

논문

# 대기 초미세먼지 황산염 생성 시 pH에 따른 액상 반응의 기여도 연구: 2015년 서울 사례를 중심으로

## Study on the pH Dependence of the Contribution of Aqueous-Phase Sulfate in Aerosols Formation: On the Cases in Seoul, 2015

이아론, 김용표<sup>1)</sup>, 김나경<sup>1)</sup>, 정해진<sup>2)</sup>, 이지이, 정창훈<sup>3),\*</sup>

이화여자대학교 환경공학과, <sup>1)</sup>이화여자대학교 화학신소재공학과,

<sup>2)</sup>국립환경과학원 기후대기연구부 대기환경연구과,

<sup>3)</sup>경인여자대학교 보건의료관리과

Aron Lee, Yong Pyo Kim<sup>1)</sup>, Na Kyung Kim<sup>1)</sup>, Hae-Jin Jeong<sup>2)</sup>,  
Ji-Yi Lee, Chang-Hoon Jung<sup>3),\*</sup>

Department of Environmental Science and Engineering, Ewha Womans University,  
Seoul, Republic of Korea

<sup>1)</sup>Department of Chemical Engineering and Materials Science, Ewha Womans University, Seoul, Republic of Korea

<sup>2)</sup>Department of Air Quality Research, Climate and Air Quality Research Division, National Institute of Environmental Research,  
Incheon, Republic of Korea

<sup>3)</sup>Department of Health Management, Kyungin Women's University, Incheon, Republic of Korea

접수일 2022년 2월 22일

수정일 2022년 3월 30일

채택일 2022년 4월 11일

Received 22 February 2022

Revised 30 March 2022

Accepted 11 April 2022

\*Corresponding author

Tel : +82-(0)32-540-0166

E-mail : jch@kiwu.ac.kr

**Abstract** Sulfate is one of the major components of the PM<sub>2.5</sub> which is produced by oxidizing sulfur dioxide. The pathways through which sulfur dioxide is converted into sulfate are 1) gas phase reactions, 2) aqueous phase reactions in droplet, and 3) heterogeneous reactions on aerosol containing water. The heterogeneous reaction are strongly dependent on the oxidant concentrations, aerosol liquid water content and aerosol pH. In this study, we identify major parameters that affect the conversion of sulfur dioxide to sulfate in the atmosphere from the perspective of gas and aqueous phase (droplet and aerosol) reaction. A heavy pollution period that occurred in Seoul in 2015 was selected as a test case. When heavy pollution occurred, the conversion contributions of each pathway in the atmosphere were different depending on the characteristics of each case. However, in all cases, the main parameter which affected the conversion was high relative humidity. In addition, the pH of aerosol which mainly affects the aqueous phase heterogeneous reaction is about 2-3. At that pH, the major sulfate production mechanism was the oxidation reaction by Transition Metal Ion (TMI). In summary, this study aims to show the contribution of the sulfate production mechanism quantitatively. The results show the aqueous phase reaction in the aerosol and droplet play an important role in sulfate production. Various parameters such as pH, water contents of the aerosol and droplet should be considered for accurate estimation of sulfate production rate.

**Key words:** Aerosol pH, Aqueous phase reaction, SO<sub>2</sub>, Sulfate production rate

### 1. 서론

초미세먼지 (PM<sub>2.5</sub>)는 입자의 직경이 2.5 μm 이하인 매우 작은 입자로 폐포까지 직접 침투하여 신경계를

마비시키거나 천식이나 폐질환의 유발물과 조기사망률을 증가시키는 등 인체 내에서 큰 피해를 입히는 것으로 보고되고 있고 (WHO, 2006), 대기 중에서 시정을 악화시키기도 한다. 일반적으로 초미세먼지는 크게

황산염과 질산염, 무기원소 등의 무기성분, 원소상 탄소(Elemental carbon, EC)와 유기탄소(Organic carbon, OC)로 구분되는 탄소성분, 그리고 수분으로 나눌 수 있다(Seinfeld and Pankow, 2003).

황산염( $\text{SO}_4^{2-}$ )은 초미세먼지의 주요 구성 성분으로 아황산가스의 산화 반응을 통하여 생성되는 주요 2차 생성 물질로(Xue *et al.*, 2014) 대기 중에서 OH와의 기체상 반응과 안개나 구름 등 액적(Droplet)에서 다양한 산화제와의 액상 반응을 통해 주로 생성된다고 알려져 있다(Cheng *et al.*, 2018; Harris *et al.*, 2013; Alexander *et al.*, 2012; Lee and Schwartz, 1983; Stockwell and Calvert, 1983).

하지만, 대기 중 황산염이 생성되는 기작은 산화제의 농도, 안개와 구름의 존재 여부, 액상 및 입자의 pH, 시간대 등에 의해 그 중요도가 달라진다(Xue *et al.*, 2016; Cao *et al.*, 2013; Solmon *et al.*, 2009; Rohrer and Berresheim, 2006; Graedel and Weschler, 1981). 최근 많은 연구에서는 상대적으로 높은 상대습도(Relative humidity, RH)일 때, 초미세먼지의 구성 성분 중 이차 생성된 황산염의 비율이 높았다(Lim *et al.*, 2020; Liu *et al.*, 2020; Wang *et al.*, 2015; Wang *et al.*, 2006). 특히, 박무나 안개 존재 시, 황산염, 질산염, 그리고 암모늄 이온과 같은 이차 생성 물질의 농도가 급격한 증가(Liu *et al.*, 2015)와 황산염 산화비(Sulfate oxidation ratio, SOR)와 입자의 표면적 사이의 강한 상관성을 토대로 입자상 반응의 중요성을 밝힌 바 있다(Liu *et al.*, 2015; Zhang *et al.*, 2012).

입자상 반응에서는 다양한 인자 중 기체상/입자상 비율에 영향을 주는 입자의 pH와 입자의 수분 함량(Aerosol water contents, AWC)이 특히 중요한 인자(Hodas *et al.*, 2014; Yu and Hallar, 2014; Sun *et al.*, 2013; Zhang *et al.*, 2012; Yue *et al.*, 2009)로 알려져 있다. Cheng *et al.* (2016)은 심한 안개가 발생했을 때, 입자 내 액상 반응 중에 입자에 의한 황산염 생성 기작이 황산염을 생성하는 주된 기작이라고 보고하였다. 하지만, 황산염 생성과 관련한 여러 연구에 따르면, 황산염의 생성은 이차 생성량, 기상 조건, 그리고 이온 및 기

체상 물질의 배출량에 따라 달라진다(Yu and Hallar, 2014; Duan *et al.*, 2012; Huang *et al.*, 2012; Zhang *et al.*, 2012; Hsu *et al.*, 2010; Yue *et al.*, 2009; Okuda *et al.*, 2004; Meskhidze *et al.*, 2003). 예를 들어, 2013년 1월의 중국 베이징을 대상으로 한 연구(Xue *et al.*, 2016)에서는 시간대에 따라 황산염 생성 기작별 반응 속도가 다르다는 것과 주요 기작의 기여도가 다르다는 것을 밝혔다. 반면, 2013년 1월 중국 베이징에서 진행된 다른 연구(Cheng *et al.*, 2016)는 전구 물질의 농도와 입자의 수분 함량, 그리고 입자의 pH에 따라 황산염 주요 기작의 생성 속도와 기여도가 다름을 밝혔다. 이와 같이 황산염 생성은 다양한 조건에 따라 주요 생성 기작과 그 기여도가 달라질 수 있기 때문에 우리나라 상황에 맞는 연구가 필요하다. 특히, 아황산가스의 황산염으로 전환 시 주요 인자 및 입자상 반응 속도에 대한 다양한 방식의 연구가 진행되었지만, 여전히 대기화학 모델을 통한 입자상 반응의 중요도에 대한 연구는 아직 미흡한 실정이다(Zhang *et al.*, 2019; Alexander *et al.*, 2009). 또한, 대기화학 모델을 통해 모사한 다양한 대기 조건에서의 황산염 농도는 전반적으로 낮게 모사되고 있어(Wang *et al.*, 2016) 이에 대한 정확한 연구가 필요하다.

우리나라의 경우, 대기 중 황산염을 생성하는 아황산가스의 농도는 최근 수십 년 동안 약 5 ppb 수준으로 낮은 농도를 유지하고 있으나(Khan *et al.*, 2017; Han and Kim, 2015; Ray and Kim, 2014; Kim and Yeo, 2013), 황산염의 농도는 2000년대에 들어서 별다른 감소 경향을 보이고 있지 않다(Han and Kim, 2015). 특히, 2015년 서울의 아황산가스의 농도는 매우 낮은 값을 보임에도 불구하고, 고농도 황산염 사례가 종종 발생하였는데(Kim *et al.*, 2021), 아직 이에 대한 주요 생성기작에 대한 이해가 부족한 실정이다. 본 연구에서는 2015년 서울에서 낮은 아황산가스 농도에도 불구하고, 고농도의 황산염이 발생한 사례에 대하여 생성 세부 원인을 규명하고자 하였다. 황산염의 전구물질인 아황산가스의 전년 대비 배출량은 증가하였지만, 연평균 황산염 농도는 감소하는 추세를 보인 2015

년 서울에서 발생한 고농도 사례를 대상으로 아황산가스의 황산염으로 전환 시 영향을 미치는 주요 원인을 국립환경과학원 수도권 대기환경연구소와 인근 도시대기측정망 자료를 활용하여 화학 메커니즘 관점에서 파악하고자 하였다.

## 2. 연구 방법

### 2.1 모사 대상 기간 및 측정자료

그림 1은 본 연구의 모식도를 나타낸 것이다. 먼저 측정값을 기반으로 열역학평형모델인 ISORROPIA II를 활용하여 입자의 수분함량과 pH를 계산하였다. 이 결과와 반응 물질의 농도를 활용하여 황산염의 생성 속도를 기체상, 액적에 의한 액상, 입자 내 액상 반응을 통해 나타내어 이때의 주요 생성 기작을 알아보고

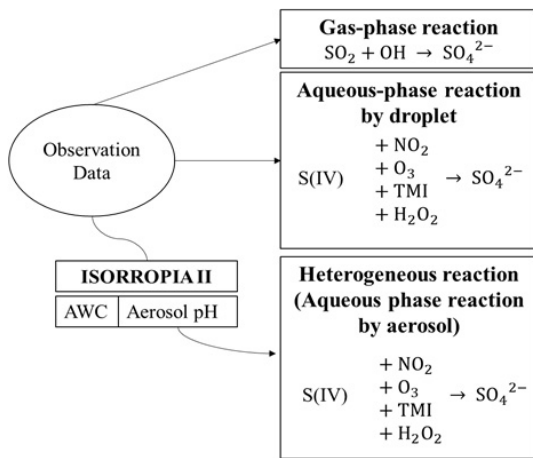


Fig. 1. Schematic diagram of this study.

자 하였다. 이때 기체상 반응에서는 OH와 아황산가스의 산화 반응을, 액적에 의한 액상 반응은 NO<sub>2</sub>, O<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>와의 산화 반응과 TMI 촉매 반응을, 그리고 입자 내 액상 반응 또한 액적에 의한 액상 반응과 동일하게 NO<sub>2</sub>, O<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>와의 산화 반응과 TMI 촉매 반응을 모사하였다.

본 연구에서는 Kim *et al.* (2021)에 설명된 바와 같이 아황산가스와 황산염 농도, 그리고 상대습도의 특징을 고려하여 3월, 8월, 10월 내에서 3가지 사례를 선정하였다. 이때, 아황산가스의 농도는 수도권 대기환경연구소에서 가장 가까운 도시대기 측정망인 은평구 측정소(37° 61'N, 126° 93'E)에서 측정된 자료를, 황산염 농도는 수도권 대기환경연구소(37° 61'N, 126° 93'E)에서 측정된 자료를, 마지막으로 상대습도는 기상청 서울관측소(37° 57'N, 126° 96'E)에서 측정된 기상청 내 기상정보서비스 자료를 활용하였다.

각 선정된 사례는 표 1과 같이 연무 또는 박무가 발생하였고, 황산염의 시간 평균 농도가 10 µg/m<sup>3</sup> 이상이며 큰 상대습도의 변화율을 보인 연속 3일인 3월 20일부터 3월 22일, 8월 14일부터 8월 16일 그리고, 10월 21일부터 10월 23일을 각각 선정하였다. 표 1은 각 사례별 주요 전구물질의 농도 및 기상 조건을 나타낸 것이다.

표 2는 본 연구에서 사용한 측정값 정보와 측정 방법을 나타낸 것으로 2015년 3월, 8월 그리고 10월의 수도권 대기환경연구소(37° 61'N, 126° 93'E)에서 측정된 시간별 PM<sub>2.5</sub> 농도, PM<sub>2.5</sub> 내의 원소 성분 그리고 이온 성분은 자료를 사용하였다. 이때, PM<sub>2.5</sub> 질량 농도는 β-ray 흡수법, 이온 성분은 이온 크로마토그래피법, 중금속 성분은 X-ray법으로 1시간마다 측정하였다

Table 1. Descriptions of sampling period and meteorological parameters.

Case	Sampling period	Weather phenomena	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (µg/m <sup>3</sup> )	RH (%)
Case 1	20/03/2015~22/03/2015	Haze <sup>a</sup> , Asian dust, Halo	10	12~82
Case 2	14/08/2015~16/08/2015	Haze, Mist <sup>b</sup> , Showers	11	50~98
Case 3	21/10/2015~23/10/2015	Haze, Mist	18	46~97

<sup>a</sup>Haze, a visibility of between 1 km and 10 km and under the 70% of RH.

<sup>b</sup>Mist, a visibility of between 1 km and 10 km and over the 70% of RH.

**Table 2.** Description of data sources and detection methods.

Species	Data sources	Detection methods
Chemical composition of PM <sub>2.5</sub>		AIM – IC analyses
Metal ion	Intensive air quality monitoring station in Seoul, Bulgwang	Atomic absorption spectrophotometry
RH, T		ASOS
SO <sub>2</sub> , NO <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Air pollution monitoring network closest to the intensive air quality monitoring station in Seoul, Bulgwang	Gas analyzers
Droplet pH		Glass electrode

**Table 3.** Concentrations of OH, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, and NH<sub>3</sub> assumed in the ISORROPIA II simulation.

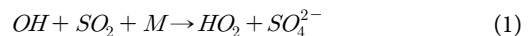
Species	Values	Reference
OH (g)	1.5 × 10 <sup>6</sup> molecules/cm <sup>3</sup>	Nault <i>et al.</i> (2018)
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (g)	0.3 ppb (March)	Kim <i>et al.</i> (2006)
	4.3 ppb (August)	
	0.7 ppb (October)	
NH <sub>3</sub> (g)	10 ppb	Phan <i>et al.</i> (2013)

(NIER, 2016). 시간별 기체상 물질의 농도는 수도권 대기환경연구소에서 가장 가까운 도시대기 측정망인 은평구 측정소(37° 61'N, 126° 93'E)에서 생산한 자료를 활용하였으며 (NIER, 2015a, b, c), 온도 및 상대습도와 같은 기상 정보는 기상청 서울관측소(37° 57'N, 126° 96'E)에서 측정된 정보를 활용하였다(KMA, 2015).

연구 기간 동안 측정값이 존재하지 않은 OH와 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 그리고, NH<sub>3</sub> 경우, 표 3과 같이 각각 선행 연구에 준하는 값을 사용하였다. 표 3에서 볼 수 있듯이 OH의 경우, Nault *et al.* (2018)에서 보고된 값을 사용하였고, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>의 경우, 2002년 서울에서 측정된 월간 평균 농도인 0.3 ppb (3월), 4.3 ppb (8월), 0.7 ppb (10월)를 사용하였다(Kim *et al.*, 2006). NH<sub>3</sub>의 경우, 2010년 9월부터 2011년 8월까지 서울 광진구에서 측정된 평균값인 10 ppb를 사용하였다(Phan *et al.*, 2013). 입자 내 액상 반응에 크게 영향을 미치는 입자의 수분 함량 및 입자의 pH도 일반적으로 측정이 어려워 대기 열역학평형모델인 ISORROPIA II를 활용하여 연구에 활용하였다(Fountoukis and Nenes, 2007).

## 2.2 황산염 생성 주요 기작

대기 중 황산염은 주로 아황산가스의 산화 반응을 통해 생성된다. 이때, 반응이 일어나는 물질의 상에 따라 크게 기체상, 액상, 입자상 반응이 존재한다. 기체상 반응을 통해 생성되는 황산염은 주로 OH와 아황산가스의 산화 반응을 통해 생성되며 이는 다음 식 (1)과 같다(Seinfeld and Pandis, 2016).



이때, 반응 상수는 다음 식 (2)와 같이 계산 가능하다.

$$k(T) = \left\{ \frac{k_0(T)[M]}{k_0(T)[M] + k_\infty(T)} \right\} 0.6^Z \quad (2)$$

여기에서 [M]은 N<sub>2</sub>와 O<sub>2</sub>의 농도를 나타내고, Z는 해당 고도에서의 온도와 압력을 고려하는 계수, k<sub>0</sub>(T)와 k<sub>∞</sub>(T)는 온도 T에서의 저압 및 고압 한계 반응 속도 상수이다. 이는 온도에 영향을 받고, 이는 다음 식 (3)과 같이 고려할 수 있다(NASA, 2010).

$$k_0(T) = k_0^{300} \left( \frac{T}{300} \right)^{-n} \quad k_\infty(T) = k_\infty^{300} \left( \frac{T}{300} \right)^{-m} \\ Z = \left\{ 1 + \left[ \log_{10} \left( \frac{k_0(T)[M]}{k_\infty(T)} \right) \right]^2 \right\} \quad (3)$$

여기에서 k<sub>0</sub><sup>300</sup>, k<sub>∞</sub><sup>300</sup>, n, 그리고 m은 상수로 k<sub>0</sub><sup>300</sup> = 3.3 × 10<sup>-31</sup> cm<sup>6</sup> molecule<sup>-2</sup> s<sup>-1</sup>, n = 4.3, k<sub>∞</sub><sup>300</sup> = 1.6 × 10<sup>-12</sup> cm<sup>3</sup> molecule<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup>, 그리고 m = 0이다.

입자 표면에서의 반응을 통해 생성되는 황산염은 대기 중 아황산가스가 대기 중 입자와 충돌하여 생성

**Table 4.** Aqueous phase chemical mechanism, the related constants and coefficients in the droplet and aerosol.

Oxidants	Rate Expression, $\frac{-d[S(IV)]}{dt}$	[X]	Reference
O <sub>3</sub>	$(k_0[SO_2 \cdot H_2O] + k_1[H_2SO_3] + k_2[SO_3^{2-}])[X]$ $k_0^a(298) = 2.4 \times 10^4 M^{-1}s^{-1}$ $k_1(298) = 3.7 \times 10^5 M^{-1}s^{-1}$ $E/R = 5530 K$ $k_2(298) = 1.5 \times 10^9 M^{-1}s^{-1}$ $E/R = 5280 K$	O <sub>3</sub> (aq)	Seinfeld and Pandis (2006)
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	$(k_3[H^+][H_2O_2][X]) / (1 + K[H^+])$ $k_3 = 7.45 \times 10^7 M^{-1}s^{-1}$ $E/R = 4430 K$ $K = 13 M^{-1}$	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (aq)	Seinfeld and Pandis (2006)
TMI + O <sub>3</sub> <sup>b</sup> (pH ≤ 4.2)	$k_4[H^+]^{-0.74}[X][S(IV)]$ $k_4 = 3.72 \times 10^7 M^{-1}s^{-1}$	Mn(II) × Fe(III)	Ibusuki and Takeuchi (1987)
TMI + O <sub>3</sub> <sup>b</sup> (pH > 4.2)	$k_5[H^+]^{0.67}[X][S(IV)]$ $k_5 = 2.51 \times 10^{13} M^{-1}s^{-1}$	Mn(II) × Fe(III)	Ibusuki and Takeuchi (1987)
NO <sub>2</sub>	$k_6[X][S(IV)]$ $k_6 = \frac{k_{6,low}^c + k_{6,high}^d}{2} M^{-1}s^{-1}$ $E/R = 0 K$	NO <sub>2</sub> (aq)	Seinfeld and Pandis (2006), Lee and Schwartz (1983), Clifton <i>et al.</i> (1988)

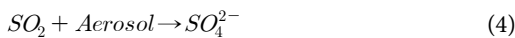
<sup>a</sup>The dependence of kinetic constant k on temperature T is calculated according to the Arrhenius equation.

<sup>b</sup>Only Fe(III) and Mn(II) are considered here, since other transition metal ions (TMIs), such as Sc(III), Ti(III), V(III), Cr(III), Co(II), Ni(II), Cu(II) and Zn(II), showed much less catalytic activities (Huss *et al.*, 1982).

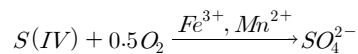
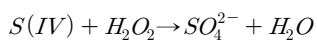
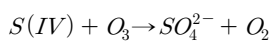
<sup>c</sup>The lower estimate of  $k_6(k_{6,low})$  are used a stepwise function with pH which are derived from Lee and Schwartz (1983). They determined a  $k_6 = 1.4 \times 10^5 M^{-1}s^{-1}$  at pH 5.0, but only a lower limit of  $2 \times 10^6 M^{-1}s^{-1}$  at pH 5.8 and 6.4. Thus, when pH < 5,  $k_{6,low} = 1.4 \times 10^5 M^{-1}s^{-1}$ , while pH > 5.8,  $k_{6,low} = 2 \times 10^6 M^{-1}s^{-1}$ , and for pH between 5 and 5.8 the linear interpolated values are used.  $k_{6,low} = (0.14 \sim 2) \times 10^6 M^{-1}s^{-1}$   $E/R = 0 K$

<sup>d</sup>The higher estimate of  $k_6(k_{6,high})$  are used a stepwise function with pH which are derived from Clifton *et al.* (1988). They determined a  $k_6 = 1.24 \times 10^7 M^{-1}s^{-1}$  at pH 5.3 and  $k_6 = 1.67 \times 10^7 M^{-1}s^{-1}$  at pH 8.7. Thus, when pH < 5.3,  $k_{6,high} = 1.24 \times 10^7 M^{-1}s^{-1}$ , while for pH > 8.7,  $k_{6,high} = 1.67 \times 10^7 M^{-1}s^{-1}$ , and for pH between 5.3 and 8.7 the linear interpolated values are used.  $k_{6,high} = (1.24 \sim 1.67) \times 10^7 M^{-1}s^{-1}$

되며 이는 식 (4)와 같다(Zheng *et al.*, 2015).



액상 반응을 통해 생성되는 황산염은 대기 중에서 아황산가스가 수분을 만나 생성되며 다양한 반응이 존재한다(Pandis and Seinfeld, 1989). 본 연구에서는 황산염 생성의 가장 주요한 반응으로 알려진 O<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, NO<sub>2</sub>, 그리고 TMI와의 산화 반응(Seinfeld and Pandis, 2006)을 고려하였다. 이때 반응식은 식 (5)와 같으며, 반응 계수는 표 4에 제시하였다.



황산염을 생성하는 반응 중 액상 반응은 대기 중 황산염 생성의 주요 기작 중 하나이다(Seinfeld and Pandis, 2016). 이는 크게 액적의 수분에 의한 액상 반응(Droplet aqueous phase reaction)인 “액적에 의한 액상 반응”과 입자의 표면에 존재하는 수분에 의한 액상 반응(Aerosol aqueous phase reaction)인 “입자 내 액상 반응”으로 나눌 수 있으며 반응 매개체의 수분 함량에 크게 영향을 받는다(Seinfeld and Pandis, 2016). 본 연구에서는 액적에 의한 액상 반응과 입자 내 액상 반응을 각각 구분하여 연구를 진행하였다.

액적에 의한 액상 반응은 액적의 수분에 의한 액상 반응으로 액적이 포함하고 있는 수분의 양인 액적의 수분 함량(Liquid water contents, LWC,  $\text{g/m}^3$ )에 의해 크게 영향을 받고(Seinfeld and Pandis, 2016), 이는 액적의 종류에 의해 결정된다(Seinfeld and Pandis, 2016). Liu *et al.* (2015)과 Quan *et al.* (2015)은 매우 미세한 물방울이 대기 중에 떠 있고 수평 시정이 1 km 미만인 안개나 동일 배경에 수평 시정이 1 km 이상인 박무가 존재할 때, 황산염의 생성 중요도가 높아진다고 보고하였다. 이를 토대로 본 연구는 박무 또는 안개가 존재하는 기간을 사례로 선정하였다. 이때, 액적의 수분 함량은 해당 대기 조건을 잘 모사하는 값을 선정하기 위하여 박무와 안개가 존재한 조건을 대상으로 진행된 선행 연구(Xue *et al.*, 2016)의 값인  $0.01 \text{ g/m}^3$ 을 적용하여 연구를 진행하였다. 일반적으로 액적에 의한 액상 반응에서의 물질의 농도는 기체상 농도와 평형을 나타내는 헨리의 법칙에 의해 계산되거나 헨리 상수가  $10,000 \text{ M atm}^{-1}$  이하인 물질의 경우, 액상/기체상 분배 계수( $f_{\text{Droplet},A}$ )를 통해 물질의 액상 농도를 식 (6)과 같이 계산할 수 있다(Seinfeld and Pandis, 2016).

$$f_{\text{Droplet},A} = \frac{C_{\text{Droplet},aq}}{C_{\text{Droplet},g}} = 10^{-6} H_A R T \cdot LWC \quad (6)$$

여기에서  $C_{\text{Droplet},aq}$ 은 액적에서 물질의 액상 질량 농도,  $C_{\text{Droplet},g}$ 은 액적에서 물질의 기체상 질량 농도,  $H_A$ 는 헨리 상수( $\text{M atm}^{-1}$ ),  $R$ 은 이상 기체 상수,  $T$ 는 온도(K), 그리고  $LWC$ 은 액적의 수분 함량( $\text{g/m}^3$ )이다. 액적에서의 액상/기체상 분배 계수( $f_{\text{Droplet},A}$ )를 통해  $\text{SO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{NO}_2$  등 액적에서의 물질의 액상 질량 농도를 계산하였다.

액상 반응과 같이 물질이 다른 상과의 반응하는 경우, 총 반응 속도는 반응의 화학 반응 속도뿐만 아니라 표면이나 매개체 간의 물질 전달에도 영향을 받는다. 따라서 본 연구에서는 기체상과 액상 물질 간의 물질 전달을 고려하고자 하였고, 이를 표준 저항 모형(Standard resistance model)을 통해 식 (7)과 같이 고려하였다(Cheng *et al.*, 2016).

$$\frac{1}{R_{H,aq}} = \frac{1}{R_{aq}} + \frac{1}{J_{aq,\text{lim}}} \quad (7)$$

여기에서  $R_{H,aq}$ 는 황산염 생성 속도,  $R_{aq}$ 는 액상 반응 생성 속도, 그리고  $J_{aq,\text{lim}}$ 은 한계 물질 전달 속도이다. 이 중, 액상 반응 생성 속도( $R_{aq}$ )는 식 (8)과 같이 계산 가능하다(Seinfeld and Pandis, 2016).

$$R_{aq} = (k_0[\text{SO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}] + k_1[\text{HSO}_3^-] + k_2[\text{SO}_3^{2-}])(X) \quad (8)$$

여기에서  $X$ 는  $\text{O}_3$  또는  $\text{H}_2\text{O}_2$  그리고  $\text{NO}_2$ 와 같은 산화제를 나타내며,  $[ ]$ 는 각 물질의 액상 농도를 의미한다. 따라서  $[\text{SO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}]$ ,  $[\text{HSO}_3^-]$ ,  $[\text{SO}_3^{2-}]$ 는 각 물질의 액상 농도이고,  $[X]$ 는 산화제의 물질 농도이다.  $k_0$ ,  $k_1$ , 그리고  $k_2$ 는 해당하는 이차 반응 속도 계수로 자세한 정보는 표 4에서 확인 가능하다. 한계 물질 전달 속도( $J_{aq,\text{lim}}$ )는 식 (9)를 통해 계산 가능하다(Seinfeld and Pandis, 2016).

$$J_{aq,\text{lim}} = \min\{J_{aq}(\text{SO}_2), J_{aq}(X)\}$$

$$J_{aq}(X) = k_{MT}(X) \cdot p_\infty(X) \cdot H_A(X) \quad (9)$$

여기에서  $p_\infty(X)$ 는 산화제  $X$ 의 부분압(atm),  $H_A(X)$ 는 산화제  $X$ 의 헨리 상수( $\text{M atm}^{-1}$ ), 그리고  $k_{MT}(X)$ 는 산화제  $X$ 의 물질 전달 속도 계수를 의미하며 물질 전달 속도 계수( $k_{MT}(X)$ )는 식 (10)과 같이 계산 가능하다(Seinfeld and Pandis, 2016).

$$k_{MT}(X) = \left[ \frac{R_p^2}{3D_g} + \frac{4R_p}{3\alpha\nu} \right]^{-1} \quad (10)$$

여기에서  $\frac{R_p^2}{3D_g}$ 는 연속 영역 저항(Continuum regime resistance), 그리고  $\frac{4R_p}{3\alpha\nu}$ 는 자유분자 영역 저항(Free-molecular (or kinetic) regime resistance)을 의미한다.  $R_p$ 는 반응하는 수분의 지름을 의미하며 본 연구에서는 액적의 크기로  $15 \mu\text{m}$ 을 적용하였다(Cheng *et al.*, 2016).  $D_g$ 는 기체상 입자의 확산 계수이고,  $\nu$ 는  $X$ 의 평균 분자 속도,  $\alpha$ 는 물방울 표면에서의 질량 수용 계수로 본 연구에서는  $\text{SO}_2$ ,  $\text{O}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ , 그리고  $\text{NO}_2$ 에 대해 0.11, 0.23,  $2.0 \times 10^{-3}$  (Seinfeld and Pandis, 2016), 그리

고  $2.0 \times 10^{-4}$  (Jacob, 2000)를 적용하였다.

입자 내 액상 반응은 입자의 표면에 존재하는 수분에 의한 액상 반응 (Aerosol aqueous phase reaction)을 의미하며 입자가 포함하고 있는 수분의 양인 AWC ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )에 의해 크게 영향을 받는다 (Seinfeld and Pandis, 2016). 이는 입자의 조성에 크게 영향을 받아 그 값의 변화가 크나 (Lim *et al.*, 2020), 측정이 어려워 주로 열역학적 평형 모델을 통해 계산한다 (Fountoukis and Nenes, 2007). 본 연구에서는 대기 중 무기 입자의 구성 성분과 물리적 상태를 예측하는 열역학적 평형 모델인 ISORROPIA v2.1 (ISORROPIA II)를 사용하여 이를 알아보고자 하였다 (Cheng *et al.*, 2016). 입자 내 액상 반응에서의 물질의 농도는 기체상 농도와의 평형을 나타내는 헨리의 법칙에 의해 계산되나 액적에 의한 액상 반응과 마찬가지로 헨리 상수가  $10,000 \text{ M atm}^{-1}$  이하인 물질의 경우, 액상/기체상 분배 계수 ( $f_{\text{Aerosol},A}$ )를 통해 물질의 액상 농도를 계산할 수 있고 (Seinfeld and Pandis, 2016) 이는 식 (11)과 같다.

$$f_{\text{Aerosol},A} = \frac{C_{\text{Aerosol},aq}}{C_{\text{Aerosol},g}} = 10^{-6} H_A R T \cdot \text{AWC} \quad (11)$$

여기에서  $C_{\text{Aerosol},aq}$ 는 입자에서의 물질의 액상 질량 농도,  $C_{\text{Aerosol},g}$ 는 입자에서의 물질의 기체상 질량 농도,  $H_A$ 는 헨리 상수 ( $\text{M atm}^{-1}$ ),  $R$ 은 이상 기체 상수,  $T$ 는 온도 (K), 그리고 AWC은 입자의 수분 함량 ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )을 나타낸다. 입자에서의 액상/기체상 분배 계수 ( $f_{\text{Aerosol},A}$ )를 통해  $\text{SO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{NO}_2$  등 입자에서의 물질의 액상 질량 농도를 계산하였다.

액상 반응과 같이 물질이 다른 상과의 반응하는 경우, 총 반응 속도는 반응의 화학 반응 속도뿐만 아니라 표면이나 매개체 간의 물질 전달에도 영향을 받는다. 따라서 본 연구에서는 기체상과 액상 물질 간의 물질 전달을 고려하고자 하였고, 이는 앞선 액적에 의한 액상 반응의 식 (10)과 동일하게 적용 가능하다. 단,  $R_p$ 의 경우, 입자 표면의 물방울 크기로  $0.15 \mu\text{m}$ 를 적용하였다 (Cheng *et al.*, 2016).

## 2.3 ISORROPIA II

본 연구에서는 대기 중 무기 입자의 구성 성분과 물리적 상태를 예측하는 열역학적 평형 모델인 ISORROPIA II를 사용하여 AWC와 pH를 예측하고자 하였다. ISORROPIA II는 국지적, 전 지구적 대기 모델에서 널리 쓰이고, 많은 연구에서 성공적으로 적용되어 왔다 (Guo *et al.*, 2015; Xie *et al.*, 2015).

본 연구에서는 동아시아의 입자가 주로 무기 성분과 수분을 포함하고 있기 때문에 (Guo *et al.*, 2018; Song *et al.*, 2018; Wu *et al.*, 2018; Seo *et al.*, 2017) sulfate-ammonium-nitrate-water 시스템으로 가정하였다. 모델은 reverse mode와 forward mode로 사용할 수 있는데, reverse mode는 입자상의 농도를 기반으로 열역학적 평형을 계산하는 반면, forward mode는 입자상과 기체상의 농도를 모두 사용하여 열역학적 평형을 계산한다 (Cheng *et al.*, 2016). 본 연구에서는 reverse mode가 무기 가스와 입자의 pH를 너무 높거나 너무 낮게 비현실적으로 모사하는 경향이 있다는 기존 연구의 의견을 고려하여 (Song *et al.*, 2018; Guo *et al.*, 2018, 2017; Weber *et al.*, 2016; Hennigan *et al.*, 2015), 더 현실적으로 결과를 모사하는 forward mode를 적용하였다. 마지막으로, 대기 중 입자는 화학 조성이 일반적으로 매우 복잡하고, 그때의 조해점이 매우 낮기 때문에 (Cohen *et al.*, 1987; Richardson and Spann, 1984; Junge, 1952), metastable state를 적용하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1 사례별 황산염 생성 속도 기여도 및 주요 기작

그림 2는 각 사례별 주요 전구물질 및 황산염의 농도와 상대습도를 상자 그림으로 나타낸 것이다. 먼저 아황산가스를 살펴보면, 사례 1의 농도가 전반적으로 높는데 비해 사례 2와 사례 3의 농도는 상대적으로 낮았다. 오존을 살펴보면, 사례 2의 농도가 전반적으로

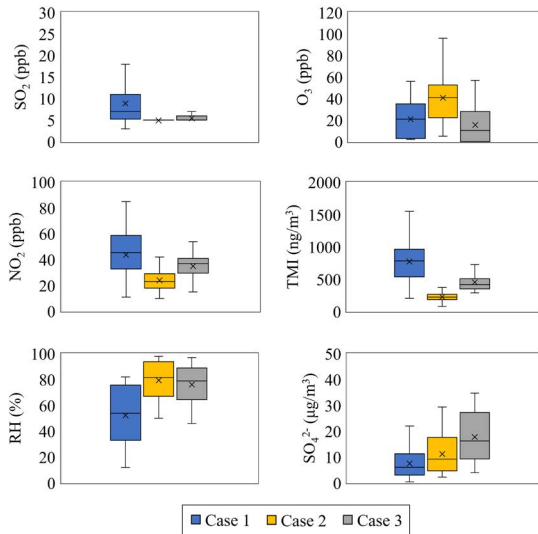


Fig. 2. Box plot of the major species and RH for each cases.

가장 높았고, 사례 1, 사례 3 순으로 높았다. 다음으로 이산화질소의 경우, 사례 1의 농도가 전반적으로 가장 높았고, 사례 3, 사례 2 순으로 높았다. 다음으로 전이 금속 이온 (Transition metal ion, TMI)의 경우, 사례 1의 농도가 전반적으로 가장 높았고, 사례 3, 사례 2 순으로 높았다. 상대습도의 경우, 사례 2와 사례 3 두 경우에서 전반적으로 높았으나 그중, 사례 2가 가장 높았고, 사례 3, 사례 1 순으로 높았다. 마지막으로 황산염의 경우, 사례 3의 농도가 전반적으로 가장 높았고, 사례 2, 사례 1 순으로 높았다.

각 사례의 대표적인 특징을 살펴보면 먼저, 사례 1은 아황산가스의 농도가 높으며 상대습도의 변화율이 크고, 황산염 농도가 높았다. 이에 비해 사례 2는 아황산가스 농도가 낮았지만 상대습도와 황산염 농도가 높은 사례를 보여준다. 마지막으로 사례 3은 아황산가스의 농도가 낮고, 상대습도가 보통 수준임에도 불구하고 연간 최고 농도의 황산염이 발생하였다.

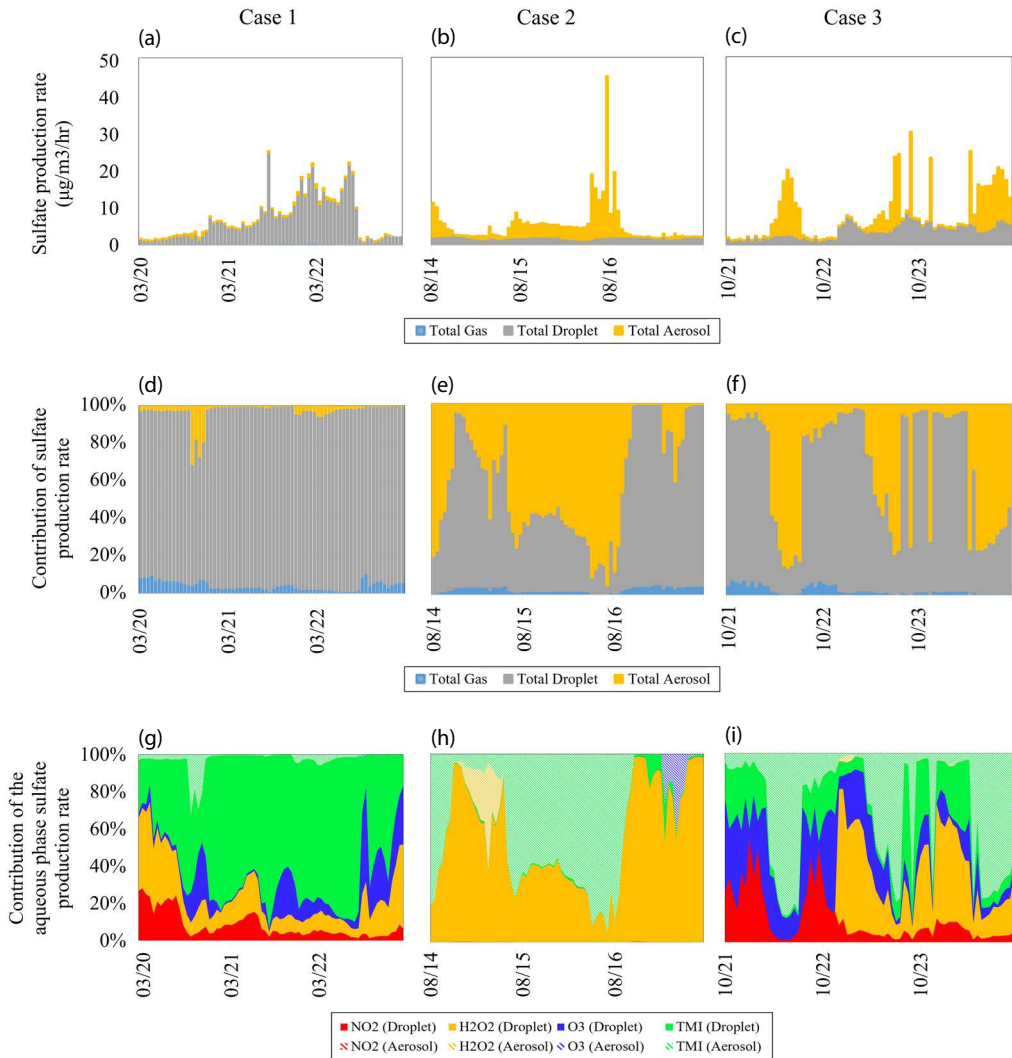
그림 3은 시간에 따른 각 사례의 생성 기작별 황산염의 생성 속도, 생성 기작별 황산염 생성 속도의 기여도, 그리고 액상 반응 내 생성 기작별 황산염 생성 속도의 기여도를 나타낸 것이다. 먼저 아황산가스의

농도가 높으며 상대습도의 변화율이 크고, 황산염 농도가 높은 사례 1의 경우, 황산염을 생성하는 주된 반응은 액적에 의한 액상 반응으로 나타났다.

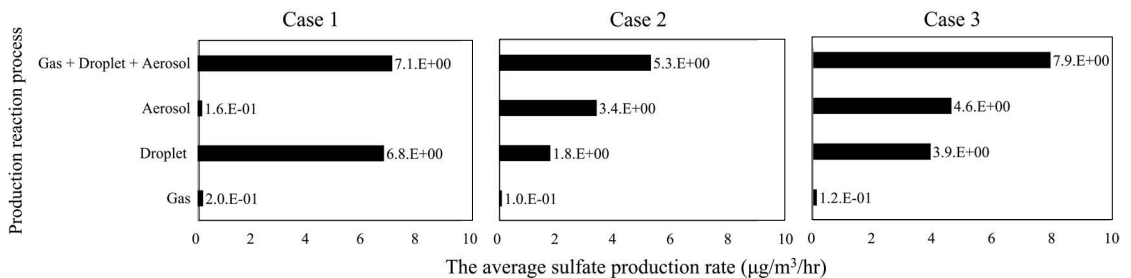
이 중 황산염을 생성하는 주요한 기작은 TMI에 의한 기작으로 전체 액상 반응의 90% 정도를 차지하였다. 이에 비해 아황산가스의 농도는 낮았으나, 상대습도와 황산염 농도가 높은 사례 2의 경우, 황산염을 생성하는 주된 반응은 액상 반응과 입자상 반응으로 나타났다. 이의 중요도는 시간에 따라 달랐다. 황산염을 생성하는 주요한 기작은 액상 반응 내에서는 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>에 의한 반응으로 액상 반응의 약 20~80%를 차지하였고, 입자상 반응 내에서는 TMI에 의한 반응으로 약 20~80%를 차지하였다. 마지막으로 아황산가스의 농도가 낮고 상대습도가 보통 수준임에도 불구하고 연간 최고 농도의 황산염이 발생한 사례 3을 살펴보면 황산염을 생성하는 주된 반응은 사례 2와 같이 입자상 반응과 액상 반응의 중요도가 시간에 따라 다르게 나타났다. 이때, 액상 및 입자상 내 황산염을 생성하는 주요 기작 또한 시간에 따라 그 변화를 보였으나 액상 반응 내에서 황산염을 생성하는 주된 기작은 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>에 의한 반응으로 약 20~80%를 차지하였고, 입자상 반응 내에서의 주된 기작은 TMI에 의한 반응으로 약 10~80%를 차지하였다.

그림 4는 각 사례의 평균 황산염 생성 속도를 생성 기작별로 나타낸 것이다. 먼저 사례 1을 살펴보면 전체 평균 황산염 생성 속도는 약 7.1  $\mu\text{g}/\text{m}^3/\text{hr}$ 로 나타났다. 이때, 주로 황산염을 생성하는 반응은 액적에 의한 액상 반응으로 평균 생성 속도는 약 6.8  $\mu\text{g}/\text{m}^3/\text{hr}$  수준으로 나타났다. 사례 2의 경우, 전체 평균 황산염 생성 속도는 약 5.3  $\mu\text{g}/\text{m}^3/\text{hr}$ 로 나타났다. 이때, 주로 황산염을 생성하는 반응은 입자 내 액상 반응으로 평균 생성 속도는 약 3.4  $\mu\text{g}/\text{m}^3/\text{hr}$  수준이었다. 마지막으로 사례 3의 경우, 전체 평균 황산염 생성 속도는 약 7.9  $\mu\text{g}/\text{m}^3/\text{hr}$ 로 나타났다. 이때, 주로 황산염을 생성하는 반응은 입자 내 액상 반응으로 평균 생성 속도는 약 4.6  $\mu\text{g}/\text{m}^3/\text{hr}$  수준으로 나타났다. 이와 같이 액적에 의한 액상 반응 및 입자 내 액상 반응에 의한 평균 황





**Fig. 3.** Time-series of sulfate production rate (a~c), contribution of the sulfate production rate (d~f), and contribution of the aqueous phase sulfate production rate (g~i).



**Fig. 4.** The average sulfate production rate.

산염 생성 속도는 사례별로 차이가 나타났다. 이는 액적에 의한 액상 반응의 경우, 사례별로 다른 전구물질의 농도와 액적의 pH의 영향으로 추정된다. 입자 내 액상 반응의 경우, 사례별로 다른 전구물질의 농도와 입자의 pH의 영향으로 추정된다.

### 3.2 pH에 따른 액적 및 입자 내 주요 반응

입자상 반응은 아황산가스가 입자 표면의 수분을 만나 발생하는 반응으로 입자의 수분 함량과 입자의 pH에 의해 크게 영향을 받는다 (Guo *et al.*, 2016; Pathak *et al.*, 2011; Eddingsaas *et al.*, 2010; Surratt *et al.*, 2010). 입자의 수분 함량은 입자의 질량에 크게 영향을 미치고 (Nguyen *et al.*, 2016), 입자의 물리적 및 화학적 성질을 변화시킨다 (Tan *et al.*, 2017). 또한, 대기 중에서 액상 반응이 일어날 수 있는 매개체를 제공함으로써 (Ervens *et al.*, 2011; Seinfeld and Pandis, 2006; Pilinis *et al.*, 1989) 황산염과 같은 이차 무기 물질의 생성을 촉진한다 (Khlystov *et al.*, 2005). 입자의 pH는 입자의 수분 함량과 수용성 물질과 관련된 수소 이온의 액상 농도로 화학 반응 시 다양한 반응 조건을 제공한다 (Behera and Sharma, 2012). 이는 화학 반응의 기여도에 영향을 주고, 특히 pH에 의존적인 액상 반응에 크게 영향을 준다 (Behera and Sharma, 2012). 일반적으로 입자의 수분 함량은 액적의 수분 함량에 비해 1,000~100,000배 정도 작기 때문에 그 중요성이 상대적으로 낮다고 알려져 있다 (Herrmann *et al.*, 2015). 그러나 반응에 따른 반응 물질의 농도와 입자의 pH에 따라 그 중요도는 증가할 수 있다 (Cheng *et al.*, 2016). 액상 반응 중 NO<sub>2</sub>와 O<sub>3</sub>에 의한 반응의 경우 매우 pH에 의존적인데 pH가 증가할수록 SO<sub>2</sub>의 헨리 상수와 용해도를 증가시켜 SO<sub>2</sub>를 입자의 수분으로 끌어당겨 높은 반응 속도를 유발한다 (Seinfeld and Pandis, 2016). H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>와의 반응의 경우, pH에 따른 차이를 크게 보이지 않는데 이는 pH가 높아질수록 해당 반응의 반응 계수가 작아지기 때문이다 (Seinfeld and Pandis, 2016). 마지막으로 TMI와의 반응의 경우, pH에 매우 의존적인데 이는 입자 내의 용해되는 TMI가

Fe(OH)<sub>3</sub>와 Mn(OH)<sub>2</sub>의 침전 평형 조건에 영향을 받기 때문이다 (Cheng *et al.*, 2016). 해당 반응은 OH의 농도의 영향을 받기 때문에 입자의 pH에 영향을 받게 된다. 이와 같이 입자상 반응에서 입자의 수분 함량과 입자의 pH는 황산염 생성 속도에 중요한 영향을 미친다. 중국 베이징에서 진행된 연구에서는 황산염 생성 기작 중 NO<sub>2</sub>에 의한 황산염 생성 기작의 중요도가 높았는데 이는 상대적으로 입자의 pH와 NO<sub>2</sub>의 농도가 높아질수록 그 중요도가 증가하였기 때문인 것으로 보고되었다 (Cheng *et al.*, 2016). 또한 많은 연구에서는 입자의 pH 범위에 따라 다양한 생성 기작의 중요도가 달라질 수 있다고 밝혔다 (Liu *et al.*, 2015). 따라서 본 연구에서는 보다 정확한 입자상 반응의 영향과 기여도를 알아보기 위하여 입자의 수분 함량과 입자의 pH를 계산하고자 하였다.

그림 5는 2015년 서울의 각 사례별 입자의 수분 함량과 입자의 pH를 상자 그림으로 나타낸 것이다. 그리고 표 5는 ISOROPPIA II를 통해 계산한 사례별 입자의 수분 함량과 pH의 평균값을 나타낸 것이다. 이를 살펴보면 입자의 수분 함량은 사례 1이 가장 낮고, 사례 2, 3으로 갈수록 높은 것을 알 수 있다. 입자의 pH의 경우, 사례 2에서 가장 낮고 그 다음으로 사례 3, 1 순으로 높아짐을 알 수 있다.

표 6은 각 사례와 2013년 중국 베이징에서의 황산염

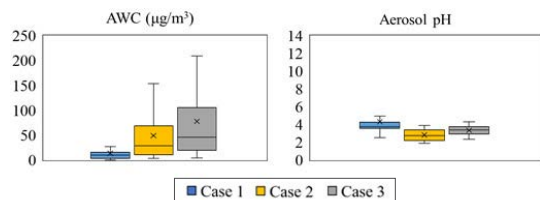


Fig. 5. Box plot of the AWC and aerosol pH.

Table 5. The average aerosol pH and AWC.

Case	Case 1	Case 2	Case 3
Aerosol pH	4.0 ± 1.0	3.1 ± 0.5	3.3 ± 0.5
AWC	13 ± 19 µg/m <sup>3</sup>	72 ± 137 µg/m <sup>3</sup>	85 ± 83 µg/m <sup>3</sup>

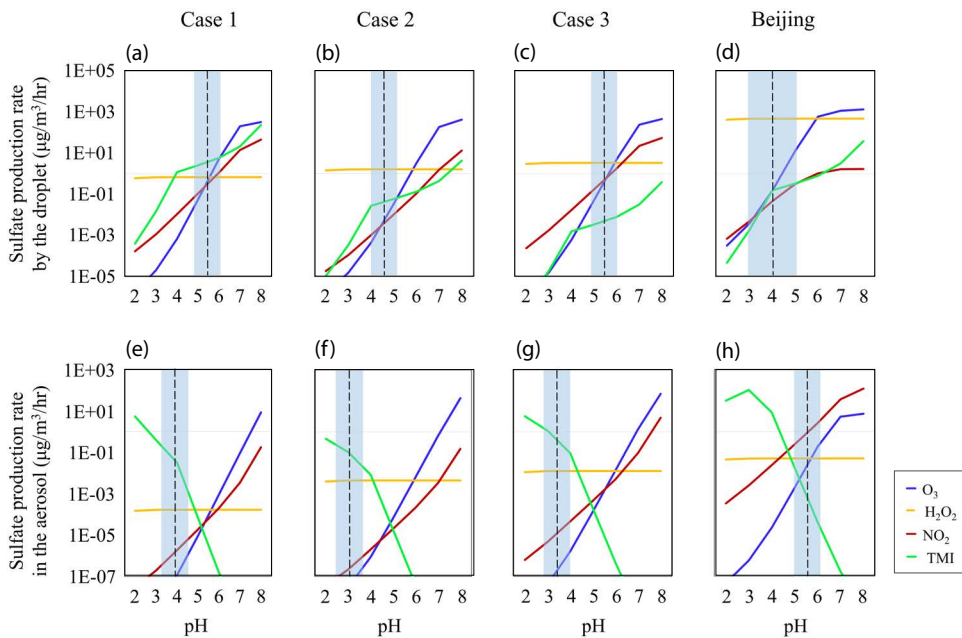
생성 시 주요 물질의 평균값을 나타낸 것이다. 이를 살펴보면 사례 1, 2, 3의 SO<sub>2</sub> 및 NO<sub>2</sub>의 농도가 2013년 중국 베이징의 농도보다 상대적으로 낮고, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>와 O<sub>3</sub>, 그리고 Fe의 농도는 상대적으로 높은 것을 알 수 있다. 이를 통해 본 연구의 사례는 2013년 중국 베이징에서의 사례와는 다소 다른 대기 조건을 가지고 있음을 알 수 있다. 암모니아 농도의 경우, 사례 1, 2, 3은 2010년부터 2011년까지 서울에서 진행된 연구(Phan *et al.*, 2013) 결과를 바탕으로 10 ppb를 적용하였다. 중국 베이징에서 진행된 연구(Cheng *et al.*, 2016)의 경우, 선

행 연구(Meng *et al.*, 2011)에서 밝힌 경험식을 통해 계산한 값을 적용하였다고 밝혔으나 정확한 값은 표시되어 있지 않았다. 이를 확인하기 위하여 해당 경험식으로 토대로 중국 베이징의 암모니아 농도를 추정 한 결과, 23.07 ppb를 연구에 적용한 것으로 추정된다. 따라서 중국 베이징에서의 암모니아 농도보다 사례 1, 2, 3에서의 암모니아 농도가 상대적으로 낮음을 알 수 있고, 이로 인하여 사례 1, 2, 3의 입자의 pH가 중국 베이징 사례의 입자의 pH보다 상대적으로 낮은 것으로 판단된다.

그림 6은 각 사례와 베이징의 pH에 따른 액상 반응의 반응 속도와 입자 내 액상 반응 속도를 나타낸 것이다. 먼저 사례 1을 살펴보면 2015년 3월의 액상의 pH는 5.5로 보고된 바가 있고, 이때의 가장 주요한 황산염 생성 기작은 TMI에 의한 반응으로 약 10 µg/m<sup>3</sup>/hr 수준의 생성 속도였다. 해당 사례의 입자 내 액상 반응을 통한 주요 황산염 생성 기작을 살펴보기 위해 입자의 평균 pH를 살펴본 결과, 약 4.0으로 나타났고

**Table 6.** The average concentration of the major species for the each cases and in Beijing in 2013.

Case	SO <sub>2</sub> (ppb)	NO <sub>2</sub> (ppb)	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (ppb)	O <sub>3</sub> (ppb)	Fe (ng/m <sup>3</sup> )	Mn (ng/m <sup>3</sup> )
Case 1	9	44	0.3	21	734	38
Case 2	5	23	4.3	34	177	14
Case 3	5	35	0.7	20	293	22
Beijing, 2013	40	66	0.01	1	18	42



**Fig. 6.** The comparison of the aqueous phase sulfate production rate along the pH between this study and Beijing in 2013 (Cheng *et al.*, 2016) (droplet: a~d, aerosol: e~h) (The blue grid in the droplet = from annual minimum to maximum value, The blue grid in the aerosol = from minimum to maximum value during the case, The dotted line = the average value).

이때의 가장 우세한 반응은 TMI에 의한 반응으로 약  $0.01 \mu\text{g}/\text{m}^3/\text{hr}$  수준의 생성 속도를 나타냈다. 이는 중국 베이징에서 가장 우세한 반응인  $\text{NO}_2$ 에 의한 생성 속도보다 100배 정도 느리게 나타났는데 베이징보다 상대적으로 낮은 입자의 pH와 높은 TMI 농도의 영향으로 예상된다. 다음으로 사례 2를 살펴보면 2015년 8월의 액상의 pH는 4.4로 보고된 바가 있고, 이때 가장 주요한 황산염 생성 기작은  $\text{H}_2\text{O}_2$ 로 약  $1 \mu\text{g}/\text{m}^3/\text{hr}$  수준의 생성 속도를 보였다. 사례 2에서 입자의 평균 pH는 3.1로 나타났다. 이때 가장 우세한 반응은 TMI에 의한 생성 반응으로 약  $0.1 \mu\text{g}/\text{m}^3/\text{hr}$  수준의 생성 속도를 보였다. 이는 중국 베이징에서 가장 우세한 황산염 생성 기작인  $\text{NO}_2$ 에 의한 생성 속도보다 약 100배 정도 느린 것을 알 수 있다. 이는 중국 베이징과 달리 상대적으로 낮은 입자의 pH, 낮은  $\text{SO}_2$  농도, 그리고 높은  $\text{H}_2\text{O}_2$  농도의 영향으로 예상할 수 있다. 마지막으로 사례 3에서 2015년 10월의 액상의 pH는 5.5로 보고된 바가 있고 이때  $\text{H}_2\text{O}_2$ 에 의한 생성 기작이 약  $10 \mu\text{g}/\text{m}^3/\text{hr}$  수준으로 비슷한 생성 속도를 보였다. 이때의 입자 내 액상 반응을 통한 주요 황산염 생성 기작을 살펴보기 위해 입자의 평균 pH를 살펴본 결과, 약 3.3으로 나타났고, 이때의 가장 우세한 황산염 생성 기작은 TMI에 의한 생성 기작으로 약  $0.1 \mu\text{g}/\text{m}^3/\text{hr}$  수준으로 나타났다. 이는 중국 베이징에서 가장 우세한 황산염 생성 기작인  $\text{NO}_2$ 에 의한 생성 속도보다 약 100배 정도 느린 것을 알 수 있다. 이는 중국 베이징과 달리 상대적으로 낮은 입자의 pH, 낮은  $\text{SO}_2$  농도, 그리고 높은 TMI 농도의 영향으로 예상할 수 있다.

이를 종합하여 보았을 때 사례 1, 2, 3과 중국 베이징의 공통적인 차이의 원인 중 하나는 입자의 pH로 나타났다. 이를 살펴보면 중국 베이징에서의 입자의 pH가 상대적으로 높은 것을 알 수 있는데 이는 해당 지역의 높은  $\text{NH}_3$ 의 농도와 높은 광물성 분진 배출량의 영향으로 추정된다(Cheng *et al.*, 2016). 중국 베이징이 위치한 중국 북부 지역은 다른 동아시아보다 높은 대기 중화 능력을 지녀 입자의 pH가 높은 것으로 추정되는데, 이는 이 지역의 높은  $\text{NH}_3$ 의 농도의 영향

이다(Cheng *et al.*, 2016). 이는 위성 측정 자료와 배출 목록(emission inventories)을 활용한 선행 연구를 통해(Boynard *et al.*, 2014; Clarisse *et al.*, 2009) 활발한 농업 활동의 영향으로 밝혀진 바 있다. 또한,  $\text{PM}_{2.5}$  내 광물성 분진이 높은 질량 분율(10~20%)을 차지하는 것이 이 지역의 특징인데(Huang *et al.*, 2014; Tian *et al.*, 2014; Cao *et al.*, 2012; Yang *et al.*, 2011) 이 또한 높은 대기 중화 능력에 영향을 미치기 때문에 중국 베이징에서의 입자의 pH가 상대적으로 높은 것으로 추정된다.

#### 4. 결 론

본 연구에서는 고농도 사례 시 발생한 황산염에 대한 원인을 규명하기 위하여 황산염 생성 과정을 반응이 일어나는 물질의 상에 따라 기체상 반응, 액적에 의한 액상 반응, 입자 표면에서의 반응으로 구분하여 이를 정량적으로 분석하였다. 이 과정은 전구 물질, 기상 조건, 그리고 입자의 수분 함량 및 pH 등의 변수에 의해 영향을 받기 때문에 본 연구는 2015년 서울에서 연무 또는 박무가 존재하고, 황산염의 시간 평균 농도가  $10 \mu\text{g}/\text{m}^3$  이상이며 상대습도의 변화율이 큰 조건을 충족하는 사례를 선정하여 해당 조건에서 황산염 생성 반응별 기여도와 황산염 생성 주요 기작을 파악하고자 하였다. 또한, 이를 중국 베이징에서 진행된 연구(Cheng *et al.*, 2016)와 비교하여 본 연구의 의의를 명확히 하고자 하였다. 그림 6은 본 연구의 사례들과 2013년 1월, 중국 베이징에서 진행된 연구(Cheng *et al.*, 2016)의 황산염 생성 기작의 생성 속도를 pH에 따른 액적 및 입자에 의한 반응으로 각각 나타낸 것이다. 이를 살펴보면 중국 베이징에서는 입자 내 액상 반응 중 황산염을 생성하는 가장 주요한 기작이  $\text{NO}_2$ 에 의한 기작이었던 반면, 우리나라에서는 TMI에 의한 촉매 기작이 가장 주요한 황산염 생성 기작임을 알 수 있었다. 이를 각 사례별로 자세히 살펴보면 사례 1의 경우, 주된 황산염 생성 반응은 액적에 의한 액상

반응이었고, 이때 가장 주요한 생성 기작은 TMI에 의한 촉매 반응이었다. 입자상 반응을 살펴보기 위해 입자의 pH를 계산한 결과, 입자의 평균 pH는 4.0으로 나타났다. 이때, 입자 내 액상 반응에서 주된 황산염 생성 반응은 약  $0.01 \mu\text{g}/\text{m}^3/\text{hr}$ 의 반응 속도인 TMI에 의한 촉매 반응으로 중국 베이징의 주요 반응 기작인  $\text{NO}_2$ 와의 반응 기작과 비교하였을 때 약 100배 정도 낮았는데 이는 중국에 비해 상대적으로 낮은 입자의 pH, 높은  $\text{O}_3$  농도, 낮은  $\text{NO}_2$  농도에 의한 영향으로 추정된다. 사례 2의 경우, 주된 황산염 생성 반응은 시간에 따라 액적에 의한 액상 반응과 입자 내 액상 반응의 중요도가 다르게 나타났다. 각각을 살펴보면 액적에 의한 액상 반응의 경우, 황산염 주요 생성 반응은  $\text{H}_2\text{O}_2$ 에 의한 반응으로 나타났고, 이는 높은  $\text{H}_2\text{O}_2$  농도의 영향으로 추정된다. 입자 내 액상 반응의 경우, 주요 인자인 입자의 pH는 평균적으로 3.1로 나타났고, 이때 입자 내 액상 반응에서 황산염을 생성하는 주요 반응은 약  $0.1 \mu\text{g}/\text{m}^3/\text{hr}$ 의 반응 속도인 TMI에 의한 촉매 반응으로 나타났다. 이는 중국 베이징에서 가장 우세한 황산염 생성 반응인  $\text{NO}_2$ 에 의한 생성 속도와 비교하였을 때 약 100배 정도 느린 것을 알 수 있다. 이는 중국 베이징과 달리 상대적으로 낮은 입자의 pH, 낮은  $\text{SO}_2$  농도, 그리고 높은  $\text{H}_2\text{O}_2$  농도의 영향으로 추정된다. 마지막으로 사례 3의 경우, 주된 황산염 생성 반응은 액적에 의한 액상 반응과 입자 내 액상 반응의 중요도가 다르게 나타났다. 각각을 살펴보면 액적에 의한 액상 반응의 경우, 황산염 생성 주요 반응은 시간에 따라 다르게 나타났고 이는 각 시간별 전구 물질 농도의 차이 때문으로 추정된다. 입자 내 액상 반응의 경우, 주요 인자인 입자의 pH는 평균적으로 3.3으로 나타났고, 이때 입자 내 액상 반응에서 황산염을 생성하는 주요 반응은 약  $0.1 \mu\text{g}/\text{m}^3/\text{hr}$ 의 생성 속도인 TMI에 의한 촉매 반응으로 나타났다. 이는 중국 베이징에서 가장 우세한 황산염 생성 반응인  $\text{NO}_2$ 에 의한 생성 속도와 비교하였을 때, 약 100배 정도 느린 것을 알 수 있는데 이는 중국 베이징과 달리 상대적으로 낮은 입자의 pH, 낮은  $\text{SO}_2$  농도, 그리고

높은 TMI 농도의 영향으로 추정된다.

본 연구에서는 우리나라에서 고농도 사례 시 황산염 생성의 주요 기작에 대해 알아보고자 하였고, 액상 반응이 황산염을 생성하는 주요 반응임을 알 수 있었다. 또한, 기존 문헌에서 알려진 액적에 의한 반응뿐만 아니라 입자 내 액상 반응이 황산염 생성에 크게 영향을 미친다는 것을 확인할 수 있었다. 특히, 입자 내 액상 반응에서는 입자의 수분 함량과 입자의 pH가 황산염 생성 기여도 및 기작에 매우 중요한 영향을 미치는 것을 확인하였다. 그러나 대기 중 황산염은 기상 조건, 시간대 그리고 암모니아와 같은 주요 이온 및 기체상 물질의 배출량에 따라 그 생성 속도가 달라질 수 있어 이러한 조건에 따른 민감도 분석을 추가한 다양한 사례 연구가 필요하다.

## 감사의 글

이 논문은 2020년도 정부(과학기술정보통신부)의 재원으로 한국연구재단-기후변화대응기술개발사업(2019M1A2A2103953)과 국립환경과학원(NIER-2021-03-02-013)의 지원을 받아 수행된 연구입니다.

## References

- Alexander, B., Allman, D.J., Amos, H.M., Fairlie, T.D., Dachs, J., Hegg, D.A., Sletten, R.S. (2012) Isotopic constraints on the formation pathways of sulfate aerosol in the marine boundary layer of the subtropical northeast Atlantic Ocean, *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 117(D6), D06304. <https://doi.org/10.1029/2011JD016773>
- Alexander, B., Park, R.J., Jacob, D.J., Gong, S. (2009) Transition metal-catalyzed oxidation of atmospheric sulfur: Global implications for the sulfur budget, *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 114(D2), D02309. <https://doi.org/10.1029/2008JD010486>
- Behera, S.N., Sharma, M. (2012) Transformation of atmospheric ammonia and acid gases into components of  $\text{PM}_{2.5}$ : an environmental chamber study, *Environmental Sci-*

- ence and Pollution Research, 19(4), 1187-1197. <https://doi.org/10.1007/s11356-011-0635-9>
- Boynard, A., Clerbaux, C., Clarisse, L., Safieddine, S., Pommier, M., Van Damme, M., Bauduin, S., Oudot, C., Hadji-Lazaro, J., Hurtmans, D., Coheur, P.F. (2014) First simultaneous space measurements of atmospheric pollutants in the boundary layer from IASI: A case study in the North China Plain, *Geophysical Research Letters*, 41(2), 645-651. <https://doi.org/10.1002/2013GL05833>
- Cao, J.J., Wang, Q.Y., Chow, J.C., Watson, J.G., Tie, X.X., Shen, Z.X., Wang, P., An, Z.S. (2012) Impacts of aerosol compositions on visibility impairment in Xi'an, China, *Atmospheric Environment*, 59, 559-566. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2012.05.036>
- Cao, J., Tie, X., Dabberdt, W.F., Jie, T., Zhao, Z., An, Z., Shen, Z., Feng, Y. (2013) On the potential high acid deposition in northeastern China, *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 118(10), 4834-4846. <https://doi.org/10.1002/jgrd.50381>
- Cheng, Y., Luo, F., Jiang, Y., Li, F., Wei, C. (2018) The effect of calcination temperature on the structure and activity of TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> composite catalysts derived from titanium sulfate and fly ash acid sludge, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 554, 81-85. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2018.06.032>
- Cheng, Y., Zheng, G., Wei, C., Mu, Q., Zheng, B., Wang, Z., Gao, M., Zhang, Q., He, K., Carmichael, G., Pöschl, U., Su, H. (2016) Reactive nitrogen chemistry in aerosol water as a source of sulfate during haze events in China, *Science Advances*, 2(12), e1601530. <https://www.science.org/doi/10.1126/sciadv.1601530>
- Clarisse, L., Clerbaux, C., Dentener, F., Hurtmans, D., Coheur, P.F. (2009) Global ammonia distribution derived from infrared satellite observations, *Nature Geoscience*, 2(7), 479-483. <https://doi.org/10.1038/ngeo551>
- Clifton, C.L., Altstein, N., Huie, R.E. (1988) Rate constant for the reaction of nitrogen dioxide with sulfur (IV) over the pH range 5.3-13, *Environmental Science & Technology*, 22(5), 586-589. <https://doi.org/10.1021/es00170a018>
- Cohen, M.D., Flagan, R.C., Seinfeld, J.H. (1987) Studies of concentrated electrolyte solutions using the electrodynamic balance. 1. Water activities for single-electrolyte solutions, *Journal of Physical Chemistry*, 91(17), 4563-4574. <https://doi.org/10.1021/j100301a029>
- Duan, J., Tan, J., Wang, S., Hao, J., Chai, F. (2012) Size distributions and sources of elements in particulate matter at curbside, urban and rural sites in Beijing, *Journal of Environmental Sciences*, 24(1), 87-94. [https://doi.org/10.1016/S1001-0742\(11\)60731-6](https://doi.org/10.1016/S1001-0742(11)60731-6)
- Eddingsaas, N.C., VanderVelde, D.G., Wennberg, P.O. (2010) Kinetics and products of the acid-catalyzed ring-opening of atmospherically relevant butyl epoxy alcohols, *The Journal of Physical Chemistry A*, 114(31), 8106-8113. <https://doi.org/10.1021/jp103907c>
- Fountoukis, C., Nenes, A. (2007) ISORROPIA II: a computationally efficient thermodynamic equilibrium model for K<sup>+</sup> - Ca<sup>2+</sup> - Mg<sup>2+</sup> - NH<sub>4</sub><sup>+</sup> - Na<sup>+</sup> - SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> - NO<sub>3</sub><sup>-</sup> - Cl<sup>-</sup> - H<sub>2</sub>O aerosols, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 7(17), 4639-4659. <https://doi.org/10.5194/acp-7-4639-2007>
- Graedel, T.E., Weschler, C.J. (1981) Chemistry within aqueous atmospheric aerosols and raindrops, *Reviews of Geophysics*, 19(4), 505-539. <https://doi.org/10.1029/RG019i004p00505>
- Guo, H., Liu, J., Froyd, K.D., Roberts, J.M., Veres, P.R., Hayes, P.L., Jimenez, J.L., Nenes, A., Weber, R.J. (2017) Fine particle pH and gas-particle phase partitioning of inorganic species in Pasadena, California, during the 2010 CalNex campaign, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 17(9), 5703-5719. <https://doi.org/10.5194/acp-17-5703-2017>
- Guo, H., Otjes, R., Schlag, P., Kiendler-Scharr, A., Nenes, A., Weber, R.J. (2018) Effectiveness of ammonia reduction on control of fine particle nitrate, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 18(16), 12241-12256. <https://doi.org/10.5194/acp-18-12241-2018>
- Guo, H., Xu, L., Bougiatioti, A., Cerully, K.M., Capps, S.L., Hite Jr, J. R., Carlton, A.G., Lee, S.H., Bergin, M.H., Ng, N.L., Nenes, A., Weber, R.J. (2015) Fine-particle water and pH in the southeastern United States, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 15(9), 5211-5228. <https://doi.org/10.5194/acp-15-5211-2015>
- Guo, J., Liu, H., Wang, F., Huang, J., Xia, F., Lou, M., Wu, Y., Jiang, J.H., Xie, T., Zhaxi, Y., Yung, Y.L. (2016) Three-dimensional structure of aerosol in China: A perspective from multi-satellite observations, *Atmospheric Research*, 178, 580-589. <https://doi.org/10.1016/j.atmosres.2016.05.010>
- Han, S.H., Kim, Y.P. (2015) Long-term Trends of the Concentrations of Mass and Chemical Composition in PM<sub>2.5</sub> over Seoul, *Journal of Korean Society for Atmospheric Environment*, 31(2), 143-156, (in Korean with English abstract). <https://doi.org/10.5572/KOSAE.2015.31.2.143>
- Harris, E., Sinha, B., Van Pinxteren, D., Tilgner, A., Fomba, K.W., Schneider, J., Roth, A., Gnauk, T., Fahlblusch, B., Mertes, S., Lee, T., Collett, J., Foley, S., Borrmann, S., Hoppe, P., Herrmann, H. (2013) Enhanced role of tran-

- sition metal ion catalysis during in-cloud oxidation of SO<sub>2</sub>, *Science*, 340(6133), 727-730. <https://doi.org/10.1126/science.1230911>
- Hennigan, C.J., Izumi, J., Sullivan, A.P., Weber, R.J., Nenes, A. (2015) A critical evaluation of proxy methods used to estimate the acidity of atmospheric particles, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 15(5), 2775-2790. <https://doi.org/10.5194/acp-15-2775-2015>
- Hodas, N., Sullivan, A.P., Skog, K., Keutsch, F.N., Collett Jr, J.L., Decesari, S., Cristina Facchini, M., Carlton, A.G., Laaksonen, A., Turpin, B.J. (2014) Aerosol liquid water driven by anthropogenic nitrate: implications for lifetimes of water-soluble organic gases and potential for secondary organic aerosol formation, *Environmental Science & Technology*, 48(19), 11127-11136. <https://doi.org/10.1021/es5025096>
- Hsu, S.C., Wong, G.T., Gong, G.C., Shiah, F.K., Huang, Y.T., Kao, S.J., Tsai, F., Lung, S.C.C., Lin, F.J., Hung, C.C., Tseng, C.M. (2010) Sources, solubility, and dry deposition of aerosol trace elements over the East China Sea, *Marine Chemistry*, 120(1-4), 116-127. <https://doi.org/10.1016/j.marchem.2008.10.003>
- Huang, R.J., Zhang, Y., Bozzetti, C., Ho, K.F., Cao, J.J., Han, Y., Daelenbach, K.R., Slowik, J.G., Platt, S.M., Canonaco, F., Zotter, P., Wolf, R., Pieber, S.M., Bruns, E.A., Crippa, M., Ciarelli, G., Piazzalunga, A., Schwikowski, M., Abbaszade, G., Schnelle-Kreis, J., Zimmermann, R., An, Z., Szidat, S., Baltensperger, U., El Haddad, I., Prévôt, A.S. (2014) High secondary aerosol contribution to particulate pollution during haze events in China, *Nature*, 514(7521), 218-222. <https://doi.org/10.1038/nature13774>
- Huang, X., Song, Y., Li, M., Li, J., Huo, Q., Cai, X., Zhu, T., Hu, M., Zhang, H. (2012) A high-resolution ammonia emission inventory in China, *Global Biogeochemical Cycles*, 26(1), GB1030. <https://doi.org/10.1029/2011GB004161>
- Ibusuki, T., Takeuchi, K. (1987) Sulfur dioxide oxidation by oxygen catalyzed by mixtures of manganese (II) and iron (III) in aqueous solutions at environmental reaction conditions, *Atmospheric Environment* (1967), 21(7), 1555-1560. [https://doi.org/10.1016/0004-6981\(87\)90317-9](https://doi.org/10.1016/0004-6981(87)90317-9)
- Jacob, D.J. (2000) Heterogeneous chemistry and tropospheric ozone, *Atmospheric Environment*, 34(12-14), 2131-2159. [https://doi.org/10.1016/S1352-2310\(99\)00462-8](https://doi.org/10.1016/S1352-2310(99)00462-8)
- Junge, C. (1952) Gesetzmässigkeiten in der Grössenverteilung atmosphärischer Aerosole über dem Kontinent, *Berichte des Deutschen Wetterdienstes in der US-Zone*, 35, 261-277.
- Khan, A., Kim, K.H., Szulejko, J.E., Brown, R.J., Jeon, E.C., Oh, J.M., Shin, Y.S., Adelodun, A.A. (2017) Long-term trends in airborne SO<sub>2</sub> in an air quality monitoring station in Seoul, Korea, from 1987 to 2013, *Journal of the Air & Waste Management Association*, 67(8), 923-932. <https://doi.org/10.1080/10962247.2017.1305009>
- Khlystov, A., Stanier, C.O., Takahama, S., Pandis, S.N. (2005) Water content of ambient aerosol during the Pittsburgh Air Quality Study, *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 110(D7), D07S10. <https://doi.org/10.1029/2004JD004651>
- Kim, J.A., Lee, M.Y., Kim, Y.M. (2006) Characteristic Variations of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Concentrations Observed in Seoul, *Journal of Korean Society for Atmospheric Environment*, 22(3), 297-307, (in Korean with English abstract).
- Kim, N.K., Kim, I.S., Song, I.H., Park, S.M., Lim, H.B., Kim, Y.P., Shin, H.J., Lee, J.Y. (2021) Temporal variation of sulfate concentration in PM<sub>2.5</sub> and major factors enhancing sulfate concentration in the atmosphere of Seoul, Korea, *Air Quality, Atmosphere & Health*, 14(7), 985-999. <https://doi.org/10.1007/s11869-021-00993-0>
- Kim, Y.P., Yeo, M.J. (2013) The trend of the concentrations of the criteria pollutants over Seoul, *Journal of Korean Society for Atmospheric Environment*, 29(4), 369-377. <https://doi.org/10.5572/KOSAE.2013.29.4.369>
- Korea Meteorological Administration (KMA) (2015) Weather information. <https://www.weather.go.kr/w/obs-climate/land/past-obs/obs-by-element.do?stn=108&yy=2015&obs=07> (accessed on Jan. 25, 2022).
- Lee, Y.N., Schwartz, S.E. (1983) Kinetics of oxidation of aqueous sulfur (IV) by nitrogen dioxide, *Precipitation Scavenging, Dry Deposition and Resuspension*, 1, 453-470.
- Lim, P.K., Huss Jr, A., Eckert, C.A. (1982) Oxidation of aqueous sulfur dioxide. 3. The effects of chelating agents and phenolic antioxidants, *The Journal of Physical Chemistry*, 86(21), 4233-4237. <https://doi.org/10.1021/j100218a027>
- Lim, Y.B., Seo, J., Kim, J.Y., Kim, Y.P., Jin, H.C. (2020) Local formation of sulfates contributes to the urban haze with regional transport origin, *Environmental Research Letters*, 15(8), 084034. <https://doi.org/10.1088/1748-9326/ab83aa>
- Liu, P., Ye, C., Xue, C., Zhang, C., Mu, Y., Sun, X. (2020) Formation mechanisms of atmospheric nitrate and sulfate during the winter haze pollution periods in Beijing: gas-phase, heterogeneous and aqueous-phase chemistry, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 20(7), 4153-

4165. <https://doi.org/10.5194/acp-20-4153-2020>
- Liu, X., Sun, K., Qu, Y., Hu, M., Sun, Y., Zhang, F., Zhang, Y. (2015) Secondary formation of sulfate and nitrate during a haze episode in megacity Beijing, China, *Aerosol and Air Quality Research*, 15(6), 2246-2257. <https://doi.org/10.4209/aaqr.2014.12.0321>
- Meskhidze, N., Chameides, W.L., Nenes, A., Chen, G. (2003) Iron mobilization in mineral dust: Can anthropogenic SO<sub>2</sub> emissions affect ocean productivity?, *Geophysical Research Letters*, 30(21). <https://doi.org/10.1029/2003GL018035>
- NASA/Jet Propulsion Laboratory (NASA) (2010) Chemical Kinetics and Photochemical Data for Use in Atmospheric Studies. <https://www.nasa.gov/> (accessed on Apr. 17, 2022).
- National Institute of Environmental Research (NIER) (2015a) Monthly Report of Air Quality, August 2015. <https://www.airkorea.or.kr/jfile/readDownloadFile.do?fileId=1657b17fb2d38&fileSeq=1> (accessed on Jan. 25, 2022).
- National Institute of Environmental Research (NIER) (2015b) Monthly Report of Air Quality, March 2015. <https://www.airkorea.or.kr/jfile/readDownloadFile.do?fileId=1657b1940c97&fileSeq=1> (accessed on Jan. 25, 2022).
- National Institute of Environmental Research (NIER) (2015c) Monthly Report of Air Quality, October 2015. <https://www.airkorea.or.kr/jfile/readDownloadFile.do?fileId=1657b1782c543&fileSeq=1> (accessed on Jan. 25, 2022).
- National Institute of Environmental Research (NIER) (2016) Annual Report of Ambient Air Quality in Korea, 2015. <https://www.airkorea.or.kr/jfile/readDownloadFile.do?fileId=1657aa8536764&fileSeq=1> (accessed on Jan. 25, 2022).
- Nault, B.A., Campuzano-Jost, P., Day, D.A., Schroder, J.C., Anderson, B., Beyersdorf, A.J., Blake, D.A., Brune, W.H., Choi, Y.H., Corr, C.A., Gouw, J.A., Dibb, J., DiGangi, J.P., Diskin, G.S., Fried, A., Huey, L.G., Kim, M., Knote, C.J., Lamb, K.D., Lee, T., Park, T., Pusede, S.E., Scheuer, E., Thornhill, K.L., Woo, J.H., Jimenez, J.L. (2018) Secondary organic aerosol production from local emissions dominates the organic aerosol budget over Seoul, South Korea, during KORUS-AQ, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 18(24), 17769-17800. <https://doi.org/10.5194/acp-18-17769-2018>
- Nguyen, T.K.V., Zhang, Q., Jimenez, J.L., Pike, M., Carlton, A.G. (2016) Liquid water: Ubiquitous contributor to aerosol mass, *Environmental Science & Technology Letters*, 3(7), 257-263. <https://doi.org/10.1021/acs.estlett.6b00167>
- Okuda, T., Kato, J., Mori, J., Tenmoku, M., Suda, Y., Tanaka, S., He, K., Ma, Y., Yang, F., Yu, X., Duan, F., Lei, Y. (2004) Daily concentrations of trace metals in aerosols in Beijing, China, determined by using inductively coupled plasma mass spectrometry equipped with laser ablation analysis, and source identification of aerosols, *Science of the Total Environment*, 330(1-3), 145-158. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2004.04.010>
- Pandis, S.N., Seinfeld, J.H. (1989) Sensitivity analysis of a chemical mechanism for aqueous-phase atmospheric chemistry, *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 94(D1), 1105-1126. <https://doi.org/10.1029/JD094iD01p01105>
- Pathak, R.K., Wang, T., Wu, W.S. (2011) Nighttime enhancement of PM<sub>2.5</sub> nitrate in ammonia-poor atmospheric conditions in Beijing and Shanghai: Plausible contributions of heterogeneous hydrolysis of N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> and HNO<sub>3</sub> partitioning, *Atmospheric Environment*, 45(5), 1183-1191. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2010.09.003>
- Phan, N.T., Kim, K.H., Shon, Z.H., Jeon, E.C., Jung, K., Kim, N.J. (2013) Analysis of ammonia variation in the urban atmosphere, *Atmospheric Environment*, 65, 177-185. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2012.10.049>
- Pilinis, C., Seinfeld, J.H., Grosjean, D. (1989) Water content of atmospheric aerosols, *Atmospheric Environment* (1967), 23(7), 1601-1606. [https://doi.org/10.1016/0004-6981\(89\)90419-8](https://doi.org/10.1016/0004-6981(89)90419-8)
- Quan, J., Liu, Q., Li, X., Gao, Y., Jia, X., Sheng, J., Liu, Y. (2015) Effect of heterogeneous aqueous reactions on the secondary formation of inorganic aerosols during haze events, *Atmospheric Environment*, 122, 306-312. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2015.09.068>
- Ray, S., Kim, K.H. (2014) The pollution status of sulfur dioxide in major urban areas of Korea between 1989 and 2010, *Atmospheric Research*, 147, 101-110. <https://doi.org/10.1016/j.atmosres.2014.05.011>
- Richardson, C.B., Spann, J.F. (1984) Measurement of the water cycle in a levitated ammonium sulfate particle, *Journal of Aerosol Science*, 15(5), 563-571. [https://doi.org/10.1016/0021-8502\(84\)90019-3](https://doi.org/10.1016/0021-8502(84)90019-3)
- Rohrer, F., Berresheim, H. (2006) Strong correlation between levels of tropospheric hydroxyl radicals and solar ultraviolet radiation, *Nature*, 442(7099), 184-187. <https://doi.org/10.1038/nature04924>
- Seinfeld, J.H., Pankow, J.F. (2003) Organic atmospheric particulate material, *Annual Review of Physical Chemistry*, 54(1), 121-140. <https://doi.org/10.1146/annurev.phy>



- schem.54.011002.103756
- Seinfeld, J.H., Pankow, J.F. (2016) *Atmospheric Chemistry and Physics: From Air Pollution to Climate Change*, 3rd Edition, Wiley, Hoboken.
- Seinfeld, J.H., Pandis, S.N. (2006) *Atmospheric Chemistry and Physics: From Air Pollution to Climate Change*. 2nd Edition, John Wiley & Sons, New York.
- Seo, J., Kim, J.Y., Youn, D., Lee, J.Y., Kim, H., Lim, Y.B., Kim, Y., Jin, H.C. (2017) On the multiday haze in the Asian continental outflow: the important role of synoptic conditions combined with regional and local sources, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 17(15), 9311-9332. <https://doi.org/10.5194/acp-17-9311-2017>
- Solmon, F., Chuang, P.Y., Meskhidze, N., Chen, Y. (2009) Acidic processing of mineral dust iron by anthropogenic compounds over the north Pacific Ocean, *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 114(D2), D02305. <https://doi.org/10.1029/2008JD010417>
- Song, S., Gao, M., Xu, W., Shao, J., Shi, G., Wang, S., Wang, Y., Sun, Y., McElroy, M.B. (2018) Fine-particle pH for Beijing winter haze as inferred from different thermodynamic equilibrium models, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 18(10), 7423-7438. <https://doi.org/10.5194/acp-18-7423-2018>
- Stockwell, W.R., Calvert, J.G. (1983) The mechanism of NO<sub>3</sub> and HONO formation in the nighttime chemistry of the urban atmosphere, *Journal of Geophysical Research: Oceans*, 88(C11), 6673-6682. <https://doi.org/10.1029/JC088iC11p06673>
- Sun, Y.L., Wang, Z.F., Fu, P.Q., Yang, T., Jiang, Q., Dong, H.B., Li, J., Jia, J.J. (2013) Aerosol composition, sources and processes during wintertime in Beijing, China, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 13(9), 4577-4592. <https://doi.org/10.5194/acp-13-4577-2013>
- Surratt, J.D., Chan, A.W., Eddingsaas, N.C., Chan, M., Loza, C.L., Kwan, A.J., Hersey, S.P., Flagan, R.C., Wennberg, P.O., Seinfeld, J.H. (2010) Reactive intermediates revealed in secondary organic aerosol formation from isoprene, *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 107(15), 6640-6645. <https://doi.org/10.1073/pnas.0911114107>
- Tan, H., Cai, M., Fan, Q., Liu, L., Li, F., Chan, P.W., Deng, X., Wu, D. (2017) An analysis of aerosol liquid water content and related impact factors in Pearl River Delta, *Science of The Total Environment*, 579, 1822-1830. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.11.167>
- Tian, S., Pan, Y., Liu, Z., Wen, T., Wang, Y. (2014) Size-resolved aerosol chemical analysis of extreme haze pollution events during early 2013 in urban Beijing, China, *Journal of Hazardous Materials*, 279, 452-460. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2014.07.023>
- Wang, G., Zhang, R., Gomez, M.E., Yang, L., Zamora, M.L., Hu, M., Lin, Y., Peng, J., Guo, S., Meng, J., Li, J., Cheng, C., Hu, T., Ren, Y., Wang, Y., Gao, J., Cao, J., An, Z., Zhou, W., Li, G., Wang, J., Tian, P., Marrero-Ortiz, W., Secret, J., Du, Z., Zheng, J., Shang, D., Zeng, L., Shao, M., Wang, W., Huang, Y., Wang, Y., Zhu, Y., Li, Y., Hu, J., Pan, B., Cai, L., Cheng, Y., Ji, Y., Zhang, F., Rosenfeld, D., Liss, P.S., Duce, R.A., Kolb, C.E., Molina, M.J. (2016) Persistent sulfate formation from London Fog to Chinese haze, *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 113(48), 13630-13635. <https://doi.org/10.1073/pnas.1616540113>
- Wang, L., Wen, L., Xu, C., Chen, J., Wang, X., Yang, L., Wang, W., Yang, X., Sui, X., Yao, L., Zhang, Q. (2015) HONO and its potential source particulate nitrite at an urban site in North China during the cold season, *Science of The Total Environment*, 538, 93-101. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2015.08.032>
- Wang, Y., Zhuang, G., Zhang, X., Huang, K., Xu, C., Tang, A., Chen, J., An, Z. (2006) The ion chemistry, seasonal cycle, and sources of PM<sub>2.5</sub> and TSP aerosol in Shanghai. *Atmospheric Environment*, 40(16), 2935-2952. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2005.12.051>
- Weber, R.J., Guo, H., Russell, A.G., Nenes, A. (2016) High aerosol acidity despite declining atmospheric sulfate concentrations over the past 15 years, *Nature Geoscience*, 9(4), 282-285. <https://doi.org/10.1038/ngeo2665>
- World Health Organization Regional Office for Europe (WHO/Europe) (2006) *Air quality guidelines: global update 2005: particulate matter, ozone, nitrogen dioxide and sulfur dioxide*. <https://apps.who.int/iris/handle/10665/107823> (accessed in Jan. 25, 2022).
- Wu, Z., Wang, Y., Tan, T., Zhu, Y., Li, M., Shang, D., Wang, H., Lu, K., Guo, S., Zeng, L., Zhang, Y. (2018) Aerosol liquid water driven by anthropogenic inorganic salts: Implying its key role in haze formation over the North China Plain, *Environmental Science & Technology Letters*, 5(3), 160-166. <https://doi.org/10.1021/acs.estlett.8b00021>
- Xie, Y., Ding, A., Nie, W., Mao, H., Qi, X., Huang, X., Xu, Z., Kermiinen, V.M., Petäjä, T., Chi, X., Virkkula, A., Boy, M., Xue, L., Guo, J., Sun, J., Yang, X., Kulmala, M., Fu, C. (2015) Enhanced sulfate formation by nitrogen dioxide: Implications from in situ observations at the SORPES station, *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 120(24), 12679-12694. <https://doi.org/10.1002/2015JD023607>
- Xue, J., Yuan, Z., Griffith, S.M., Yu, X., Lau, A.K.H., Yu, J.Z. (2016) Sul-

- fate Formation Enhanced by a Cocktail of High NO<sub>x</sub>, SO<sub>2</sub>, Particulate Matter, and Droplet pH during Haze-Fog Events in Megacities in China: An Observation-Based Modeling Investigation, *Environmental Science & Technology*, 50(14), 7325-7334. <https://doi.org/10.1021/acs.est.6b00768>
- Xue, J., Yuan, Z., Yu, J.Z., Lau, A.K. (2014) An observation-based model for secondary inorganic aerosols, *Aerosol and Air Quality Research*, 14(3), 862-878. <https://doi.org/10.4209/aaqr.2013.06.0188>
- Yang, F., Tan, J., Zhao, Q., Du, Z., He, K., Ma, Y., Duan, F., Chen, G., Zhao, Q. (2011) Characteristics of PM<sub>2.5</sub> speciation in representative megacities and across China, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 11(11), 5207-5219. <https://doi.org/10.5194/acp-11-5207-2011>
- Yu, F., Hallar, A.G. (2014) Difference in particle formation at a mountaintop location during spring and summer: Implications for the role of sulfuric acid and organics in nucleation, *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 119(21), 12-246. <https://doi.org/10.1002/2014JD022136>
- Yue, D., Hu, M., Wu, Z., Wang, Z., Guo, S., Wehner, B., Nowak, A., Achtert, P., Wiedensohler, A., Jung, J., Kim, Y.J., Liu, S. (2009) Characteristics of aerosol size distributions and new particle formation in the summer in Beijing, *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 114(D2), D00G12. <https://doi.org/10.1029/2008JD010894>
- Zhang, G., Bi, X., Chan, L.Y., Wang, X., Sheng, G., Fu, J. (2013) Size-segregated chemical characteristics of aerosol during haze in an urban area of the Pearl River Delta region, China, *Urban Climate*, 4, 74-84. <https://doi.org/10.1016/j.uclim.2013.05.002>
- Zhang, R., Khalizov, A., Wang, L., Hu, M., Xu, W. (2012) Nucleation and growth of nanoparticles in the atmosphere, *Chemical Reviews*, 112(3), 1957-2011. <https://doi.org/10.1021/cr2001756>
- Zhang, S., Xing, J., Sarwar, G., Ge, Y., He, H., Duan, F., Zhao, Y., He, K., Zhu, L., Chu, B. (2019) Parameterization of heterogeneous reaction of SO<sub>2</sub> to sulfate on dust with co-existence of NH<sub>3</sub> and NO<sub>2</sub> under different humidity conditions, *Atmospheric Environment*, 208, 133-140. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2019.04.004>
- Zheng, B., Zhang, Q., Zhang, Y., He, K.B., Wang, K., Zheng, G.J., Duan, F.K., Ma, Y.L., Kimoto, T. (2015) Heterogeneous chemistry: a mechanism missing in current models to explain secondary inorganic aerosol formation during the January 2013 haze episode in North China, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 15(4), 2031-2049. <https://doi.org/10.5194/acp-15-2031-2015>

### Authors Information

- 이아론 (이화여자대학교 환경공학과 석사과정생)  
(aronewha@ewhain.net)
- 김용표 (이화여자대학교 화학신소재공학과 교수)  
(yong@ewha.ac.kr)
- 김나경 (이화여자대학교 화학신소재공학과 연구교수)  
(nkkim0912@gmail.com)
- 정해진 (국립환경과학원 기후대기연구부 대기환경연구과 연구사)  
(haejin13@korea.kr)
- 이지이 (이화여자대학교 환경공학과 교수)  
(yijiyi@ewha.ac.kr)
- 정창훈 (경인여자대학교 보건의료관리과 교수)  
(jch@kiwu.ac.kr)