

논문

감쇄 전반사 FTIR 기법을 이용한 광주광역시 봄철 PM_{2.5}의 화학적 특성 분석

Analysis of Chemical Characteristics of PM_{2.5} during Spring in Gwangju Using Attenuated Total Reflectance FTIR Technique

손세창, 유근혜, 박승식*, 이상일¹⁾

전남대학교 환경에너지공학과, ¹⁾한국표준과학연구원 가스분석센터

Se-Chang Son, Geun-Hye Yu, Seungshik Park*, Sangil Lee¹⁾

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

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

접수일 2020년 1월 10일
수정일 2020년 2월 3일
채택일 2020년 2월 7일

Received 10 January 2020
Revised 3 February 2020
Accepted 7 February 2020

*Corresponding author

Tel : +82-(0)62-530-1863

E-mail : park8162@chonnam.ac.kr

Abstract In this study, ATR-FTIR (Attenuated Total Reflectance - Fourier Transform Infrared Spectroscopy) analysis was applied to filter samples to identify the organic functional groups and inorganic components in PM_{2.5} collected during the period of March 9 through April 8, 2018 at an urban site of Gwangju. In addition, 24-hr PM_{2.5} samples were used to analysis the organic and elemental carbon (OC and EC), water-soluble OC (WSOC), humic-like substances (HULIS), and 8 ionic species. The average concentrations of PM_{2.5}, OC, EC, NH₄⁺, NO₃⁻, and SO₄²⁻ during the study period were 28.1, 5.6, 1.1, 4.4, 6.5, and 5.8 μg/m³, respectively. Concentration of PM_{2.5} exceeding a 24-hr Korean PM_{2.5} standard of 35 μg/m³ was linked to rapid increase in concentrations of NO₃⁻ and NH₄⁺. High concentration of PM_{2.5} was attributed to stable meteorological conditions, such as high surface pressures around Korean peninsula and low wind speed, resulting in accumulation of air pollutants and enhanced formation of secondary aerosol particles. Strong correlations of OC with WSOC (R² = 0.91), HULIS (R² = 0.96), and K⁺ (R² = 0.96) were found, suggesting that OC, WSOC, and HULIS were strongly associated with biomass burning emissions. ATR-FTIR analyses showed the presence of carbonyl groups (C=O), organonitrate (R-O-N-O), and inorganic secondary ionic species (NH₄⁺, NO₃⁻, and SO₄²⁻) in all PM_{2.5} samples. In addition, the presence of methylene groups (C-H), which can detect the effects of biomass burning emissions, was confirmed. Peaks of methylene groups appeared on one third of 30 samples (9 days), during which the concentrations of K⁺ and HULIS increased. Finally, the ATR-FTIR analysis indicated the presence of carbonyl group in the urban study site and also methylene group possibly due to biomass burning emissions, identifying the possible emission sources of PM_{2.5} in Gwangju in spring 2018.

Key words: PM_{2.5}, ATR-FTIR, Carbonyl group, Methylene group, Organonitrate, HULIS, Biomass burning

1. 서론

대기 중에 존재하는 에어로졸 입자는 탄소성분(유기탄소와 원소탄소), 무기 이온성분(NH₄⁺, NO₃⁻ 및 SO₄²⁻), 원소성분 등으로 이루어진 혼합물이다. 특히, 유기탄소 화합물은 지역, 계절, 시간 등에 따라 크게 달라지지만 초미세먼지(PM_{2.5})의 10~90%를 차지하

고 있다(Goldstein and Galbally, 2007; Turpin *et al.*, 2000). 이러한 물질들로 구성된 PM_{2.5}는 호흡기 질환, 폐암, 심장 질환 등 인간의 건강에 많은 악영향을 미치고 있다(Lipfert *et al.*, 2018; van Donkelaar *et al.*, 2015; Pope *et al.*, 2009; Miller *et al.*, 2007). 대기 에어로졸 입자의 중요한 물질인 유기화합물이 인간 건강에 미치는 잠재적인 영향은 이 입자들을 구성하는 물

질들의 구조와 성분들과 매우 밀접한 관련이 있다. 뿐만 아니라 화학적 조성에 관한 정보는 $PM_{2.5}$ 의 주요 배출 오염원을 식별하고 분류하는 데 매우 중요하다 (Cao *et al.*, 2018). 그러나 에어로졸 내 유기 성분의 정성 및 정량 분석은 미량 수준으로 수많은 다양한 화학종을 함유하고 있기 때문에 매우 어려운 과정이다.

대기 에어로졸 입자를 구성하는 자연적 및 인위적 배출오염원의 기여율 특성을 평가하는 방법으로는 단일 성분 방법 (single element method, Karaca *et al.*, 2008), 다중 성분 방법 (multi element method, Maria *et al.*, 2002), 미세 기법 (microscopic techniques, Bramante *et al.*, 2007), UV 검출 및 질량 분광학적 방법 (Sierau *et al.*, 2003), 단일 입자 분석 기법 (Geng *et al.*, 2009) 등이 광범위하게 사용되고 있다 (McMurry, 2000). 최근에는 대기 에어로졸 입자의 화학적 성분의 특성 평가를 위하여 분석 기구의 적용에 대한 연구가 활발히 진행되고 있으며, 일부 연구자들은 FTIR (Fourier transform infrared spectroscopy) 분석을 활용한 에어로졸 입자의 정량 및 정성 분석을 수행하였다 (Cao *et al.*, 2018). FTIR 분광법은 에어로졸을 구성하는 복잡한 물질들의 작용기를 정성적 및 정량적으로 식별하기 위하여 각각의 화학 결합 흡수 피크를 제공한다. 특히, 감쇄 전반사 (attenuated total reflectance, ATR)와 결합된 FTIR은 최근에 개발된 샘플링 기술로서 시료의 전처리를 필요하지 않으며 시료가 채취된 필터 상태 그대로 분석할 수 있다 (Anil *et al.*, 2014).

Coury and Dillner (2009)는 미국 Arizona 주 Phoenix의 시골 지역에서 채취한 입경별 에어로졸 입자를 ATR-FTIR을 활용하여 유기화합물의 작용기 및 무기 이온들을 정량화하였다. 이와 같은 방법으로 정량화한 화학적 성분들의 농도는 발생 오염원의 정보와 결합하여 대기 에어로졸 입자의 배출 오염원을 규명하였다. Takahama *et al.* (2013)은 멕시코 티후아나 남동부 지역에서 FTIR을 이용하여 $1.0\ \mu\text{m}$ 이하의 대기 에어로졸 입자 내 alkane, carboxylic acid, organic hydroxyl, primary amine 및 carbonyl group을 정량 분석하였다. 그리고 이 결과를 활용하여 유기물질 (org-

anic matter)의 농도를 추정하였고 PMF (positive Matrix Factorization) 모델링에 의해 O/C의 비율로 2종의 화석 연료, 바이오매스 연소 및 해양 기원의 오염원들을 확인하였다. 또한 Anil *et al.* (2014)은 터키 이스탄불에서 사하라 사막에서 발원한 모래 폭풍의 영향이 있는 경우와 없는 경우에 대해서 $PM_{2.5}$ 와 $PM_{10-2.5}$ 의 ATR-FTIR을 분석한 후 이들의 차이를 비교하였다. 분석 결과 사하라 모래 폭풍의 영향을 받은 $PM_{2.5}$ 와 $PM_{10-2.5}$ 에서만 SiO_4^{4-} 와 kaolinite ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$)의 존재가 확인되었으며, 이들을 사하라 사막 먼지의 영향을 파악할 수 있는 정성적인 요소라고 하였다. 뿐만 아니라 Varrica *et al.* (2019)은 이탈리아 시칠리아에서 사하라 사막에서 발원한 모래 폭풍으로 파생되는 $PM_{2.5}$ 와 PM_{10} 의 정성 분석을 ATR-FTIR을 이용하여 수행하였으며, $PM_{2.5}$ 와 PM_{10} 에서 사하라 사막 환경의 전형적인 성분인 palygorskite, illite, 그리고 kaolinite를 확인하였다. 이와 같이 ATR-FTIR을 활용한 대기 에어로졸 입자의 정성 분석은 시·공간적 영향에 따른 에어로졸 입자의 화학적 특성 규명을 위하여 사용되었으며, 오염원을 특정할 수 있는 중요한 분석 방법이다. 하지만, 국내에서는 아직 ATR-FTIR을 이용한 대기 에어로졸 입자의 화학적 성분들에 대한 정성 분석에 관한 연구는 부족한 실정이다.

따라서 본 연구에서는 광주광역시 한 도심지역에서 2018년 3월에 $PM_{2.5}$ 를 채취한 후 ATR-FTIR을 활용하여 유기 및 무기 성분들의 화학적 특성을 분석하였다. 또한 $PM_{2.5}$ 의 주요한 탄소 성분과 이온 성분들을 정량화하였다. 궁극적으로 정성 및 정량화된 분석 정보들을 활용하여 광주광역시 봄철 $PM_{2.5}$ 의 배출 오염원을 특정하였다.

2. 실험 방법

2.1 $PM_{2.5}$ 채취

$PM_{2.5}$ 시료는 2018년 3월 9일부터 4월 8일까지 광주광역시 도시에 위치한 전남대학교 공과대학의

한 3층 건물 옥상에서 24시간 기준으로 채취하였다. PM_{2.5}의 시료 채취는 한 대의 고용량 샘플러(TE-6070, TISCH Environmental Inc., OHIO, USA, 1.13 m³/min)와 한 대의 저용량 샘플러(URG-2000-30EH, 16.7 L/min)에 의해 이루어졌다. 고용량 및 저용량 샘플러에서 시료 채취를 위해 20 cm × 25 cm의 석영 필터(Quartz microfiber filters, Whatman)와 테플론 필터(Teflo™, 2 μm pore size, Pall)를 사용하였다. 석영 필터에 채취된 시료들은 47 mm 직경으로 두 개의 필터를 취했다. 이 중 한 개는 유기탄소(organic carbon, OC), 원소탄소(elemental carbon, EC), 수용성 유기탄소(water-soluble OC, WSOC)와 HULIS(humic-like substances)를 정량화하는 데 사용하였다. 다른 한 개는 FTIR 분석에 사용하였다. 테플론 필터에 채취된 시료는 PM_{2.5}의 질량 농도와 8종의 이온 성분(Na⁺, NH₄⁺, K⁺, Ca²⁺, Mg²⁺, Cl⁻, NO₃⁻, SO₄²⁻)을 분석하는 데 사용하였다. PM_{2.5}의 질량 농도는 마이크로벨런스(Satorius CP2P-F)를 이용하여 칭량한 시료 채취 전·후의 테플론 필터 무게와 공기부피에 의해 결정하였다.

2.2 탄소 성분과 이온 성분 분석

OC와 EC의 정량 분석은 47 mm 직경으로 자른 석영 필터의 1.5~3.0 cm²를 펀치한 후 NIOSH 프로토콜인 열-광학 투과법(thermal-optical transmittance method) 5040 방법(NIOSH, 1996)을 이용하여 수행하였다. WSOC 성분은 OC와 EC를 분석하고 남은 여지를 40 mL의 3차 초순수(18.2 MΩ)를 이용해 추출한 후 TOC(total organic carbon, GE Sievers 5310C, USA) 분석기로 정량화하였다. TOC 분석에 앞서 초순수 추출액은 0.25 μm의 실린지 필터를 이용해 불용성 물질들을 제거하였다.

WSOC를 분석하고 남은 추출액은 HULIS를 분석하는 데 사용하였다. 추출액으로부터 HULIS의 분리 및 정량화 방법을 간단하게 설명하면 다음과 같다; ① 추출액으로부터 HULIS 분리는 HLB(hydrophilic-lipophilic-balanced) 고체상 카트리지(Oasis HLB, 30

μm, 60 mg/카트리지, Waters, USA)를 이용하여 이루어졌으며 HLB 수지 전처리, 추출액 주입, 농축 및 재용출의 과정 순으로 진행되었다. ② HLB 수지에 흡착된 소수성 HULIS는 용출-농축-용해 과정을 거친 후 TOC 분석기로 정량화하였다. 이에 대한 자세한 실험 방법, 회수율 평가 및 정량화에 관한 내용들은 과거의 연구결과에 잘 설명되어 있다(Park and Son, 2016; Son *et al.*, 2015).

8종의 이온 성분의 정량 분석은 테플론 필터 시료를 20 mL의 초순수로 초음파 추출한 후 이온크로마토그래피(Metrohm AG, 930 Compact IC Flex, Switzerland)에 의해 이루어졌다. 추출액을 IC 기기에 주입 전 추출액 내 불용성 물질들을 제거하기 위하여 0.25 μm의 실린지 필터로 여과하였다. 또한 공시료(blank filters)의 배경 농도를 필터 시료와 동일한 방법으로 분석한 후 시료의 최종 농도를 결정하는 데 보정하였다. 이온 성분의 정량 분석에 관한 자세한 내용은 과거의 연구 논문들에 잘 기술되어 있다(Park *et al.*, 2015; Son *et al.*, 2015).

2.3 ATR-FTIR 분석

ATR-FTIR 분석은 FTIR(FT-IR/NIR Spectrometer Frontier, PerkinElmer, USA)을 이용하였다. FTIR은 Diamond/KRS-5 결정 평판이 달린 ATR 부속품이 결합되었으며, 분석에는 47 mm 직경으로 자른 석영 필터를 사용하였다. 측정 파장은 4000~450 cm⁻¹이며, 4 cm⁻¹ 해상도로 스캔하였다. 또한, 각 시료의 투과율을 정규화하여 분석을 진행하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 PM_{2.5}의 화학적 특성

그림 1(a)는 2018년 3월 9일에서 4월 8일까지의 PM_{2.5}에 존재하는 주요 화학적 구성 성분들의 농도를 보여준다. 그림 1(b)는 PM_{2.5} 측정 지점에서 약 1.5 km 떨어져 있는 두암동 도시대기측정망에서 확보한

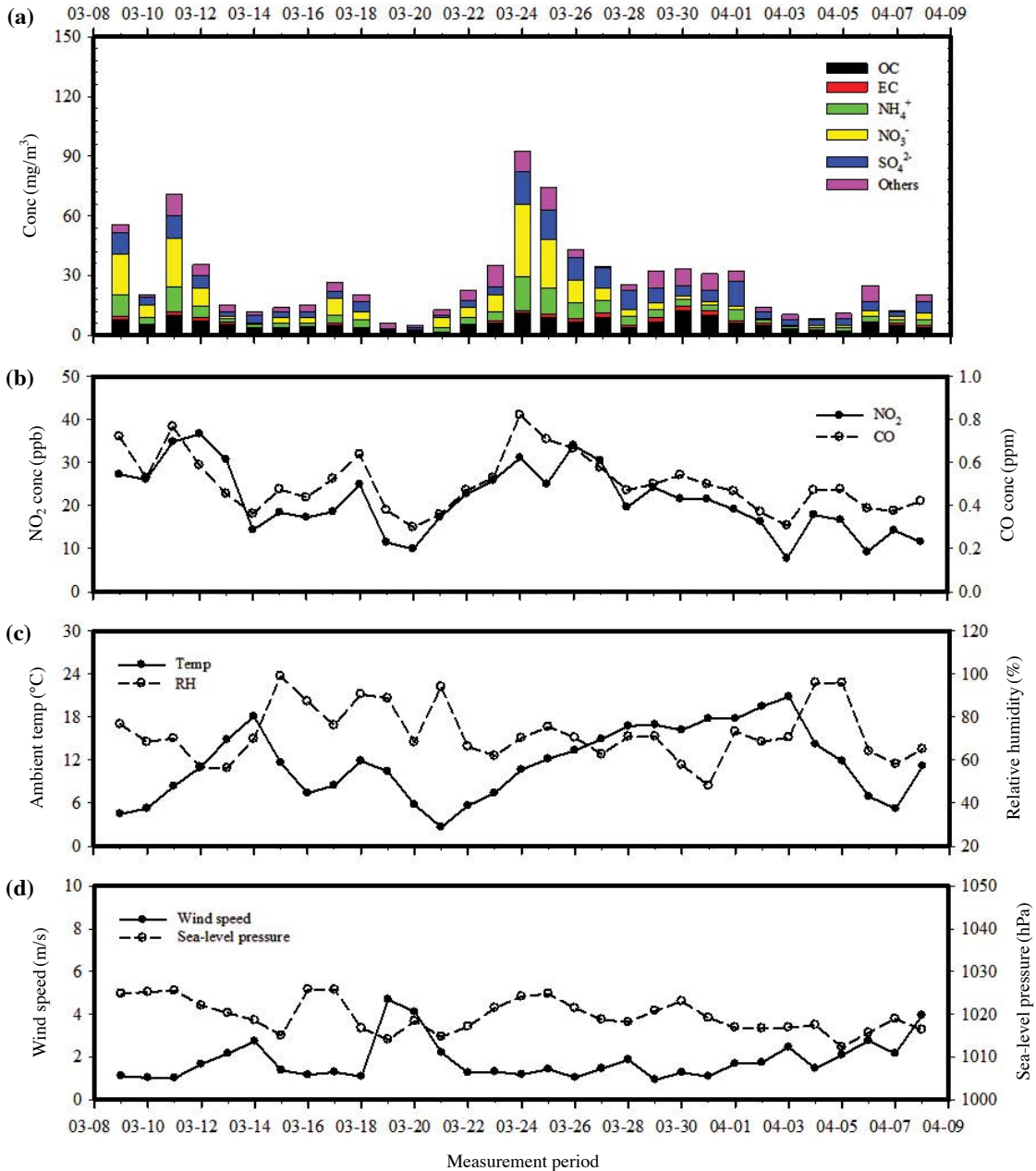


Fig. 1. Chemical composition associated with $\text{PM}_{2.5}$ and meteorological parameters.

일별 NO_2 와 CO의 농도를 나타내며, 그림 1(c)와 (d)는 측정 지점에서 약 1.5 km 떨어진 광주지방기상청에서 얻은 일별 기온, 상대습도, 풍속 및 해면 기압이다. 측정 기간 중 $\text{PM}_{2.5}$ 의 평균 농도는 28.1 (5.0~92.5)

$\mu\text{g/m}^3$ 이었으며, OC, EC, NH_4^+ , NO_3^- 및 SO_4^{2-} 의 평균 농도는 각각 5.6 (1.4~12.5), 1.1 (0.3~2.5), 4.4 (0.4~17.0), 6.5 (0.2~36.4), 5.8 $\mu\text{g/m}^3$ (0.7~16.1)으로 나타났다. 이들의 농도는 $\text{PM}_{2.5}$ 의 19.9 (10.5~41.1),

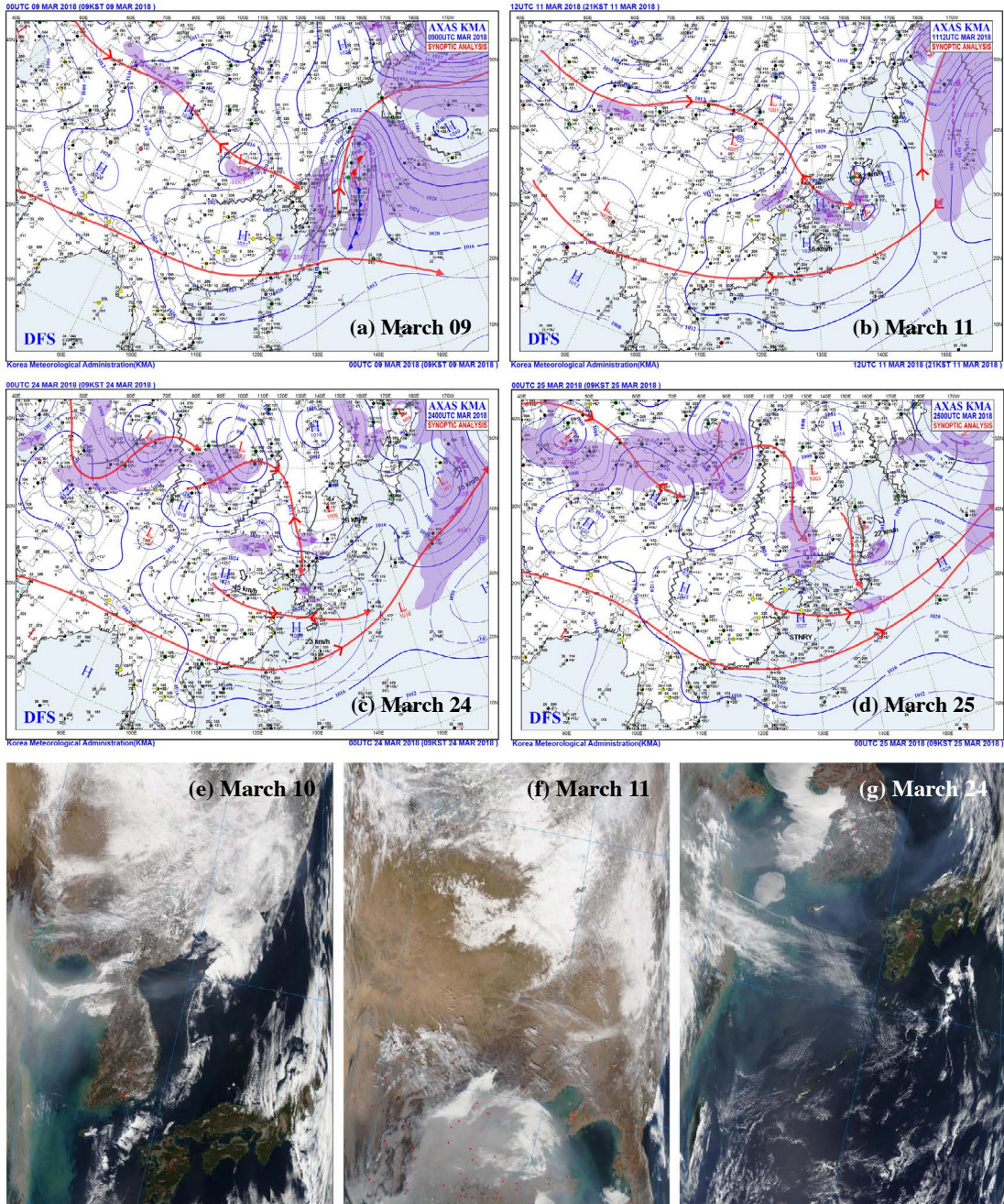


Fig. 2. Synoptic charts (a~d) on March 9, 11, 24, and 25, and MODIS images (e~g) on March 10, 11, and 24.

4.0 (1.6~10.2), 15.7 (7.7~19.1), 23.1 (3.0~39.3), 20.7% (9.7~39.7)를 차지하였다. 또한, NO₂와 CO의 평균 농도는 21 (8~37)과 503 ppb (300~821)이었다. 그리고

기온, 상대습도, 풍속 및 해면기압의 평균값은 각각 11.6°C (2.6~20.8), 73% (48~99), 1.8 m/s (0.9~4.7), 1020 hPa (1012~1026)이었다.

연구 기간 중 환경부에서 고시한 $PM_{2.5}$ 의 24시간 평균 기준치인 $35 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 를 초과하는 날(논문에서 고농도 사례로 규정)은 3월 9일, 3월 11일, 3월 12일, 3월 24일, 3월 25일 및 3월 26일로 각각 55.8, 71.2, 35.6, 92.5, 74.4, $43.1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 이었다. 그림 2는 3월 9일, 11일, 24일, 25일의 지상 일기도를 보여준다(그림 2(a)~(d) <http://www.weather.go.kr/weather/images/analysischart.jsp>). 고농도 현상이 발생한 날의 평균 풍속은 각각 1.1, 1.0, 1.7, 1.2, 1.4, 1.0 m/s 이었으며, 해면기압은 1025, 1026, 1022, 1024, 1025, 1021 hPa로 나타났다. 이와 같은 낮은 풍속, 높은 해면 기압, 한반도 주변의 고기압 기압 배치(그림 2(a)~(d)) 등의 기상 조건들은 공기의 흐름을 약화시키고 동시에 오염원을 통해 배출된 대기오염물질의 축적과 2차 입자상 물질의 생성을 촉진함으로써 $PM_{2.5}$ 의 농도 증가를 가져올 수 있는 조건들이었다. 또한 $PM_{2.5}$ 의 고농도 기간 중 대기 오염물질의 장거리 이동에 의한 유입 가능성을 살펴보기 위하여 3월 10일, 11일, 24일의 MODIS의 위성 영상을 그림 2(e)~(g)에 나타내었다. MODIS 영상들을 보면 중국 북동쪽에 형성된 연무층이 한반도로 유입되고 있는 모습이 관측되었다. 이와 같은 기상 조건들과 MODIS 위성 자료에 의하면 광주지역에서 나타난 $PM_{2.5}$ 의 고농도 사례는 국지적 영향과 국외의 장거리 이동에 의한 영향이 결합되어 나타난 결과로 설명이 가능하다.

Park and Yu (2018)가 동일한 장소에서 2018년 3월 25일~29일까지 조사한 대기 에어로졸 입자의 수용성 성분들(NO_3^- , SO_4^{2-} , NH_4^+ , WSOC, HULIS)의 질량 크기분포 역시 매우 증가하였음을 밝혔다. 그리고 $PM_{2.5}$ 의 고농도 사례 발생 시 OC, EC, NH_4^+ , NO_3^- 및 SO_4^{2-} 의 평균 농도는 각각 8.8, 1.6, 11.1, 21.1, $11.8 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 이었으며, 이들의 평균 농도는 각각 $PM_{2.5}$ 의 14.1, 2.6, 17.9, 33.9, 19.0%를 차지하였다. $PM_{2.5}$ 의 고농도 사례를 제외한 날의 OC, EC, NH_4^+ , NO_3^- 및 SO_4^{2-} 의 평균 농도는 각각 4.8, 1.0, 2.8, 3.0, $4.4 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 $PM_{2.5}$ 의 24.1, 5.0, 14.0, 15.0, 22.0%를 차지하였다. 고농도 현상이 발생한 날들의 NH_4^+ , NO_3^- 및 SO_4^{2-}

의 평균 농도는 고농도 현상이 발생하지 않은 날의 평균 농도보다 각각 1.8, 7.0, 2.7배 증가하였으며, $PM_{2.5}$ 에서 차지하는 비율은 각각 1.3, 2.3, 0.9배 증가하였다. OC와 EC의 평균 농도는 각각 1.8, 1.6배 증가하였지만 $PM_{2.5}$ 에서 차지하는 비율은 0.6, 0.5배로 오히려 감소하였다. 이는 연구 기간 중 광주지역에서 $PM_{2.5}$ 의 고농도 현상이 발생 시 나타난 $PM_{2.5}$ 의 농도 증가는 질산암모늄(NH_4NO_3)의 농도 증가가 중요한 역할을 했음을 의미한다. $PM_{2.5}$ 의 고농도 현상이 발생한 날의 NO_2 와 CO의 농도 역시 증가하는 모습을 보여주었다(그림 1(b)). $PM_{2.5}$ 의 고농도 현상이 발생한 날의 NO_2 의 평균 농도는 발생하지 않은 날의 평균 농도보다 약 1.7배 증가하였다. 그림 1(b)에서 볼 수 있듯이, 일별 NO_2 농도의 증감은 일별 CO 농도의 증감 추이와 매우 유사하였다. 이는 측정 지점에서 얻은 NO_2 와 CO의 농도는 자동차에서 배출된 배기가스와 매우 밀접하게 관련되어 있음을 의미한다. 이러한 결과를 종합해 보면 자동차 운행으로 배출된 NO의 산화에 의해 생성된 NO_2 가 낮은 기온, 높은 상대습도, 그리고 낮은 풍속 조건에서 비균질 액상 반응을 통하여 NO_3^- 로 전환되어 $PM_{2.5}$ 의 농도 증가를 야기했을 것으로 판단된다.

3.2 WSOC와 HULIS를 포함한 OC의 배출 오염원 조사

그림 3은 연구 기간 중 측정된 OC의 발생원을 살펴보기 위하여 수행한 OC와 EC(그림 3(a)), HULIS-C 및 K^+ (그림 3(b)) 사이의 상관관계를 보여준다. OC 농도는 EC, HULIS 및 K^+ 농도 사이에 각각 0.75, 0.96, 0.79의 높은 결정계수(R^2)가 확인되었다. 본 논문에는 나타내지 않았지만, OC 농도는 WSOC 농도와 0.91의 높은 R^2 값을 보였다. 그리고 바이오매스 연소의 추적자로 알려진 K^+ 의 농도는 WSOC와 HULIS 농도 사이에 0.83과 0.78의 높은 R^2 값을 가졌다. OC와 EC, WSOC, HULIS 및 K^+ 사이의 높은 상관성들은 자동차 배기가스와 바이오매스 연소 배출원과 같은 1차 연소 오염원이 OC 농도에 중요한 역

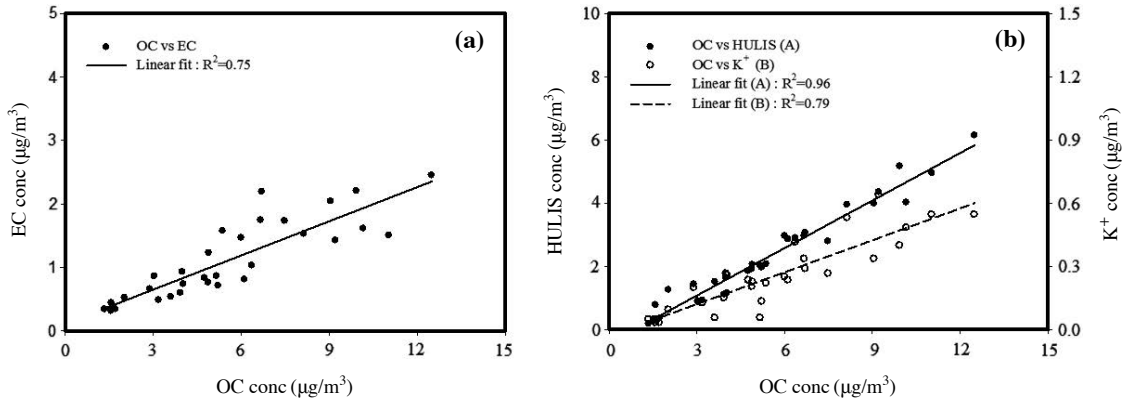


Fig. 3. Correlations between (a) OC and EC, and (b) OC, HULIS, and K⁺.

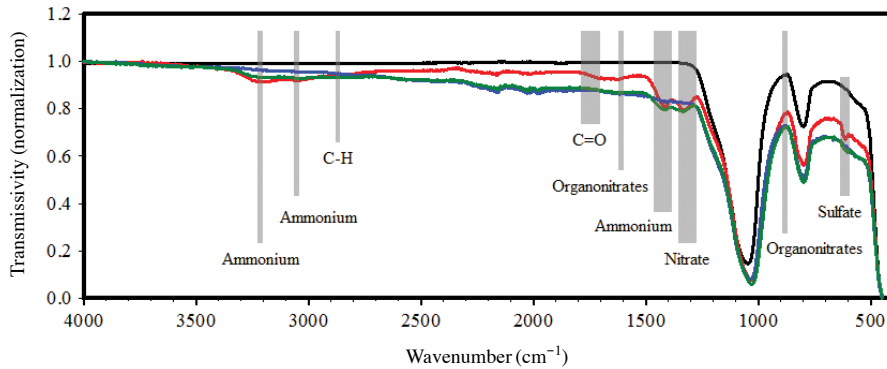


Fig. 4. FTIR spectra of three PM_{2.5} samples. Black line indicates spectra for blank quartz filter. Red, blue and green lines represent FTIR spectra for the highest (March 24), lowest (March 20), and median (March 22) concentrations of PM_{2.5}, respectively.

할을 했음을 짐작한다.

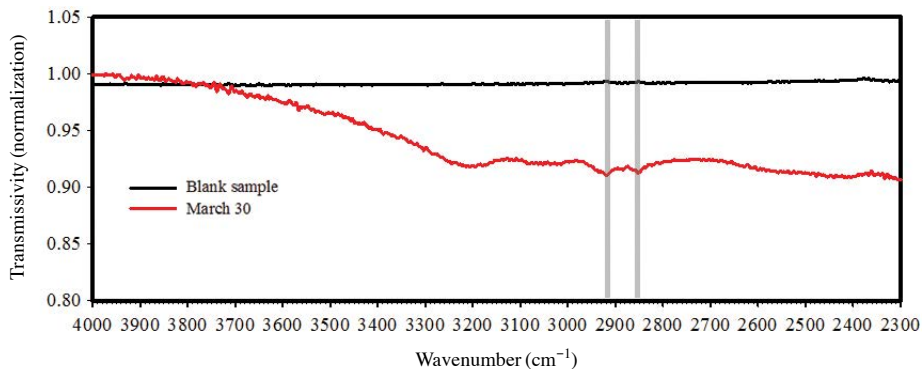
3.3 ATR-FTIR을 이용한 PM_{2.5} 내 존재하는 화학성분 분석

그림 4는 석영 공시료(blank filter)와 PM_{2.5}의 최고 농도(3월 24일), 최저 농도(3월 20일), 그리고 중간 농도(3월 22일)를 나타낸 시료들의 FTIR 스펙트럼 분석 결과이며, 그리고 표 1에 가능성 화학적 물질들이 나타나는 피크의 스펙트럼을 정리하였다. 그림 4에서 석영 공시료는 1047 cm⁻¹와 800 cm⁻¹에서 강한 피크를 나타내었으며 다른 파장에서는 피크가 나타나지 않았다. 1047 cm⁻¹의 피크 형상은 SiO₄⁴⁻의 O-Si-O의

비대칭 스트레칭에 의한 것이며(Muroya, 1999; Allen *et al.*, 1994), 800 cm⁻¹은 SiO₂의 굽힌 진동(bending vibrations)의 결과로 나타난다고 하였다(Ninness *et al.*, 2001; Muroya, 1999). 본 연구에서 얻어진 석영 공시료의 피크들은 다른 연구자들의 석영 공시료에 대한 FTIR 분석 피크와 같은 모양이었다(Varrica *et al.*, 2019). 연구에서 시료 필터에서 나타난 피크의 분석은 공시료에서 나타난 피크를 제외한 후 이루어졌으며, PM_{2.5}를 구성하는 화학 성분들의 농도에 따라 피크의 높이와 면적이 다르게 나타났다. 연구 기간 중 채취한 모든 PM_{2.5} 시료에서 carbonyl group (C=O), organonitrate, NH₄⁺, NO₃⁻, SO₄²⁻의 존재를 확인할 수 있

Table 1. Typical peak frequency of organic and inorganic molecules and their observed ATR-FTIR spectral frequencies.

Functional groups	Frequency in this study (cm ⁻¹)	Frequency from literature (cm ⁻¹)	References
NH ₄ ⁺	3213~3191 3048~3040, 1425~1417	3230, 3040, 1420	Allen <i>et al.</i> (1994) Maria <i>et al.</i> (2003)
Methylene (C-H)	2910, 2850	2920, 2850	Hawkin <i>et al.</i> (2010) Corrigan <i>et al.</i> (2013) Zhang <i>et al.</i> (2020)
Carbonyl (C=O)	1770~1700	1850~1640, 1714 1770~1700 1745, 1700	Allen <i>et al.</i> (1994) Anil <i>et al.</i> (2003) Shaka and Saliba (2004)
Organonitrate (R-O-N-O)	1637~1618, 878~865	1631, 1278, 856 1630, 1270 1635 1629, 1278, 860	Allen <i>et al.</i> (1994) Anil <i>et al.</i> (2003) Ghauch <i>et al.</i> (2006) Day <i>et al.</i> (2010)
NO ₃ ⁻	1356~1331	1335~1318, 835~825 1380~1350, 840~815	Allen <i>et al.</i> (1994) Maria <i>et al.</i> (2003)
SO ₄ ²⁻	672~599	1135~1103, 615~612 635~580 615~612, 1135~1103 1110 1100, 670, 615, 603	Allen <i>et al.</i> (1994) Maria <i>et al.</i> (2002) Maria <i>et al.</i> (2003) Anil <i>et al.</i> (2003) Varrica <i>et al.</i> (2019)

**Fig. 5.** ATR-FTIR spectra of PM_{2.5} in the wavenumber of 2300~4000 cm⁻¹ for blank sample (black) and a sample on March 30.

었다. 반면에 methylene group (C-H)의 피크는 일부 시료에서만 확인되었다.

3. 3. 1 C-H groups

그림 5는 2910 cm⁻¹ 및 2850 cm⁻¹에서 피크가 뚜렷이 나타나는 3월 30일의 FTIR 분석 결과이다. 2910 cm⁻¹ 및 2850 cm⁻¹에서 날카로운 형상을 보이는 피크

는 alkane의 피크로 methylene group (-CH₂-)의 C-H 스트레칭 흡수 피크와 일치한다(Pavia *et al.*, 2008). Methyl 및 methylene groups는 식물의 표면을 덮고 있는 왁스 성분(cuticle)의 연소 과정(바이오매스 연소)에 의하여 발생된다고 알려져 있다(Medeiros *et al.*, 2006; Simoneit *et al.*, 2004; Fang *et al.*, 1999; Simoneit, 1985).

Corrigan *et al.* (2013)은 러시아 모스크바와 우크라이나 북쪽에서 발생한 산불의 플룸이 핀란드의 히터틀리 지역에 영향을 주었을 때 채취된 시료들로부터 2910과 2850 cm⁻¹에서 비슷한 피크를 확인하였다. Hawkins and Russell (2010)은 FTIR을 이용하여 alkane, alkene, aromatic C=CH, alcohol, phenol, primary amine, aldehyde, ketone, carboxylic acid 등의 화학 성분을 정량 분석하였으며, 이들 자료를 이용하여 PMF 모델링을 수행하였다. PMF 수행 결과 바이오매스 연소 오염원에서 가장 많은 기여도를 차지한 alkane (48%)이 주 오염물질로 밝혀졌고, alkane의 피크는 methylene groups에서 보이는 2920과 2850 cm⁻¹에서 나타났다. 또한, Zhang *et al.* (2020)은 해당 피크(2910와 2850 cm⁻¹)를 바이오매스 연소로 인해 배출된 HULIS를 특정할 수 있는 피크라고 밝혔다.

연구 기간 중 2910 cm⁻¹와 2850 cm⁻¹에서 뚜렷한 피크를 보이는 경우는 총 9일로 3월 9일, 11일, 24~27일, 29~31일에 나타났다. 해당 피크가 나타난 경우의 HULIS-C 평균 농도는 4.3 µgC/m³으로 피크가 나타나지 않은 경우의 평균 농도(2.4 µgC/m³)보다 약 1.8 배 높았다. 기존의 연구 결과(Zhang *et al.*, 2020; Hawkins and Russell, 2010)와 본 연구에서 조사된 HULIS의 농도와 해당 피크의 관계로부터 바이오매스 연소 과정이 HULIS의 중요한 배출원이었음을 암시한다.

3.3.2 C=O groups

그림 6은 3월 30일에 채취한 시료의 FTIR 분석 스펙트럼(1500~3000 cm⁻¹)을 보여준다. 그림 6에서 나타난 1770 cm⁻¹과 1700 cm⁻¹ 사이에서 넓게 형성된 피크는 ketones, aldehydes 및 carboxylic acid와 같은 carbonyl group (C=O)으로 알려져 있다(Shaka' and Saliba, 2004; Allen *et al.*, 1994). 특히 carboxylic acid는 인간 활동 및 생물 기원에 의한 유기화합물들의 광화학 반응으로 생성된다(Satsumabayashi *et al.*, 1989). FTIR 분석을 통해 확인된 carbonyl group은 보통 인위적 배출원이 다수 존재하는 산업 시설과 도시 지역에서 나타난다고 하였다(Varrica *et al.* 2019; Mohiuddin *et al.* 2015; Anil *et al.* 2014; Shaka' and Saliba, 2004). 본 연구에서 FTIR 분석에 의해 확인된 carbonyl group은 차량의 배기가스에 의한 영향이 뚜렷한 측정 지점(도시 지역)의 대기 에어로졸 입자의 특성을 보여주었다.

3.3.3 Organonitrate (R-O-N-O)

그림 7은 3월 9일에 채취한 PM_{2.5}의 FTIR 분석 스펙트럼을 보여준다. 일반적으로 FTIR 스펙트럼에서 1631, 1278 및 856 cm⁻¹에서 나타난 피크는 organonitrate 성분으로 간주하였다(Allen *et al.*, 1994). 그림 7을 보면 organonitrate의 존재를 확인할 수 있다. 1631 cm⁻¹ 주변에서 보이는 넓은 피크는 organonitrate 뿐

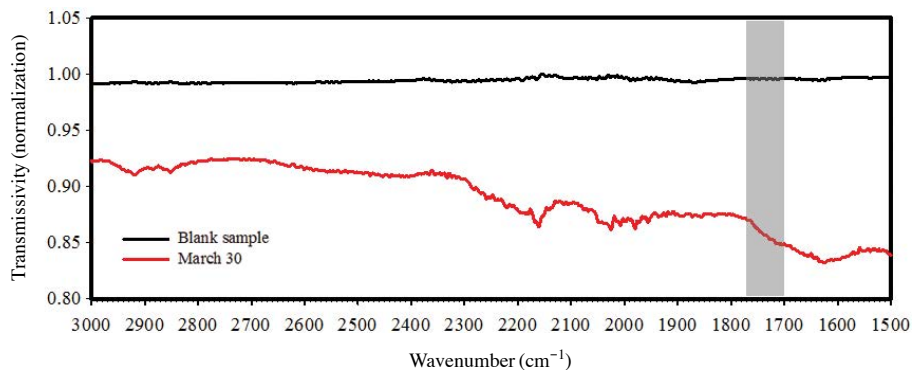


Fig. 6. ATR-FTIR spectra of PM_{2.5} in the wavenumber of 1500~3000 cm⁻¹ for blank sample (black) and a sample on March 30 (red).

만 아니라 aromatic amide 및 amine organic functional group에서도 나타나는 피크이며 (Day *et al.*, 2010), organonitrate를 특정하기 위해서는 1278과 856 cm^{-1} 의 피크도 확인하여야 한다. 또한, 시료에 물이 존재함으로써 나타나는 1620 cm^{-1} 주변의 피크는 1631 cm^{-1} 에서 나타나는 피크와 겹침 현상으로 인해 구체적인 화학 성분을 특정하기가 어렵다.

본 연구에서 수행한 FTIR 분석 결과에 의하면 1631 cm^{-1} 근처에서 피크를 확인하였지만, 보통 물에서 나타나는 피크 파장인 3620, 3400~3200 및 1620 cm^{-1} 에서 1620 cm^{-1} 을 제외한 나머지 파장에서는 피크가 보이지 않았다. 그리고 여러 연구에 의하면 물에 의한 피크의 발현은 2.5~10 μm 크기의 조대 입자 또는 토양기원 오염원이 존재 시 나타나는 것으로 확인되었다 (Varrica *et al.*, 2019; Anil *et al.*, 2014). 위에서 언급한 연구 결과와 FTIR 분석에 사용된 필터 시료들은 분석 전에 시료들을 충분히 건조시킨 후 사용하였기 때문에 본 시료에서 1631 cm^{-1} 주변의 파장에서 확인된 피크는 물보다는 organonitrate에 해당하는 것으로 판단했다. Organonitrate를 확실하게 특정하기 위하여 1631 cm^{-1} 의 피크뿐만 아니라 1278과 856 cm^{-1} 의 피크도 살펴보았다. 그림 7에서 1278 cm^{-1} 의 파장에서 피크가 확인되지 않았으나, 이는 석영 공시료에서 나타나는 1047 cm^{-1} 의 피크와 겹침 현상에 의한 것으로 판단되며, 878~865 cm^{-1} 에서 나타나는 피크를 확

인하였다.

Organonitrate의 생성 과정은 낮 시간대에는 화석 연료의 사용에 의하여 대기 중에 배출된 휘발성 유기 화합물이 OH· 또는 O_3 와의 반응을 통하여 생성되거나, 야간 시간대에는 $\text{NO}_3\cdot$ 과 alkene의 반응으로 생성된다고 보고되고 있다 (Lim and Ziemann, 2009; Matsunaga and Ziemann, 2009; Roberts, 1990). 그러나 본 연구에서는 $\text{PM}_{2.5}$ 의 시료 채취가 24시간 동안 이루어져 organonitrate의 낮과 밤의 생성 과정을 논할 수 없었다.

3.3.4 무기 이온성분들

그림 8은 3월 24일에 채취한 $\text{PM}_{2.5}$ 의 FTIR 분석 스펙트럼을 보여준다. 그림을 보면 2차 무기 이온성분들 (NH_4^+ , NO_3^- 및 SO_4^{2-})의 피크가 뚜렷하게 나타난 경우이다. 3213~3191, 3048~3040 및 1425~1417 cm^{-1} 에서 나타난 피크는 NH_4^+ 이다. 3048~3040 cm^{-1} 에서 나타난 피크는 NH_4^+ 의 N-H 결합의 신축 진동에 의한 것 (Allen *et al.*, 1994)으로 피크의 형상이 매우 약한 반면, 1425~1417 cm^{-1} 에서 보이는 피크는 NH_4^+ 의 변형에 의한 것으로서 피크가 강하게 나타나는 특성을 보였다 (Maria *et al.*, 2003; Allen *et al.*, 1994). Allen *et al.* (1994)에 의하면 $\text{PM}_{2.5}$ 에서 NH_4^+ 의 FTIR의 빛 흡수에는 황산과 반응을 통해 생성된 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 와 NH_4HSO_4 이 중요한 역할을 하며, PM_{10}

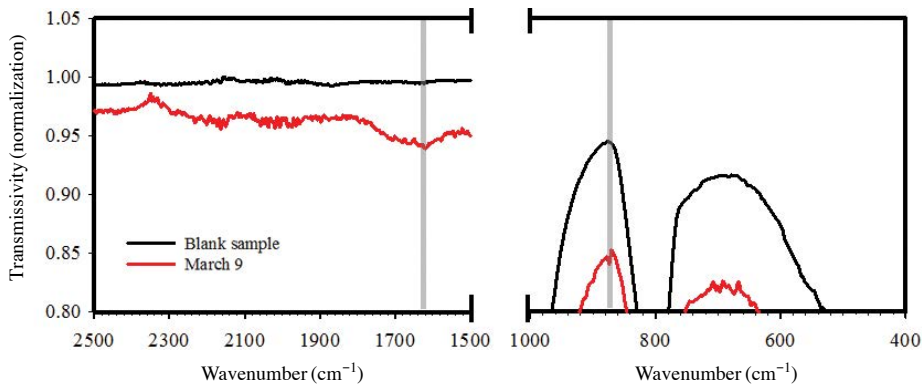


Fig. 7. ATR-FTIR spectra of $\text{PM}_{2.5}$ in the wavenumbers of 2500~1500 cm^{-1} and 1000~400 cm^{-1} for blank sample (black) and a sample on March 9 (red).

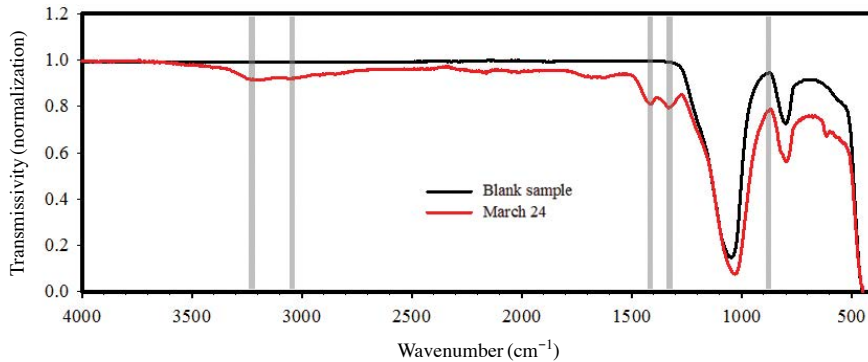


Fig. 8. ATR-FTIR spectra of PM_{2.5} in the wavenumber range of 4000~450 cm⁻¹ for blank sample (black) and a sample on March 24 (red).

의 경우에는 NH₄NO₃ 역시 FTIR의 빛 흡수에 기여한다고 하였다. 정리하면, 대기 입자 내 음이온의 종류와 구성 비율이 FTIR의 빛 흡수에 영향을 준다고 할 수 있다. 1356~1331 cm⁻¹에서 나타난 피크는 NO₃⁻로 NH₄NO₃의 NO₃⁻가 835~825 cm⁻¹ 및 1335~1318 cm⁻¹에서 피크를 나타낸다(Allen *et al.*, 1994). 또한, 순수한 염 상태의 NH₄NO₃는 713, 1040, 그리고 1752 cm⁻¹에서도 약한 피크를 보이지만, 일반 대기 에어로졸에서는 피크가 보이지 않는다고 하였다.

연구 기간 중 채취한 PM_{2.5}에서는 1356~1331 cm⁻¹의 피크만 보였으며, 835~825 cm⁻¹의 피크는 석영 공필터에서 나타난 800 cm⁻¹의 강한 피크와의 겹침 현상으로 인하여 나타나지 않은 것으로 판단하였다. 672~599 cm⁻¹의 피크는 SO₄²⁻의 존재에 의해 나타난 스펙트럼이며 일반적으로(NH₄)₂SO₄의 SO₄²⁻에 의하여 615~612 cm⁻¹ 및 1135~1103 cm⁻¹에서 피크를 나타낸다.

4. 요약 및 결론

연구에서는 광주광역시에서 2018년 봄철 PM_{2.5}의 화학적 특성을 조사하기 위하여 ATR-FTIR 분석을 수행하였다. 24시간 PM_{2.5}의 시료 채취는 2018년 3월 9일부터 4월 8일까지 이루어졌으며 채취된 시료들은

OC, EC, WSOC, HULIS 및 8종의 이온 성분과 FTIR 분석을 수행하는 데 사용하였다.

연구 기간 중 PM_{2.5}, OC, EC, NH₄⁺, NO₃⁻ 및 SO₄²⁻의 평균 농도는 각각 28.1, 5.6, 1.1, 4.4, 6.5, 5.8 μg/m³으로 나타났다. PM_{2.5}의 24시간 평균 기준치를 초과하는 고농도 사례 시 NH₄⁺, NO₃⁻ 및 SO₄²⁻의 평균 농도는 비 고농도 시의 평균 농도보다 1.8, 7.0, 2.7배 증가하였다. 그리고 PM_{2.5}에서 차지하는 비율은 각각 1.3, 2.3, 0.9배 증가하였다. PM_{2.5}의 고농도 현상이 발생한 날의 기상 조건은 낮은 기온, 낮은 풍속 및 높은 해면 기압을 보였으며, 이러한 조건하에서 대기오염물질의 축적과 2차 에어로졸 입자의 생성이 증가하여 PM_{2.5}의 농도 상승을 가져왔을 것이다.

OC와 HULIS 및 K⁺의 상관관계는 매우 우수하였으며(각각 R²=0.96, 0.79), HULIS와 K⁺의 상관관계도 우수하였다(R²=0.78). 이러한 결과는 측정 기간 생성된 OC가 바이오매스 연소 배출에 의한 오염물질의 영향을 받았음을 암시한다. 연구 기간 중 OC 농도와 EC, WSOC, HULIS 및 K⁺ 농도 사이에서 확인된 높은 상관관계(R²=0.75~0.96)는 측정된 OC 농도는 1차적으로 자동차 배기가스뿐만 아니라 바이오매스 연소 오염원에 의해서도 영향을 받았음을 암시한다.

ATR-FTIR 분석 결과, 모든 PM_{2.5}의 시료에서 carbonyl group (1770~1700 cm⁻¹), organonitrate (1637~

1630, 878~865 cm^{-1}), NH_4^+ (3213~3191, 3048~3040, 1425~1417 cm^{-1}), NO_3^- (1356~1331 cm^{-1}), 그리고 SO_4^{2-} (672~599 cm^{-1})의 존재가 확인되었다. 또한, 측정일 중 약 30%에 해당하는 9일의 $\text{PM}_{2.5}$ 의 시료에서 바이오매스 연소의 결과로 나타나는 methylene group (2910, 2850 cm^{-1})의 피크가 관찰되었다. 결론적으로 $\text{PM}_{2.5}$ 의 ATR-FTIR 분석에 의해 광주 도시 지역 대기 입자의 특성을 보이는 carbonyl group과 바이오매스 연소의 영향이 나타나는 methylene group의 존재를 확인하였다. $\text{PM}_{2.5}$ 의 주요한 화학적 성분의 정량 분석과 FTIR을 이용한 분광학적 방법의 결합은 광주지역 $\text{PM}_{2.5}$ 의 배출원을 더 구체적으로 특정할 수 있는 가능성을 보여주었다.

감사의 글

이 논문은 2017년도 정부(교육부)의 재원으로 한국연구재단 기초연구사업의 지원을 받아 수행된 연구입니다(NRF-2017R1D1A3A03000511).

References

- Allen, D.T., Palen, E.J., Haimov, M.I., Hering, S.V., Young, J.R. (1994) Fourier transform infrared spectroscopy of aerosol collected in a low pressure impactor (LPI/FTIR): method development and field calibration, *Aerosol Science and Technology*, 21(4), 325-342, <https://doi.org/10.1080/02786829408959719>
- Anil, I., Golcuk, K., Karaca, F. (2014) ATR-FTIR spectroscopic study of functional groups in aerosols: The contribution of a Saharan dust transport to urban atmosphere in Istanbul, Turkey, *Water, Air & Soil Pollution*, 225(3), 1-14, <https://doi.org/10.1007/s11270-014-1898-9>
- Bramante, J., Hinrichs, R.Z., Brown, E.C., Calvin, S. (2007) Exploration of heterogeneous chemistry in model atmospheric particles using extended X-ray absorption fine structure analysis, *Atmospheric Environment*, 41(35), 7649-7653, <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2007.08.047>
- Cao, G., Yan, Y., Zou, X., Zhu, R., Ouyang, F. (2018) Applications of infrared spectroscopy in analysis of organic aerosols, *Scientific Research Publishing*, 6(1), 12-32, <https://doi.org/10.4236/sar.2018.6.1002>
- Corrigan, A.L., Russell, L.M., Takahama, S., Aijala, M., Ehn, M., Junninen, H., Rinne, J., Petaja, T., Kulmala, M., Vogel, A.L. (2013) Biogenic and biomass burning organic aerosol in a boreal forest at Hyttiala, Finland, during HUMPPA-COPEC 2010, *Atmospheric Chemistry Physics*, 13, 12233-12256, <https://doi.org/10.5194/acp-13-12233-2013>
- Coury, C., Dillner, A.M. (2009) ATR-FTIR characterization of organic functional groups and inorganic ions in ambient aerosols at a rural site, *Atmospheric Environment*, 43, 940-948, <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2008.10.056>
- Day, D.A., Liu, S., Russell, L.M., Ziemann, P.J. (2010) Organonitrate group concentrations in submicron particles with high nitrate and organic fractions in coastal southern California, *Atmospheric Environment*, 44(16), 1970-1979, <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2010.02.045>
- Fang, M., Zheng, M., Wang, F., To, K.L., Jaafar, A.B., Tong, S.L. (1999) The solvent-extractable organic compounds in the Indonesia biomass burning aerosols-characterization studies, *Atmospheric Environment*, 33(5), 783-795, [https://doi.org/10.1016/S1352-2310\(98\)00210-6](https://doi.org/10.1016/S1352-2310(98)00210-6)
- Geng, H., Jung, H.-J., Park, Y.M., Hwang, H., Kim, H.K., Kim, Y.J., Woo, Y.S., Ro, C.U. (2009) Morphological and chemical composition characteristics of summertime atmospheric particles collected at Tokchok Island, Korea, *Atmospheric Environment*, 43(21), 3364-3373, <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2009.03.034>
- Ghauch, A., Deveau, P.-A., Jacob, V., Baussand, P. (2006) Use of FTIR spectroscopy coupled with ATR for the determination of atmospheric compounds, *TALANTA*, 68(2), 1294-1302, <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2005.07.046>
- Goldstein, A.H., Galbally, I.E. (2007) Known and Unexplored Organic Constituents in the Earth's Atmosphere, *Environmental Science & Technology*, 41, 1514-1521, <https://doi.org/10.1021/es072476p>
- Hawkins, L.N., Russell, L.M. (2010) Oxidation of ketone groups in transported biomass burning aerosol from the 2008 northern California lightning series fires, *Atmospheric Environment*, 44, 4142-4154, <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2010.07.036>
- Karaca, F., Alagha, O., Ertürk, F., Yılmaz, Y.Z., Özkara, T. (2008) Seasonal variation of source contributions to atmo-

- spheric fine and coarse particles at suburban area in Istanbul, Turkey, *Environmental Engineering Science*, 25(5), 767-782, <https://doi.org/10.1089/ees.2007.0170>
- Lipfert, F.W. (2018) Long-term associations of morbidity with air pollution: A catalog and synthesis, *Journal of the Air & Waste Management Association*, 68, 12-28, <https://doi.org/10.1080/10962247.2017.1349010>
- Lim, Y.B., Ziemann, P.J. (2009) Chemistry of secondary organic aerosol formation from OH radical-initiated reactions of linear, branched, and cyclic alkanes in the presence of NO_x, *Aerosol Science and Technology*, 43, 604-619, <https://doi.org/10.1080/02786820902802567>
- Maria, S.F., Russell, L.M., Turpin, B.J., Porcja, R.J. (2002) FTIR measurements of functional groups and organic mass in aerosol samples over the Caribbean, *Atmospheric Environment*, 36(33), 5185-5196, [https://doi.org/10.1016/S1352-2310\(02\)00654-4](https://doi.org/10.1016/S1352-2310(02)00654-4)
- Maria, S.F., Russell, L.M., Turpin, B.J., Porcja, R.J., Campos, T.L., Weber, R.J., Huebert, B.J. (2003) Source signatures of carbon monoxide and organic functional groups in Asian Pacific Regional Aerosol Characterization Experiment (ACE-Asia) submicron aerosol types, *Journal of Geophysical Research*, 108(D23), <https://doi.org/10.1029/2003JD003703>
- Matsunaga, A., Ziemann, P.J. (2009) Yields of beta-hydroxynitrates and dihydroxynitrates in aerosol formed from OH radical-initiated reactions of linear alkenes in the presence of NO_x, *Journal of Physical Chemistry A*, 113, 599-606, <https://doi.org/10.1021/jp807764d>
- McMurry, P.H. (2000) A review of atmospheric aerosol measurements, *Atmospheric Environment*, 34(12-14), 1959-1999, [https://doi.org/10.1016/S1352-2310\(99\)00455-0](https://doi.org/10.1016/S1352-2310(99)00455-0)
- Medeiros, P.M., Conte, M.H., Weber, J.C., Simoneit, B.R.T. (2006) Sugars as source indicators of biogenic organic carbon in aerosols collected above the Howland Experimental Forest, Maine, *Atmospheric Environment*, 40(9), 1694-1705, <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2005.11.001>
- Miller, K.A., Siscovick, D.S., Sheppard, K., Sullivan, J.H., Anderson, G.L., Kaufman, J.D. (2007) Long-term exposure to constituents of fine particulate air pollution and incidence of cardiovascular events in women, *The NEW ENGLAND JOURNAL of MEDICINE*, 356, 447-458, <https://www.nejm.org/doi/full/10.1056/NEJMoa054409>
- Mohiuddin, K., Strezov, V., Nelson, P.F. Evans, T. (2016) Bonding structure and mineral analysis of size resolved atmospheric particles nearby steelmaking industrial sites in australia, *Aerosol and Air Quality Research*, 16, 1638-1650, <https://doi.org/10.4209/aaqr.2015.02.0076>
- Muroya, M. (1999) Correlation between the formation of silica skeleton structure and fourier transform reflection infrared absorption spectroscopy spectra, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 157, 147-155, [https://doi.org/10.1016/S0927-7757\(99\)00054-0](https://doi.org/10.1016/S0927-7757(99)00054-0)
- National Institute of Occupational Safety and Health (NIOSH). (1996) Method 5040 Issue 1: Elemental Carbon (Diesel Exhaust), NIOSH Manual of Analytical Methods, fourth ed. Cincinnati, OH.
- Ninness, B.L., Bousfield, D.W., Tripp, C.P. (2001) In situ infrared technique for studying adsorption onto particulate silica surfaces from aqueous solutions, *Applied Spectroscopy*, 55(6), 655-662, <https://doi.org/10.1366/0003702011952505>
- Park, S., Cho, S.Y., Bae, M.S. (2015) Source identification of water-soluble organic aerosols at a roadway site using a positive matrix factorization analysis, *Science of the Total Environment*, 533, 410-421, <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2015.07.004>
- Park, S., Son, S.-C. (2016) Size distribution and sources of humic-like substances in particulate matter at an urban site during winter, *Environmental Science: Processes & Impacts*, 18, 32-41, <https://doi.org/10.1039/c5em00423c>
- Park, S.S., Yu, G.-H. (2018) Effect of Air Stagnation Conditions on Mass Size Distributions of Water-soluble Aerosol Particles, *Journal of Korean Society for Atmospheric Environment*, 34(3), 418-429, (in Korean with English abstract), <https://doi.org/10.5572/KOSAE.2018.34.3.418>
- Pope, C.A., Ezzati, M., Dockery, D.W. (2009) Fine-Particulate Air Pollution and Life Expectancy in the United States, *The NEW ENGLAND JOURNAL of MEDICINE*, 360, 376-386, <https://www.nejm.org/doi/full/10.1056/NEJMsa0805646>
- Roberts, J.M. (1990) The atmospheric chemistry of organic nitrates, *Atmospheric Environment Part A - General Topics*, 24(2), 243-287, [https://doi.org/10.1016/0960-1686\(90\)90108-Y](https://doi.org/10.1016/0960-1686(90)90108-Y)
- Satsumabayashi, H., Kurita, H., Yokouchi, Y., Ueda, H. (1989) Mono- and di-carboxylic acids under long-range transport of air pollution in central Japan, *Tellus B: Chemical and Physical Meteorology*, 41B(3), 219-229,

- <https://doi.org/10.3402/tellusb.v41i3.15073>
- Shaka', H., Saliba, N.A. (2004) Concentration measurements and chemical composition of PM_{10-2.5} and PM_{2.5} at a coastal site in Beirut, Lebanon, *Atmospheric Environment*, 38(4), 523-531, <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2003.10.009>
- Sierau, B., Stratmann, F., Pelzing, M., Neusuß, C., Hofmann, D., Wilck, M. (2003) A condensation-growth and impaction method for rapid off-line chemical-characterization of organic submicrometer atmospheric aerosol particles, *Journal of Aerosol Science*, 34(2), 225-242, [https://doi.org/10.1016/S0021-8502\(02\)00159-3](https://doi.org/10.1016/S0021-8502(02)00159-3)
- Simoneit, B.R.T. (1985) Application of molecular marker analysis to vehicular exhaust for source reconciliations, *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 22(3-4), 203-233, <https://doi.org/10.1080/03067318508076422>
- Simoneit, B.R.T., Kobayashi, M., Mochida, M., Kawamura, K., Lee, M., Lim, H.J., Turpin, B.J., Komazaki, Y. (2004) Composition and major sources of organic compounds of aerosol particulate matter sampled during the ACE-Asia, campaign *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 109(D19), <https://doi.org/10.1029/2004JD004598>
- Son, S.-C., Bae, M.-S., Park, S.-S. (2015) Chemical characteristics and formation pathways of Humic Like Substances (HULIS) in PM_{2.5} in an urban area, *Journal of Korean Society for Atmospheric Environment*, 31(3), 239-254, (in Korean with English abstract), <https://doi.org/10.5572/KOSAE.2015.31.3.239>
- Takahama, S., Johnson, A., Guzman Morales, J., Russell, L.M., Duran, R., Rodriguez, G., Zheng, J., Zhang, R., Toom-Sauntry, D., Leitch, W.R. (2013) Submicron organic aerosol in Tijuana, Mexico, from local and Southern California sources during the Calmex campaign, *Atmospheric Environment*, 70, 500-512, <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2012.07.057>
- Turpin, B.J., Saxena, P., Andrews, E. (2000) Measuring and Simulating Particulate Organics in the Atmosphere: Problems and Prospects, *Atmospheric Environment*, 34(18), 2983-3013, [https://doi.org/10.1016/S1352-2310\(99\)00501-4](https://doi.org/10.1016/S1352-2310(99)00501-4)
- van Donkelaar, A., Martin, R.V., Brauer, M., Boys, B.L. (2015) Use of Satellite Observations for Long-Term Exposure Assessment of Global Concentrations of Fine Particulate Matter, *Environmental Health Perspectives*, 123, 135-143, <https://doi.org/10.1289/ehp.1408646>
- Varrica, D., Tamburo, E., Vultaggio, M. (2019) ATR-FTIR spectral analysis and soluble components of PM₁₀ and PM_{2.5} particulate matter over the urban area of Palermo (Italy) during normal days and Saharan events, *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 16(14), <https://doi.org/10.3390/ijerph16142507>
- Zhang, T., Shen, Z., Zhang, L., Tang, Z., Zhang, Q., Chen, Q., Lei, Y., Zeng, Y., Xu, H., Cao, J. (2020) PM_{2.5} Humic-like substances over Xi'an, China: Optical properties, chemical functional group, and source identification, *Atmospheric Research*, 234, <https://doi.org/10.1016/j.atmosres.2019.104784>

Authors Information

손세창 (전남대학교 환경에너지공학과 박사과정)
 유근혜 (전남대학교 환경에너지공학과 포닥연구원)
 박승식 (전남대학교 환경에너지공학과 교수)
 이상일 (한국표준과학연구원 가스분석센터 책임연구원)