

3B3) PAM 챔버 실험을 통한 SOA 생성 및 광화학적 노화

Secondary Organic Aerosol(SOA) Formation and Photochemical Aging: Experimental PAM Chamber Study

강 은 하^{1),2)} · William H. Brune²⁾

¹⁾고려대학교 지구환경과학과, ²⁾Department of Meteorology, the Pennsylvania State University, University Park, PA, USA

1. 서 론

SOA(Secondary Organic Aerosol)은 VOCs(Volatile Organic Carbons)와 같은 유기화합물이 OH나 O₃과의 광화학 산화반응에 의해 생성된다. SOA의 원인물질은 그 종류가 매우 다양하고 생성 메커니즘 또한 복잡하고 불분명하여 SOA의 농도예측 및 영향평가가 매우 어렵다. 미세입자의 성분 조성 중 OC(Organic Carbon)은 20~30% 정도(도시 대기 예 기준)를 차지하는데, SOA가 OC(Organic Carbon)에서 차지하는 비중은 지역적 차이를 두고 20~90%로 매우 크다. 따라서 에어러솔이 지구복사 평형에 주는 영향을 정확히 파악하기 위해서는 무엇보다도 SOA의 원인물질 및 생성 메커니즘 규명, 그리고 SOA가 대기중에서 광화학노화(photochemical aging)됨에 따른 특성 변화에 관한 연구가 필요하다.

SOA의 생성 및 노화에 관한 연구는 모델링 및 스모그 챔버를 이용한 실험으로 주로 이루어지고 있다. 기존의 스모그 챔버는 수백 리터 이상 용량의 배치 스타일(batch style) 테플론 반응기로 대기중과 유사한 산화 조건이 주어진 후 SOA 생성을 모사하는 것이었다. 배치 스타일의 스모그 챔버 구성상 wall loss로 인한 간섭이 크고, SOA 생성 반응이 매우 느림에도 불구하고 챔버 내 체류시간이 수시간에 그치는 등 대기 중 에어러솔의 생성 및 노화 현상을 모사하기에는 많은 한계점을 가지고 있다. 그리고 OH와 같은 산화물질의 농도를 측정하거나 조절할 수 없기 때문에 산화조건에 따른 에어러솔의 특성변화에 대한 연구는 어려웠다. 또한 스모그 챔버는 그 크기 및 반응시간의 제한성으로 대기질 측정소에서 변화하는 대기질의 이차상 에어러솔 생성 잠재력을 평가하는 용도로는 쓰일 수 없다.

따라서 본 연구에서는 기존의 스모그 챔버의 한계를 극복하고 새로운 접근방식을 사용한 Potential Aerosol Mass(PAM) 챔버를 소개한다(Kang et al., 2007). PAM 개념은 “고농도의 산화 조건에서는 이차 에어러솔의 생성속도만이 가속화된 뿐 생성된 에어러솔의 성분조성이나 농도는 저농도의 산화조건에서 천천히 생성된 것과 유사할 것이다”라는 가설 하에 연구되었다. PAM 챔버는 과량의 OH와 O₃을 챔버 내에서 생성시켜 이차상 에어러솔 전구기체의 산화반응을 촉진시켜 짧은 시간에 이차상 에어러솔의 생성을 유도하도록 제작되었다. 또한 PAM 챔버 내의 OH 농도를 변화시켜 산화조건에 따른 이차 에어러솔의 광화학적 노화(photochemical aging)현상을 알아 볼 수 있다. 발표에서는, PAM 챔버의 제작, 챔버에서 생성된 SOA의 질량 농도, 성분 조성 및 산화조건에 따른 SOA의 노화 정도에 관하여 소개하여 PAM 챔버의 실용가능성을 논의하고자 한다.

2. 연구 방법

PAM 챔버는 크기 19 L, 길이 60 cm, 직경 20 cm인 테플론 재질(FEP film, 0.5 mm 두께)의 실린더 형태의 연속흐름 챔버이다(그림 1). 샘플공기는 연속적으로 챔버로 유입되고 배출되며 유량 5 Lmin⁻¹에서 체류시간은 240±24 s 이다. PAM 챔버 하우징 사이에 185 nm와 254 nm 파장의 빛을 조사하는 UV 램프(BHK Inc.)를 설치하여 챔버 내에서 광화학반응에 의하여 O₃과 OH가 직접 생성되게 하였다. 챔버 내의 수증기 농도와 UV 램프의 강도를 조절하여 O₃과 OH 농도(최대값: O₃ 10 ppmv, OH 500 pptv, HO₂ 5 ppbv)를 변화시켰으며 Ground-based Tropospheric Hydrogen Oxides Sensor(GTHOS)를 사용하여 OH 농도를 측정하였다(그림 2). 생성된 에어러솔은 실시간으로 Tapered Element Oscillation Microbalance

(TEOM 1400A, R&P Co.)을 이용하여 질량농도를, Quadruple-Aerosol Mass Spectrometer(Q-AMS, Adrodyne Research Inc.), Ultra High Sensitivity Aerosol Spectrometer(UHSAS, DMT)를 사용하여 화학조성 및 입자크기분포를 분석하였다. 그 밖에 O₃ monitor(Model 8810 ozone analyzer, Monitor Labs Inc.), NO/NO_x monitor(42C Trace level NO-NO₂-NO_y analyzer, Thermo Environmental Instruments), humidity and temperature sensor(HUMICAP HMP 45 A/D, Vaisala)로 챔버 내 가스 농도를 측정하였다. 사용한 SOA 전구기체는 terpene류와 anthropogenic hydrocarbons로 Chromatography-Flam Ionization Detector(GC-FID)를 사용하여 측정하였다.

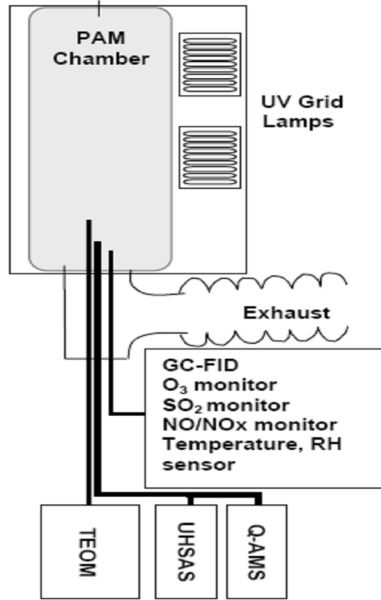


Fig. 1. Schematic diagram of PAM chamber.

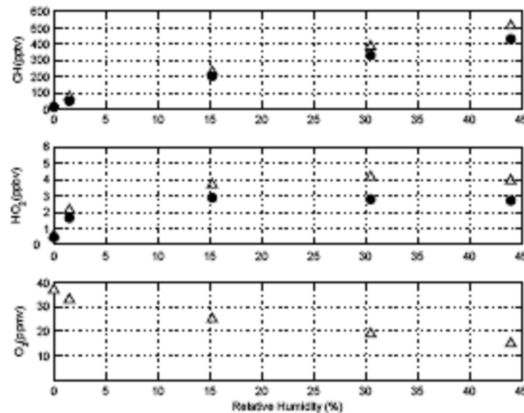


Fig. 2. OH and HO₂, measured directly by GTHOS, and O₃ in the PAM chamber as a function of relative humidity. Measurements were performed with one(filled circles) or two(open triangles) grid mercury lamps. This O₃ measurement is only with two grid mercury lamps. O₃ and OH were linearly changed with relative humidity while HO₂ were not.

3. 결과 및 고찰

PAM 챔버의 O₃과 OH의 농도는 실제 대기보다 매우 높지만, O₃/OH, HO₂/OH의 비는 각각 4×10⁴, 11로(PAM 챔버 내 농도 O₃ 9 ppmv, OH 260 pptv, HO₂ 2.8 ppbv 기준) 대기중의 값(O₃/OH=2×10⁵, HO₂/OH=15)과 비슷하다. 이는 PAM 챔버가 대기중의 산화 프로세스를 재현할 수 있으며 다만 그 속도만을 가속화 시킬 것이라는 가정을 지지해 준다.

PAM 챔버를 사용하여 고농도의 산화조건에서 photo-oxidation에 의해 여러 종류의 전구기체로부터 생성된 SOA의 화학조성 및 질량농도를 분석하였다. 표 1은 9가지의 전구기체로부터 생성된 SOA의 yield(Yield=생성된 SOA의 질량농도/사용된 전구기체의 질량농도)와 각 실험의 실험조건을 보여주며 Reference는 다른 기존의 스모그 챔버에서의 yield를 제시하였다. PAM 챔버에서 생성된 SOA의 질량농도가 일반적인 대기 산화조건에서 운영된 대규모 스모그 챔버에서 생성된 것과 일반적으로 유사하다는 결과를 얻었다. 하지만, 특정 VOC에서는 매우 다른 값을 얻기도 하였다.

Table 1. SOA formation from photooxidation.

VOC	Temp (K)	RH (%)	ΔHC (ppb)	NO _x (ppb)	HC/NO _x (ppbC/ppb)	SOA Yield	Reference Yield
α-pinene	298	<2	100±12	N/M	N/M ¹	0.20±0.03 ²	0.23 ³ (O, 91, Presto et al., 2005b ⁴)
(C ₁₀ H ₁₂)	298	14-24	100±12	N/M	N/M	0.40±0.10	0.32 (P, 109, Lee et al., 2006)
β-pinene	298	42	156±19	<3	>500	0.49±0.06	0.27 (P, 97, Griffin et al., 1999)
(C ₁₀ H ₁₂)	298	42	156±19	43	36	0.48±0.06	0.31 (P, 170, Lee et al., 2006)
							0.32 (P, 170, Varutbangkul et al., 2006)
Δ ³ -carene	297	48	161±18	<3	>500	0.07±0.01	0.18 (P, 105, Griffin et al., 1999)
(C ₁₀ H ₁₆)	297	48	161±18	89	18	0.13±0.02	0.38 (P, 109, Lee et al., 2006)
cyclohexene	298	40	266±18	N/M	N/M	0.19±0.01	0.12 (O, 151, Varutbangkul et al., 2006)
(C ₆ H ₁₀)							0.14 (O, 240, Keywood et al., 2004)
m-xylene	298	55	324±28	<3	>500	0.10±0.01	0.13 (P, 322, Cocker III et al., 2001)
(C ₈ H ₁₀)							0.06 (P, 355, Odum et al., 1997)
							0.08 (P, 311, Song et al., 2005)
							0.39 ⁵ (P, 60, Ng et al., 2007)
p-xylene	297	40	170±11	<3	>500	0.05±0.01	0.03 (P, 199, Odum et al., 1997)
(C ₈ H ₁₀)	297	40	170±11	107	13	0.07±0.01	
1,3,5-TMB	298	<2	682±31	<3	>500	0.06±0.01	0.07 (P, 543, Cocker III et al., 2001)
(C ₉ H ₁₂)	298	55	556±31	<3	>500	0.09±0.01	0.03 (P, 210, Odum et al., 1997)
	298	40	394±31	46	77	0.11±0.01	
Toluene	297	30	231±61	<3	>500	0.09±0.02	0.13 (P, 240, Takekawa et al., 2003)
(C ₇ H ₈)	297	30	231±61	51	32	0.12±0.03	0.07 (P, 245, Odum et al., 1997)
							0.30 ⁶ (P, 64, Ng et al., 2007)
Ethylbenzene	297	35	197±15	<3	>500	0.33±0.02	0.09 (P, 230, Odum et al., 1997)
(C ₈ H ₁₀)	297	32	197±15	130	12	0.35±0.02	

¹ N/M: Not measured

² This PAM chamber yield is the only yield in this table from ozonolysis in a dark, dry chamber.

³ Our ozonolysis result is compared with ozonolysis run from Presto et al. (2005b).

⁴ (Oxidation type (O: Ozonolysis, P: Photooxidation by OH radical and ozone), precursor gas amount (ΔHC in ppbv), reference).

⁵ The high yield 0.39 is obtained from a photooxidation experiment with a neutral seed in the low NO_x condition (Ng et al., 2007).

⁶ The high yield 0.30 is obtained from the neutral seeded photooxidation experiment in low NO_x condition (Ng et al., 2007).

PAM 챔버가 기존의 대규모 챔버나 대기중의 실제 반응을 재현할 수 있는가를 판단하기 위해서는 질량농도 뿐 아니라 생성된 에어로솔의 화학조성도 살펴보아야 한다. 우리는 Q-AMS를 사용하여 α-pinene, m-xylene, 그리고 p-xylene의 광화학산화에 의해 생성된 SOA의 mass spectrum을 얻었으며 이를 스모그 챔버 결과와 비교하였다. 한 예로 그림 3은 PAM 챔버와 Bahreini et al.(2005)의 스모그 챔버에서 m-xylene의 광화학산화(photo-oxidation)에 의해 생성된 SOA의 mass spectrum인데 m/z 43과 44에 시그널이 집중되어 있는 것과 같은 유사한 특성을 보여준다. m/z 43은 알데히드나 키톤류의 산화된 카르보닐 화합물을, m/z 44는 fulvic acid나 decarboxylation of oxo- and di-carboxylic acids와 같은 더

산화된 화합물을 나타낸다(Canagaratna et al., 2007). 따라서 두 스펙트럼 모두 Oxygenated Organic Aerosol(OOA)에서 볼 수 있는 형태이다(Zhang et al., 2005). 각 mass fragment당 시그널의 차이는 OH와 O₃ 농도, 온도, 습도 등의 실험 조건이 똑같지 않다는 점을 감안하면 상쇄될 수 있다.

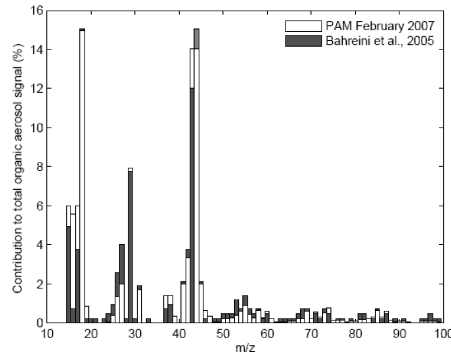


Fig. 3. Contribution to total organic aerosol signal(%) for m/z. White is SOA from photooxidation of 163 ppbv m-xylene in PAM chamber; grey is from Bahreini et al.(2005). 143 ppbv of m-xylene photooxidation. Smaller percentage, grey or whithe, is plotted in front of the larger.

PAM 챔버의 특징은 OH 농도를 정량적으로 측정하고 조절하여 freshly formed young SOA부터 further oxygenated SOA까지 다양한 산화조건을 만들 수 있다는 것이다. 이를 이용하여 주 산화물질인 OH 농도를 변화시키면서 그에 따른 SOA의 광화학적 노화(Photochemical aging) 현상을 실험적으로 볼 수 있었다. α-pinene, m-xylene, 그리고 p-xylene을 사용하여 생성된 SOA의 질량농도와 mass spectrum을 측정하였으며 실험 결과는 발표에서 소개될 것이다. 그 밖에 PAM 챔버를 사용한 필드실험 결과 등도 소개될 것이다.

4. 결 론

이 연구는 대기 중의 이차 에어로졸 생성 잠재력을 알아보기 위한 새로운 방법의 PAM 챔버를 제작하고 이 챔버의 실현가능성(feasibility)을 알아보기 위한 실험이다. PAM 챔버의 SOA 생성 실험 결과, PAM 챔버가 기존의 스모그 챔버나 대기중의 반응을 재현할 수 있는 가능성을 볼 수 있었다. 또한 필드 실험 결과를 통하여 PAM 챔버가 매우 빠르게 변하는 전구기체의 흐름을 트랙할 수 있다는 것을 볼 수 있었다. 챔버를 이용한 SOA 생성 실험은 산화조건이나 온도, 습도 등 주어진 실험조건에 매우 민감하기 때문에 PAM 챔버와 스모그 챔버와의 정확한 비교를 위해 동일한 조건(identical condition)에서 운영하는 실험이 필요하며 현재 실험실과 필드에서 협력연구를 통하여 진행 중에 있다.

참 고 문 헌

Bahreini, R., M.D. Keywood, N.L. Ng, V. Varutbangkul, S. Gao, R.C. Flagan, J.H. Seinfeld, D.R. Worsnop, and J.L. Jimenez (2005) Measurements of secondary organic aerosol from oxidation of cycloalkenes, terpenes, and m-xylene using an aerodyne aerosol mass spectrometer, Environ. Sci. Technol., 39, 5674 - 5688.

Canagaratna, M.R. J.T., Jayne J.L., Jimenez, J.D. Allan, M.R. Alfarra, Q. Zhang, T.B. Onasch, R. Drewnick, H. Coe, A. Middlebrook, A. Delia, L.R. Williams, A.M. Trimborn, M.J. Northway, P.F. DeCarlo, C.E. Kolb, P. Davidovits, and D.R. Worsnop (2007) Chemical and microphysical characterization of ambient aerosols with the Aerodyne Aerosol Mass

Spectrometer. *Mass Spectrometry Review*, 26, 185-222.

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.

Ng, N.L., J.H. Kroll, A.W.H. Chan, P.S. Chhabra, R.C. Flagan, and J.H. Seinfeld (2007) Secondary organic aerosol formation from m-xylene, toluene, and benzene, *Atmos. Chem. Phys.* 7, 3909-3922.

Presto, A.A., K.E. Huff Hartz, and N.M. Donahue (2005b) Secondary organic aerosol production from terpene ozonolysis. 2. Effect of NO_x concentration, *Environ. Sci. Technol.*, 39, 7046-7054.

Zhang, Q., M.R. Alfarra, D.R. Worshop, J.D. Allan, H. Coe, M.R. Canagaratna, and J.L. Jimenez (2005) Deconvolution and quantification of hydrocarbon-like and oxygenated organic aerosols based on Aerosol Mass Spectrometry, *Environ. Sci. Technol.*, 39, 4938-4952.