ISSN 1738-8716(Print)
ISSN 2287-8130(Online)
Particle and Aerosol Research
Part. Aerosol Res. Vol. 17, No. 4: December 2021 pp. 91-106
http://dx.doi.org/10.11629/jpaar.2021.17.4.091

화학적 · 광학적 · 분광학적 방법을 이용한 광주 도심지역 여름철 초미세먼지의 특성

손 세 창[1] · 박 태 언[1] · 박 승 식[1]*
전남대학교 환경에너지공학과

(2021년 9월 9일 투고, 2021년 11월 1일 수정, 2021년 11월 2일 게재확정)

Characterization of fine particulate matter during summer at an urban site in Gwangju using chemical, optical, and spectroscopic methods

Se-Chang Son[1] · Tae-Eon Park[1] · Seungshik Park[1]*
Department of Environment and Energy Engineering, Chonnam National University, Gwangju, Republic of Korea

(Received 9 Sep 2021; Revised 1 Nov 2021; Accepted 2 Nov 2021)

Abstract

Daily $PM_{2.5}$ was collected during summer period in 2020 in Gwangju to investigate its chemical and light absorption properties. In addition, real-time light absorption coefficients were observed using a dual-spot 7-wavelength aethalometer. During the study period, SO_4^{2-} was the most important contributor to $PM_{2.5}$, accounting for on average 33% (10-64%) of $PM_{2.5}$. The chemical form of SO_4^{2-} was appeared to be combination of 70% $(NH_4)_2SO_4$ and 30% NH_4HSO_4. Concentration-weighted trajectory (CWT) analysis indicated that SO_4^{2-} particles were dominated by local pollution, rather than regional transport from China. A combination of aethalometer-based and water-extracted brown carbon (BrC) absorption indicated that light absorption of BrC due to aerosol particles was 1.6 times higher than that due to water-soluble BrC, but the opposite result was found in absorption Ångström exponent (AAE) values. Lower AAE value by aerosol BrC particles was due to the light absorption of aerosol BrC by both water-soluble and insoluble organic aerosols. The BrC light absorption was also influenced by both primary sources (e.g., traffic and biomass burning emissions) and secondary organic aerosol formation. Finally the ATR-FTIR analysis confirmed the presence of NH_4^+, C-H groups, SO_4^{2-}, and HSO_4^{2-}. The presence of HSO_4^{2-} supports the result of the estimated composition ratio of inorganic sulfate ($(NH_4)_2SO_4$) and bisulfate (NH_4HSO_4).

Keywords: $PM_{2.5}$, $(NH_4)_2SO_4$, NH_4HSO_4, CWT, BrC light absorption, and ATR-FTIR

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

1. 서 론

세계보건기구(World Health Organization, WHO)에 의하면 매년 전 세계 인구의 10명 중 9명이 오염된 공기를 마시며 실·내외 대기오염으로 인해 약 700만 명이 사망하는 것으로 추정하고 있다(Zhou et al., 2020). 또한, 대기 에어로졸 입자는 태양 복사 에너지를 흡수 또는 산란하여 대기 복사 균형에 영향을 미쳐 지구 기후 변화를 일으키는 중요한 결정 인자이며 구름 응결핵으로도 작용하여 구름의 형성 및 발달, 강수 형성의 중요한 역할을 한다.

대기 에어로졸은 인위적 또는 자연적으로 발생하며 탄소물질, 수용성 무기 이온(water soluble inorganic ions, WSII), 지각물질 및 금속물질 등으로 이루어져 있다. $PM_{2.5}$의 화학적 구성은 계절 및 발생원에 따라 달라지며 일반적으로 $PM_{2.5}$의 주요 구성 성분인 WSII 중 SO_4^{2-}의 농도와 $PM_{2.5}$에서의 분율은 여름철에 높고, 반대로 NO_3^-는 겨울철에 높은 농도와 분율을 보인다. NH_4^+는 주로 생물성 연소(biomass burning), 미생물 대사 및 농업활동으로부터 배출되며(Yin et al., 2014), K^+는 생물성 연소와 관련이 있다(Liu and Ren, 2020).

탄소 성분은 열화학적 분석법에 의하여 유기탄소(organic carbon, OC)와 원소탄소(elemental carbon, EC)로 구분되며, 광학적 정량분석법에 따라 블랙카본(black carbon, BC)과 갈색탄소(brown carbon, BrC)으로 분류된다. BC의 배출원은 주로 화석연료, 바이오 연료 및 생물성 물질의 불완전 연소과정과 같은 1차 오염원이며, 근자외선에서 근적외선 파장 범위까지 태양 복사를 흡수한다. 반면에 BrC는 생물성 연소와 차량 배출(Chen et al., 2020)과 같은 1차 오염원뿐만 아니라 대기 중 휘발성 유기화합물의 산화 과정을 통해서도 생성된다(Soleimanian et al., 2020). BC 입자와 다르게 BrC의 광흡수는 파장 의존성이 강하며 근자외선 ~ 가시광선 파장 범위에서 파장이 증가함에 따라 광흡수 효율이 급격하게 감소한다(Li et al., 2018). 특히, BrC에 의하여 강하게 일어나는 자외선의 흡수는 O_3, OH, HO_2 및 RO_2 의 생성을 억제함으로써 2차 유기 에어로졸의 생성과 대기 광화학 반응에 영향을 준다(Geng et al., 2020). 이러한 BrC 입자의 특성으로 인하여 이들의 생성 과정과 광흡수 특성에 대한 연구는 매우 중요하다.

Park et al. (2020a)은 충남 서산시에서 2019년 가을철에 대기 에어로졸의 광흡수 계수를 측정하였으며, 저녁 시간에 BrC에 의한 광흡수 계수가 증가하였음을 확인했다. 이는 농경지와 소규모 사업장들로 이루어진 측정 지점의 특성과 계절적인 요인으로 인한 야간에 발생하는 생물성 물질의 소각 활동에 기인한 것으로 판단했다. 또한 Yu et al. (2018a)은 광주광역시에서 2017년 1월~9월까지 광흡수 특성을 조사하였고, BC 입자와 BrC 입자에 의한 광흡수 계수는 출·퇴근 시간에 증가하며, 370 nm에서의 광흡수 계수 중 BrC가 차지하는 분율은 봄철과 겨울철이 여름철보다 높게 나타났다.

이렇듯 $PM_{2.5}$의 화학적 성분 및 광흡수 특성을 통하여 많은 정보를 얻을 수 있으며 현재까지 다양한 방법으로 $PM_{2.5}$의 분석은 수행되었다. 특히, $PM_{2.5}$의 분석법 중 하나인 감쇄 전반사 FTIR (Attenuated total reflection - fourier transform infrared spectroscopy, ATR-FTIR)는 $PM_{2.5}$에 존재하는 작용기 및 결합 정보를 확인할 수 있는 비파괴 분석법으로 저렴한 비용과 분석 시간이 짧다는 장점을 가져 $PM_{2.5}$의 오염원을 파악하기 위하여 사용되고 있다. Son et al. (2020)은 도심지역의 $PM_{2.5}$를 FTIR로 분석하여 인위적인 배출원에서 주로 존재하는 carbonyl group과 생물성 연소로부터 배출되는 methylene group을 확인하여 도심지역의 $PM_{2.5}$ 배출원을 특정하였다. 또한, Varrical et al. (2019)는 사하라 사막의 모래 폭풍 기간 발생한 PM10 및 $PM_{2.5}$를 FTIR로 분석하여 사하라 사막에서 발견되는 점토 광물의 존재를 확인하였으며, Corrigan et al. (2013)은 대형 산불이 $PM_{2.5}$에 미친 영향을 FTIR을 이용하여 분석하였다.

일반적으로 여름철은 광화학 반응으로 인한 2차 유기 에어로졸(secondary organic aerosol, SOA) 및 SO_4^{2-}의 농도 증가로 $PM_{2.5}$에 많은 영향을 미치는 계절로, 본 연구에서는 도심지역 여름철 $PM_{2.5}$의 특성을 다양한 분석법을 이용하여 조사하였다. 이를 위하여 광주광역시에서 $PM_{2.5}$를 채취하여 탄소성분, 수용성 무기 이온 성분과 같은 화학 성분과 $PM_{2.5}$에 존재하는 수용성 BrC의 광학적 특성을 분석하였다. 또한, dual-spot 7-파장 Aethalometer로 $PM_{2.5}$의 광흡수 계수를 1분 간격으로 측정하여 BC

와 BrC의 광흡수 특성의 차이를 조사하였으며, ATR-FTIR을 이용하여 채취한 $PM_{2.5}$의 화학적 성상을 특정하였다.

2. 연구 방법

2.1 $PM_{2.5}$ 시료 채취

24시간 기준의 $PM_{2.5}$ 시료 채취는 광주광역시 전남대학교에 위치한 3층 건물 옥상에서 2020년 8월 3일~9월 6일까지 수행하였다. 시료 채취 지점은 반경 약 150 m에 왕복 4차선 도로가 위치하고 출·퇴근 시간에 교통량이 증가하는 양상을 보이며, 북동쪽 방향으로 약 700 m 지점에 호남고속도로 나들목이 위치하여 교통의 영향을 많이 받는 곳이다.

$PM_{2.5}$ 시료는 저용량 샘플러(PMS-204, APM Engineering, Korea)와 고용량 샘플러(TE-6070, TISCH Environmental, USA)를 사용하여 채취하였다. 저용량 샘플러는 16.7 L/min의 유량으로 운용되며 47 mm 직경의 테플론 필터(Teflo™, 2 ㎛ pore size, Pall, USA)를 사용하였다. 고용량 샘플러의 유량은 1.13 m^3/min이며 20 cm × 25 cm 크기의 석영 필터(Quartz micro-fiber filters, Whatman, USA)로 $PM_{2.5}$를 채취하였다. 석영 필터는 시료 채취 전 약 550 ℃의 전기로(electric muffle furnace, JISICO, Korea)를 이용하여 약 10 시간 동안 휘발성 및 반휘발성 유기 성분의 흡착으로 생성될 수 있는 불순물을 전 처리하였다. 두 종류의 샘플러를 이용한 시료 채취 외에도, 다파장(370, 470, 520, 590, 660, 880, 950 nm) dual-spot aethalometer (AE33, Aerosol d.o.o., Slovenia)를 이용하여 에어로졸 입자의 파장별 광흡수 계수를 1분 간격으로 측정하였다. 이를 이용해 전체 에어로졸 입자의 광흡수에 대한 BC와 BrC 입자의 광흡수 기여도를 평가하였다. 시료 유입부에는 5.0 L/min 유량으로 설계된 $PM_{2.5}$ 임팩터를 연결하였다. 임팩터로 유입된 5.0 L/min의 공기 유량은 두 개의 필터 spot을 지나면서 에어로졸 입자의 채취가 이루어지며 각각의 유량은 약 3.8~3.9 L/min과 1.1~1.2 L/min이다. Aethalometer 기기를 이용한 에어로졸 입자의 광흡수계수의 측정 원리에 대해서는 기존 연구 논문에 상세히 기술되어있다(Drinovec et al., 2015).

테플론 필터로 채취한 시료는 $PM_{2.5}$ 질량 농도, 8종의 이온 성분(Na^+, NH_4^+, K^+, Ca^{2+}, Mg^{2+}, Cl^-, NO_3^-, SO_4^{2-}) 및 oxalate 분석하였다. 석영 필터로 채취한 시료들은 OC, EC 및 수용성 유기탄소(water-soluble organic carbon, WSOC)를 정량화하는데 사용하였다. 또한, 수용성 유기입자의 광흡수 특성과 ATR-FTIR를 이용한 $PM_{2.5}$의 화학적 특성도 분석하였다.

2.2 $PM_{2.5}$ 질량농도 및 화학적 성분 분석

$PM_{2.5}$ 질량농도는 테플론 필터의 시료 채취 전과 후 무게를 마이크로밸런스(CP2P-F, Satorius, Germany)로 각각 칭량하여 결정하였다. OC 및 EC 분석은 시료가 채취된 20 cm × 25 cm 석영 필터에서 47 mm 직경의 필터를 한 장 펀치한 후 1.5 cm^2 크기로 잘라 OC/EC 분석기(OC/EC Carbon Aerosol Analyser, Sunset Laboratory, USA)로 분석하였다. OC/EC의 분석은 NIOSH Method 5040(National Occupational Safety and Health) 온도 프로토콜 기반의 열-광학 투과법(Thermal-Optical Transmittance)에 의해 이루어졌다. WSOC 분석은 OC와 EC를 분석하고 남은 필터를 20 mL의 3차 초순수로 1시간 동안 초음파 진탕기(WUC-D22H, DAIHAN Scientific, Korea)로 추출 및 여과(0.45 ㎛ 기공 크기의 시린지 필터)한 후 총 유기탄소 분석기(TOC-LCPH, Shimadzu, Japan)로 정량화하였다. 탄소 성분 분석에 대한 상세한 설명은 기존 연구 논문에 잘 나타나 있다(Ju et al., 2020).

이온 성분 분석은 테플론 필터를 20 mL의 3차 초순수로 1 시간 동안 초음파 진탕기로 추출한 후 0.2 ㎛ 기공 크기의 시린지 필터에 여과하여 이온 크로마토그래피(930 Compact IC Flex, Metrohm AG, Switzerland)로 분석하였다. 8종의 이온 성분 중 양이온(Na^+, NH_4^+, K^+, Ca^{2+}, Mg^{2+}) 5종은 1.7 mM HNO_3/0.7 mM dipicolinic acid 용리액 조건에서 Metrosep C4- 칼럼을 사용하여 분석하였으며, 음이온(Cl^-, NO_3^-, SO_4^{2-}) 3종은 3.2 mM Na_2CO_3/1.0 mM $NaHCO_3$ 용리액 조건에서 Metrosep A Supp 5- 칼럼을 이용하여 분석을 수행하였다. 이온 성분 분석에 대한 상세한 설명은 기존 연구 논문에 잘 기술되어 있다(Yu et al., 2017).

2.3 WSOC와 $PM_{2.5}$의 광흡수 평가

에어로졸 입자에 의한 광흡수를 평가하기 위하여 본 연구에서는 두 가지 방법을 사용하였다; 첫 번째는 수용성 갈색탄소(WSOC, water-soluble BrC) 입자에 의한 방법과 두 번째는 aethalometer에 의해 측정한 에어로졸 입자의 총 광흡수계수(BC + (수용+불용성) BrC)를 이용하는 방법이다.

먼저, 수용성 유기입자에 의한 광흡수를 평가하기 위하여 WSOC 농도를 분석하고 남은 잔액을 사용하여 UV-Vis 분광계(Genesys 10S UV-VIS spectrophotometer, Thermo scientific, USA)로 250~700 nm 파장 범위에서 10 nm 간격으로 흡광도를 측정하였다. 또한 365 nm의 파장에서 WSOC 입자에 의한 질량흡수효율(mass absorption efficiency, MAE_{365})을 평가하기 위하여 추가로 365 nm에서 흡광도를 측정하였다. 최종적인 WSOC의 광흡수 스펙트럼은 공 시료의 스펙트럼을 보정한 후 결정하였다. 그리고 WSOC의 MAE_{365}는 식 (1)을 이용하여 산정하였다(Park and Yu, 2016).

$$MAE_{365}\,(m^2/g) = \frac{A}{C \times L} \times \ln(10) \quad (1)$$

여기서, A는 365 nm의 파장에서 측정한 흡광도, C는 용액 내 WSOC의 농도(μg/mL), L은 흡수 셀의 흡수 경로 길이(1 cm)를 나타낸다. 또한, WSOC 입자에 의한 광흡수 계수의 파장 의존성은 흡수 옹스트롱 지수(Absorption Ångström Exponent, AAE)에 의해 산정하였다(식 (2))(Yu et al., 2018a). 여기서, λ_1과 λ_2는 AAE 값을 계산하기 위한 두 개의 기준 파장(파장 범위)을 가리키며, $b_{abs,\lambda}$는 파장 λ에서 WSOC (또는 에어로졸) 입자에 의한 광흡수 계수이다.

$$AAE = -\frac{\log\left(\frac{b_{abs,\lambda 1}}{b_{abs,\lambda 2}}\right)}{\log\left(\frac{\lambda_1}{\lambda_2}\right)} \quad (2)$$

두 번째는 aethalomter를 이용해 측정한 에어로졸 입자의 전체 광흡수 계수로부터 BC와 BrC의 광흡수 계수를 평가하는 내용이다. 대기 에어로졸 입자의 전체 광흡수는 BC, BrC 및 토양 입자에 의한 광흡수의 합으로 표현한다. 보통 토양 입자(e.g., 황사)에 의한 광흡수는 먼지의 농도가 BC 입자의 농도보다 약 100배 이상 존재할 때 의미가 있기 때문에(Magee Inc., 2005), 대기 중 미세먼지가 황사에 의한 영향이 없는 경우에는 이를 무시할 수 있다. 즉, 대기 에어로졸 입자에 의한 전체 광흡수($b_{abs,\lambda}$)는 BC ($b_{BC,\lambda}$)와 BrC ($b_{BrC,\lambda}$)에 의한 광흡수의 합으로 나타낼 수 있다(식 (3))(Yu et al., 2018a). 연구에서는 에어로졸 입자의 전체 광흡수에서 BrC의 광흡수를 평가하기 위해 BC의 AAE 값을 1.0으로 가정한 후 외삽 하였다. 그리고 파장 변화에 따른 $BrC(\lambda)$의 광흡수 계수는 식 (4)(Yu et al., 2018a)의 결과와 식 (3)을 이용하여 구하였으며 BrC의 AAE 값은 식 (2)에 의해 결정하였다.

$$b_{abs,\lambda} = b_{BC,\lambda} + b_{BrC,\lambda} \quad (3)$$

$$BC_\lambda = \left(\frac{b_{abs,880nm} + b_{abs,950nm}}{2}\right) \times \left(\frac{\lambda}{\frac{880+950}{2}}\right)^{-AAE_{BC}} \quad (4)$$

2.4 CWT 분석

CWT (Concentration-weighted trajectory) 모델은 역 추적한 수용 지점의 기단과 동일 지점에서 생성된 오염물질의 농도를 결합하여 오염원 위치별 수용 지점에 대한 영향을 농도 경사로 표현할 수 있으며, 이를 통하여 고농도 발생에 영향을 주는 오염 지역을 추정할 수 있다(Kim et al., 2020). 따라서 본 연구에서는 측정 기간 생성된 $PM_{2.5}$ 및 SO_4^{2-}의 오염 지역을 추정하기 위하여 CWT 분석을 수행하였다. CWT 분석을 위하여 우선적으로 Global Data Assimilation (GDAS) 기상장 자료(National Oceanic and Atmospheric Administration, NOAA)를 Trajstat v1.2.2.6 (Wang et al., 2009)를 이용하여 추출하였다. 추출 조건은 수용 지점의 고도를 500 m로 하였으며 72시간 동안의 역궤적 경로를 매 시간마다 모사하였다. 그 후 추출된 시간별 기상장 자료에 여지로 포집하여 분석한 $PM_{2.5}$ 및 SO_4^{2-}의 농도를 대응시켜 입력한 후 R 프로그램의 openair 패키지(Carslaw and Ropkins, 2012)로 CWT 모델을 수행하였다.

2.5 ATR-FTIR 분석

ATR-FTIR 분석은 FTIR (FT-IR/NIR Spectrometer Frontier, PerkinElmer, USA)을 이용하였다. 일반적인 FTIR은 infrared beam이 고체, 액체, 기체 등의 시료를 직접 투과하는 방식으로 분석하지만, ATR-FTIR은 infrared beam을 ATR crystal 내에서 전반사시켜 시료 표면에 닿을 때 시료의 빛을 흡수하고 이 때 생기는 변화를 측정한다. PM2.5 채취가 완료된 47 ㎜ 직경의 석영 필터의 수분을 충분히 제거하고 FTIR 기기에 설치된 Diamond/KRS-5 crystal에 올린 후 deuterated triglycine sulfate (DTGS) detector를 이용하여 정성분석을 수행하였다. FTIR 기기 내에 설치된 beam splitter의 재질은 KBr로 구성되어 있으며, 광원은 Air cooled Ceramic이다. 시료의 피크는 PerkinElmer Spectrum 프로그램으로 측정 파장과 해상도는 각각 4000~450 cm^{-1}, 4 cm^{-1}로 설정하여 분석하였다. 프로그램에서 출력한 각 시료의 스펙트럼은 투과율을 정규화하여 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 $PM_{2.5}$의 화학적 특성

그림 1은 연구 기간 중 일평균 $PM_{2.5}$, OC, EC, SO_4^{2-}, NO_3^-, NH_4^+, 황산화물 산화비(sulfur oxidation ratio, SOR), 질소산화물 산화비(nitrogen oxidation ratio, NOR), 시간별 O_3 및 기상 요인(기온, 상대습도, 풍속)의 일변화를 보여준다. SOR과 NOR은 각각 $SO_4^{2-}/(SO_4^{2-}+SO_2)$와 $NO_3^-/(NO_3^-+NO_2)$로 정의한다. SOR과 NOR 계산에 사용된 SO_2와 NO_2, 그리고 O_3 농도는 측정 지점에서 약 1.5 km 떨어진 광주광역시 북구 두암보건지소 대기오염측정망(Air Korea; https://www.airkorea.or.kr/web)에서 측정한 자료이며, 기상 자료는 측정 지점에서 북서쪽으로 약 1.5 km에 위치한 광주지방기상청에서 생산한 자료이다. 그림 1에서 $PM_{2.5}$와 화학적 성분들의 자료가 없는 날은 많은 강우로 인해 측정을 수행하지 않았다. $PM_{2.5}$의 평균 농도는 16(4~33) μg/㎥이었으며, $PM_{2.5}$의 최고 농도는 8월 21일에 관측되었으며 33 μg/m^3이었다. OC, EC, SO_4^{2-}, NO_3^- 및 NH_4^+의 평균 농도는 각각 3.1(1.1~7.4), 0.2(0.1~0.4), 6.1(0.4~17.7), 0.3(0.04~0.8), 2.1(0.1~5.3) μg/㎥이었으며, 이들이 $PM_{2.5}$에서 차지하는 분율은 각각 23.9(4.5~46.6)%, 1.8(0.5~4.4)%, 33.2(9.6~64.0)%, 2.7(0.1~11.9)%, 11.8 (3.3~19.6)%이었다. $PM_{2.5}$의 최고 농도를 보인 8월 21일에도 SO_4^{2-}의 분율은 44.6%로 매우 높았다. $PM_{2.5}$중 SO_4^{2-}의 농도가 차지하는 비율이 >40%인 측정일은 총 28일에서 12일이었으며, >50%인 측정일도 5일 나타났다. 이는 여름철 $PM_{2.5}$의 생성에 SO_4^{2-}의 영향이 매우 크다는 것을 의미한다. 일반적으로 대기 중 SO_4^{2-}의 농도는 태양 복사에너지가 매우 강한 여름철에 높고 겨울철에 낮은 특성을 보이며 대기 중에서 SO_2가 SO_4^{2-}로 변환되는 과정이 SO_2의 산화속도에 직접적으로 영향을 받기 때문이다(Park et al., 2006). 반면에 NO_3^-는 여름에 농도가 낮고 기온이 낮은 겨울에 농도가 높은 현상을 보이며 이러한 원인은 기온이 높은 여름의 경우 대부분 가스 상(HNO_3와 NH_3)으로 존재하고 기온이 낮은 겨울에는 입자상(NH_4NO_3)으로 존재하기 때문이다(Park et al., 2005). 환경부에서 고시한 $PM_{2.5}$의 24시간 평균 기준치인 35 μg/㎥을 초과한 날은 측정 기간 동안 나타나지 않았지만, 높은 SO_4^{2-}와 낮은 NO_3^-의 농도 및 분율은 전형적인 여름 특성을 보여주고 있다.

본 연구에서 조사한 SOR과 NOR은 각각 0.36 (0.06~0.71)와 0.02(0.00~0.06)였다. 측정 기간 중 기온, 상대습도 및 풍속의 일평균은 각각 27(20~30)℃, 87(73~98)%, 2.2(0.8-4.4) m/s이었다. 이전의 연구에 의하면 높은 O_3 농도는 국지적으로 배출된 SO_2의 광화학 반응에 기여하여 SO_4^{2-} 생성을 증가시키며, 낮은 풍속과 높은 상대습도와 같은 기상조건은 대기오염물질의 축적으로 인한 SO_2의 액상반응으로 SO_4^{2-}의 생성이 증가한다(Park et al., 2006; Yu et al., 2018b). 그림 1에서 SO_4^{2-}의 농도와 SOR이 매우 높았던 8월 3일과 4일의 경우는 풍속은 높고(~3.1 m/s), O_3 농도가 매우 낮은(10 ppb) 조건이었다. 이는 국지적으로 배출된 오염물질의 확산이 활발하고 SO_2의 광화학 산화반응을 통한 SO_4^{2-}의 생성이 불리한 조건으로 국지적인 SO_4^{2-} 생성보다는 외부에서 측정 지점으로 유입되어 SO_4^{2-}의 농도 증가가 나타난 것으로 판단된다. 그러나 8월 19일, 21일 및 22일에 관측된 SO_4^{2-}의 농도 증가는 낮은 풍속(1~1.4 m/s)과 오후 시간의 최고 O_3 농도(70~90 ppb)를 고려하면 국지적으로 배출된

SO_2의 광화학 산화반응에 의한 생성이 중요한 원인이었을 것으로 판단한다. 그리고 매우 낮은 여름철 NOR은 높은 기온으로 인하여 질산 가스가 질산염 입자로 전환되지 못하고 가스상으로 존재하였기 때문이다.

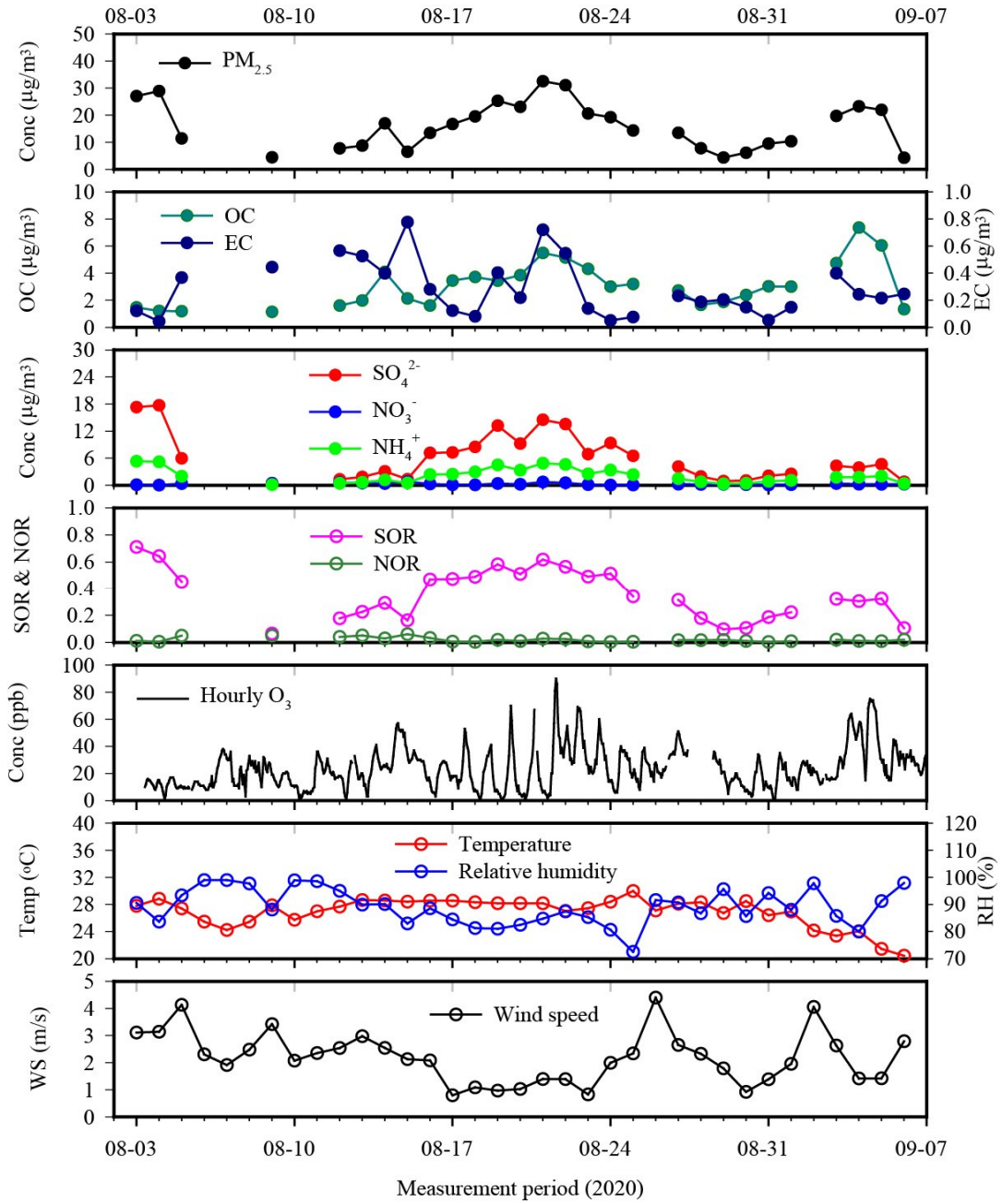

Figure 1. Temporal variation of $PM_{2.5}$, OC, EC, SO_4^{2-}, NO_3^-, NH_4^+, SOR, NOR, O_3, temperature, relative humidity, and wind speed during the study period.

그림 2는 OC의 발생원을 파악하기 위하여 OC 농도와 1차 배출원인 EC, K^+ 및 $b_{BrC,370}$, 그리고 대기 중 2차 생성의 지표인 oxalate와의 상관 분석을 수행한 결과이다. EC 추적자는 OC의 자동차 배기가스에 의한 영향을 살펴보기 위한 지표로, K^+는 생물성 연소에 의한 영향을 판단하기 위함이다(Yu et al., 2017; Wang et al., 2018a). 또한, 370 nm에서 BrC에 의한 광흡수 계수($b_{BrC,370}$) 역시 생물성 연소와 관련이 있는 것으로 알려져 있다(Wang et al., 2018b). $b_{BrC,370}$는 식 (3)과 (4)를 통해 계산한 광흡수 계수이다. 대기 중 OC의 2차 생성의 영향을 알아보기 위하여 사용한 oxalate는 대기 중 휘발성 유기화합물(volatile organic compounds, VOCs)의 광화학 산화반응과 구름(또는 안개) 내 수용액 산화반응에 의해 생성된다고 알려져 있다(Son et al., 2015). OC는 EC, K^+, $b_{BrC,370}$ 및 oxalate와 각각 0.88, 0.68, 0.64, 0.77의 결정계수(R^2)를 보였다(그림 2). 이들 사이의 높은 R^2는 여름철 광주 도심지역에서 측정된 OC 입자는 자동차 배기가스와 생물성 연소로 인한 1차 배출원과 대기 중 2차 유기에어로졸의 생성에 영향을 받았음을 암시한다. 또한, 각각의 R^2로 판단하면 OC의 생성에는 생물성 연소의 영향보다는 자동차 배기가스(EC)와 VOCs의 광화학 산화반응(oxalate)에 의한 영향이 더 컸을 것으로 판단된다. 여름철에는 강한 햇빛으로 인하여 OC의 2차 생성이 증가하므로 일반적으로 OC와 EC 농도 사이의 상관성은 낮다. 하지만, 본 연구에서는 측정된 OC 입자가 뚜렷하게 1차 오염원인 자동차 배기가스와 관련이 있는 것으로 나타났다. 이는 측정 지점이 자동차 통행량이 많은 도로와 매우 인접하기 때문이지만, 추후 계절 변화가 반영된 장기적 측정을 통한 연구가 필요할 것으로 보인다.

3.2 $PM_{2.5}$내 SO_4^{2-}의 화합물 형태

대기 중에서 NH_4^+는 SO_4^{2-} 및 NO_3^-와 결합하여 각각 $(NH_4)_2SO_4$ (또는 NH_4HSO_4)와 NH_4NO_3 형태로 존재한다. NH_4^+는 SO_4^{2-}를 우선 중화시킨 후 NO_3^-를 중화시키며 NH_4NO_3보다 $(NH_4)_2SO_4$ 또는 NH_4HSO_4를 먼저 형성한다(Du et al., 2010). 입자상 $(NH_4)_2SO_4$와 NH_4HSO_4의 농도는 각각 식 (5) 및 식 (6)을 이용하여 산정할 수 있으며 NH_4^+의 실측 농도와 비교할 수 있다(Possanzini et al., 1988).

$$(NH_4)_2SO_4 = 0.38 \times SO_4^{2-} + 0.29 \times NO_3^- \quad (5)$$

$$NH_4HSO_4 = 0.192 \times SO_4^{2-} + 0.29 \times NO_3^- \quad (6)$$

상기의 식들로 산정된 $(NH_4)_2SO_4$와 NH_4HSO_4의 농도를 활용하여 연구 기간 높은 분율을 차지한 SO_4^{2-}의 화합물 형태를 조사하여 그림 3에 나타냈다. 식 (5)에 의해 산정한 $(NH_4)_2SO_4$의 농도는 NH_4^+ 농도와 비교하여 약 15% 높았으며, 식 (6)에 의해 산정한 NH_4HSO_4의 농도는 NH_4^+ 농도에 비하여 약 36% 낮았다(그림 3(a)). 이는 NH_4^+가 $(NH_4)_2SO_4$ 또는 NH_4HSO_4 어느 한 성분으로만 존재하지 않는다는 것을 의미하여 실측한 NH_4^+가 어떤 형태로 존재하는지 추정하기 위하여 $(NH_4)_2SO_4$

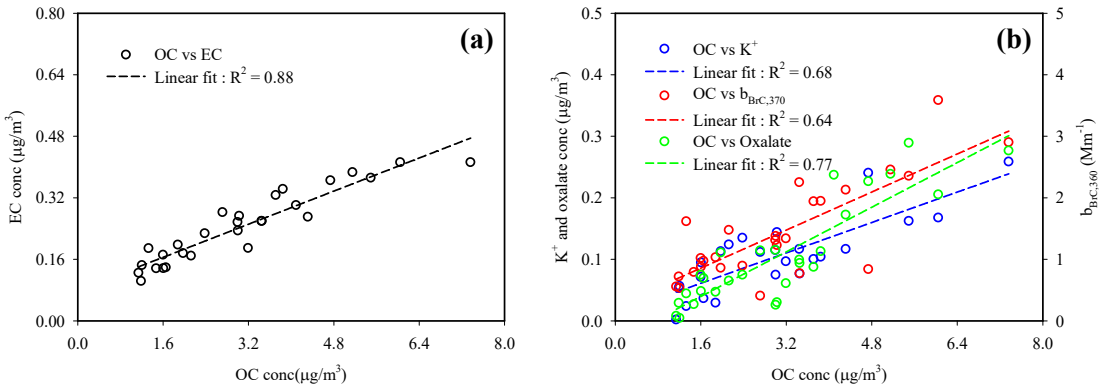

Figure 2. Regression relationships between OC and other chemical species, and BrC light absorption at 370 nm.

와 NH_4HSO_4의 최적화된 농도비를 알아보았다(그림 3(b)-3(d)). $(NH_4)_2SO_4$와 NH_4HSO_4의 구성비가 9:1, 8:2일 경우 1:1선 위에 위치하였으며(그림 3(b)-3(c)), 실측 NH_4^+ 농도보다 각각 약 10%, 5% 높았다. 반대로 $(NH_4)_2SO_4$와 NH_4HSO_4의 구성비가 1:9, 2:8, 3:7이면 1:1선 아래에 위치하고(그림 3(b)-3(d)), 실측한 NH_4^+ 농도보다 31%, 26%, 21% 낮은 것으로 나타났다. 따라서 실측 NH_4^+의 농도와 가장 일치하는 SO_4^{2-}의 화합물 형태는 $(NH_4)_2SO_4$와 NH_4HSO_4의 구성비가 7:3일 경우이며, 이런 결과로 추정하면 연구 기간 생성된 SO_4^{2-}는 70%의 $(NH_4)_2SO_4$와 30%의 NH_4HSO_4로 구성되었을 것이다.

3.3 $PM_{2.5}$ 및 SO_4^{2-}의 CWT 분석

그림 4는 $PM_{2.5}$ 및 SO_4^{2-}의 오염원 추정 지역을 알아보기 위하여 수행한 CWT 결과이다. 또한, SO_4^{2-}의 농도가 $PM_{2.5}$의 >50%를 차지한 5일(8월 3일, 4일, 5일, 16일 및 19일) 동안의 CWT 분석 결과도 나타내었다. $PM_{2.5}$는 측정 지점을 포함한 해양(남해, 동중국해, 동해 등) 지역이 오염원 추정 지역으로 나타나 국지적인 영향이 강했으며, 중국 산둥반도 지역을 포함한 중국 동부 지역도 $PM_{2.5}$의 농도에 일부 영향을 미친 것으로 나타났다. SO_4^{2-}의 경우에는 태평양 해상이 오염원 추정 지역으로 나타났다. 그리고 $PM_{2.5}$에 대한 SO_4^{2-}의 기여율이 >50%인 기간에는 $PM_{2.5}$와 SO_4^{2-} 모두 국지적인 생성이 두드러졌으며 태평양을 비롯한 남해상도 오염원 추정 지역으로 강하게 나타났다. 이러한 결과는 광주 지역에서 측정된 SO_4^{2-}의 일부가 바다에서 기원된 해염 입자와 관련이 있음을 암시한다. 하지만, 해상에는 대규모 오염물질 배출원이 존재하지 않는 점과 CWT의 결과가 유입기단의 경로와 오염물질 농도의 결합으로 이뤄진다는 점을 고려하면 오염원 추정지역이 해상으로 나타나는 결과는 검증이 필요하다. 따라서 SO_4^{2-}의 농도에 기여하는

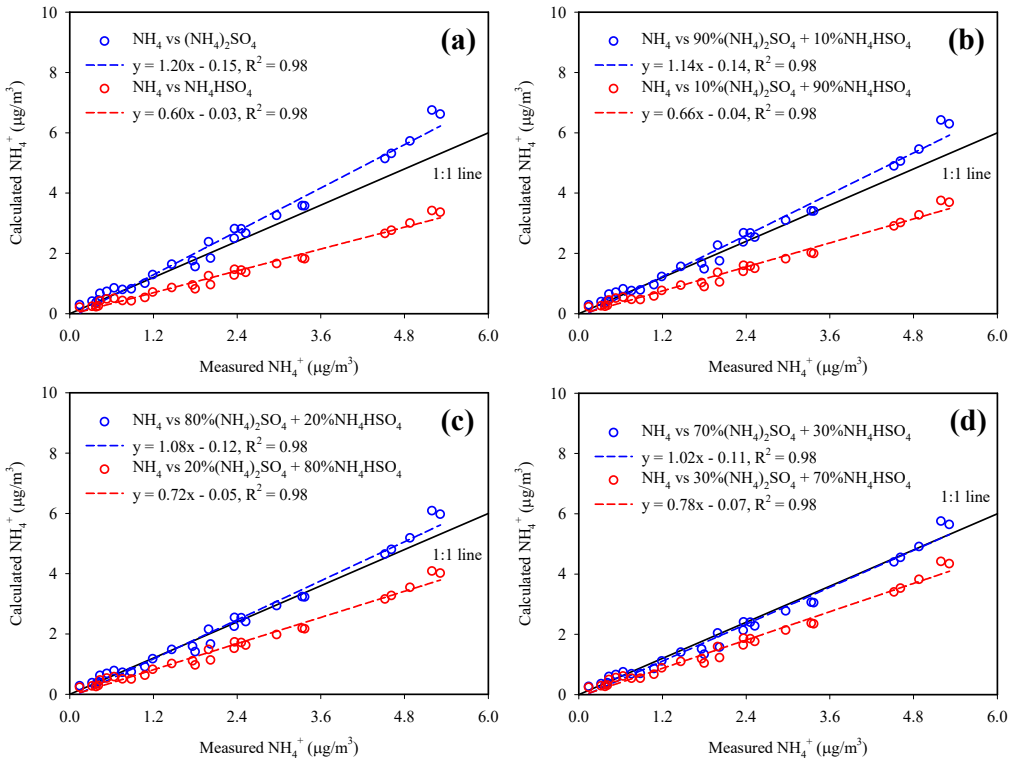

Figure 3. Comparison between measured and calculated NH_4^+ in the $PM_{2.5}$.

해양 기원 SO_4^{2-}의 양을 추정하기 위하여 인위적 기원(non-sea salt)의 SO_4^{2-} (nss-SO_4^{2-})를 산정하였다. 식 (7)을 이용하였으며 해염에 대한 기준 원소로 Na^+를 고려하는 방법이다(Virkkula et al., 2006).

$$nss\text{-}X = X_{aerosol} - Na^{+}_{aerosol} \times (X/Na^{+})_{sea} \quad (7)$$

식(7)에서 nss-X는 nss-SO_4^{2-}를 의미하며, $X_{aerosol}$ 및 $Na^+_{aerosol}$은 각각 $PM_{2.5}$에 존재하는 SO_4^{2-}와 Na^+의 실측 농도이다. 또한, $(X/Na^+)_{sea}$는 해수에서의 SO_4^{2-}와 Na^+의 비를 의미하며 0.253을 적용하였다(Mcinnes et al., 1996). 산정 결과에 의하면 nss-SO_4^{2-}는 실측된 SO_4^{2-}의 98.0(82.6~99.8)%를 차지하였다. 그리고 $PM_{2.5}$에 대한 SO_4^{2-}의 기여율이 >50%인 기간에도 nss-SO_4^{2-}는 실측된 SO_4^{2-}의 99.0% 이상을 차지하였다. 이것은 연구 기간 측정된 SO_4^{2-}의 농도는 기단이 해양에서 유입되었음에도 DMS($(CH_3)_2S$)의 광화학 산화 과정에 의한 영향보다는 대부분 인위적으로 배출된 SO_2의 산화 과정에 의해 영향(e.g., 국지적 영향)을 받았음을 의미한다.

3.4 초순수 추출액과 aethalometer 기반 에어로졸 입자의 광흡수 특성

그림 5는 365 nm 파장에서 측정한 초순수 추출액(WSOC)의 광흡수 계수($b_{WSOC,365}$), 질량흡수효율(MAE_{365}), 그리고 $AAE_{310\text{-}400}$의 일변화를 나타낸다. 여기서 365 nm의 파장은 수용성 WSOC (BrC)의 광흡수 특성을 분석할 시 비유기종(NO_3^-, SO_4^{2-} 등)으로부터의 간섭을 피할 수 있어 선택하였다(Hecobian et al., 2010). 연구 기간 중 $b_{WSOC,365}$의 값은 1.2(0.5~2.6) Mm^{-1}이었으며, 일별 거동은 aethalometer를 이용한 $b_{BrC,370}$와 유사하였고 두 광흡수 계수사이의 R^2는 0.81로 높았다. (수용성+불용성) BrC의 흡수계수($b_{BrC,370}$)는 수용성 BrC의 흡수계수($b_{WSOC,365}$)보다 약 1.6배 높았다. 이 이유는 aethalometer 기반의 광흡수 측정은 유기 에어로졸 입자(수용성+불용성 유기물질)에 의한 모든 광흡수를 평가하므로 초순수 추출액의 흡수계수보다 높았을 것이다. 기존 연구에서도, 메탄올 용매로 $PM_{2.5}$를 추출할 시 수용성 유기물질뿐만 아니라 불용성 유기물질의 추출도 가능하며 메탄올 추출액

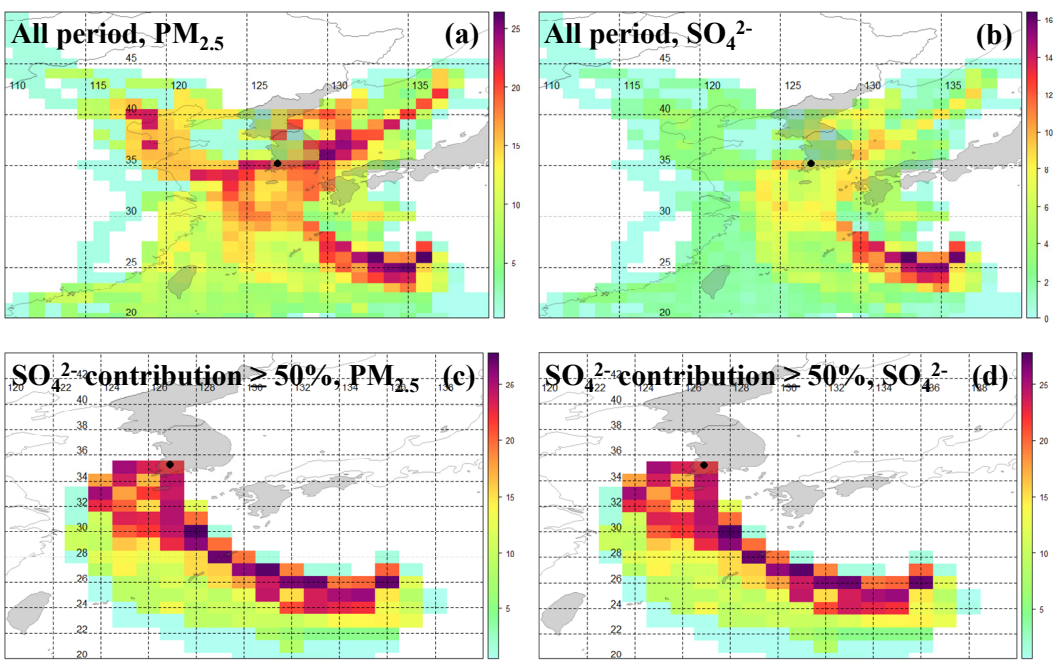

Figure 4. CWT results of $PM_{2.5}$ and SO_4^{2-} for entire period ((a) and (b)) and period of $SO_4^{2-}/PM_{2.5}$ 〉 0.5 (50%) ((c) and (d)).

의 광흡수 계수가 초순수 추출액보다 더 높게 나타났다(Kim et al., 2016).

수용성 BrC의 MAE_{365}는 0.69(0.37~1.37) m^2/g로 조사되었다. 중국 창저우(Changzhou)의 준-도심 및 산업지역에서는 각각 0.76과 0.74 m^2/g (Tao et al., 2021), 중국 난징(Nanjing)의 봄, 여름, 가을, 겨울에는 각각 0.69, 0.51, 0.70, 1.04 m^2/g (Chen et al., 2018), 그리고 서울의 겨울과 여름에는 1.02와 0.28 m^2/g (Kim et al., 2016)이었다. 본 연구와 기존의 연구 결과를 비교해보면, 수용성 BrC의 MAE_{365}는 지역의 특성과 계절에 따라 달라지지만, 겨울보다는 여름에 낮게 나타난다. 이는 아마도 겨울보다는 여름에 빛을 흡수하는 유기 에어로졸 입자의 배출량(e.g., 생물성 연소)이 적기 때문으로 판단된다. 수용성 BrC의 평균 흡수 옹스트롱 지수($AAE_{310-400}$)는 6.0(3.0~8.2)으로 과거 연구에서 얻어진 결과들과 유사하였다. 예를 들어, 중국의 여러 지역에서 조사한 AAE는 4.8~7.6의 분포를 보여주었으며 지역에 따라 상당히 달랐다(Cheng et al., 2016; Geng et al., 2020).

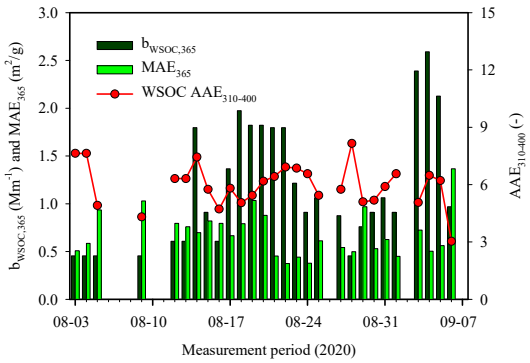

Figure 5. Daily variation of light absorption of WSOC at 365 nm ($b_{WSOC,365}$), MAE_{365}, and $AAE_{310-400}$.

그림 6은 aethalometer의 370 nm 파장에서 측정한 에어로졸 입자의 광흡수 계수($b_{abs,370}$)와 식 (4)와 (5)를 이용해 계산한 370 nm에서 BC ($b_{BC,370}$)와 BrC ($b_{BrC,370}$)의 광흡수 계수, 그리고 BrC의 $AAE_{370-660}$ 일변화를 보여준다. 8월 3일, 9일, 10일, 11일, 14일, 26일 및 9월 2일은 우천과 장비 점검으로 인하여 측정을 하지 못해 자료 해석에서 제외하였다. AAE 값은 일반적으로 대기 에어로졸 입자 내 BC와 BrC 입자에 의한 광흡수를 분리하기 위하여 사용된다(Yu et al., 2019). 예를 들어, 화석연료의 연소과정을 통해 배출되는 BC 입자의 AAE 값은 약 1.0이지만, 생물성 연소나 선박 활동을 통해 배출되는 BrC 입자는 2.0에 근접한 것으로 알려져 있다(Yu et al., 2018a). $b_{abs,370}$, $b_{BC,370}$ 및 $b_{BrC,370}$의 평균값은 각각 12.0(3.6~23.7), 10.6(2.8~21.3), 1.8(0.8~4.0) Mm^{-1}이었으며, 에어로졸 입자에 의한 광흡수에서 BrC 입자에 의한 광흡수가 차지하는 평균 기여율은 15.0(10.7~22.1)%로 연구 기간의 에어로졸 입자의 광흡수는 대부분 BC 입자에 기인하였다. 연구 기간 BrC의 $AAE_{370-660}$은 4.8(3.4~6.3)이었다. 동일 지점에서 2015년 8월 10일부터 9월 13일까지 측정한 이전의 연구 결과에 의하면, 370 nm 파장에서 BC 및 BrC의 광흡수 계수는 32(14~55)와 4(1~7) Mm^{-1}, 그리고 BrC의 광흡수 기여율과 BrC의 $AAE_{370-660}$은 11(5~18)%와 3.9(3.1~5.1)이었다(Park et al. 2020b). 또한 Yu et al. (2018a)이 동일 지점에서 여름(2017년 8월)에 측정한 $AAE_{370-660}$은 4.9로 나타났다. 동일 지점이라도 연구마다 $AAE_{370-660}$의 차이를 보이는 이유는 BrC의 광흡수를 일으키는 주요 화학 성분(자동차 배기가스, 생물성 연소, 2차 유기물질 등)의 차이에 의한 것으로 판단된다. 또한 에어로졸 입자 내 BrC의 AAE값이 수용성 BrC의 AAE값보다 낮은 이유는 유기 에어로졸 입자 내 불용성 BrC에 의한 광흡수가 포함되었기 때문이다. 이에 대한 결론은 아래의 상관분석을 통해 뒷받침하고 있다. 본 연구의 370 nm에서 BrC의 광흡수에 영향을 주는 오염원을 조사하기 위해 $b_{BrC,370}$와 다양한 추적자 성분들(EC, WSOC, WIOC, K^+ 및 oxalate)과의 상관성을 분석하였으며 그림 7에 나타냈다. WIOC의 농도는 OC에서 WSOC를 뺀 값으로 결정하였다. $b_{BrC,370}$와 EC, WSOC, WIOC, K^+ 및 oxalate 농도사이의 R^2은 각각 0.78, 0.74, 0.74, 0.54, 0.64로 나타났다. 이러한 결과는 연구 기간 에어로졸 입자 내 BrC의 광흡수는 수용성 및 불용성 유기입자에 의해 영향을 받았을 것으로 판단된다. 오염원 관점에서는 자동차 배기가스(EC 및 WIOC)와 생물성 연소(WSOC 및 K^+)와 같은 1차 오염원과 2차 유기 에어로졸(e.g., oxalate)의 생성이 $PM_{2.5}$내 유기 에어로졸의 광흡수에 중요한 역할을 했을 것이다.

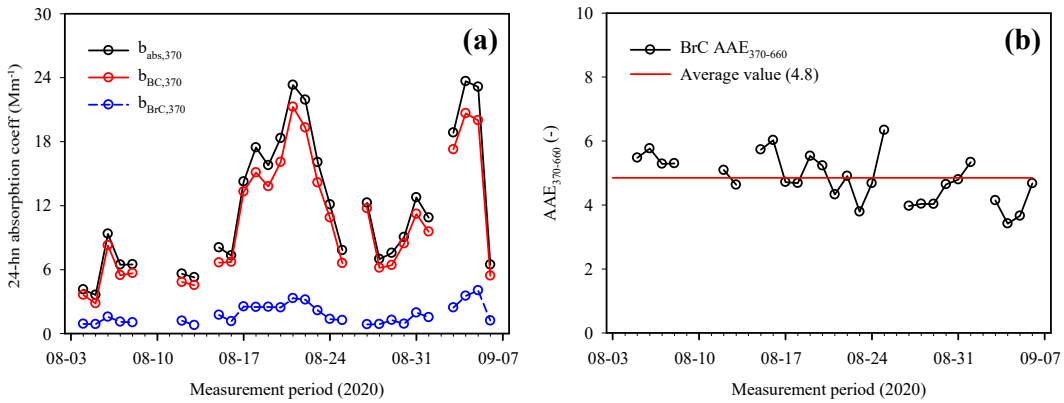

Figure 6. Temporal profiles of light absorption coefficients by aerosol ($b_{abs,370}$), BC ($b_{BC,370}$), and BrC particles ($b_{BrC,370}$) at 370 nm, and BrC derived AAE value.

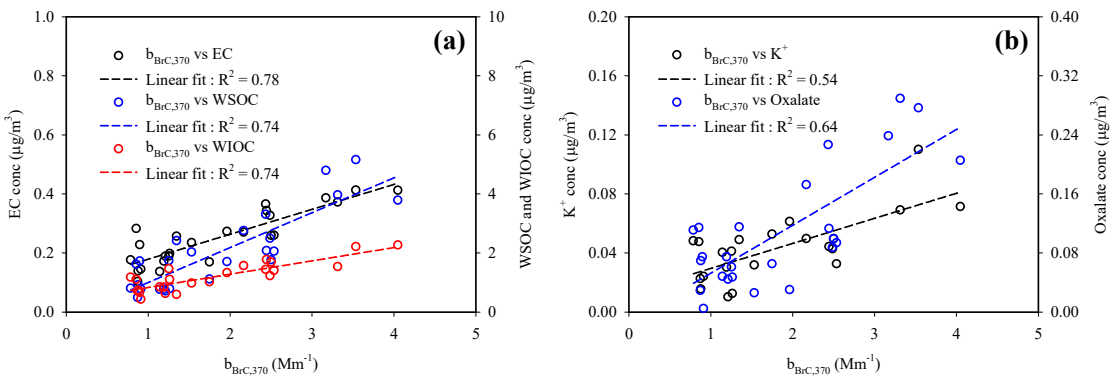

Figure 7. Regression relationships between BrC light absorption at 370 nm and some chemical tracers.

3.5 AFR-FTIR 분석을 통한 $PM_{2.5}$의 화학적 특성

그림 8은 공시료(blank filter)와 측정 기간 중 SO_4^{2-}의 농도와 $PM_{2.5}$에서 SO_4^{2-}의 기여율이 증가한 측정일(8월 3일, 4일, 21일 및 22일)의 ATR-FTIR의 결과이다. 8월 3일, 4일, 21일 및 22일에 측정된 SO_4^{2-}의 농도와 $PM_{2.5}$에서의 기여율은 각각 17.3 μg/㎥와 64.0%, 17.7 μg/㎥와 61.3%, 14.5 μg/㎥와 44.6%, 13.6 μg/㎥와 43.6%이었다. 또한, NH_4^+의 농도는 각각 5.3, 5.2, 4.9, 4.6 μg/㎥이었으며 $PM_{2.5}$의 19.6%, 18.0%, 15.0%, 14.9%를 차지하였다. FTIR 분석 결과에 의하면, 공시료를 제외한 모든 측정일에서 NH_4^+(3,230, 3,040 및 1,420 cm^{-1}), C-H 그룹(2,910와 2,850 cm^{-1}), SO_4^{2-}(616~594 cm^{-1})의 피크가 확인되었으며, 8월 3일과 4일은 중-황산염의 피크(HSO_4^-, 876 cm^{-1})도 확인되었다.

NH_4^+의 피크는 3,230 cm^{-1}, 3,040 cm^{-1} 및 1,420 cm^{-1} 파장에서 나타났으며, 3,040 cm^{-1}의 피크는 NH_4^+의 N-H 결합의 신축 진동에 의한 것이며 (Allen et al., 1994), 1,420 cm^{-1}는 NH_4^+의 변형에 의한 것이다. Methyl 및 methylene 그룹의 비대칭 스트레칭 C-H는 2,990-2,850 cm^{-1}에서 피크가 나타나며(Zhang et al., 2020), methyl 및 methylene 그룹은 생물성 연소에 의하여 발생한다고 알려져 있다 (Medeiros et al., 2006). 이전의 연구에 의하면, 생물성 연소의 영향을 받은 $PM_{2.5}$에서 2,910 cm^{-1}과 2,850 cm^{-1}의 피크를 확인하였으며 C-H 그룹으로

판단하였다(Corrigan et al., 2013). ATR-FTIR 분석 결과 나타난 C-H 그룹의 검출은 연구 기간 생성된 OC가 생물성 연소에 의해 일부 영향을 받았음을 뒷받침한다. 이는 앞 3.1절에서 여름철 측정된 OC 농도의 일부가 생물성 연소 과정과 관련되어 있다는 내용과 일맥상통한다.

그림 8에서 SO_4^{2-}는 616 cm^{-1} 파장에서 피크를 보였으며, 일반적으로 $(NH_4)_2SO_4$의 SO_4^{2-}에 의하여 나타난다고 알려져 있다(Allen et al., 1994; Maria et al., 2003). Bisulfate(HSO_4)는 1,180, 1,029, 867, 그리고 580 cm^{-1}에서 피크를 보인다고 알려져 있으며(Allen et al., 1994; Maria et al., 2003), 본 연구에서는 석영 공시료에서 나타나는 피크로 인하여 1,180과 1,029 cm^{-1}에서 피크는 확인되지 않았으나, 8월 3일과 4일에 각각 피크가 검출되었다. 특정일에만 HSO_4^-의 피크가 나타나는 원인을 추정하기 위하여 추정한 $(NH_4)_2SO_4$와 NH_4HSO_4의 구성비로 두 성분의 일별 농도를 산정하였다. 8월 3일에는 $(NH_4)_2SO_4$와 NH_4HSO_4의 구성비가 60%와 40%일 때 NH_4^+의 농도와 일치하였으며, 각각의 추정 농도는 4.0과 1.3 μg/㎥이었다. 8월 4일에는 $(NH_4)_2SO_4$와 NH_4HSO_4의 구성비가 55%와 45%일 때 NH_4^+의 실측 농도와 일치하였으며, 추정 농도는 각각 3.7과 1.5 μg/㎥로 나타났다. 두 측정일의 NH_4HSO_4 추정 농도는 연구 기간 중 가장 높았다. 반면에 8월 21일과 22일에는 모두 70%의 $(NH_4)_2SO_4$와 30%의 NH_4HSO_4 구성비로 존재할 때 실측 NH_4^+ 농도와 일치 하였으며, 추정한 NH_4HSO_4 농도는 각각 0.9와 0.8 μg/㎥이었다. 측정 일에 따른 NH_4HSO_4의 추정 농도 차이가 FTIR 결과에서도 뚜렷한 차이를 보여주었다. 즉, 8월 21일과 22일보다 높게 추정된 8월 3일과 4일에만 ATR-FTIR 분석 결과에서도 NH_4HSO_4 성분이 검출되었다. ATR-FTIR로 분석된 HSO_4^-의 존재는 앞 3.2절 "$PM_{2.5}$내 SO_4^{2-}의 화합물 형태"에서 추정한 HSO_4^-의 존재를 입증할 수 있는 결과이다.

4. 요약 및 결론

광주광역시 한 도심지역에서 2020년 여름철 집중측정기간을 통해 24시간 간격으로 $PM_{2.5}$를 채취한 후 화학적(탄소 성분 및 이온 성분), 광학적(광흡수 계수) 및 분광학적 방법(ATR-FTIR)에 의해 $PM_{2.5}$의 포괄적 특성을 조사하였다. 여름철 $PM_{2.5}$는 SO_4^{2-}의 농도 변화에 크게 의존하였으며, SO_4^{2-}의 평균 농도는 $PM_{2.5}$의 33(9.6~64.0)%를 차지하였다. CWT 해석 결과에 의하면 SO_4^{2-}의 농도는 국외 영향(e.g., 중국)보다는 측정 지점을 포함한 국지적 영향이 우세하였다. 또한, SO_4^{2-}의 화학적 형태는 $(NH_4)_2SO_4$와 NH_4HSO_4의 질량 구성비가 70%:30%일 때 측정된 NH_4^+의 농도와 매우 일치하였다.

Aethalometer-기반과 용매(초순수) 추출액의 광흡수 계수 측정에 의하면, 에어로졸 입자에 의한 BrC의 흡수계수는 수용성 BrC의 흡수계수보다 약 1.6배 높은 것으로 조사되었다. 이것은 에어로졸 입자에 의한 광흡수는 수용성 및 불용성 유기 입자에 의한 광흡수를 모두 포함하기 때문이다. Aethalometer 기반 광흡수 계수를 이용한 에어로졸 입자에 의한 광흡수의 대부분은 BC 입자에 기인하였다(약 85%). 또한 에어로졸 입자에 의한 BrC의 AAE값(평균 4.8)이 수용성 BrC의 AAE값(평균 6.0)보다 낮은 이유는 대기 에어로졸 입자에 의한 광흡수는 수용성뿐만 아니라 불용성 유기에어로졸에 의한 광흡수를 포함하고 있기 때문이다. 370 nm의 파장에서 BrC 입자에 의한 광흡수는 자동차 배기가스와 생물성 연소와 같은 1차 오염원뿐만 아니라 2차 유기 에어로졸 입자의 생성에 의해 영향을 받았을 것이다.

ATR-FTIR 분석 결과, NH_4^+, C-H 그룹, SO_4^{2-} 및 HSO_4^-의 존재를 확인하였으며, C-H 그룹의 검출은 연구 기간 생성된 OC가 생물성 연소에 의해 일부 영향을 받았음을 뒷받침한다. 또한 FTIR를 통한 HSO_4^-의 검출은 SO_4^{2-}의 화합물 형태로 추정한 HSO_4^-의 존재를 입증할 수 있는 결과이다.

일반적으로 생물성 연소의 영향은 여름보다 겨울에 강하게 나타나는 특성으로 본 연구 기간(여름)만의 특성인지를 확인하기 위해서는 계절별 측정을 통하여 $PM_{2.5}$의 오염원을 명확히 할 필요가 있다. 또한, 측정 지점에서 나타난 생물성 연소 영향이 측정 지점과 인접한 지역 또는 주변 교외 지역으로부터의 유입에 의한 것인지 이에 대한 적절한 조사가 이루어져야 할 것이다.

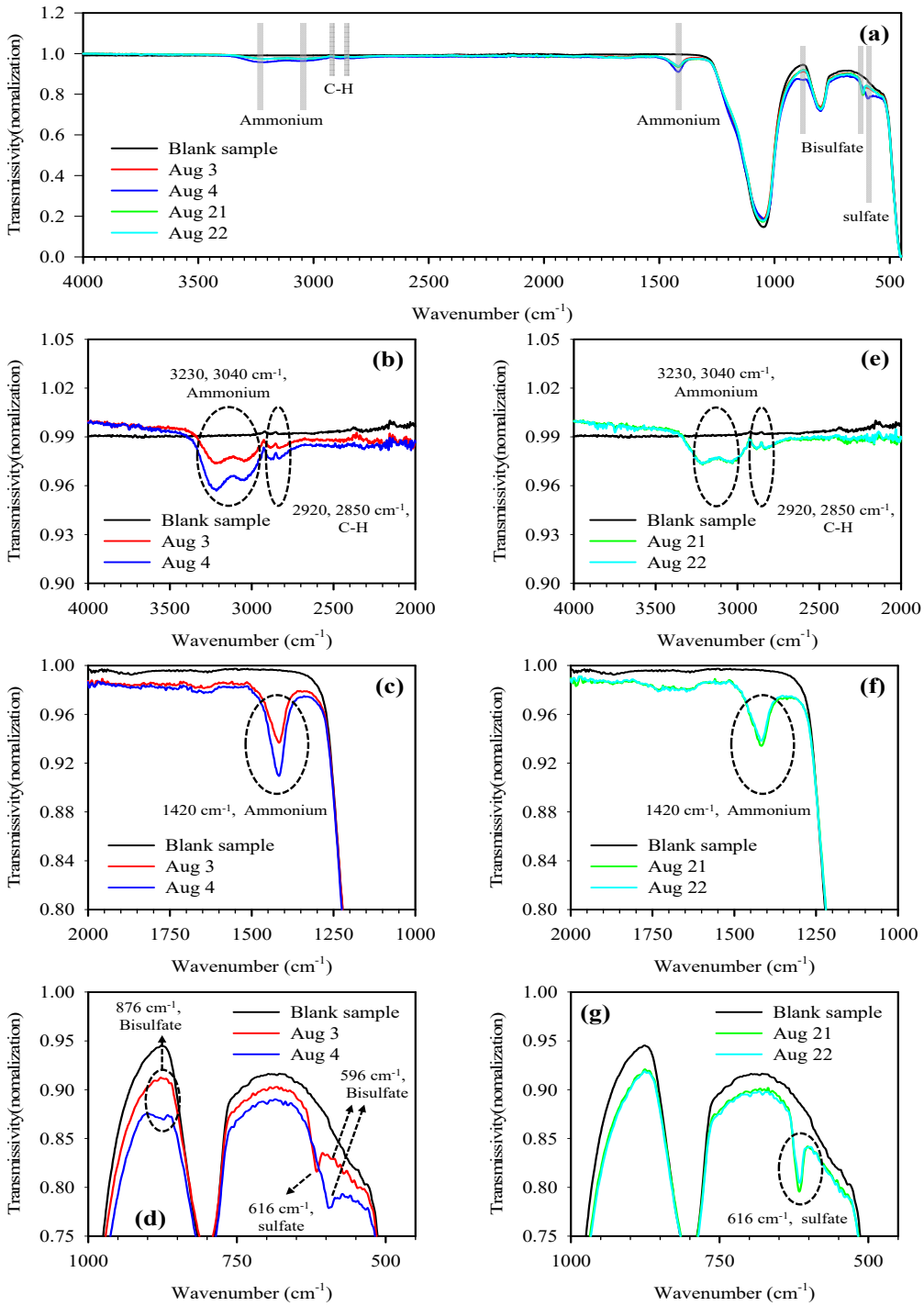

Figure 8. ATR–FTIR spectra of five $PM_{2.5}$ samples. Black line indicates for blank quartz filter. Red, blue, green, and cyan lines represent samples collected on August 3, 4, 21, and 22.

감사의 글

이 논문은 2020년도 정부(교육부)의 재원으로 한국연구재단 기초연구사업의 지원을 받아 수행된 연구입니다(NRF-2020R1I1A3A04036617).

참고문헌

Allen, D.T., Palen, E.J., Haimov, M.I., Hering, S.V., and 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.

Air Korea (https://www.airkorea.or.kr/web)

Carslaw, D.C., and Ropkins, K. (2012). openair − An R package for air quality data analysis, Environmental Modelling & Software, 27-28, 52-61.

Chen, Y., Ge, X., Chen, H., Xie, X., Chen, Y., Wang, J., Ye, Z., Bao, M., Zhang, Y., and Chen, M. (2018). Seasonal light absorption properties of water-soluble brown carbon in atmospheric fine paricles in Nanjing, China, Atmospheric Environment, 187, 230-240.

Chen, Y., Xie, X., Shi, Z., Li, Y., Gai, X., Wang, J., Li, H., Wu, Y., Zhao, X., Chen, M., and Ge, X. (2020). Brown carbon in atmospheric fine particles in Yangzhou, China: Light absorption properties and source apportionment, Atmospheric Research, 20(244), 105028.

Cheng, Y., He, K.-B., Du, Z.-Y., Engling, G., Liu, J.-M., Ma, Y.-L., Zheng, M., and Weber, R. (2016). The characteristics of brown carbon aerosol during winter in Beijing, Atmospheric Environment, 127, 355-364.

Corrigan, A.L., Russell, L.M., Takahama, S., Aijala, M., Ehn, M., Junninen, H., Rinne, J., Petaja, T., Kulmala, M., and Vogel, A.L. (2013). Biogenic and biomass burning organic aerosol in a boreal forest at Hyytiala, Finland, during HUMPPA-COPEC 2010, Atmospheric Chemistry Physics, 13, 12233−12256.

Drinovec, L., Močnik, G., Zotter, P., Prévôt, A.S.H., Ruckstuhl, C., Coz, E., Rupakheti, M., Sciare, J., Müller, T., Wiedensohler, A., and Hansen, A.D.A. (2015). The “dual-spot”Aethalometer: an improved measurement of aerosol black carbon with real-time loading compensation, Atmospheric Measurement Techniques, 8, 1965-1979.

Du, H., Kong, L., Cheng, T., Chen, J., Yang, X., Zhang, R., Han, Z., Yan, Z., and Ma, Y. (2010). Insights into ammonium particle-to-gas conversion: Non-sulfte Ammonium coupling with nitrate and chloride, Aerosol and Air Quality Research, 10(6), 589-595.

Geng, X., Mo, Y., Li, J., Zhong, G., Tang, J., Jiang, H., Ding, X., Malik, R.N., and Zhang, G. (2020). Source apportionment of water-soluble brown carbon in aerosols over the northern South China Sea: Influence from land outflow, SOA formation and marine emission, Atmospheric Environment, 229, 117484.

Hecobian, A., Zhang, X., Zheng, M., Frank, N., Edgerton, E.S., and Weber, R.J. (2010). Water-soluble organic aerosol material and the light-absorption characteristics of aqueous extracts measured over the Southeastern United States, Atmospheric Chemistry and Physics, 10(13), 5965-5977.

Ju, S., Yu, G.-H., Park, S., Lee, J.Y., Lee. S., Jee, J., Lee, G., and Lee, M. (2020). Pollution characteristics of PM2.5 measured during Fall at a Seosan site in Chungcheong province, Journal of Korean Society for Atmospheric Environment, 36(3), 329-345.

Kim, H., Kim, J.Y., Jin, H.C., Lee, J.Y., and Lee, S.P. (2016). Seasonal variations in the light-absorbing properties of water-soluble and insoluble organic aerosols in Seoul, Korea, Atmospheric Environment, 129, 234-242.

Kim, J.-A., Lim, S., Shang, X., Lee, M., Kang, K.-S., and Chim, Y.S. (2020). Characteristic of PM2.5 chemical composition and high-concentration episodes observed in Jeju from 2013 to 2016,

Journal of Korean Society for Atmospheric Environment, 36(3), 388-403.

Li, S., Zhu, M., Yang, W., Tang, M., Huang, X., Yu, Y.,Fang, Yu, X., Yu, Q., Fu, X., Song, W., Zhang, Y., Bi, X., and Wang, X. (2018). Filter-based measurement of light absorption by brown carbon in PM2.5 in a megacity in South China, Science of The Total Environment, 633, 1360-1369.

Liu, K., and Ren, J. (2020). Seasonal characteristics of PM2.5 and its chemical species in the northern rural China, Atmospheric Pollution Research, 11(11), 1891-1901.

Maria, S.F., Russell, L.M., Turpin, B.J., Porcja, R.J., Campos, T.L., Weber, R.J., and 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), 8637, doi:10.1029/2003JD003703.

Mcinnes, L.M., Quinn, P.K., Covert, D.S., and Anderson, T.L., (1996). Gravimetric analysis, ionic composition, and associated water mass of the marine aerosol, Atmospheric Environment, 30(6), 869-884.

Medeiros, P.M., Conte, M.H., Weber, J.C., and 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.

National Oceanic and Atmospheric Administration (NOAA). ftp://arlftp.arlhq.noaa.gov/pub/archives/gdas1

Park, S.S., Ondov, J.M., Harrison, D., and Nair, N.P. (2005). Seasonal and shorter-term variations in particulate atmospheric nitrate in Baltimore, Atmospheric Environment, 39, 2011-2020.

Park, S.S., Kleissl, J., Harrison, D., Kumar, V., Nair, N.P., Adam, M., Ondov, J., and Parlange, M. (2006). Characteristics of PM2.5 episodes revealed by semi-continuous measurements at the Baltimore Supersite at Ponca St., Aerosol Science and Technology, 40(10), 845-860.

Park, S.S., and Yu, J. (2016). Chemical and light absorption properties of humic-like substances from biomass burning emissions under controlled combustion experiments, Atmospheric Environment, 136, 114-122.

Park S., Lee, G., and Lee, M. (2020a). Light absorption of PM2.5 observed during fall at a Seosan site in Chungchoeng province, Journal of Korean Society for Atmospheric Environment, 36(3), 404-413.

Park S., Hong, H,D,T., Cho, S,Y., and Bae, M,-S. (2020b). Chemical Composition and light absorption of PM2.5 observed at two sites near a busy road during summer and winter, Applied Sciences, 10(14), 4858, https://doi.org/10.3390/app10144858.

Possanzini, M., Buttini, P., and Palo, V.D. (1988). Characterization of a rural area in terms of dry and wet deposition, Science of the Total Environment, 74, 111-120.

Soleimanian, E., Mousavi, A., Taghvaee, Si., Shafer, M, M., and Sioutas, C. (2020). Impact of secondary and primary particulate matter (PM) sources on the enhanced light absorption by brown carbon (BrC) particles in central Los Angeles, Science of the Total Environment, 705, 135902

Son, S.-C., Bae, M.-S., and Park, S.-S. (2015). Chemical characteristics and formation pathways of Humic Like Substances (HULIS) in PM2.5 in an urban area, Journal of Korean Society for Atmospheric Environment, 31(3), 239-254.

Son, S.-C., Yu, G.-H., Park. S., and Lee. S. (2020). Analysis of chemical characteristics of PM2.5 during spring in Gwangju using attenuated total reflectance FTIR technique, Journal of Korean Society for Atmospheric Environment, 36(2), 171-184.

Tao, T., Sun, N., Li, X., Zhao, Z., Ma, S., Huang, H., Ye, Z., and Ge, X. (2021). Chemical and optical characteristics and sources of PM2.5 Humic-Like Substances at industrial and suburban sites in Changzhou, China, Atmosphere, 12(2), 276, https://doi.org/10.3390/atmos12020276.

Varrica, D., Tamburo, E., Vultaggio, M., and Carlo, I.D. (2019). ATR-FTIR spectral analysis and soluble components of PM10 and PM2.5 particulate matter over the urban area of Palermo (Italy) during normal days and Saharan event, International Journal of Environmental Research and Public Health, 16(14), 2507.

Virkkula, A., Teinilä, K., Hillamo, R., Kerminen, V.-M., Saarikoski, S., Aurela, M., Koponen, I.K., and Kulmala, M., (2006). Chemical size distributions of boundary layer aerosol over the Atlantic Ocean and at an Antarctic site, Journal of Geophysical Research, 111, D05306.

Wang, Y,Q., Zhang, W,Y., and Draxler, R,R. (2009). TrajStat: GIS-based software that uses various trajectory statistical analysis methods to identify potential sources from long-term air pollution measurement data, Environmental Modelling and Software, 24(8), 938-939.

Wang, X., Hu, Z., Adeosun, A. Liu, B., Ruan, R., Li, S., and Tan, H. (2018a). Particulate matter emission and K/S/Cl transformation during biomass combustion in an entrained flow reactor, Journal of the Energy Institute, 91(6), 835-844.

Wang, J., Nie, W., Cheng, Y., Shen, Y., Chi, X., Wang, J., Huang, X., Xie, Y., Sun, P., Xu, Z., Qi, X., Su, H., and Ding, A. (2018b). Light absorption of brown carbon in eastern China based on 3-year multi-wavelength aerosol optical property observations and an improved absorption ÅngstrÖm exponent segregation method, Atmospheric Chemistry and Physics, 18(12), 9061-9074.

Yin, L., Niu, Z., Chen, X., Chen, J., Zhang, F., and Xu, L. (2014). Characteristics of water-soluble inorganic ions in PM2.5 and PM2.5-10 in the coastal urban agglomeration along the Western Taiwan Strait Region, China, Environmental Science and Pollution Research, 21(7), 5141-5156.

Yu, J., Yu, G.-H., Park, S., and Bae, M.-S. (2017). Chemical and absorption characteristics of water-soluble organic carbon and humic-like substances in size-segregated particles from biomass burning emissions, Asian Journal of Atmospheric Environment, 11(2), 96-106.

Yu, G.-H., Yu, J.-M., and Park, S.-S. (2018a). Estimation of light absorption by brown carbon particles using multi-wavelength dual-spot aethalometer, Journal of Korean Society for Atmospheric Environment, 34(2), 207-222.

Yu, G.-H., Park, S.-S., Jung, S.A., Jo, M.R., Lim, Y.J., Shin, H.J., Lee, S.B., and Ghim, Y.S. (2018b). Investigation on characteristics of high PM2.5 pollution occurred during October 2015 in Gwangju, Journal of Korean Society for Atmospheric Environment, 34(4), 567-587.

Yu, G.-H., Park, S.-S., and Lee, K.-H. (2019). Light absorption characteristics of fine particles using a real-time optical absorption measurement instrument at a seashore wharf, Journal of Korean Society for Atmospheric Environment, 35(5), 564-576.

Zhang, T., Shen, Z., Zhang, L., Tang, Z., Zhang, Q., Chen, Q., Lei, Y., Zeng, Y., Xu, H., and Cao, J. (2020). PM2.5 Humic-like substances over Xi'an, China: Optical properties, chemical functional group, and source identification, Atmospheric Research, 234(D5), 104784.

Zhou, Y., Xiao, H., Guan, H., Zheng, N., Zhang, Z., Tian, J., Qu, L., Zhao, J., and Xiao, H. (2020). Chemical composition and seasonal variations of PM2.5 in an urban environment in Kunming, SW China: Importance of prevailing westerlies in cold season, Atmospheric Environment, 237, 117704.