

## 이차 에어러솔 생성 잠재력 평가를 위한 Potential Aerosol Mass (PAM) 챔버의 제주도 고산 대기분석 적용

### A Preliminary PAM Measurement of Ambient Air at Gosan, Jeju to Study the Secondary Aerosol Forming Potential

강은하 · William H. Brune<sup>1)</sup> · 김상우<sup>2)</sup> · 윤순창<sup>2)</sup> · 정무현 · 이미혜\*

고려대학교 지구환경과학과

<sup>1)</sup>Department of Meteorology, The Pennsylvania State University, USA

<sup>2)</sup>서울대학교 지구환경과학부

(2011년 4월 25일 접수, 2011년 6월 22일 수정, 2011년 8월 16일 채택)

Eunha Kang, William H. Brune<sup>1)</sup>, Sang-Woo Kim<sup>2)</sup>,

Soon-Chang Yoon<sup>2)</sup>, Mu Hyun Jung and Meehye Lee\*

*Department of Earth and Environmental Sciences, Korea University*

*<sup>1)</sup>Department of Meteorology, The Pennsylvania State University, USA*

*<sup>2)</sup>School of Earth and Environmental Sciences, Seoul National University*

(Received 25 April 2011, revised 22 June 2011, accepted 16 August 2011)

### Abstract

The secondary aerosol forming potential of ambient air was first measured with the Potential Aerosol Mass (PAM) chamber at Gosan supersite on Jeju island from October 22 to November 5, 2010. PAM chamber is a small flow-through photo-oxidation chamber with extremely high OH and O<sub>3</sub> levels. The OH exposure in the PAM chamber was  $(2 \pm 0.4) \times 10^{11} \sim (6 \pm 1.2) \times 10^{11}$  molecules cm<sup>-3</sup> s and was similar to 2 to 5 days of aging in the atmosphere. By periodically turning on and off UV lamps in the PAM chamber, ambient aerosol and newly formed aerosol (e.g. called as PAM aerosol) was alternately measured. Aerosol number and mass concentration in the range of 10~487 nm in diameter was measured by SMPS 3034. With UV lamps on, the nucleation mode particles smaller than 50 nm in diameters were formed. Their number concentration was greater than 10<sup>5</sup> cm<sup>-3</sup>, leading to increase in aerosol mass by 0~8 μg m<sup>-3</sup>. The variations of PAM and ambient aerosols were greatly dependent on characteristics of air masses such as precursor concentrations and degree of aging. This preliminary results suggests that PAM chamber is useful to assess the aerosol formation potential of air mass and its impact on the air quality. The further analysis of data with gaseous and particulate measurements will be done.

**Key words** : Potential Aerosol Mass (PAM) chamber, Secondary aerosol, Photo-oxidation, Aerosol forming potential, Ambient air

---

\*Corresponding author.  
Tel : +82-(0)2-3290-3178, E-mail : meehye@korea.ac.kr

## 1. 서 론

대기 중 존재하는 에어러솔은 생성 기작에 따라 배출원에서 물리적으로 직접 배출되는 일차 에어러솔(Primary Aerosol: PA)과 대기 중에 이미 존재하고 있던 전구물질이 광화학 또는 화학반응에 의해 생성되는 이차 에어러솔(Secondary Aerosol: SA)로 나눌 수 있다(Seinfeld and Pandis, 2006). 이차 에어러솔은 주로 미세먼지 영역에 존재하기 때문에 인체에 미치는 영향이 크며 화학적 특성에 따라 구름생성 응결핵(Cloud Condensation Nuclei: CCN)으로의 역할을 하며 지구복사평형에 영향을 끼친다(Baltensperger *et al.*, 2008; Forster *et al.*, 2007).

이차 에어러솔이 될 수 있는 전구물질로는 SO<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub>, NO<sub>x</sub>와 일부 Volatile Organic Compounds (VOCs)를 들 수 있는데, 이 중 특히 이차 유기 에어러솔(Secondary Organic Aerosol: SOA)이 될 수 있는 VOCs의 종류 및 생성 기작이 매우 복잡하고 불분명하다. 최근에는 그 동안 SOA의 전구기체로 여겨지지 않던 isoprene이나 Primary Organic Aerosol (POA)이 배출될 때 존재하는 Intermediate VOCs (IVOCs), Semi-volatile VOCs (SVOCs), 또는 매우 휘발성이 강한 C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>도 이차 에어러솔 생성에 기여할 수 있다는 연구 결과가 발표되기도 하였다(Carlton *et al.*, 2009; Presto *et al.*, 2009; Volkamer *et al.*, 2009; Robinson *et al.*, 2007). 또한 일차 에어러솔이 이차 에어러솔 생성 반응의 핵으로 존재하거나, 입자-가스상 분배 평형에 영향을 주는 등의 상호작용에 의해서도 에어러솔의 농도 및 성질을 변화시킬 수 있다는 연구 결과도 있다(Volkamer *et al.*, 2009, 2007). 따라서 에어러솔이 지구복사 평형에 주는 영향을 정확히 파악하기 위해서는 무엇보다도 SOA의 원인물질 및 생성 메커니즘 규명, 그리고 SOA가 대기 중에서 광화학노화(photochemical aging)됨에 따른 특성 변화에 관한 연구가 필요하다.

SOA의 생성 및 노화에 관한 연구는 모델링 및 스모그 챔버를 이용한 실험으로 주로 이루어졌다(Hallquist *et al.*, 2009; Kroll and Seinfeld, 2008). 스모그 챔버는 수백 리터 이상 용량의 배치 스타일(batch style) 테플론 반응기로 대기 중과 유사한 산화 조건으로 맞추어 SOA 생성을 모사하는 것이다. 따라

서 반응 메커니즘 및 반응산물의 종류 및 농도를 규명하는 데 유용하게 이용되었다(Alfarra *et al.*, 2006; Lee *et al.*, 2006; Gao *et al.*, 2004). 하지만 배치 스타일의 스모그 챔버 구성상 wall loss로 인한 간섭이 크고(Matsunaga and Ziemann, 2010), SOA 생성 반응이 매우 느림에도 불구하고 챔버 내 체류시간이 수 시간에 그치는 등 대기 중 에어러솔의 생성 및 노화 현상을 모사하기에는 많은 한계점을 가지고 있다. 그리고 OH와 같은 산화물질의 농도를 실시간으로 측정하거나 조절할 수 없기 때문에 산화조건에 따른 에어러솔의 특성변화를 관찰하기 어려웠다. 따라서 기존의 스모그 챔버 실험결과를 바탕으로 한 SOA yield의 모델링 결과는 실제 대기 중에서 측정된 값보다 매우 낮아 큰 오차를 보였다(Volkamer *et al.*, 2006). 또한 스모그 챔버는 크기가 매우 크고 이동이 어려우며 크기 및 반응시간의 제한성으로 실제 대기 중에서 이차 에어러솔 생성 잠재력을 평가하는 용도로는 쓰일 수 없다.

따라서 스모그 챔버를 보완하고 실제 대기에서의 적용을 위해 PAM 챔버가 고안되었다(Kang *et al.*, 2007). PAM 챔버는 그 안으로 적은 용량의 공기가 연속적으로 흐르게 하며 과량의 OH와 O<sub>3</sub>을 생성시켜 이차상 에어러솔 전구기체의 산화반응을 촉진시키고 짧은 시간에 이차상 에어러솔의 생성을 유도하는 광화학반응기이다. SO<sub>2</sub> 및 여러 종류의 자연적 또는 인위적 VOCs를 PAM 챔버 안에서 반응시켜 이차 에어러솔을 얼마나 효과적으로 생성하는지, 그리고 생성된 이차 에어러솔의 yield가 스모그 챔버의 결과와 비교할 수 있음을 밝혀 PAM 챔버가 공기의 노화과정을 적절히 모사할 수 있음을 보여주었다(Kang *et al.*, 2007). 또한 PAM 챔버 안에서 SOA 전구기체의 종류 및 농도 그리고 OH exposure에 따라서 생성된 SOA의 산화특성이 노화된 실제 대기에서 측정된 SOA의 특성과 유사함을 밝힘으로써(Kang *et al.*, 2011) PAM 챔버가 SOA의 aging process를 연구하는데 유용하게 쓰일 수 있음을 보여주었다. 다른 연구그룹에서도 연속흐름 형식의 산화반응기를 사용하여 SOA의 OH에 따른 heterogeneous oxidation에 관한 연구결과를 발표하였지만, 실험조건이 실제 대기 조건과는 달랐다(George and Abbatt, 2010; Jimenez *et al.*, 2009). PAM 챔버를 이용한 지금까지의 연구는 모두 실험실에서 제한된 조건에서 알려진 전구기체

로부터 생성되는 이차 에어러솔에 관한 것이었으며, 실제 대기에 적용한 결과는 아직 발표되지 않았다.

따라서 본 연구에서는 실제 대기의 공기가 광화학 반응에 의해 생성시킬 수 있는 이차 에어러솔 생성 잠재력을 알아보기 위하여 PAM 챔버를 실제 대기 분석에 적용하였다. PAM 챔버는 제주도 고산측정소에 설치하였으며, 공기계에 따른 에어러솔의 생성 특성을 조사하였다.

## 2. 연구방법

### 2.1 PAM 챔버의 구조 및 원리

PAM (Potential Aerosol Mass) 챔버는 펜실베이니아 주립대학교에서 개발한 광화학반응 (photo-oxidation) 챔버이다 (Kang *et al.*, 2007). PAM 챔버의 원리는 UV lamp (BHK Inc. 185 nm ozone producing Analamp)에 의해 H<sub>2</sub>O와 O<sub>2</sub>를 광분해시켜 OH, HO<sub>2</sub>와 오존을 생성하여 가스상 및 입자상 물질의 광화학 산화반응을 일으키는 것이다. 이 광화학 산화 반응으로 이차 에어러솔이 새로 생성되거나 기존 에어러솔의 물리화학적 특성이 변화되며 가스의 조성 및 성분 변화도

일어나게 된다. 이를 다양한 분석기기를 연결하여 측정할 수 있다.

이 연구에서 사용된 PAM 챔버는 실외 대기에서 사용 가능하도록 개선 제작되었으며, 그림 1에서 보여지는 바와 같이 소형 (18리터) 알루미늄 재질의 원통형 실린더에 두 개의 UV 램프를 설치하였다. UV 램프는 직접 공기에 닿지 않도록 보호하기 위하여 테플론 관 안에 삽입하여 실린더에 장착하였는데, 테플론 관 안에 공기가 있을 경우 고농도의 오존이 관 내부에 축적되고, UV 램프에서 발생하는 열로 온도가 상승될 수 있기 때문에 이를 방지하기 위하여 질소 가스가 연속적으로 흐르게 하였다. 샘플 공기는 연속적으로 챔버 내부를 흐르게 된다. 공기 중의 O<sub>2</sub>와 H<sub>2</sub>O는 185 nm와 254 nm 파장의 UV 조사에 의해 광분해 되어 오존과 OH 라디칼을 생성하는데 O<sub>3</sub>/OH/HO<sub>2</sub>의 상호 반응에 의해 일정한 오존과 OH 농도가 유지된다. 자세한 내용은 Kang *et al.* (2007)에 언급하였다. 에어러솔은 스테인리스 스틸이나 구리 튜빙을 SMPS와 같은 연속 측정장비에 연결하고 오존 등의 가스상 물질은 테플론 튜빙을 기기와 연결하여 연속 측정한다. PAM 챔버는 그림 1과 같이 고산 측정소 지붕에 설치하고 Scanning Mobility Particle Sizer

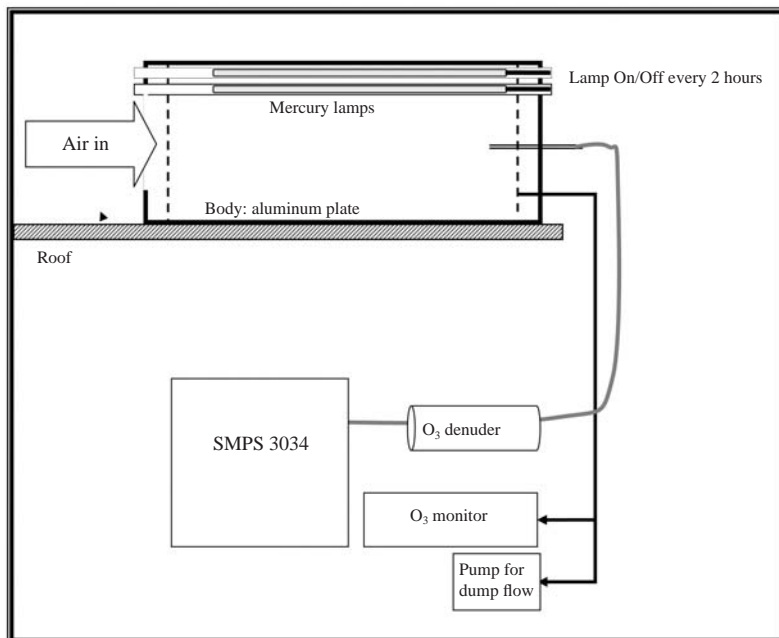


Fig. 1. Schematic diagram of the PAM chamber setup at Gosan supersite.

(SMPS 3034, TSI)와 오존 모니터(UV Photometric O<sub>3</sub> Analyzer, 49C, Thermo Environmental Instruments)를 연결하였으며, 챔버에서 생성된 과량의 오존을 제거하기 위하여 Carulite 촉매(Carulite 200, Carus)로 채운 오존 디뉴더를 SMPS로 들어가기 전에 연결하였다. 공기는 연속적으로 PAM 챔버를 통과하여 SMPS로 들어가게 되며 SMPS와 오존모니터 외 여분의 펌프를 연결하여 총 유량이 5 Liter min<sup>-1</sup>이 되도록 맞추었다. 챔버로 들어가는 공기는 가스상 및 입자상 오염물질 모두를 포함할 수 있도록 챔버의 입구(직경 10cm)를 열었으며, 입구에는 벌레나 동물, 종이조각과 같은 이물질이 들어가지 못하도록 미세한 스테인리스 스틸 스크린을 부착하였다.

과량의 OH와 오존으로 인한 광화학적 산화가 일어났을 때와 일어나지 않았을 때의 공기의 특성을 비교하기 위해서 2시간씩 주기적으로 UV 램프를 끄고 켜고를 반복하였다. UV 램프를 켜서 발생되는 과량의 오존은 오존 모니터를 이용하여 측정하였다. 에어러솔의 질량 농도는 밀도를 1.4 g cm<sup>-3</sup>로 가정하고 SMPS에서 측정되는 에어러솔의 입경별 수농도 분포를 환산하여 구했다. SMPS에는 cut-size 0.8 µm인 임팩터를 장착하여 공기역학적 입경이 0.8 µm 이하인 입자(PM0.8)만을 측정하였다.

PAM 챔버는 길이 60cm, 직경 10cm의 원통형 실린더에 5 Liter min<sup>-1</sup>의 유량의 공기가 주입되므로 난류(turbulent flow)가 유지되지만(Raynolds number 5000 이상), 측정하는 에어러솔이 직경 0.8 µm 이하이기 때문에 isokinetic sampling을 하지 않은 것에

의한 에어러솔 손실은 매우 적을 것으로 예상되었다. 또한 실험에 앞서, PAM 챔버를 통과하지 않았을 때와 통과하였을 경우의 PM0.8의 질량농도를 비교해보았는데 PAM 챔버를 통과하였을 경우 최대 약 10%의 손실만이 있었다. 본 실험에서는 실제 대기를 항상 PAM 챔버로 통과하도록 하면서 PAM 챔버 내의 UV 램프를 켜다 끄는 것을 반복하며 대기 중 존재하고 있던 일차 에어러솔의 농도와 PAM 챔버에서 생성되는 이차 에어러솔의 농도를 측정했기 때문에 PAM 챔버 유무에 따른 10% 정도의 질량 손실은 고려하지 않아도 되었다.

결과 해석을 위하여 국립환경과학원 고산관측소에서 측정한 시간별 SO<sub>2</sub> 농도 및 기상청 고산기상대의 기상자료를 사용하였다.

실험은 2010년 10월 22일 0시부터 2010년 11월 5일 오후 4시까지 연속적으로 수행하였으며 10월 23일 12시부터 10월 28일 0시까지 강우와 강풍으로 인해 잠시 중단하였다. 총 실험기간 및 기상 조건은 표 1과 같다.

## 2. 2 OH exposure calibration

OH exposure는 공기가 대기 중의 주요 산화제인 OH에 얼마나 노출되었는지를 나타내 주는 값으로 OH 농도에 exposure time(노출지속시간)을 곱하여 얻을 수 있다. OH 라디칼은 O<sub>2</sub>나 H<sub>2</sub>O가 UV에 의해 광분해 되면서 생성되며 이때 O<sub>3</sub>도 같이 생성된다. 따라서 OH exposure는 UV 램프의 조사 강도와 H<sub>2</sub>O 농도에 따라 변화하게 되며 다음 그림 2와 같이 OH

**Table 1. Summary of the average meteorological parameters during the experiment.**

Date	Temperature (°C)	Relative humidity (%)	Wind speed (m/s)	Wind direction (°)
	Mean (Max, Min)	Mean (Max, Min)	Mean (Max, Min)	Direction (hours)*
10.22	20(22, 18)	63(75, 45)	5(9, 2)	2(8), 5(6)
10.23	20(22, 18)	75(89, 64)	4(6, 2)	5(11), 2(9)
10.28	12(13, 11)	54(64, 36)	12(16, 8)	34(14), 36(10)
10.29	13(16, 9)	57(65, 51)	7(12, 4)	36(16), 2(4)
10.30	13(17, 14)	60(67, 55)	7(11, 4)	34(9), 36(8)
10.31	15(16, 14)	64(74, 44)	9(15, 5)	34(13), 36(4)
11.1	15(16, 14)	51(59, 39)	13(16, 11)	32(17), 34(7)
11.2	13(16, 11)	57(66, 45)	14(15, 13)	34(15), 36(7)
11.3	12(13, 10)	53(59, 47)	8(12, 4)	34(15), 36(7)
11.4	13(16, 10)	59(67, 47)	4(8, 1)	32(9), 5(5)
11.5	15(17, 13)	58(65, 46)	6(8, 3)	34(10), 32(5)

\*Direction (hours) represents the most 2 frequent wind directions and their lasting hours. The north is denoted to 360° and the south is to 180°, which is measured every 10°.

exposure 보정 실험 결과를 사용하여 PAM 챔버 내의 OH exposure 값을 구하였다. Parameterized OH exposure는 챔버 내의 수증기 농도와 UV 램프 조사로부터 생성되는 O<sub>3</sub> 농도를 다양하게 변화시키고 이때 생성되는 OH와의 반응에 의해 소모되는 SO<sub>2</sub> 가스의 농도 차이를 이용하여 실험적으로 구하였다. 이때 SO<sub>2</sub>가 OH와의 반응에 의해 소모되는 것만을 heterogeneous reaction에 의해 손실되는 것으로부터 구분하기 위하여 실험실 내에서 pure air에 수증기와 SO<sub>2</sub> 가스를 혼합한 후 SO<sub>2</sub> 농도 변화를 추적하여 반영하였다. 실험 결과, 유량 변화는 OH exposure 값을 변화시키는 데 기여도가 미미하였으며, 오존 농도와 H<sub>2</sub>O 농도만이 큰 변화를 주어 이들 두 측정값을 사용하여 경험식을 구하였다. OH exposure의 오차는 SO<sub>2</sub>, O<sub>3</sub>, 습도, 온도, 유량, 압력 측정시 발생하는 오차를 이용한 propagation error를 이용하여 21% (absolute error, 2σ confidence level)로 얻어졌다. Parameterized OH exposure 식을 사용하여 OH 라디칼 농도를 측정하지 않고도 쉽게 측정할 수 있는 대기 중 상대습도와 온도, 그리고 PAM 챔버 내에서 생성되는 O<sub>3</sub> 농도 값을 대입하여 챔버 내의 OH exposure 값을 계산적으로 구할 수 있었다. O<sub>3</sub>은 오존 모니터를 사용하여 직접 측정하였고, H<sub>2</sub>O(g)의 농도는 고산 기상관측소의 상대 습도와 온도 관측 값을 이용하여 계산하였다. 대기 중 상대습도에 따라 달라지기는 하지만, PAM 챔버 내에서의 OH exposure는  $(2 \pm 0.4) \times 10^{11}$

$\sim (6 \pm 1.2) \times 10^{11}$  molecules cm<sup>-3</sup> s로 대기 중 일반적인 OH 농도를  $1.5 \times 10^6$  molecules cm<sup>-3</sup>이라 할 경우 (Mao *et al.*, 2009) 2~5일 동안 노화(aging)된 조건을 나타낸다. PAM 챔버 내 O<sub>3</sub>/OH 비는 대략  $2 \times 10^4 \sim 5 \times 10^4$  수준이었다. 실제 대기에서는 OH의 농도가  $2 \sim 20 \times 10^6$  molecules cm<sup>-3</sup>범위에서 크게 변하며 (Ren *et al.*, 2003) 이에 따라 O<sub>3</sub>/OH 비는  $10^4 \sim 10^5$  내에서 지역과 시간에 따라 다르게 나타난다. 따라서 실제대기보다 수십에서 수백배 높은 O<sub>3</sub>과 OH 농도에도 불구하고, 주요 산화제의 비를 고려할 때 PAM 챔버의 산화환경이 실제대기와 크게 다르지 않음을 보여준다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1 PAM 측정 결과 해석

PAM 챔버 측정 결과 해석에 대한 자세한 설명을 위하여 11월 4일 3시에서 7시까지의 측정결과를 다음에 나타내었다. PAM 챔버에서 UV 램프를 켜었을 때 (PAM On 조건) O<sub>3</sub> 농도는 1 ppmv 이상으로 증가하였으며, 램프를 끄면 O<sub>3</sub> 농도는 감소하여 50 ppbv 이하의 대기 중 농도 범위로 유지되었다. O<sub>3</sub> 농도는 램프를 켜자마자 매우 빠르게 증가했으며 O<sub>3</sub> 농도가 증가하는 것과 동시에 에어러솔 질량농도도 같이 증가하였다(그림 3(a)). 이는 램프를 켜는 동시에 O<sub>3</sub> 및 OH가 생성되며 전구물질의 광화학 산화반응에 의해 이차 에어러솔의 생성 반응도 매우 빠르게 일어났음을 의미한다. 이 결과는 실험실에서 단일 전구물질(SO<sub>2</sub>와 단일 VOC)을 사용한 결과(Kang *et al.*, 2011; Kang *et al.*, 2007)와 매우 유사하였으며, PAM 챔버를 실제 대기에 적용하였을 때도 이차 에어러솔의 생성반응이 순간적으로 매우 빠르게 일어남을 보여주었다.

PAM 챔버에서 UV 램프가 켜졌을 때와 그렇지 않은 때를 그림 3(a)에서 보면, PAM 챔버의 UV 램프가 켜졌던 4시에서 6시 사이의 에어러솔 질량 농도가 전후 구간인 3~4시, 6~7시 시기보다 높았다. 이는 대기 중에 존재하고 있던 에어러솔 전구물질들이 UV 램프의 조사로 생성된 광량의 OH와 O<sub>3</sub>에 의해 산화되고 이차 에어러솔로 전환되어 농도가 증가하였기 때문이다. 따라서 대기 중에 이미 존재하고 있던(pre-existing) 에어러솔의 농도와 PAM 챔버의 광화학산화반응에 의해 생성된 에어러솔의 농도 차이

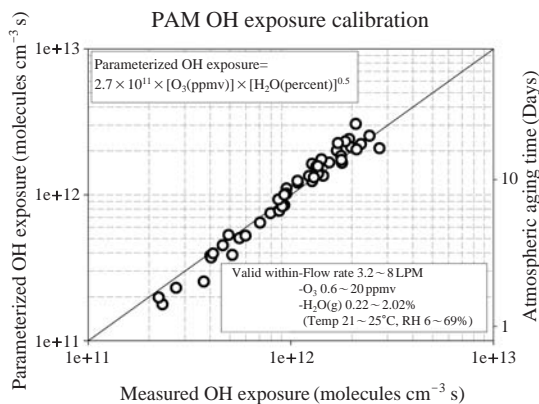
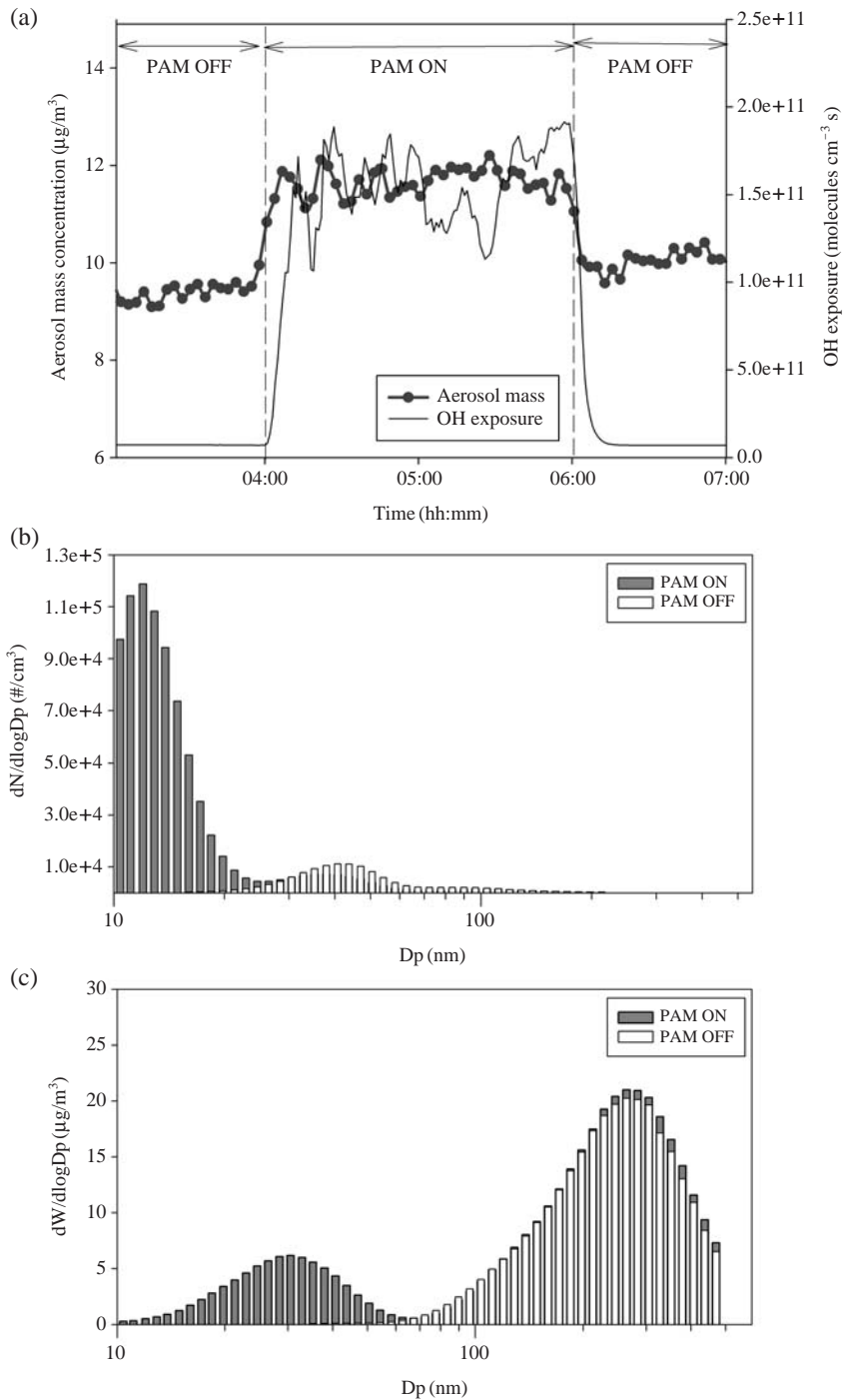


Fig. 2. OH exposure calibration curve and the empirical formula for the OH exposure. The absolute uncertainty in OH exposure is estimated to be  $\pm 21\%$  at the 2σ confidence level.



**Fig. 3.** Detailed view of PAM on and off measurement on November 4. (a) Time series of aerosol mass concentration obtained by SMPS volume measurement (PM0.8), (b) average aerosol number concentration distribution for PAM on and off condition, (c) average aerosol mass concentration distribution for PAM on and off condition. 21% of absolute error bar ( $2\sigma$  confidence level) is considered for OH exposure.

(즉, 4~6시의 에어러솔 농도와 3~4시 및 6~7시의 농도 차이)는 이 공기체가 대기 중에 더 머물 경우, 광화학 산화반응에 의하여 추가로 증가할 수 있는 잠재적 에어러솔의 농도 (Aerosol forming potential) 를 나타낸다. 즉, PAM 챔버 안에서 UV 램프를 켜진 상태에서 에어러솔의 농도는 이 공기가 대기 중에서 2~6일 정도 (PAM 챔버 OH exposure로 환산) 더 머물게 된다면 생성될 수 있는 에어러솔의 농도라고 볼 수 있다. 따라서, 앞으로 UV 램프를 켜졌을 때 (PAM On 조건에서) PAM 챔버에서 생성되는 에어러솔을 “PAM 에어러솔”이라 명명하여 PAM Off 조건에서 측정되는 실제 대기에서 존재하는 에어러솔과 구분하도록 한다.

그림 3(b), (c)는 램프를 켜졌 때와 꺼졌 때의 입자들의 평균적인 크기 분포를 보여준다. 이는 그림 3(a)에서 PAM On 구간과 PAM Off 구간에서 각각 2시간 동안 측정된 에어러솔의 입경별 수농도 및 질량농도 분포 값을 램프를 켜기 전후 각각 15분의 자료를 제외하고 평균하여 사용하였다. 그림 3(c)의 질량농도 분포는 주로 50 nm보다 작은 에어러솔로 광화학산화반응에 의해 생성된 이차 에어러솔임을 보여준다. 200~350 nm 크기의 에어러솔 질량농도도 PAM On 구간에서 다소 증가하는 것이 보였으나, 그 농도 차이가 미미하였으며 mode 변화도 없었기 때문에 대기 중에 이미 존재하던 에어러솔에 partitioning 되어 에어러솔의 크기를 증가시키는 데 크게 기여하지 않았음을 보여준다. PAM Off 구간의 수농도는 최대  $10^4$  particles  $\text{cm}^{-3}$  을 넘지 않았으나 PAM On 구간의 PAM 에어러솔의 수농도는  $10^5$  particles  $\text{cm}^{-3}$  을 초과하였다. 즉, PAM On 구간에서 생성된 에어러솔이 50 nm 이하의 매우 작은 크기였음에도 불구하고 수농도가 매우 높아 그림 3(a)와 같이 질량농도 증가에 기여하게 된 것이다.

PAM On 구간에서 50 nm 이하의 극미세 에어러솔이 생성된 이유 중 하나로 상대습도는 낮으나 광화학반응에 의한 반응산물의 농도가 매우 높아서 핵화 (nucleation)에 의한 새로운 입자 생성과정 (new particle formation)을 들 수 있다. 이 날의 상대 습도는 60% 이하로 유지되었다. 하지만, 본 연구기간 동안에는 비가 왔던 날에는 측정을 하지 않았기에 구름 생성 과정에서의 heterogeneous oxidation에 의한 이차 에어러솔 생성 여부 및 습도에 의한 영향을 살펴볼

수 없었으며, 이는 후속 연구에서 알아 볼 수 있을 것으로 기대한다.

### 3.2 일별 PAM 실험 결과

전체 실험기간 동안 시간별 PAM 측정결과를 중요한 이차 에어러솔 전구기체 중 하나인  $\text{SO}_2$  농도와 비교하였다.  $\text{SO}_2$ 는 국립환경과학원 고산측정소에서 측정한 대기 중 한 시간 평균 농도이다. 그림 4는 일별 PAM 측정 결과로, OH exposure는 램프를 끄거나 켜기 전후 10분의 값을 제외한 평균값이다. UV 램프를 켜서 광화학산화를 유도하였을 때 에어러솔 질량이 높아지거나(예: 10월 21일 오후 4시, 10월 22일 4시, 11월 1일, 3~5일 등) 반대로 UV 램프를 켜도 증가하지 않았던 구간도 있었는데, 측정 기간 동안 PAM 에어러솔 질량 농도는 대기 중 에어러솔보다 많게는  $8 \mu\text{g m}^{-3}$  이상 증가하기도 하였다. 좀 더 자세히 살펴보면, 10월 22일부터 23일 11시까지 비가 오기 전에는 SMPS에서 측정된 에어러솔 (PM<sub>0.8</sub>)의 질량농도는  $5 \mu\text{g m}^{-3}$  이하로 매우 낮았으며 PAM On 구간에서 이차 에어러솔 생성도 거의 이루어지지 않았다. 이 시기의  $\text{SO}_2$  농도는 2 ppbv 이하로 매우 낮았으며 북풍 계열의 바람이 불었기 때문에 에어러솔이나  $\text{SO}_2$  뿐만 아니라, 다른 이차 에어러솔의 전구기체의 농도도 매우 낮았을 것으로 유추할 수 있다.

강우 후 10월 28일부터 10월 31일까지 PM<sub>0.8</sub>의 농도는  $10 \mu\text{g m}^{-3}$  이하였으며, 시간에 따라 PAM 에어러솔이 생성되는 때도 있었고 생성되지 않는 때도 있었다.  $\text{SO}_2$ 의 농도는 PAM 에어러솔이 거의 생성되지 않았던 10월 29일 6시까지 2 ppbv 이하였으며, 생성되었던 29일 6~10시, 12~오후 2시 사이에는 3 ppbv로 생성되지 않았던 시기보다는 다소 높았다. 하지만, 10월 29일 오후 6시부터 10시 사이에는 에어러솔 농도가 급격하게 변해서 PAM On 구간과 PAM Off 구간의 농도 차이를 볼 수 없는 경우도 있었는데, 이렇게 농도가 매우 빨리 변하는 경우에는 2시간 간격의 PAM On/Off로 PAM 에어러솔 생성 여부를 판단할 수 없었다. 10월 31일 오후 6시 이후부터는  $\text{SO}_2$ 와 PAM 에어러솔이 동시에 급격하게 증가하였다. 이 때는 주로 북풍계열 바람이 강했는데 대기 중 에어러솔의 농도도 또한 높았기 때문에 가스상 및 입자상 오염물질을 포함한 오염공기가 이동하여 왔음을 유추할 수 있다.

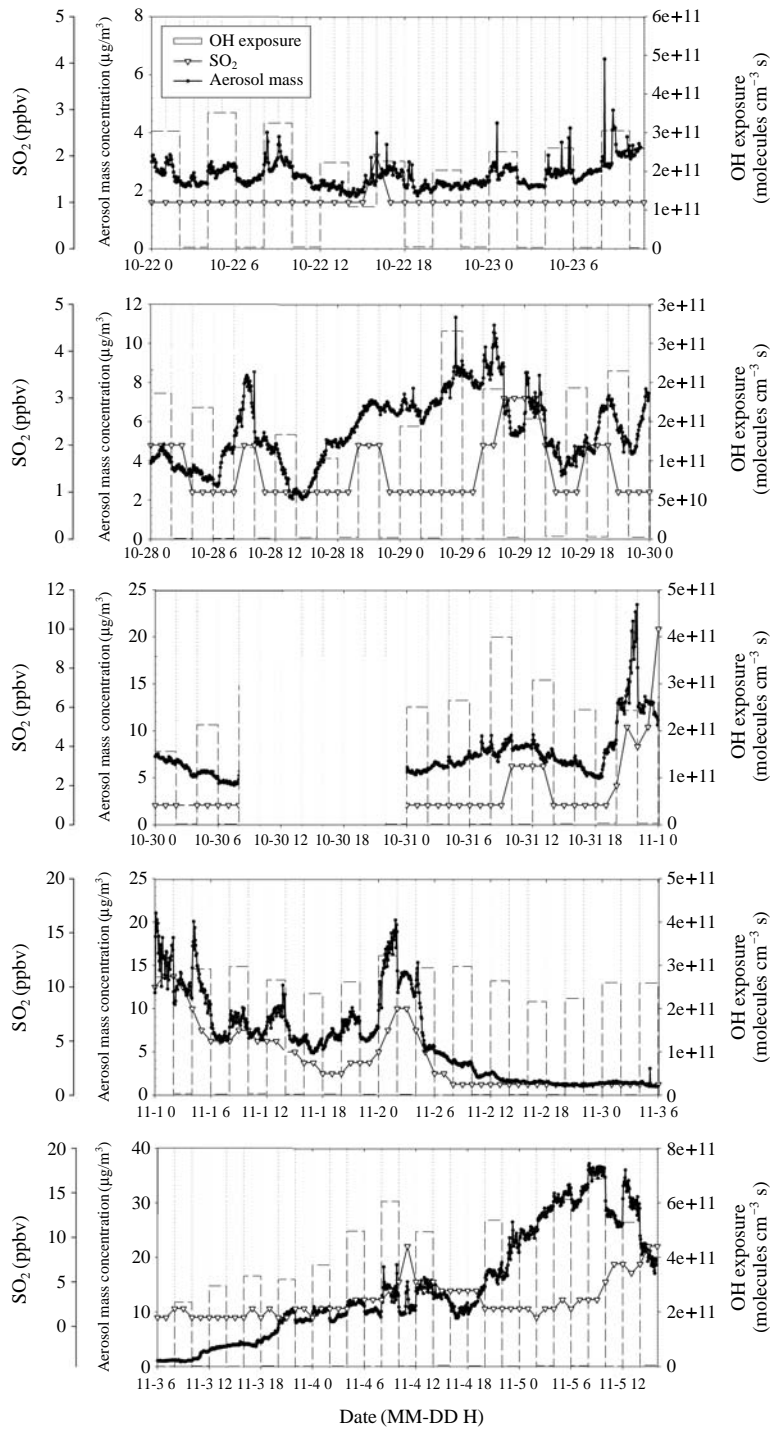


Fig. 4. PAM measurement and SO<sub>2</sub> concentration during the entire period. OH exposure bar represents the UV lamp on condition in the PAM chamber (PAM On) and the averaged OH exposure value at a given time period. 21% of absolute error bar (2σ confidence level) is considered for OH exposure.



11월 1일에는 PM<sub>0.8</sub>의 농도도  $10 \mu\text{g m}^{-3}$  이상으로 높아지는 구간이 있었는데 PAM 에어러솔도 1일 오후 2~4시를 제외하고는 대기 중 에어러솔보다 농도가 높았다. 이때의 SO<sub>2</sub>는 10 ppbv까지 증가하였는데 PAM 에어러솔 생성 양상과 변화가 매우 유사하였다. 이 연구에서는 SO<sub>2</sub> 및 에어러솔의 질량/수농도만을 측정하였기 때문에 어떤 전구물질이 이차 에어러솔 생성에 직접적으로 기여하였는지 알 수는 없었다. 하지만, SO<sub>2</sub>와 PAM 에어러솔 생성 양상 변화를 통해 이때의 PAM 에어러솔은 SO<sub>2</sub>로부터, 또는 SO<sub>2</sub>가 배출될 때 같이 나오는 전구물질로부터 주로 생성되었을 것을 예측할 수 있다. 11월 1일은 북서풍이 주된 바람이었으며 풍속도 평균 13 m/s로 다소 높았다. 즉, 북서풍 계열의 바람이 불면서 이차 에어러솔 생성 전구물질이 많이 유입된 것으로 예측할 수 있다. 이와는 매우 다르게 11월 2일에는 강한 북풍이 불면서 PM<sub>0.8</sub>이  $4 \mu\text{g m}^{-3}$  이하로 매우 낮았으며 SO<sub>2</sub>의 농도도 낮았고 PAM 에어러솔 생성도 거의 볼 수 없었다.

11월 3일 오후 6시경부터 4일 낮까지의 경우에는 대기 중 에어러솔의 농도는 낮았지만 PAM 에어러솔 농도가 증가하여 이차 에어러솔이 생성될 수 있는 공기가 이동하였음을 유추할 수 있다. SO<sub>2</sub>의 농도 또한 다소 증가하여 11월 4일 11시에는 7 ppbv까지 상승하였다. 이와 반대로, 11월 4일 오후 6시부터 5일 6시까지 PM<sub>0.8</sub>의 농도가  $30 \mu\text{g m}^{-3}$ 까지 빠르게 증가하였으나 이와는 반대로 PAM 에어러솔 농도는 거의 증가하지 않았다. SO<sub>2</sub>의 농도도 다시 낮아져 4 ppbv 이하였으며 11월 5일 6시 이후가 되어서야 다시 서서히 증가하였다. 표 1에는 주풍향만을 제시하였지만, 시간에 따른 풍향 변화를 살펴보면, 11월 4일 저녁 빠르게 에어러솔의 농도가 증가한 시간대에는 주로 서풍계열의 바람이 많이 불었으며, 그와는 반대로 3일부터 4일 낮까지, 그리고 5일 아침 이후에는 북풍 계열의 바람이 불었다. 따라서, 서풍계열의 바람이 불 때 대기 중 에어러솔의 농도는 증가하였지만, 이차 에어러솔을 생성할 수 있는 전구물질의 농도는 낮았음을 알 수 있다.

종합하여 보면 이 연구에서 PAM 에어러솔 생성은 SO<sub>2</sub> 농도 변화와 그 경향이 매우 유사하였다. 그 이유는 본 측정기간동안 PAM 챔버 내에서 생성된 에어러솔은 주로 50 nm 이하였기 때문에 SO<sub>2</sub>가 과량의 OH에 의해 산화되어 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>가 되고 대기 중의 수분

과 결합하거나 NH<sub>3</sub>와 같은 염기성 성분과의 중화반응에 의해 이차 에어러솔 생성에 기여했을 것으로 볼 수 있다(Kang *et al.*, 2007). 하지만 PAM 챔버에서 생성된 에어러솔의 화학종 농도를 측정하지 않았다. 따라서 정량적으로 얼마만큼의 SO<sub>2</sub>가 PAM 챔버 내에서 이차 에어러솔 생성에 기여하였는지, 그리고 SO<sub>2</sub> 이외의 어떤 가스상 전구물질이 이차 에어러솔로 생성되었는지에 대해 알 수 없었다. 또한 SO<sub>2</sub>는 한 시간 평균자료만 있었으며, PAM 에어러솔과 대기 중 에어러솔을 동시에 측정하지 않았고 2시간의 간격을 두어 측정하였기 때문에, 전구물질 및 에어러솔의 시간 변화에 따른 PAM 에어러솔의 영향을 민감하게 볼 수 없었다. 그러나, PAM 챔버의 잠재적 에어러솔 생성반응이 SO<sub>2</sub>농도 변화 및 바람 방향 변화에 매우 민감하게 변하는 것으로 보아 PAM 챔버가 변화하는 공기계의 이차 에어러솔 생성 잠재력 특성을 감지할 수 있는 가능성을 시사해 주었다.

#### 4. 결 론

본 연구는 실제 대기가 광화학반응에 의해 생성시킬 수 있는 이차 에어러솔 생성 잠재력을 평가하기 위하여 제작된 PAM 챔버를 처음으로 제주도 고산 측정소에 적용한 결과이다. 2010년 10월 22일부터 11월 5일까지 연속적으로 실험을 하였으며, 주기적으로 PAM 챔버 내의 UV 램프를 켜고 끄는 것을 반복하여 대기 중에 이미 존재하고 있던 에어러솔과 PAM 챔버에서 광화학반응을 유도하여 생성되는 PAM 에어러솔을 번갈아 측정하였다. 챔버 내에서는 과량의 오존과 OH가 생성되었으며 OH exposure는  $(2 \pm 0.4) \times 10^{11} \sim (6 \pm 1.2) \times 10^{11}$  molecules cm<sup>-3</sup> s로 대기 중에서 2~5일 정도 노화된 조건을 재현하였다.

실험 결과, PAM 에어러솔의 농도는 실시간으로 변하는 공기계의 변화 양상을 민감하게 따라 반응하였다. PAM 에어러솔은 상대 습도 40~70%인 가을철 제주도 공기 특성 내에서 50 nm 이하의 매우 작은 입자였으나, 그 수농도가 매우 높아서 총 질량농도 증가가 분명하게 보였다. 또한 PAM 에어러솔 농도 변화 양상은 대기 중 극미세 에어러솔(SMPS에서 측정한 PM<sub>0.8</sub>)과 유사하게 변하기도 하였고, 때로는 대기 중 에어러솔이 높아질 때 반대로 낮아지

기도 하였다. 즉 PAM 에어러솔 농도는 대기 중 존재하는 이차 에어러솔 전구물질이 얼마나 존재하는지에 따라 달라지는데 에어러솔 농도 변화와는 다소 다르게 나타났다.

제주도는 국지오염원이 매우 적어 장거리 이동되어 오는 오염물질의 영향을 매우 크게 받는데 (Lee *et al.*, 2007), PAM 측정을 통하여 장거리 이동되어 온 공기체가 앞으로 얼마나 더 많은 에어러솔을 생성시킬 수 있는지를 측정할 수 있었다. 즉, 서풍계열이 불 때 중국 남쪽에서 이동하여 온 공기는 대기 중에서 이미 많이 산화된 공기로 현재 에어러솔의 농도는 높지만, 동아시아권에 더 오래 머물면서 추가로 에어러솔을 생성시킬 가능성은 낮은 공기로 예상할 수 있다. 반면에, 중국 북서쪽에서 이동하여 온 공기는 배출원에서 바로 배출되어 현재 에어러솔의 농도는 높지 않지만, 대기 중에 더 오래 머물게 될 경우 에어러솔 농도를 증가시킬 수 있는 가능성이 있는 공기로 가정할 수 있으며, 동아시아 해상에 오래 머물 경우 CCN으로 자랄 가능성이 커지며 기후변화에 미치는 영향도 커질 수 있다.

이 연구는 PAM 챔버를 고산 실제 대기에 처음 적용한 것으로, 우리나라에 이동하여 온 공기체가 에어러솔 농도 증가에 기여하는 바와 앞으로 기후변화에 어떤 영향을 미칠지를 이해하는데 PAM 측정결과가 이용될 수 있는 가능성을 보여주었다. 따라서 후속연구로 여러 종류의 가스상 전구기체 및 에어러솔의 화학성분 농도 분석, 이들의 실시간 측정으로 인한 PAM 에어러솔과의 정량적 농도 비교, 공기 이동경로에 따른 오염기원 분석과 같은 종합적인 연구가 이루어질 것이다.

### 감사의 글

본 연구는 한국연구재단의 기초연구과제 지원 (공동연구) 사업 KRF-2008-314-C00402의 지원으로 수행되었습니다.

### 참고 문헌

Alfarra, M.R., D. Paulsen, M. Gysel, A.A. Garforth, J. Dommen, A.S.H. Prévôt, D.R. Worsnop, U. Baltensperger,

and H. Coe (2006) A mass spectrometric study of secondary organic aerosols formed from the photooxidation of anthropogenic and biogenic precursors in a reaction chamber, *Atmos. Chem. Phys.*, 6, 5279-5293, doi:10.5194/acp-6-5279-2006.

Baltensperger, U., J. Dommen, M.R. Alfarra, J. Duplissy, K. Gaeggeler, A. Metzger, M.C. Facchini, S. Decesari, E. Finessi, C. Reinig, M. Schott, J. Warnke, T. Hoffmann, B. Klatzer, H. Puxbaum, M. Geiser, M. Savi, D. Lang, M. Kalberer, and T. Geiser (2008) Combined determination of the chemical composition and of health effects of secondary organic aerosols: the POLYSOA project, *J. Aerosol Med. Pulm. Drug. Deliv.*, 21(1), 145-154.

Carlton, A.G., C. Wiedinmyer, and J.H. Kroll (2009) A review of Secondary Organic Aerosol (SOA) formation from isoprene, *Atmos. Chem. Phys.*, 9, 4987-5005.

Forster, P., V. Ramaswamy, P. Artaxo, T. Berntsen, R. Betts, D.W. Fahey, J. Haywood, L. Lean, D.C. Lowe, G. Myhre, J. Nganga, R. Prinn, G. Raga, M. Schulz, and R. Van Dorland (2007) Changes in atmospheric constituents and in radiative forcing, in *Climate Change 2007: Contribution of working group I to the fourth assessment report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*. Edited by Solomon, S., D. Qin, M. Manning, Z. Chen, M.K.B. Marquis, K.B. Averyt, M. Tignor, and H.L. Miller, Cambridge University Press, Cambridge, 158-170.

Gao, S., M. Keywood, V. Varutbangkul, R. Bahreini, R.C. Flagan, and J.H. Seinfeld (2004) Low-molecular-weight and oligomeric components in secondary organic aerosol from the ozonolysis of cycloalkenes and alpha-pinene, *J. Phys. Chem.*, A108, 10147-10164.

George, I.J. and J.P.D. Abbatt (2010) Chemical evolution of secondary organic aerosol from OH-initiated heterogeneous oxidation, *Atmos. Chem. Phys.*, 10, 5551-5563, doi:10.5194/acp-10-5551-2010.

Hallquist, M., J.C. Wenger, U. Baltensperger, Y. Rudich, D. Simpson, M. Claeys, J. Dommen, N.M. Donahue, C. George, A.H. Goldstein, J.F. Hamilton, H. Herrmann, T. Hoffmann, Y. Iinuma, M. Jang, M.E. Jenkin, J.L. Jimenez, A. Kiendler-Scharr, W. Maenhaut, G. McFiggans, Th.F. Mentel, A. Monod, A.S.H. Prévôt, J.H. Seinfeld, J.D. Surratt, R. Szmigielski, and J. Wildt (2009) The formation, properties and impact of secondary organic aerosol: current and emerging issues, *Atmos. Chem. Phys.*, 9, 5155-5236, doi:

- 10.5194/acp-9-5155-2009.
- Jimenez, J.L., M.R. Canagaratna, N.M. Donahue, A.S.H. Prevôt, Q. Zhang, J.H. Kroll, P.F. DeCarlo, J.D. Allan, H. Coe, N.L. Ng, A.C. Aiken, K.S. Docherty, I.M. Ulbrich, A.P. Grieshop, A.L. Robinson, J. Duplissy, J.D. Smith, K.R. Wilson, V.A. Lanz, C. Hueglin, Y.L. Sun, J. Tian, A. Laaksonen, R. Raatikainen, J. Rautiainen, P. Vaattovaara, M. Ehn, M. Kulmala, J.M. Tomlinson, D.R. Collins, M.J. Cubison, E.J. Dunlea, J.A. Huffman, T.B. Onasch, M.R. Alfarra, P.I. Williams, K. Bower, K. Kondo, J. Schneider, F. Frewnick, S. Borrmann, S. Weimer, K. Demerjian, D. Salcedo, L. Cottrell, R. Griffin, A. Takami, T. Miyoshi, S. Hatakeyama, A. Shimono, J.Y. Sun, Y.M. Zhang, K. Dzepina, J.R. Kimmel, D. Sueper, J.T. Jayne, S.C. Herndon, A.M. Trimborn, L.R. Williams, E.C. Wood, A.M. Middlebrook, C.E. Kolb, U. Baltensperger, and D.R. Worsnop (2009) Evolution of organic aerosols in the atmosphere, *Science*, 326, 1525-1529.
- Kang, E., D.W. Toohey, and W.H. Brune (2011) Dependence of SOA oxidation on organic aerosol mass concentration and OH exposure: Experimental PAM chamber studies, *Atmos. Chem. Phys.*, 11, 1837-1851.
- Kang, E., M.J. Root, D.W. Toohey, and W.H. Brune (2007) Introducing the concept of Potential Aerosol Mass (PAM), *Atmos. Chem. Phys.*, 7, 5727-5744.
- Kroll, J.H. and J.H. Seinfeld (2008) Chemistry of secondary organic aerosol: Formation and evolution of low-volatility organics in the atmosphere, *Atmos. Environ.*, 42, 3593-3624.
- Lee, A., A.H. Goldstein, J.H. Kroll, N.L. Ng, V. Varutbangkul, R.C. Flagan, and J.H. Seinfeld (2006) Gas-phase products and secondary aerosol yields from the photooxidation of 16 different terpenes, *J. Geophys. Res.*, 111, D17305, doi:10.1029/2006JD007050.
- Lee, M., M. Song, K.J. Moon, J.S. Han, G. Lee, and K. Kim (2007) Origins and chemical characteristics of fine aerosol during the northeastern Asia regional experiment (Atmospheric Brown Cloud-East Asia Regional Experiment 2005), *Journal of Geophysical Research*, 112, D22S29, doi:10.1029/2006JD008210.
- Mao, J., X. Ren, W.H. Brune, J.R. Olson, J.H. Crawford, A. Fried, L.G. Huey, R.C. Cohen, B. Heikes, H.B. Singh, D.R. Blake, G.W. Sachse, G.S. Diskin, S.R. Hall, and R.E. Shetter (2009) Airborne measurement of OH reactivity during INTEX-B, *Atmos. Chem. Phys.*, 9, 163-173, doi:10.5194/acp-9-163-2009.
- Matsunaga, A. and P.J. Ziemann (2010) Gas-wall partitioning of organic compounds in a Teflon film chamber and potential effects on reaction product and aerosol yield measurements, *Aerosol. Sci. Tech.*, 44(10), 881-892.
- Presto, A.A., M.A. Miracolo, J.H. Kroll, D.R. Worsnop, A.L. Robinson, and N.M. Donahue (2009) Intermediate-volatility organic compounds: a potential source of ambient oxidized organic aerosol, *Environ. Sci. Technol.*, 43(13), 4744-4749.
- Ren, X., H. Harder, M. Martinez, R.L. Leshner, A. Oligier, T. Shirley, J. Adams, J.B. Simpas, and W.H. Brune (2003) HOx concentrations and OH reactivity observations on New York City during PMTACS-NY2001, *Atmos. Environ.*, 37, 3627-3637.
- Robinson, A.L., N.M. Donahue, M.K. Shrivastava, E.A. Weitkamp, A.M. Sage, A.P. Grieshop, T.E. Lane, J.R. Pierce, and S.N. Pandis (2007) Rethinking organic aerosols: semivolatile emissions and photochemical aging, *Science*, 315, 1259-262.
- Seinfeld, J.H. and S.N. Pandis (2006) Atmospheric chemistry and physics from air pollution to climate change, 2<sup>nd</sup> edition, John Wiley & Sons Inc. Hoboken, New Jersey, USA, 55-60.
- Volkamer, R., F.S. Martini, L.T. Molina, D. Salcedo, J.L. Jimenez, and M.J. Molina (2007) A missing sink for gas-phase glyoxal in Mexico City: Formation of secondary organic aerosol, *Geophys. Res. Lett.*, 34, L19807, doi: 10.1029/2007GL030752.
- Volkamer, R., J.L. Jimenez, F.S. Martini, K. Dzepina, Q. Zhang, D. Salcedo, L.T. Molina, D.R. Worsnop, and M.J. Molina (2006) Secondary organic aerosol formation from anthropogenic air pollution: Rapid and higher than expected, *Geophys. Res. Lett.*, 33, L17811, doi: 10.1029/2006GL026899.
- Volkamer, R., P.J. Ziemann, and M.J. Molina (2009) Secondary Organic Aerosol Formation from Acetylene (C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>): seed effect on SOA yields due to organic photochemistry in the aerosol aqueous phase, *Atmos. Chem. Phys.*, 9, 1907-1928.