmol/min/m³로 고농도가 발생하지 않은 날의 0.55와 1.03 nmol/min/m³보다 약 1.7과 1.6배 높게 측정되었다. 이는 PM_{2.5}의 농도가 증가할수록 산화 잠재력 역시 증가함을 의미한다. 광주 지역 여름철의 경우는 42일의 샘플링 기간 동안 고농도가 2회 발생해 고농도와 비고농도 사이에 큰 차이를 보이지 않았다. 표 1에 DTT법으로 PM_{2.5}의 산화 잠재력을 평가한 기존의 연구결과들과 본 연구 결과를 정리하였다. 본 연구에서 광주와 서산에서 측정된 PM_{2.5}의 산화 잠재력은 해외 주요 도시들에서 평가된 산화 잠재력보다 낮은 것으로 나타났다. 특히, 중국의 Junzhou, Tianjin 및 Yantai 지역에서 조사된 평균 산화 잠재력은 본 연구의 결과보다 약 3.8~11.0배 높았다.

중국 Junzhou, Tianjin, 그리고 Yantai에서 측정된 PM_{2.5}의 평균농도는 각각 114, 120, 113 µg/m³으로 본 연구에서 조사된 PM_{2.5}의 평균농도보다 4.5~6.3배 높았다. 이는 대기 에어로졸 입자의 산화 잠재력이 측정된 PM_{2.5}의 농도 수준에 크게 영향을 받고 있음을 짐작할 수 있다.

또한, 본 연구의 연구 대상 지역과 동일하거나 인접한 곳에서 평가한 PM_{2.5}의 산화 잠재력 결과는 다

Table 1. Comparison of oxidative potential (OP) measured by DTT in this study and previous studies.

Sites	Description	Country	Sampling period	OP (nmol/min/m ³)	Reference
Gwangju	Urban	Korea	2018.10.27 ~12.23	0.62 ± 0.35 (0.02~1.81)	This study
		Korea	2019.05.01 ~06.12	0.84 ± 0.41 (0.06~1.91)	This study
Seosan	Rural	Korea	2019.10.01 ~11.04	1.10 ± 0.45 (0.18~2.24)	This study
Taeon	Suburban	Korea	2016.05.28 ~06.18	1.90 ± 0.31 (1.51~2.96)	Kim <i>et al.</i> (2019)
Gwangju ¹⁾	Urban	Korea	2015.12.31. ~2016.02.05	0.79	Borlaza <i>et al.</i> (2018)
Jinzhou	Urban	China	2015~2016	4.4 ± 2.6	Liu <i>et al.</i> (2018)
Tianjin	Urban	China	2015~2016	6.8 ± 3.4	Liu <i>et al.</i> (2018)
Yantai	Urban	China	2015~2016	4.2 ± 2.7	Liu <i>et al.</i> (2018)
Teheran	Urban	Iran	2014~2015	9.0 ± 0.47 (2.10~9.30)	Al Hanni <i>et al.</i> (2019)
Mialan	Urban background	Italy	2018~2019	2.12	Hakimzadeh <i>et al.</i> (2020)
Thessaloniki	Urban background	Greece	2013	7.6 ± 0.27	Velai <i>et al.</i> (2016)

¹⁾OP values shown are not presented in the paper and thus estimated from mass normalized DTT (nmol/min/μg).

음과 같았다; Lucile *et al.* (2018)이 광주에서 2015년 12월 31일~2016년 2월 5일 사이에 PM_{2.5}를 채취하여 분석한 산화 잠재력은 0.79 nmol/min/m³으로 본 연구 결과와 비슷하였다. Kim *et al.* (2019)은 서산 측정 지점에서 약 20 km 떨어진 곳에 위치한 태안 기후변화측정소에서 2016년 5월 28일~2016년 6월 18일에 측정된 PM_{2.5}의 산화 잠재력은 1.90 nmol/min/m³로 본 연구의 서산 지점의 연구 결과보다 약 2배 높았다. 본 연구에서 상대적으로 낮은 산화 잠재력은 아마도 Kim *et al.* (2019)의 실험 방법과 다르게 산화 잠재력 평가 시 Potassium phosphate buffer와 Tris-HCl buffer에 함유된 전이 금속의 영향을 배제하기 위하여 킬레이트제(EDTA)를 첨가함으로써 나타난 결과로 보인다(Charrier *et al.*, 2015; Charrier and Anastasio, 2012).

그림 3은 광주 겨울과 여름 및 서산에서 채취한 PM_{2.5} 농도 및 산화 잠재력(DTTv: 부피 농도, DTTm:

질량농도)의 일별 추이를 보여주고 있으며 계절과 지역에 관계없이 산화 잠재력의 변동 추이는 PM_{2.5} 농도의 변화 추이와 비슷한 거동을 보였다. 광주의 겨울과 여름, 그리고 서산에서 측정된 PM_{2.5}의 산화 잠재력 최대값은 2018년 11월 6일, 2019년 6월 5일, 2019년 10월 21일에 나타났으며 이들의 값은 1.8, 1.9, 2.2 nmol/min/m³이었고, 전체 기간 산화 잠재력의 평균값보다 2.9, 2.3, 1.9배 높게 나타난 결과이다. 산화 잠재력이 최대가 된 PM_{2.5}의 농도는 각각 62.2, 71.1, 45.7 μg/m³이었다. 기존 연구에 의하면 산화 잠재력에 영향을 미치는 미세먼지 내 화학적 성분은 주로 탄소 성분과 함께(Verma *et al.*, 2014) 미량 금속성분들(Cu, Fe, Al 등)이라고 보고되고 있다(Charrier and Anastasio, 2012; Verma *et al.*, 2009). 이외에도 바이오매스 연소에 의한 영향(Hakimzadeh *et al.*, 2020; Simonetti *et al.*, 2018; Velali *et al.*, 2016) 및 2차 유기

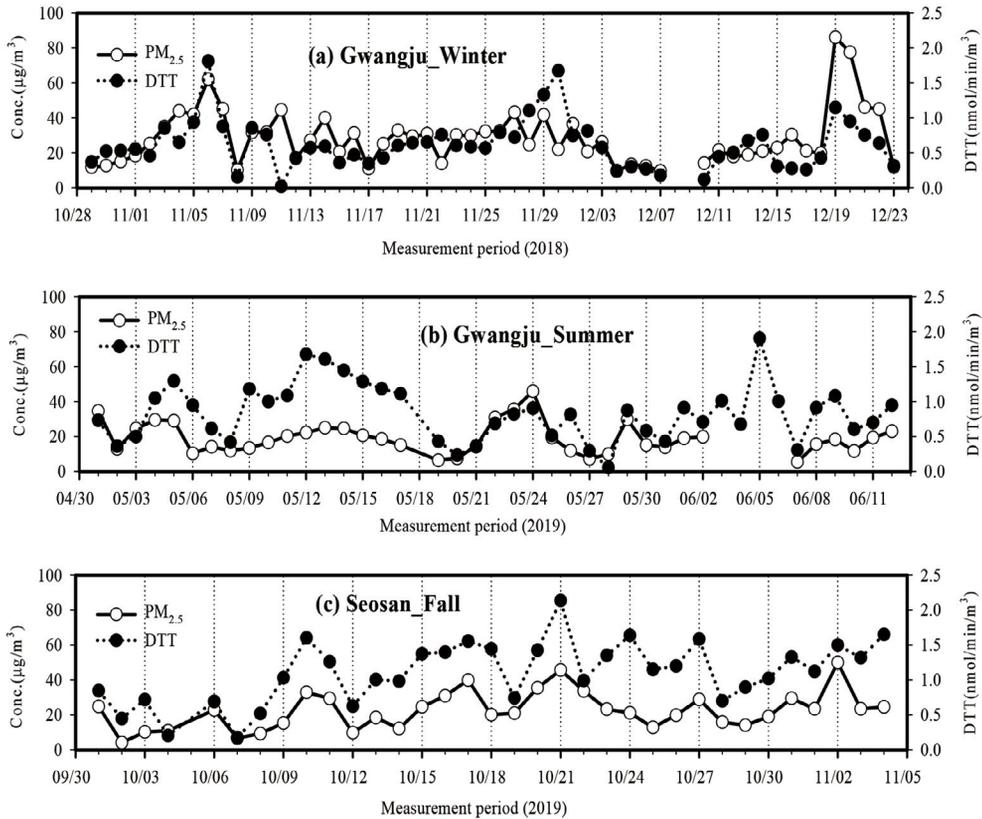


Fig. 3. Temporal variations of PM_{2.5} and DTT during winter (a) and summer (b) in Gwangju, and fall (c) in Seosan.

에어로졸 등 다양한 요인에 의하여 산화 잠재력 영향을 받는 것으로 알려져 있다(Wang *et al.*, 2019, 2018).

광주에서 겨울과 여름에 측정된 산화 잠재력 평균값은 각각 0.62 ± 0.35 와 0.84 ± 0.41 nmol/min/m³으로 여름의 산화 잠재력이 겨울보다 약 1.35배 높았다. Verma *et al.* (2009)과 Borlaza *et al.* (2018)은 여름의 대기 중 강한 태양복사에너지로 인한 기체상 전구물질들의 산화과정을 통해 생성된 독성이 강한 2차 에어로졸 입자(SO₄²⁻)로 인하여 산화 잠재력이 강해진다고 하였다. 본 연구에서 SO₄²⁻의 겨울 및 여름철의 평균 농도는 각각 3.1, 10.1 μg/m³로 겨울보다 약 3.2배 더 높은 여름철의 SO₄²⁻ 영향으로 높은 산화 잠재력이 나타난 것으로 보인다. 또한, 광주의 여름과 겨울의 WSOC/OC 비율은 각각 0.65와 0.53이었다. 일

반적으로 WSOC는 2차 에어로졸의 지시자로 사용되며(Du *et al.*, 2014), WSOC/OC 비율이 높을수록 광화학 반응이 강한 것으로 알려져 있다(Yu *et al.*, 2018). Wang *et al.* (2019)은 중국 항저우 도시에서 1년 동안 PM_{2.5}를 채취하여 낮과 저녁의 산화 잠재력을 평가하였다. 이들의 결과에 의하면 저녁 시간보다는 낮 시간에 산화 잠재력이 높았는데 이는 낮 시간 동안 강한 광화학 산화반응에 의한 2차 에어로졸 입자 생성의 증가에 기인한다고 하였다. 결과적으로 광주 지역에서 확인된 겨울보다 여름에 더 높은 산화 잠재력은 여름철의 강한 광화학 산화반응으로 생성된 2차 에어로졸 입자의 증가로 판단된다.

서산 지역 PM_{2.5}의 산화 잠재력의 평균값은 광주의 겨울과 여름의 산화 잠재력보다 약 1.8와 1.3배 높

Table 2. Spearman correlation coefficients between the DTT activity (nmol/min/m³) and concentrations of chemical constituents in PM_{2.5} (µg/m³) (in bold: >0.5).

Site	Sampling period	PM _{2.5}	OC	EC	POC	SOC	WSOC	NH ₄ ⁺	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	K ⁺	Cl ⁻
Gwangju	2018.10.29 ~2018.12.23	0.61	0.72	0.56	0.55	0.70	0.71	0.43	0.38	0.45	0.53	0.18
	2019.05.01 ~2019.06.12	0.66	0.66	0.43	0.43	0.76	0.68	0.57	0.15	0.66	0.40	0.38
Seosan	2019.10.01 ~2019.11.04	0.77	0.80	0.76	0.76	0.69	0.70	0.59	0.62	0.33	0.78	0.51

았다. 이는 광주와 서산의 배출원 차이에 따른 것으로 판단되며, 앞에서 설명한 탄소 성분들의 상관성을 고려하면 서산의 경우 바이오매스 연소의 영향이 광주보다 더 크며 이러한 원인이 서산의 산화 잠재력을 더 강하게 한 것으로 사료된다 (Hakimzadeh *et al.*, 2020; Wang *et al.*, 2019).

광주 지역의 경우 2018년 11월 28일~11월 30일, 그리고 서산 지역은 2019년 11월 1일~11월 3일에 황사가 관측되었다 (<http://www.weather.go.kr>). 광주와 서산에서 황사가 발생한 날의 평균 산화 잠재력은 각각 1.37과 1.49 nmol/min/m³로 비 황사기간에 비하여 약 2.2와 1.4배 증가하였다. 기존 연구에 따르면 금속 및 토양기원의 성분들이 황사먼지에 다량 포함되어 있으면 미세먼지의 산화 잠재력은 증가한다고 알려져 있다 (Chiharu *et al.*, 2019; Liu *et al.*, 2014). Liu *et al.* (2014)에 의하면 중국 서부에서 먼지 폭풍 발생 전·후로 토양 성분(Ca²⁺와 Mg²⁺)의 농도는 각각 4.73과 0.60 µg/m³에서 6.65와 0.72 µg/m³로 1.4와 1.2배 증가하였으며 산화 잠재력은 평균적으로 약 2.1배 증가하였다. Chiharu *et al.* (2019)의 연구에 의하면 일본 서부 후쿠오카에서 황사 발생 시 산화 잠재력은 발생 전과 비교해 1.5~2.7배 상승하였으며, 황사 전·후로 금속성분(Cu, Fe, Al)의 농도는 4.3, 340, 408 ng/m³에서 5.8, 1088, 1509 ng/m³로 1.3, 3.2, 3.7배 상승하였다. 본 연구에서도 황사기간 중 산화 잠재력의 증가는 황사에 포함된 토양 성분의 농도 증가에 기인하였을 것으로 판단한다.

PM_{2.5}의 산화 잠재력과 화학적 성분들(OC, EC,

POC, SOC, WSOC, NH₄⁺, NO₃⁻, SO₄²⁻, K⁺, Cl⁻) 사이의 연관성을 파악하기 위하여 이들의 상관관계를 분석하였다(표 2). 여기서 POC와 SOC는 각각 1차 유기탄소(primary OC, POC)와 2차 유기탄소(secondary OC, SOC)를 의미하며 EC 추적자 기법을 이용하여 평가하였다(Park and Cho, 2011); POC = EC × (OC/EC)_{min}, SOC = OC - POC. 보통 OC 입자와 산화 잠재력과의 상관성은 체내 활성산소의 발생 잠재력에 대한 PM_{2.5}의 유기화합물의 중요성을 나타낸다고 하였다(Fang *et al.*, 2014). 기존 연구결과들에 의하면, DTT법을 이용해 분석한 PM_{2.5}의 산화 잠재력과 유기화합물 농도 사이에는 높은 상관성이 있는 것으로 알려져 있다(Yang *et al.*, 2014; Biswas *et al.*, 2009; Cho *et al.*, 2005). Verma *et al.* (2014)은 미국 아틀란타주 도심지에서 포집한 PM_{2.5}의 산화 잠재력에 미치는 특정 배출오염원과 화학적 성분의 영향을 조사하였다. 연구 결과 산화 잠재력은 여름철에는 2차 유기 에어로졸(organic aerosol, OA), 겨울철에는 바이오매스 연소와 금속 물질에 의하여 강하게 영향을 받는다고 하였다. 또한 바이오매스 연소 과정을 통해 배출된 PM_{2.5}가 차량 배기가스에 의한 PM_{2.5}보다 산화 잠재력이 더 높다고 보고되었다(Hakimzadeh *et al.*, 2020; Verma *et al.*, 2014). 또한 Verma *et al.* (2015)은 AMS(aerosol mass spectrometer) 스펙트럼을 PMF 모형으로 분석한 결과로부터 다양한 형태의 OA 중에서 산화가 많이 진행된 OA(more-oxidized oxygenated OA)와 바이오매스 연소에 의한 OA의 산화 잠재력이 가장 높다고 하였다. 일반적으로 DTT와 PM_{2.5}와의

상관성의 차이는 시·공간적 차이에 따른 PM_{2.5}를 구성하고 있는 화학적 구성 성분에 의한 변화 때문이라고 하였다 (Fang *et al.*, 2015). 표 2에 의하면, 광주 지역 겨울철에 평가한 산화 잠재력은 PM_{2.5}, OC, EC, POC, SOC, WSOC 및 K⁺와 비교적 높은 상관성을 보여주었는데 이는 겨울철 측정된 초미세먼지의 산화 잠재력은 1차 연소오염원(자동차 배기가스와 바이오매스 연소)과 2차 유기에어로졸의 생성과 밀접한 관련이 있었음을 의미한다. 반면에 여름철에 평가한 산화 잠재력은 1차 연소오염원보다 2차 유기(SOC) 및 무기 에어로졸(황산암모늄)의 농도 증가와 관련이 있음이 확인되었다. 광주 지역 여름철의 산화 잠재력이 NH₄⁺와 SO₄²⁻와의 높은 상관성을 보인 점은 지역의 낮은 SO₂의 배출 특성을 고려하면 국지적으로 생성된 SO₄²⁻ 입자보다는 외부에서 장거리 수송과정을 통해 유입된 SO₄²⁻ 입자가 여름철 산화 잠재력 증가에 한 원인으로 작용했을 것이다. 이와 달리 서산 지역의 가을철 PM_{2.5}의 산화 잠재력은 1차 연소오염원(자동차 배기가스와 바이오매스 연소, EC, POC, K⁺, Cl⁻), 2차 유기에어로졸 입자의 생성(SOC, WSOC), 그리고 2차 NO₃⁻ 입자의 농도 증가와 관련되었을 것으로 판단된다. 결론적으로 연구기간 중 바이오매스의 연소 활동이 빈번하게 이루어진 측정 지점의 지리적 특성이 PM_{2.5}의 산화 잠재력의 증가에 상당히 기여했을 것이다. 정리하면 광주 지역의 경우는 겨울에는 1차 연소오염원(자동차 배기가스와 바이오매스 연소)과 2차 유기에어로졸이 산화 잠재력에 크게 영향을 미친 반면, 여름에는 2차 에어로졸 입자(유기 및 무기)의 농도 증가가 산화 잠재력에 크게 영향을 주었다. 그러나 서산의 경우에는 측정 지점 인근의 바이오매스 연소와 자동차 배기가스 및 2차 유기입자와 질산염이 산화 잠재력을 증가시킨 요인들로 작용하였다. 이와 같은 시간적 및 공간적 차이에 따른 배출오염원, 2차 대기변환과정과 기상의 차이는 두 지역의 계절적 초미세먼지의 산화 잠재력 차이를 가져온 것으로 판단한다.

4. 결 론

본 연구에서는 광주 지역에서 2018년 겨울(10월 29일~12월 23일)과 2019년 여름(5월 1일~6월 12일), 그리고 서산 지역에서 2019년 가을(10월 1일~11월 4일)에 일별 PM_{2.5}를 집중적으로 채취하여 탄소 및 이온성분을 정량화하고 비-세포 화학법인 DTT 법을 이용한 산화 잠재력 특성을 평가하였다.

DTT 분석법을 이용한 광주 지역에서 겨울과 여름의 평균 산화 잠재력은 0.62와 0.84 nmol/min/m³이었으며 서산 지역은 가을에 1.10 nmol/min/m³이었다. 일반적으로 두 지역에서 PM_{2.5}의 질량농도가 증가함에 따라 산화 잠재력 역시 증가하였다. 자동차 배기가스의 영향이 우세한 광주 도심지역에서 산화 잠재력은 겨울철보다는 광화학 산화 과정이 강한 여름철에 높았다. 이는 도심지역에서 겨울철보다는 여름철에 생성된 PM_{2.5}에 노출 시 건강에 더 악영향을 끼칠 수 있음을 의미한다. 도심 지역, 농공산업단지, 그리고 시골 지역의 배출 오염특성이 혼재된 서산의 측정 지점에서는 광주 지역보다 더 강한 PM_{2.5}의 산화 잠재력이 확인되었다. 광주 지역의 겨울과 여름, 그리고 서산의 가을에 PM_{2.5}의 고농도(> 35 µg/m³)가 발생한 날의 DTT의 평균값은 고농도가 발생하지 않은 날보다 약 1.7, 1.0, 1.6배 높았는데, 이는 PM_{2.5}의 농도가 증가할수록 산화 잠재력 역시 증가함을 의미한다. 그리고 광주와 서산 지역에서 황사가 발생 시 확인된 산화 잠재력은 각각 1.37와 1.49 nmol/min/m³로 황사가 발생하지 않은 날보다 약 2.2와 1.4배 증가하였는데 이는 황사입자 내 다량의 지각물질과 금속성분들이 함유되어 있기 때문이다.

DTT와 PM_{2.5}의 중요한 탄소 및 이온성분들과의 상관분석에 의하면, 광주 지역에서는 겨울에는 1차 연소오염원(자동차 배기가스와 바이오매스 연소)과 2차 유기에어로졸의 농도 증가와 여름에는 2차 유기에어로졸과 황산암모늄의 생성 증가가 PM_{2.5} 산화 잠재력의 증가에 영향을 주었을 것으로 추정된다. 그러나 서산의 경우에는 측정 지점 인근의 바이오매스 연

소와 자동차 배기가스에 의한 탄소성분의 배출과 2차 유기에어로졸과 질산암모늄의 생성 증가가 산화 잠재력의 증가요인들로 추정된다. 정리하면, 광주 지역과 서산 지역의 구별되는 배출오염원과 입자의 생성과정의 차이는 PM_{2.5}의 산화 잠재력에 영향을 주었을 것으로 판단된다.

시공간적 차이에 따른 PM_{2.5} 배출오염원과 화학적 성분들의 차이에 따른 산화 잠재력을 분석하는 것은 대기 중 PM_{2.5} 노출에 의한 건강 위험에 대한 통찰력을 제시하고, 대기 중 에어로졸 입자의 배출 제어 전략을 수립하는 중요한 요소로 작용할 것이다. 추가적으로 PM_{2.5}의 화학적 성상(탄소, 이온 및 원소성분들)과 산화 잠재력 사이의 관련성을 심층적으로 분석하기 위해서는, 다양한 대기 환경과 배출오염원에서 4계절을 모두 포함하는 장기적인 관점에서 조사가 이루어져야 할 것이다.

감사의 글

이 논문은 전남대학교 2020년 연구년 교수 연구비(과제번호: 2019-3921) 지원에 의하여 연구되었으며 이에 감사드립니다.

References

- Al Hanai, A.-H., Antkiewicz, D.-S., Hemming, J.-D.-C., Sharfer, M.-M., Lai, A.-M., Arhami, M., Hosseini, V., Schauer, J.-J. (2019) Seasonal variations in the oxidative stress and inflammatory potential of PM_{2.5} in Tehran using an alveolar macrophage model; The role of chemical composition and sources, *Environment International*, 123, 417-427. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2018.12.023>
- Ayres, J.-G., Borm, P., Cassee, F.-R., Castranova, V., Donaldson, K., Ghio, A., Harrison, R.-M., Hider, R., Kelly, F., Kooter, I.-M., Marano, F., Maynard, R.-L., Mudway, I., Nel, A., Sioutas, C., Smith, S., Baeza-Squiban, A., Cho, A., Duggan, S., Froines, J. (2008) Evaluating the Toxicity of Airborne Particulate Matter and Nanoparticles by Measuring Oxidative Stress Potential - A Workshop Report and Consensus Statement, *Inhalation Toxicology*, 20(1), 75-99. <https://doi.org/10.1080/08958370701665517>
- Bates, J.-T., Fang, T., Verma, V., Zeng, L., Weber, R.-J., Tolbert, P.-E., Abrams, J.-Y., Sarnat, S.-E., Klein, M., Mulholland, J.-A., Russell, A.-G. (2019) Review of Acellular Assays of Ambient Particulate Matter Oxidative Potential: Methods and Relationships with Composition, Sources, and Health Effects, *Environmental Science and Technology*, 53(8), 4003-4019. <https://doi.org/10.1021/acs.est.8b03430>
- Biswas, S., Verma, V., Schauer, J.-J., Cassee, F.-R., Cho, A.-K., Sioutas, C. (2009a) Oxidative Potential of Semi-Volatile and Non Volatile Particulate Matter (PM) from Heavy-Duty Vehicles Retrofitted with Emission Control Technologies, *Environmental Science and Technology*, 43, 3905-3912. <https://doi.org/10.1021/es9000592>
- Borlaza, L.-J.-S., Cosep, E.-M., Kim, S.-J., Lee, K.-Y., Joo, H.-S., Park, M.-H., Bate, D., Cayetano, M.-G., Park, K.-H. (2018) Oxidative potential of fine ambient particles in various environments, *Environmental Pollution*, 243B, 1679-1688. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2018.09.074>
- Borm, P.-J.-A., Kelly, F., Kunzli, N., Schins, R.-P.-F., Donaldson, K. (2006) Oxidant Generation by Particulate Matter: From Biologically Effective Dose to a Promising, Novel Metric, *Occupational & Environmental Medicine*, 64(2), 73-74. <https://doi.org/10.1136/oem.2006.029090>
- Charrier, J.-G., Anastasio, C. (2012) On dithiothreitol (DTT) as a measure of oxidative potential for ambient particles: evidence for the importance of soluble transition metals, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 12(5), 11317-11350. <https://doi.org/10.5194/acp-12-9321-2012>
- Charrier, J.-G., Richards-Henderson, N.-K., Bein, K.-J., McFall, A.-S., Wexler, A.-S., Anastasio, C. (2015) Oxidant production from source-oriented particulate matter - Part 1: Oxidative potential using the dithiothreitol (DTT) assay, *Atmospheric Chemistry and Physics Discussions*, 14(17), 24149-24181. <https://doi.org/10.5194/acp-15-2327-2015>
- Chiharu, N.-H., Motohiro, H., Keiichiro, H., Akihiro, Y., Masahiko, H. (2019) Dithiothreitol-Measured Oxidative Potential of Size-Segregated Particulate Matter in Fukuoka, Japan: Effects of Asian Dust Events, *Geohealth*, 3(6), 160-173. <https://doi.org/10.1029/2019GH000189>

- Cho, A.-K., Sioutas, C., Miguel, A.-H., Kumagai, Y., Schmitz, D.-A., Singh, M., Eiguren-Fernandez, A., Froines, J.-R. (2005) Redox activity of airborne particulate matter at different sites in the Los Angeles Basin, *Environmental Research*, 99(1), 40-47. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2005.01.003>
- Cross, C.-E., Halliwell, B., Borish, E.-T., Pryor, W.-A., Ames, B.-N., Saul, R.-L., Mccord, J.-M., Harman, D. (1987) Oxygen radicals and human disease, *Annals of internal medicine*, 107(4), 526-545. <https://doi.org/10.7326/0003-4819-107-4-526>
- Damodaran, S. (1985) Estimation of disulfide bonds using 2-Nitro-5-thiosulfobenzoic acid: Limitations, *Analytical Biochemistry*, 145, 200-204. [https://doi.org/10.1016/0003-2697\(85\)90348-3](https://doi.org/10.1016/0003-2697(85)90348-3)
- Du, Z., He, K.-B., Cheng, Y., Duan, F., Ma, Y., Liu, J., Zhang, X., Zheng, M., Weber, R. (2014) A yearlong study of water-soluble organic carbon in Beijing I: Sources and its primary vs secondary nature, *Atmospheric Environment*, 92, 514-521. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2014.04.060>
- Eyer, P., Worek, F., Kiderlen, D., Sinko, G., Stuglin, A., Simeon-Rudolf, V., Reiner, E. (2003) Molar absorption coefficients for the reduced Ellman reagent: Reassessment, *Analytical Biochemistry*, 312, 224-227. [https://doi.org/10.1016/S0003-2697\(02\)00506-7](https://doi.org/10.1016/S0003-2697(02)00506-7)
- Fang, T., Verma, V., Guo, H., King, L.-E., Edgerton, E.-S., Weber, R.-J. (2015) A semi-automated system for quantifying the oxidative potential of ambient particles in aqueous extracts using the dithiothreitol (DTT) assay: results from the Southeastern Center for Air Pollution and Epidemiology (SCAPE), *Atmospheric Measurement Techniques*, 8, 471-482. <https://doi.org/10.5194/amt-8-471-2015>
- Fang, T., Zeng, L.-H., Gao, D., Verma, V., Stefaniak, A.-B., Weber, R.-J. (2017) Ambient size distributions and lung deposition of aerosol dithiothreitol-measured oxidative potential: contrast between soluble and insoluble particles, *Environmental Science and Technology*, 51(12), 6802-6811. <https://doi.org/10.1021/acs.est.7b01536>
- Hakimzadeh, M., Soleimani, E., Mousavi, A., Borgini, A., Macro, C.-D., Ruprecht, A.-A., Sioutas, C. (2020) The impact of biomass burning on the oxidative potential of PM_{2.5} in the metropolitan area of Milan, *Atmospheric Environment*, 224. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2020.117328>
- Janssen, N.-A.-H., Yang, A., Strak, M., Steenhof, M., Hellack, B., Gerlofs-Nijland, M.-E., Kuhlbusch, T., Kelly, F., Harrison, R., Brunekreef, B., Hoek, G., Cassee, F. (2014) Oxidative potential of particulate matter collected at sites with different source characteristics, *Science of the Total Environment*, 472, 572-581. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2013.11.099>
- Ju, S.-R., Yu, G.-H., Park, S.-S., Lee, J.-Y., Lee, S.-G., Jee, J.-B., Lee, K.-Y., Lee, M.-D. (2020) Pollution Characteristics of PM_{2.5} Measured during Fall at a Seosan Site in Chungcheong Province, *Journal of Korean Society for Atmospheric Environment*, 36(3), 329-345, (in Korean with English abstract). <https://doi.org/10.5572/KOSAE.2020.36.3.329>
- Kim, E.-Y., Lee, Y.-M., Oh, S.-H., Park, H.-R., Seo, S.-J., Bae, M.-S. (2019) Relationship Between DTT-OP & ROS and Carbonaceous Thermal Characteristics in PM_{2.5}, *Journal of Korean Society for Atmospheric Environment*, 35(4), 451-460, (in Korean with English abstract). <https://doi.org/10.5572/KOSAE.2019.35.4.451>
- Knaapen, A.-M., Borm, P.-J.-A., Albrecht, C., Schins, R.-P.-F. (2004) Inhaled Particles and Lung Cancer. Part A: Mechanisms, *International Journal of Cancer*, 109(6), 799-809. <https://doi.org/10.1002/ijc.11708>
- Kumagai, Y., Koide, S., Taguchi, K., Endo, A., Nakai, Y., Yoshikawa, T., Shimojo, N. (2002) Oxidation of proximal protein sulfhydryls by phenanthraquinone, a component of diesel exhaust particles, *Chemical Research in Toxicology*, 15(4), 483-489. <https://doi.org/10.1021/tx0100993>
- Li, Q.-F., Wyatt, A., Kamens, R.-M. (2009) Oxidant generation and toxicity enhancement of aged-diesel exhaust, *Atmospheric Environment*, 43, 1037-1042. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2008.11.018>
- Liu, Q., Baumgartner, J., Zhang, Y., Liu, Y., Sun, Y., Zhang, M. (2014) Oxidative potential and inflammatory impacts of source apportioned ambient air pollution in Beijing, *Environmental Science and Technology*, 48, 12920-12929. <https://doi.org/10.1021/es5029876>
- Liu, W.-J., Xu, Y.-S., Liu, W.-X., Liu, Q.-Y., Yu, S.-Y., Liu, Y., Wang, X., Tao, S. (2018) Oxidative potential of ambient PM_{2.5} in the coastal cities of the Bohai Sea, northern China: Seasonal variation and source apportionment, *Environmental Pollution*, 236, 514-528. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2018.01.116>
- Malm, W.-C., Molenar, J.-V., Eldred, R.-A., Sisler, J.-F. (1996) Examining the relationship among atmospheric and light scattering and extinction in the Grand Canyon area, *Journal of Geophysical Research*, 101(D14), 19251-19265. <https://doi.org/10.1029/96JD00552>

- Park, S.-S., Cho, S.-Y., Kim, S.-J. (2010) Chemical Characteristics of Water Soluble Components in Fine Particulate Matter at a Gwangju Area, *Korean Chemical Engineering Research*, 48(1), 20-26 (in Korean with English abstract).
- Park, S.-S., Cho, S.-Y. (2011) Tracking Sources and Behaviors of Water-soluble Organic Carbon in Fine Particulate Matter Measured at An Urban Site in Korea, *Atmospheric Environment*, 45, 60-72. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2010.09.045>
- Park, S.-S., Yu, G.-H (2018) Effect of air stagnation conditions on mass size distributions of water-soluble aerosol particles, *Journal of Korean Society for Atmospheric Environment*, 34(3), 418-429, (in Korean with English abstract). <https://doi.org/10.5572/KOSAE.2018.34.3.418>
- Rattanavaraha, W., Rosen, E., Zhang, H., Li, Q., Pantong, K., Kamens, R.-M. (2011) The reactive oxidant potential of different types of aged atmospheric particles: An outdoor chamber study, *Atmospheric Environment*, 45(23), 3848-3855. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2011.04.002>
- Rocha, E.-R., Selby, T., Coleman, J.-P., Smith, C.-J. (1996) Oxidative stress response in an anaerobe, *Bacteroides fragilis*: a role for catalase in protection against hydrogen peroxide, *Journal of Bacteriology*, 178(23), 6895-6903. <https://doi.org/10.1128/jb.178.23.6895-6903>
- Sauvain, J.-J., Deslarzes, S., Riediker, M. (2008) Nanoparticle reactivity toward dithiothreitol, *Nanotoxicology*, 2, 121-129. <https://doi.org/10.1080/17435390802245716>
- Seinfeld, J.-H., Pandis, S.-N. (2006) *Atmospheric Chemistry and Physics: From Air Pollution to Climate Change*, 2nd Ed., John Wiley & Sons, Inc.
- Shima, H., Koike, E., Shinohara, R., Kobayashi, T. (2006) Oxidative ability and toxicity of n-hexane insoluble fraction of diesel exhaust particles, *Toxicological Sciences*, 91, 218-226. <https://doi.org/10.1093/toxsci/kfj119>
- Simonetti, G., Conte, E., Perrino, C., Canepari, S. (2018) Oxidative potential of size-segregated PM in an urban and an industrial area of Italy, *Atmospheric Environment*, 187, 292-300. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2018.05.051>
- Turpin, B.-J., Lim, H.-J. (2001) Species contributions to PM_{2.5} mass concentrations: Revisiting common assumptions for estimating organic mass, *Aerosol Science and Technology*, 35(1), 602-610. <https://doi.org/10.1080/02786820152051454>
- Velali, E., Papachristou, E., Pantazaki, A., Choli-Papadopoulou, T., Planou, S., Kouras, A., Manoli, E., Besis, A., Voutsas, D., Samara, C. (2016) Redox activity and in vitro bioactivity of the water-soluble fraction of urban particulate matter in relation to particle size and chemical composition, *Environmental Pollution*, 208, 774-786. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2015.10.058>
- Verma, V., Fang, T., Guo, H., King, L., Bates, J.-T., Peltier, R.-E., Edgerton, E., Russell, A.-G., Weber, R.-J. (2014) Reactive oxygen species associated with water-soluble PM_{2.5} in the southeastern United States: spatiotemporal trends and source apportionment, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 14, 12915-12930. <https://doi.org/10.5194/acp-14-12915-2014>
- Verma, V., Fang, T., Xu, L., Peltier, R.-E., Russell, A.-G., Ng, N.-L., Weber, R.-J. (2015) Organic Aerosols Associated with the Generation of Reactive Oxygen Species (ROS) by Water-Soluble PM_{2.5}, *Environmental Science and Technology*, 49(7), 4646-4656. <https://doi.org/10.1021/es505577w>
- Verma, V., Polidori, A., Schauer, J.-J., Shafer, M.-M., Cassee, F.-R., Sioutas, C. (2009) Physicochemical and toxicological profiles of particulate matter in Los Angeles during the October 2007 Southern California wildfires, *Environmental Science and Technology*, 43, 954-960. <https://doi.org/10.1021/es8021667>
- Wang, J., Lin, X., Lu, L., Wu, Y., Zhang, H., Lv, Q., Liu, W., Zhang, Y., Zhuang, S. (2019) Temporal variation of oxidative potential of water soluble components of ambient PM_{2.5} measured by dithiothreitol (DTT) assay, *Science of the total Environment*, 646, 969-978. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.08.375>
- Wang, S., Ye, J., Soong, R., Wu, B., Yu, L., Simpson, A.-J., Chan, A.-W.-H. (2018) Relationship between chemical composition and oxidative potential of secondary organic aerosol from polycyclic aromatic hydrocarbons, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 18, 3987-4003. <https://doi.org/10.5194/acp-18-3987-2018>
- Yang, A., Jedynsk, A., Hellack, B., Kooter, I., Hoek, G., Brunekreef, B., Kuhlbusch, T.-A.-J., Cassee, F.-R., Janssen, N.-A.-H. (2014) Measurement of the oxidative potential of PM_{2.5} and its constituents: The effect of extraction solvent and filter type, *Atmospheric Environment*, 83, 35-42. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2013.10.049>
- Yu, G.-H., Cho, S.-Y., Bae, M.-S., Lee, K.-H., Park, S.-S. (2015) Investigation of PM_{2.5} pollution episodes in Gwangju, *Journal of Korean Society for Atmospheric Environment*, 31(3), 269-286, (in Korean with English abstract). <https://doi.org/10.5572/KOSAE.2015.31.3.269>

- Yu, G.-H., Lee, B.-J., Park, S.-S., Jung, S.-A., Jo, M.-R., Lim, Y.-J., Kim, S.-T. (2019a) A Case Study of Severe PM_{2.5} Event in the Gwangju Urban Area during February 2014, 35(2), 195-213, (in Korean with English abstract). <https://doi.org/10.5572/KOSAE.2019.35.2.195>
- Yu, G.-H., Park, S.-S., Jung, S.-A., Jo, M.-R., Lim, Y.-J., Lee, S.-I., (2019c) A Comparison of Carbonaceous Components between Semi-continuous and Filter-based Measurements Using Thermal-optical Transmittance Method, *Journal of Korean Society for Atmospheric Environment*, 35(3), 395-403, (in Korean with English abstract). <https://doi.org/10.5572/KOSAE.2019.35.3.395>
- Yu, S., Liu, W., Xu, Y., Yi, K., Zhou, M., Tao, S., Liu, W. (2019b) Characteristics and oxidative potential of atmospheric PM_{2.5} in Beijing: Source apportionment and seasonal variation, *Science of the Total Environment*, 650, 277-287. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.09.021>
- Yu, Q., Chen, J., Qin, W., Zhang, Y., Cheng, S., Ahmad, M., Liu, X., Tian, H. (2018) Formation mechanism and source apportionment of water-soluble organic carbon in PM₁, PM_{2.5} and PM₁₀ in Beijing during haze episodes, *Atmospheric Chemistry and Physics*. <https://doi.org/10.5194/acp-2018-675>
- Zhang, R., Sun, X., Shi, A., Huang, Y., Yan, J., Nie, T., Yan, X., Li, X. (2018) Secondary inorganic aerosols formation during haze episodes at an urban site in Beijing, China, *Atmospheric Environment*, 177, 275-282. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2017.12.031>

Authors Information

- 이복진 (전남대학교 환경에너지공학과 석사)
 손세창 (전남대학교 환경에너지공학과 박사과정)
 유근혜 (전남대학교 환경에너지공학과 포닥연구원)
 주서령 (전남대학교 환경에너지공학과 석사과정)
 박승식 (전남대학교 환경에너지공학과 교수)
 이상일 (한국표준과학연구원 가스분석센터 책임연구원)