



저작자표시-비영리-변경금지 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.



비영리. 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.



변경금지. 귀하는 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공할 수 없습니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 [이용허락규약\(Legal Code\)](#)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

[Disclaimer](#)

석사학위논문

제주시 도로변 미세먼지의
입경별 이온성분 분포 특성

제주대학교 대학원

환경공학과

李志方

2020년 2월

제주시 도로변 미세먼지의 입경별 이온성분 분포 특성

지도교수 이 기 호

李志方

이 논문을 공학 석사학위 논문으로 제출함

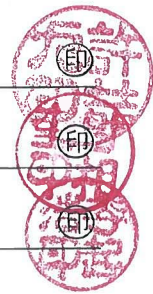
2019년 12월

李志方の 공학 석사학위 논문을 인준함

심사위원장 허철구

위 원 감상규

위 원 이기호



제주대학교 대학원

2019년 12월

Concentration and Size Distribution of Water Soluble Ions in Roadside Aerosols in Jeju City

Zhi-Fang Li
(Supervised by professor Ki-Ho Lee)

A thesis submitted in partial fulfillment of the requirement for the
degree of Master of Engineering

2019. 12.

This thesis has been examined and approved.

Thesis director, Chul-Goo Hu, Prof. of Dept. Environ. Eng.
Thesis director, Sang-Kyu Kam, Prof. of Dept. Environ. Eng.
Thesis director, Ki-Ho Lee, Prof. of Dept. Environ. Eng.

December, 2019

Department of Environmental Engineering
GRADUATE SCHOOL
JEJU NATIONAL UNIVERSITY

목 차

Summary	V
I. 서 론	1
II. 연구 배경	4
2.1. 대기 중 미세먼지의 특성	4
2.1.1. 미세먼지 발생원	4
2.1.2. 미세먼지 물리적 특성	5
2.2. 미세먼지 화학적 특성	7
2.2.1. 이온 성분의 입경별 분포	7
2.2.2. 이온 성분의 계절별 분포	8
2.3 도로변 미세먼지	10
III. 연구 방법	14
3.1. 시료채취	14
3.1.1. 시료채취 지점	14
3.1.2. 시료채취 기간	15
3.1.3. 시료채취 기기	15
3.2. 시료 측정 및 분석	17
3.2.1. 질량농도 측정	17
3.2.2. 수용성 이온성분 분석	17
IV. 결과 및 고찰	19
4.1. 질량농도 분포특성	19
4.1.1. 입경별 분포 특성	19

4.1.2. 계절별 분포 특성	21
4.2. 수용성 이온성분의 특성	24
4.2.1. 이온균형(ion balance)	24
4.2.2. 입경범위별 수용성 이온성분의 농도	25
4.2.3. 계절별 수용성 이온성분의 농도	27
4.2.4. 입경별 수용성 이온성분의 농도분포특성	29
4.2.5. 수용성 이온성분의 발생원 추정	36
4.2.6. $\text{NO}_3^-/\text{SO}_4^{2-}$ 농도비	40
V. 결론	44
VI. 참고 문헌	46

List of Tables

Table 1. Sampling periods for measurement of roadside aerosol in Jeju City	15
Table 2. Aerodynamic particle size for a cascade impactor used in this study	16
Table 3. Analytical conditions of ion chromatography (IC)	18
Table 4. Average mass concentration of roadside aerosols at the downtown area of Jeju City	20
Table 5. Seasonal mass concentration of water-soluble ion species in roadside aerosols of Jeju City	29
Table 6. Mass concentration of water-soluble ion species in roadside aerosols of Jeju City	33
Table 7. Marine enrichment factor of water-soluble ion species in roadside aerosol	38
Table 8. Correlation coefficient between water-soluble ions in fine particle fraction ($D_p < 2.1 \mu\text{m}$)	41
Table 9. Correlation coefficient between water-soluble ions in coarse particle fraction ($2.1 \mu\text{m} < D_p < 9 \mu\text{m}$)	41
Table 10. $\text{NO}_3^-/\text{SO}_4^{2-}$ ratio in roadside aerosols in Jeju City	43

List of Figures

Fig. 1. Size distribution of mass concentration of atmospheric particulate matters.	7
Fig. 2. Sampling site of roadside aerosols at the downtown of Jeju City.	14
Fig. 3. Size distribution of mass concentration of roadside aerosols at the downtown area of Jeju City.	21
Fig. 4. Comparison of concentration between fine fraction ($D_p < 2.1 \mu\text{m}$) and coarse fraction ($2.1 < D_p < 9 \mu\text{m}$) of the roadside aerosols in Jeju City.	22
Fig. 5. Seasonal size distribution of mass concentration of roadside aerosols.	24
Fig. 6. The correlation between anion and cation in roadside aerosol.	26
Fig. 7. Contribution ratio of water-soluble ion species in fine fraction and coarse fraction in roadside aerosols of Jeju City.	28
Fig. 8. Size distribution of water-soluble ion in roadside aerosol in Jeju City.	31
Fig. 9. Size distribution of the $\text{NO}_3^-/\text{SO}_4^{2-}$ ratio in roadside aerosols.	43

Summary

In the roadside environment the aerosol particles can affect not only pedestrians but also residents in the immediate vicinity. Furthermore, depending on the size, aerosol particles can affect on human and nature. There have been no studies on the roadside aerosol in Jeju area. Therefore, this study was carried out to figure out the characteristics of size distribution of roadside aerosol in Jeju City.

In this study, aerosol particles have been collected from July 2018 to May 2019 at the roadside area of Jeju City by using two samplers with an 8 stage cascade impactor. Cation (Na^+ , NH_4^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+}) and anion (Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-}) contained in aerosols at the roadside environment were analyzed by ion chromatography. The average mass concentration of aerosol was $29.087 \mu\text{g}/\text{m}^3$, and the that of $\text{PM}_{2.5}$ and PM_{10} was $14.38 \mu\text{g}/\text{m}^3$ and $26.88 \mu\text{g}/\text{m}^3$, respectively. The size distribution for aerosol mass showed bimodal distribution with the peaks in the rang of $0.7\sim 1.1 \mu\text{m}$ and $3.3\sim 4.7 \mu\text{m}$. The water-soluble ionic components in aerosol accounted for 42% of total mass of aerosol and SO_4^{2-} , NO_3^- , and NH_4^+ were dominant in ionic components, mainly in fine particle mode. NO_3^- and K^+ showed bi-modal distribution and SO_4^{2-} and NH_4^+ showed an uni-modal distribution with peak in the rang of $0.7\sim 1.1 \mu\text{m}$ for all seasons. Ca^{2+} and Mg^{2+} and Cl^- also showed a bimodal distribution for all seasons, The size distribution of Na^+ showed bi-modal in fall and uni-modal in winter and spring. Mg^{2+} , Ca^{2+} , Na^+ and Cl^- were basically accumulated in the coarse particle mode in all seasons. Based on the results for calculation of marine enrichment factor in this study, it can be found that, in Jeju City, Mg^{2+} and Cl^- in roadside aerosol were considerably affected by the sea, while Ca^{2+} was largely influenced by other origin rather than the sea. However, K^+ and SO_4^{2-} contained in the coarse particles were influenced by the sea. The correlation

coefficients of NH_4^+ with SO_4^{2-} and NO_3^- were 0.945 and 0.367 in the fine particles, respectively, and 0.603 and 0 in the coarse particles, respectively. The correlation coefficient for Na^+ , Mg^{2+} , and Ca^{2+} showed a value of 0.5 or greater. Thus, these ions are thought to have similar origins.

I. 서론

대기오염제어 분야에서는 크나큰 진전이 있음에도 불구하고 도시지역에서 대기 중 미세먼지 수준을 제어하는 일은 여전히 어려운 숙제로 남아있다. 대기 중 입자상물질은 아주 다양한 자연적 혹은 인위적 발생원에서 유래될 뿐 아니라 형태학적, 물리적, 화학적 그리고 열역학적인 특성을 지니고 있다. 입자상물질은 크게 조대입자와 미세입자로 구분하는데, 이들 입자상물질들은 심폐질환이나 폐암과 같은 급성 및 만성 호흡기 질환과 연관이 된다. 세계적으로 폐암 사망의 약 8%, 심폐질환 사망의 5% 그리고 호흡기질환 사망자의 3%가 입자상물질에의 노출에 기인한다고 보고된 바도 있다(Cohen et al., 2005).

도시지역에서 자동차 운행은 입자상물질의 주요 발생원의 하나이며, 총 입자상물질 배출의 50% 이상을 차지한다고 한다(U.S. EPA, 2004). 전 세계적으로 도시에서 살고 있는 6억 명 이상의 주민이 자동차에서 발생하는 이 대기오염물질에 위험한 수준으로 노출되어 있다고 한다(Cacciola et al., 2002). 도시지역에서 입자상물질의 배출은 차량의 종류, 엔진과 연료의 형태, 그리고 차량의 속도, 주행 사이클 그리고 도로의 토사량 등에 크게 좌우된다. 자동차는 배기가스뿐만 아니라 자동차 그 자체로써, 제동장치와 타이어 등과 같은 자동차의 부품들의 마모 등을 통해서, 입자상물질을 직접 배출하기도 하지만 도로 위에 침적된 먼지를 재비산시키기도 한다.

대기 중 입자상물질은 가시도와 건강에 영향을 미치는데, 입자의 크기 그리고 입경분포와도 관련이 깊다. 통상적으로 입자상물질에 대한 질량분포는 크게 3가지 모드(mode) 즉, 응축모드(condensation mode; $\sim 0.1 \sim 0.5 \mu\text{m}$), 액적모드(droplet mode, $\sim 0.5 \sim 2 \mu\text{m}$) 그리고 조대모드(coarse mode; $\sim 2 \sim 50 \mu\text{m}$)로 구분할 수 있다. 입자상물질의 입경분포는 입자의 배출, 생성, 그리고 이어지는 2차 에어로졸의 전환과정 등을 이해하는데 결정적인 정보를 제공할 수 있다. 예를 들면 고농도의 연무(haze episode)가 발생한 동안에는 액적모드 영역에서의 2차 유기 에어로졸이 급격하게 증가하는데 이는 연무 생성 메카니즘에서 비균일 액상반응의 역할이 중요하다는 것을 의미한다(Wang et al., 2012). 또한 해수에 기인

한 황산염(sulfate)은 조대입자 영역에 풍부하지만 균일 또는 비균일 산화반응으로 생성된 황산염은 미세입자 영역에 존재하게 된다. 그리고 가스상태인 HNO_3 과 해염입자 (또는 토양입자) 사이의 반응으로 생성된 NaNO_3 또는 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 등은 조대입자 영역에 나타나고 NH_3 와 HNO_3 사이의 반응을 거쳐 생성된 질산염(nitrate)은 미세입자 영역에 존재하게 된다. 그리고 2차 유기 에어로졸이 응축되면 주로 200 nm 범위에 있는 입자의 입경분포에 영향을 미치게 되고 구름 과정(cloud process)은 직경 1 μm 까지도 영향을 미칠 수가 있다. 그리고 가솔린 자동차에서 배출된 초기 에어로졸은 대부분이 10 nm 정도의 크기를 지니지만 디젤 차량의 배기에 함유된 입자들은 보통 30 nm에서 최대 peak를 지니는 입경분포를 보인다고 한다(Tao et al., 2014). 이처럼 입자의 조성특성과 그들의 배출기원에 대해서 보다 잘 이해하기 위해서는 입자상물질을 입경별로 측정하는 것이 중요하다 생각된다.

도로변 대기 환경은 자동차의 배출가스와 도로비산 먼지의 영향을 직접적으로 받고 있으면 그 외에도 차량 주행에 따른 타이어와 브레이크 등의 마찰에 의한 미세먼지의 영향이 나타날 수 있다. 이러한 도로변 대기 환경에 존재하는 미세먼지는 보행자 뿐 아니라 도시지역에 거주하는 주민들에게 영향을 미칠 수 있다. 따라서 도시환경에서 대기 중 미세먼지, 특히 차량운행에 의한 미세먼지에 관한 관심이 높아지고 있다. 따라서 대도시를 중심으로 도로변 대기환경에서의 미세먼지에 관한 연구가 많이 이루어져 왔다. 서울시 도로변과 자동차 터널 내 대기에서는 1.8~3.2 μm 입경범위에서 최대 peak를 가지는 이산형 분포를 보인다고 했으며(Yang, 2012), 대구시의 도로변과 주거지역의 미세먼지 질량농도분포는 두 지역 모두 미세입자영역에서는 0.3~0.4 μm 범위의 농도가 가장 높았고, 1 μm 이상 입경에서는 도로변이 주거지역보다 20% 가량 높은 농도를 나타냈다고 했다(Cho et al., 2019). 부산에서는 도로 재비산 먼지의 억제를 위한 연구의 일환으로 도로를 중심으로 재비산먼지의 입경별 특성을 파악한 바 있다(Yoo et al., 2009). 중국 Beijing의 도로변 대기에서 측정된 미세먼지에 대해서 0.2~0.5 μm 입경범위에서는 인위적인 배출원의 기여도 그리고 1.0~2.5 μm 입경범위에서는 지각기원의 기여도가 대부분이었고, 대부분 원소들의 분포는 계절에 따라 차이가 있었으며, Br, As 및 Pb와 같은 원소는 여름철에는 0.5~1.0 μm , 그리고 겨울철에는 0.2

~0.5 μm 입경범위에서 peak를 보인다고 했다(Song et al., 2012a). 그리고 중국 Tianjin에서 조사한 바에 의하면 도로형태에 따라서 다르지만 수용성이온성분들은 미세입자 영역에 주로 존재하고 있는데, 이는 2차 에어로졸 생성에 기인한다고 했다. 또한 수용성 이온의 주요 성분인 2차 생성이온의 양은 PM_{10} 보다 $\text{PM}_{2.5}$ 에서 2배 이상 많은 것으로 나타났다(Zhao et al., 2016).

제주지역은 최근 제주시를 중심으로 도시화가 심화되면서 자동차와 각종 건축 활동이 활발하기 이루어지고 있다. 따라서 도시 생활환경의 질적 저하에 대한 우려가 제기되고 있다. 특히 한국 전역에서 고농도 미세먼지의 발생이 잦아지면서 제주도 지역에서도 차량 증가로 인한 대기질 저하는 많은 관심거리가 되고 있다. 그렇지만 제주지역에서는 도로변 대기 중의 미세먼지에 관한 연구는 아직까지 이루어진 바 없다. 따라서 제주지역에서 빠르게 도시화가 심화되고 있는 제주 지역에서 도심지역 도로변 대기 중 미세먼지를 입경별로 채취하여 도로변 미세먼지의 질량 및 이온성분에 대한 입경별 분포특성을 파악하고자 했다.

II. 연구 배경

2.1. 대기 중 미세먼지의 특성

2.1.1. 미세먼지 발생

미세먼지는 대기 중 부유하는 입경 범위 0.001~100 μm 사이의 고체나 액체 입자를 말한다. 미세먼지는 발생원에서 직접 배출되는 1차 입자와 대기 중 응집, 응축, 가스상 물질의 화학반응에 의해 생성된 2차 입자로 구성된다. 이렇게 생성된 입자들은 각각의 화학특성, 물리특성, 공기역학특성 등을 지니게 되며, 이온성분, 금속성분, 탄소성분 등을 함유하고 있다. 입자 크기에 따른 제반의 물리·화학적 특성은 대기질 및 인체의 건강 측면에서 중요한 의미를 가진다(Lee et al., 2015).

대기 중 미세먼지의 발생원은 일반적으로 자연적인 발생원과 인위적인 발생원을 생각할 수 있으며, 입자의 생성과정과 기원에 따라서 1차 입자와 2차 입자로 구분할 수 있다. 1차 입자는 아주 다양한 자연적 및 인위적 오염원으로부터 대기 중으로 직접 배출된다. 여기서 자연적 오염원으로는 일반적으로 화산활동, 해양의 분무(sea spray), 꽃가루 등과 같은 생물학적 배출원 등을 들 수 있다. 인위적 오염원으로는 수송, 사업장 등과 같은 고정오염원에서의 연료 연소, 각종 산업공정, 폐기물 처분, 농업활동 및 도로 비산먼지의 배출 등과 같은 아주 광범위한 오염원을 들 수 있다. 한편 2차 입자는 나무 등에서 자연적으로 배출된 기체상 물질들과 함께 인위적 오염원에 의해서 생성된다. 2차 에어로졸 입자들은 황, 질소, 그리고 휘발성 비메탄계탄화수소들의 직접 반응, 축매 반응, 광화학 산화에 의해 생성된 황산염 그리고 oxyhydrocarbons를 함유하게 된다. 대기 중에서 5 μm 이하의 에어로졸 중 30% 정도는 자연적 오염원에서 방출된 가스와 증기를 포함한 화학반응의 결과로 생성된다고 한다(Godish, 2004).

2.1.2. 미세먼지 물리적 특성

1) 미세먼지 크기

대기 중 미세먼지는 크기와 기원 그리고 물리적 특성에 근거하여 크게 두 부분으로 구분할 수 있는데, 직경에 따라서 공기역학적 입경 $2.5 \mu\text{m}$ 보다 큰 입자들을 조대입자(coarse particle) 그리고 $2.5 \mu\text{m}$ 보다 작은 입자들은 미세입자(fine particle)를 구분한다. 특히 $0.1 \mu\text{m}$ 보다 작은 입자를 초미세입자(ultrafine particles)라고 한다(Kang and Hu, 2014). 조대입자들은 연마, 풍화(wind erosion)와 같은 기계적 과정을 거쳐 생성되며 대부분 자연적 발생원에서 생성된다. 대체로 이들 조대입자들은 비교적 크기 때문에 쉽게 제거되어 대기 중에서의 체류시간이 짧으며, 호흡 시 비강에서 걸러지기 때문에 인체에 대한 피해는 상대적으로 적은 편이다. 한편 미세입자들은 보통 화석연료의 연소, 자동차 배출가스, 화학물질 제조과정 등과 같이 주로 인위적 활동에 의해서 만들어진 오염물질들이 주로 기여한다. 미세입자나 초미세입자들은 폐포까지 도달할 수 있으며 비표면적이 크기 때문에 유해물질이 다량 흡착하여 체내로 유입될 수 있다. 따라서 인체 건강에 영향을 더 크게 미칠 수 있다(Lee et al., 2010; Song et al., 2012b). 또한 초미세입자들은 주로 미세한 입자들 사이의 응집과 화학반응 그리고 입자 표면에 증기가 응축하면서 미세입자로 성장할 수 있다. 미세입자들은 응집 속도가 매우 느리기 때문에 조대입자의 전이는 쉽게 일어나지 않는다(Ryu, 2017).

2) 미세먼지 입경 분포

미세먼지 크기에 따라 물리, 화학적 특성도 다르게 나타나며, 인체, 가시도 그리고 기후변화 등에의 영향도 다르게 나타난다(Park and Lee, 2015). 따라서 대기 중 미세먼지의 입경분포는 입자를 구성하고 있는 화학적 성분들의 배출 오염원을 추적하고 주요 2차 성분들의 생성과정을 이해하는 데 중요한 역할을 한다(Park and Yu, 2018). 대부분의 입자들은 같은 장소에서 발생하더라도 대부분 서로 다른 형태를 지니므로 평균입경만으로는 입자의 특성을 정확히 나타낼 수 없

다. 따라서 다양하고 불규칙적인 입자들에 대한 입경별 분포를 이용하여 입경별 특성을 알아보는 것이 중요하다(Ryu, 2017).

다양하고 불규칙한 미세입자들에 대한 입경분포는 입경에 상용대수(상용로그)를 취하여 대수정규분포(log-normal distribution)로 나타난다. 입경분포에서는 입자크기별로 나타나는 경우 이산분포(bimodal distribution)로 한다(Won, 2015). 일반적인 대기 중 미세입자의 질량농도에 대한 입경별 분포는 대부분 이산분포를 나타낸다.

Fig. 1은 대기 중 미세먼지에 대한 전형적인 입경별 질량농도분포를 나타낸 것이다. 질량농도 분포는 보통 세 가지의 모드(mode), 즉 핵 모드(nuclei mode, $< 0.1 \mu\text{m}$), 축적 모드(accumulation mode, $0.1 \sim 2 \mu\text{m}$) 그리고 조대 모드(coarse mode, $> 2 \mu\text{m}$)로 구분할 수 있으며, 각각 모드에서 입경범위, 생성 경로, 발생원, 화학조성 및 침적 경로가 다른 것으로 나타난다(Park et al., 2018; Slezakova et al., 2013). Fig. 1에서 보면 입경 $1 \sim 3 \mu\text{m}$ 를 중심으로 양측에 peak가 나타나는 이산형 분포(bimodal distribution)를 보이며, 여기서도 보면 입경 $2.5 \mu\text{m}$ 기준으로 입경분포의 구분이 나타나는 것을 알 수 있다. $2.5 \mu\text{m}$ 이하의 미세입자 영역에는 초미세 영역(ultrafine mode, $0.1 \mu\text{m}$ 이하)과 축적 영역(accumulation mode, $0.1 \sim 2.5 \mu\text{m}$)이 포함됨을 볼 수 있다. 대부분의 대기 입자들은 미세입자 영역에 해당한다고 알려져 있으며, 비교적 오염된 도시대기에서의 축적모드는 $\sim 0.2 \mu\text{m}$ 와 $0.7 \mu\text{m}$ 에서 peak가 나타나는 이산형 분포를 보인다고 한다(Godish, 2004). 대부분의 조대입자들은 $2.5 \sim 10 \mu\text{m}$ 범위의 크기를 가지지만, 그 이상인 경우도 있다. 이러한 조대입자들은 주로 기계적으로 생성되는데, Fig. 1에서 보듯이, $10 \mu\text{m}$ 보다 큰 입경을 가진 입자들을 초거대입자(supercoarse particles)라고도 부른다. 이러한 입자들은 크기 때문에 대기 중 체류시간이 비교적 짧고 사람의 호흡기로 유입되기도 힘들다.

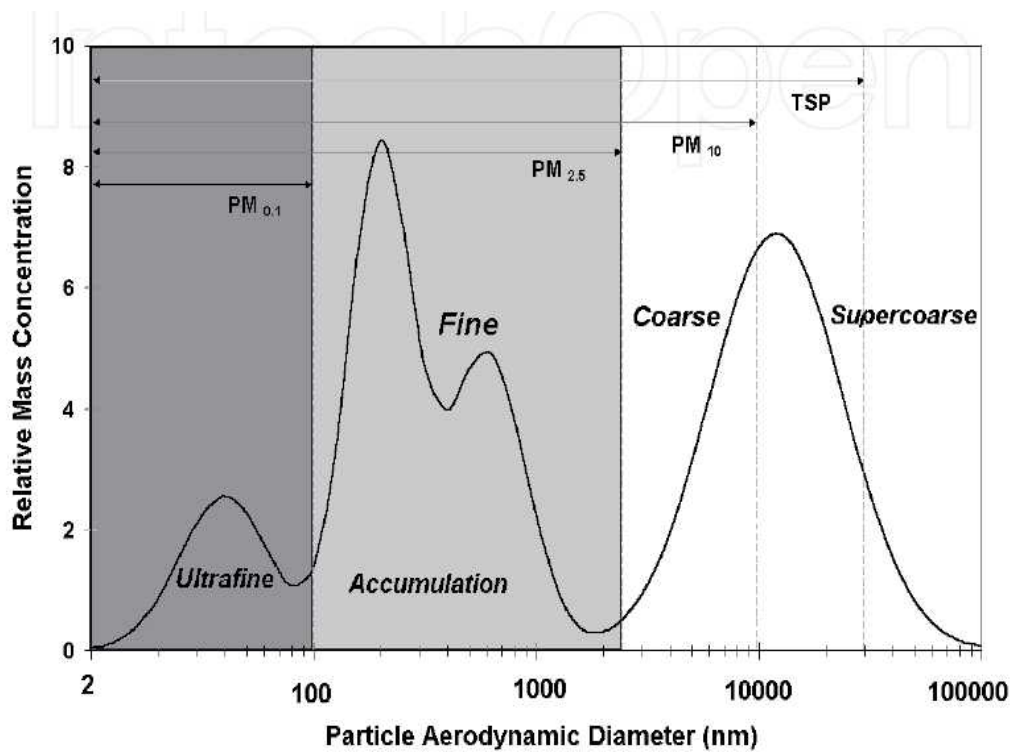


Fig. 1. Size distribution of mass concentration of atmospheric particulate matters (Slezakova et al., 2013).

2.2. 미세먼지 화학적 특성

2.2.1. 이온 성분의 입경별 분포

대기 중 미세먼지의 화학조성과 입경별 분포는 미세먼지의 수송, 형성 그리고 제거 메커니즘에 중요한 역할이 되어 있다. 조대입자에는 주로 화석연료의 연소에 따라 미연소 성분, 광공업 시설에서 배출되는 금속 성분, 지각기원 성분 및 해염 성분 등을 포함한다. 미세입자에서 화학성분은 주로 H^+ , SO_4^{2-} , NH_4^+ , NO_3^- , OC(organic carbon), EC(element carbon) 등을 포함한다(Kang and Hu, 2014; Lee et al., 2010). 대기 중 미세먼지는 여러 가지 구성성분의 혼합물질로써 무기이온, 탄소, 미량원소 등을 함유하고 있다(Sun et al., 2004). 미세먼지를 구성하고

있는 성분 중에서 수용성 이온성분이 차지하는 비중이 30~70%에 이룬다고 알려져 있다(Kong et al., 2014; Lee et al., 2015; Park and Lim, 2006). 수용성 무기이온성분(Water-soluble inorganic ions: WSIs)은 주로 음이온(Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} , Br^- , F^- , NO_2^-)과 양이온(Na^+ , K^+ , NH_4^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+})으로 구분할 수 있다(Won et al., 2010; Zhao et al., 2011). 대기 중 미세먼지에 포함된 수용성 이온성분의 입경별 분포는 미세먼지의 생성과 제거 메커니즘에도 영향을 미친다. 그리고 이들의 농도와 입경별 분포는 발생원, 지역 조건, 기상조건, 장거리 수송 등에 따라 달라진다(Zhang et al., 2008).

도시지역에서 미세먼지의 질량농도 그리고 수용성이온성분에 대한 입경별 분포에 관한 연구를 보면, 한국의 대도시 중 한 곳인 부산시에서는 SO_4^{2-} , NH_4^+ , K^+ 은 0.56~1.0 μm , Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} 은 3.2~5.6 μm , Cl^- 은 5.6~10 μm 범위에서 peak를 보였으며, NO_3^- 은 기온에 따라 입경분포가 다른 것으로 나타났다. 수원지역에서는 Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Cl^- , NO_3^- 은 0.4~0.7 μm 과 3.3~4.7 μm 에서 peaks를 지닌 이산형 분포를 보였지만, Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} 은 주로 조대입자에서, Cl^- , NO_3^- , K^+ 은 주로 미세입자에서 존재한다고 했다. 또한 서울시에서 도시지역 공사장과 교통혼잡지역에 대한 미세먼지 입경분포도 3.0~7.2 μm 과 0.49~0.95 μm 범위에서 peak가 나타났으며, 수도권 산업단지에서의 입경 분포는 전체적으로 0.43~0.65 μm , 4.7~5.8 μm 범위에서 이산형 분포를 보였다고 한다(Park and Lee, 2015; Oh et al., 2009; Yang, 2012; Ko and Yang, 2018). Italy의 도시인 Milan에서 도로변의 미세먼지의 입경별 부피분포도 이산형 분포를 보였으며(Lonati and Giugliano, 2006), Beijing, Tianjing 지역에서 NO_3^- 는 일산형(uni-modal) 분포를 나타지만 SO_4^{2-} 와 NH_4^+ 를 이산형 분포를 보였다(Li et al., 2013).

2.2.2. 이온 성분의 계절별 분포

미세먼지에 포함된 이온 성분은 계절, 지역에 따라 차이가 있을 수밖에 없다. NO_3^- 는 대기 중 기체상 HNO_3 와 NH_3 가 반응하여 NH_4NO_3 으로 생성되면서 입자에 존재한다. 휘발성이 큰 NH_4NO_3 은 고온이나 낮은 습도 경우에서 빠르고 쉽게 다시 HNO_3 , NH_3 로 전환될 수 있다. 또한 대기 중 해염 성분 농도가 높으면,

NH_3 은 해염성분 NaCl 과 반응을 발생할 수 있고 NaNO_3 를 생성할 수 있을 뿐만 아니라 MgCl_2 또는 CaCl_2 와 반응하면 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 을 형성할 수 있다. 게다가 조대입자에서 주요 토양 성분인 CaCO_3 은 NH_3 과 반응하여 질산염을 생성할 수도 있는 것이다(Yao et al., 2003). 대기 중 SO_2 은 H_2O 나 OH 과 반응하면 H_2SO_4 을 생성할 수 있으며, 이 H_2SO_4 은 대기 중 NH_3 와의 중화반응을 통해 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, NH_4HSO_4 등 형태로 존재한다.

헝가리의 Veszprem지역에서의 연구를 보면, NH_4^+ 은 겨울철과 여름철에는 주로 미세입자($\text{Dp} < 2 \mu\text{m}$)에서 존재하며, 입경 $0.6 \mu\text{m} \sim 0.8 \mu\text{m}$ 에서 가장 높은 농도를 보였다. SO_4^{2-} 와 NO_3^- 는 겨울과 여름철에는 주로 미세입자 $0.25 \sim 2 \mu\text{m}$ 범위에서 존재하는 것으로 나타났다. 또한 Na^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} 은 주로 조대입자($\text{Dp} > 2 \mu\text{m}$)에서 존재하고 Na^+ 은 겨울철에서는 $2 \sim 8 \mu\text{m}$ 범위에서, 여름철에서는 $2 \sim 16 \mu\text{m}$ 범위에서, Ca^{2+} 은 겨울과 여름철에서 $4 \sim 16 \mu\text{m}$, Mg^{2+} 은 주로 $2 \sim 8 \mu\text{m}$ 범위인 것으로 나타났다(Krivacsy and Molnar, 1998). 스페인의 Madrid지역에서 SO_4^{2-} 와 NH_4^+ 의 질량은 축적모드에 해당하는 $0.18 \mu\text{m}$ 에서부터 $0.56 \mu\text{m}$ 까지의 입자 분리단(stage)에 집중되어 있는 것으로 나타났다. NO_3^- 은 $0.32 \sim 0.56 \mu\text{m}$ 와 $3.2 \sim 5.6 \mu\text{m}$ 범위에서 최대를 지닌 이산형 분포를 보였으며, 모든 계절에서 조대입자의 농도가 유세한 것으로 나타났다(Plaza et al., 2011). 중국 Qingdao에서 Na^+ 은 봄, 여름, 가을철에서 $3.3 \sim 4.7 \mu\text{m}$ 범위에서, 겨울철에서 $0.43 \sim 0.1.1 \mu\text{m}$ 범위에서 peak가 나타났다. NH_4^+ 과 SO_4^{2-} 은 사계절에서 모두 $0.43 \sim 0.56 \mu\text{m}$ 범위에서 peak를 보였다. K^+ 은 가을과 겨울철 $0.43 \sim 0.65 \mu\text{m}$, 봄철 $0.65 \sim 1.1 \mu\text{m}$, $3.3 \sim 4.7 \mu\text{m}$ 범위에서 peak를 나타냈다. Mg^{2+} , Ca^{2+} 은 사계절에서 모두 $3.3 \sim 4.7 \mu\text{m}$ 에서 peak를 보였다. 그리고 Cl^- 은 봄철 $3.3 \sim 4.7 \mu\text{m}$ 에서 peak를 나타냈으며, 나머지 계절에서 모두 미세입자에서 더 높은 농도를 보였다. NO_3^- 은 봄, 여름철에서 $0.43 \sim 1.1 \mu\text{m}$, $3.3 \sim 4.7 \mu\text{m}$ 두 범위에서 peak를 보였고, 가을, 겨울철에서 $0.43 \sim 0.56 \mu\text{m}$ 범위에서 peak는 나타났다(Liu et al., 2012). 또한 Nanjing의 경우 $\text{PM}_{2.1}$ 에 함유된 SO_4^{2-} , NO_3^- , Cl^- 의 농도 변화는 겨울 > 봄 > 가을 > 여름철 순이었고, $\text{PM}_{2.1-10}$ 에서는 여름철에 가장 낮은 농도를 보였다. 그리고 SO_4^{2-} 은 가을철에서 그리고 NO_3^- 은 봄에서 가장 농도를 보였다고 한다(Xue et al., 2014). 한국의 서울지역에서의 연구결과를 보면, $\text{PM}_{2.5}$ 는 계절적인 기상학적 특성이 반영되어 봄철 $0.30 \mu\text{m}$, 여름 $0.16 \mu\text{m}$, 거

을 0.30 μm 에서 높게 분포했다고 한다(Won, 2015). 제주 고산리에서 NH_4^+ , K^+ , Ca^{2+} , NO_3^- 는 TSP와 $\text{PM}_{2.5}$ 에서 모두 봄철에서 농도가 높게 나타났으며, Na^+ 은 TSP에서는 봄 및 겨울철에서 높고 $\text{PM}_{2.5}$ 에서 여름철 가장 높은 농도를 분석한 결과를 알려준다(Kim et al., 2013).

2.3. 도로변 미세먼지

도시지역에서 에어로졸의 주요 발생원 중 하나는 바로 도로 교통이며, 도로에서 생성되는 에어로졸의 기원은 아주 복잡하다(Amato et al., 2011; Zhu, 2002; Karanasiou et al., 2014). 그러나 도로 환경에서 에어로졸의 주요 발생원으로는 자동차 배기가스, 타이어와 브레이크 마모뿐만 아니라 도로표면에서 재비산하는 먼지 등도 포함된다(Amato et al., 2011; Furusjo et al., 2007). 자동차 배출물질에는 일차 미세먼지와 이차 미세먼지가 포함되어 있는데, 일차 미세먼지는 자동차 배기가스로부터 원소탄소와 유기탄소, 브레이크나 타이어 마모에 의한 중금속, 그리고 도로먼지 재비산에 의한 발생한다. 그리고 자동차로부터의 NO_x 배출은 반휘발성 화합물의 응축에 의해 2차 무기 및 유기 에어로졸 생성에 기여하게 된다(Jeon, 2018). 차량 배기관 배출입자는 차량의 연료가 연소되는 과정에서 생성되는데, 주로 $\text{PM}_{2.5}$ 로 구성된다. 또한 브레이크 및 클러치 마모입자는 미세입자와 조대입자를 거의 비슷한 양으로 배출하며, 타이어나 도로표면의 마모 입자와 도로 재비산 먼지는 주로 조대입자에 속한다(Yu, 2012). Wahlin et al. (2001)에 의하면 도시에서는 휘발유 자동차와 디젤 자동차는 초미세입자의 주요 공급자이며, 도로변에서 측정된 미세입자와 초미세입자에서 10~368 nm 범위의 입자들은 풍속과 풍향에 크게 의존적인 것으로 나타났다고 한다. 도로교통은 PM_{10} 의 기원 중의 하나이며, PM_{10} 의 재비산에 있어서는 포장도로 표면의 먼지가 자동차 배기가스보다 더 큰 기여를 한다고 한다(Wang et al., 2005a). 중국의 세도시에서 이루어진 연구에서는 도로먼지는 주로 토양입자, 석탄입자 그리고 시멘트 입자에 기인하는데, 이들의 기여도는 각각 48%, 24%, 19%라고 했다(Jia et al., 2011). 또한 한국에서 진행된 연구에서 도로변에서의 TSP, PM_{10} , $\text{PM}_{2.5}$ 농도는 도시배경

지역에서의 농도보다 25%로 높게 나타났다(Kim et al., 2010). 그리고 서울지역 도로변 출퇴근 시에 측정된 PM_{2.5} 동도의 중앙값은 주거지역에서 측정된 중앙값과 비슷한 수준을 보였다. 그리고 부산의 도로변에서 측정된 PM₁₀과 PM_{2.5} 농도는 주거지역보다 높은 것으로 나타났다(Yun et al., 2015; Jeon, 2018).

포장도로에서 배출된 입자상 물질은 각기 다른 배출원에서 나온 복잡한 혼합물이다. 도로 표면에 침적된 입자들은 자동차 배기관에서 직접 나오는 배출과 타이어와 브레이크 마모과정에서 나오는 입자들에 기인한다. 또한 차량의 운행은 기체상 전구물질인 NO_x와 CO 그리고 2차 에어로졸의 주요 공급원이다(Amato et al., 2011; Karanasiou et al., 2014). 휘발유와 디젤 엔진에서 배출되는 초미세 입자(ultrafine particles)는 엔진에서, 배기관에서 혹은 대기로 배출된 직후에 높은 온도에서 생성되는데, 이들 입자 중 일부는 소위 핵생성 모드(nucleation mode, <50 nm)에서 존재할 것이다. 가장 중요한 초미세 입자 모드는 50~100 nm 범위에서 가장 높은 수 농도(number concentration)를 나타낸다. 1차 입자들의 응고(coagulation)에 의해서 그리고 입자 위에서 기체들의 응축(condensation)에 의해서 이들 입자들은 생성된다. 미세입자들(0.1~2.0 μm 범위의 축적 모드)은 전형적으로는 화학반응(즉, 황산염과 질산염을 생성하는 SO₂와 NO_x)에 의해서 생성되거나 혹은 대기에서 보다 느린 과정에 의해서 생성된다. 마지막으로 도시 지역에서 조대 입자 (>2 μm)는 대표적으로는 도로 물질, 타이어와 브레이크 라이닝의 마모 그리고 바람과 도로난류 등에 의해서 일어나는 흙먼지와 같이 기계적으로 생성된다. 이와 같은 큰 입자들도 건강에 영향을 미칠 수도 있을 것이지만 미세입자 그리고 초미세입자들은 대기 중에서의 체류시간이 아주 길며, 폐 깊숙이 침적될 수 있어서 신체에 악영향을 미칠 수 있으므로 인해 더욱 큰 관심을 받고 있다(Wahlin et al., 2001).

자동차로부터 배출된 입자상 물질의 입경분포는 대체로 bimodal 특성으로 나타났다으며, 질량 기준으로 입경분포를 나타내면 축적 모드가 가장 두드러졌으며, 수 농도를 기준으로 하면 30 nm 이하의 핵 모드 영역이 가장 높다고 했다(Woo, 2013). 디젤엔진에서의 배출(10⁸ 개/cm³)은 휘발유 엔진에서의 배출(10⁴ 개/cm³)에 비해 훨씬 더 높으며, 휘발유 엔진에서 생성되는 입자들의 크기는 보통 40에서 80 nm 사이에서 변하는데 반해 디젤엔진에서는 50~120 nm 범위의 입자들을 배

출한다고 한다. 그리고 휘발유 엔진에서 배출 입자를 측정하면 핵 모드($< 30 \text{ nm}$)와 축적 모드(약 60 nm)를 지닌 이산형 분포를 나타냈으며, 브레이크나 타이어 마모 입자, 재비산 먼지 등은 주로 조대모드($>1 \mu\text{m}$)에서 나타났다(Ondracek et al., 2011).

서울시 도로변에서 도로교통에 관련된 미세먼지와 도로재비산먼지의 배출계수를 발생원별로 추정된 결과에서 보면 $\text{PM}_{2.5}$ 보다 큰 조대입자 영역에서는 브레이크 마모에 의한 배출이 더 큰 기여를 하고, $\text{PM}_{2.5}$ 이하의 미세입자영역에서는 타이어 마모에 의한 기여가 가장 큰 것으로 나타났다(Yu, 2012). 중국 Beijing 지역에서 도로먼지에 대해서 분석한 결과를 보면 도로 재비산 먼지의 주요 이온성분은 Ca^{2+} , SO_4^{2-} , Cl^- , K^+ , Na^+ , NO_3^- 이었다. 또한 Ca^{2+} , SO_4^{2-} 은 주요 건설활동 그리고 2차 가스-입자상 전환으로부터 생성되었으며, NO_3^- , K^+ 이온들은 차량 배출, NO_x 의 광화학 반응, 바이오매스와 식물 소각에 기인하는 것으로 추정하였다(Han et al., 2007) 헬싱키에서 도로변과 지붕위에서 에어로졸을 측정한 바에 의하면, submicron 입자의 평균농도는 두 곳에서 서로 동일한 수준이었으나 super-micron 입자들의 질량은 실질적으로 도로변에서 더 높게 나타났다. 그리고 평균질량 입경분포에 의하면, 국지적인 차량 배기 배출은 도로 높이에서는 $0.15 \sim 0.4 \mu\text{m}$ 범위에서 질량이 측정되는 것으로 제시하였다. 질량과 황산염을 포함한 대부분의 성분에 대한 평균농도는 $0.07 \sim 0.15 \mu\text{m}$ 입경범위에 있어서는 도로보다는 지붕 위에서 더 높은 것으로 나타났으며, 이는 지역적 혹은 장거리 수송된 입자들, 또는 국지적인 고농도 배출원들로 인해서 지붕에서의 농도가 증가되었을 것으로 제시한 바 있다(Pakkanen et al., 2003). 입경 $0.2 \sim 0.3 \mu\text{m}$ 범위의 모드는 휘발유 차량과 다른 연료 연소로 인한 기여도는 보다 적으며 고기조리과정(meat cooking operations)과 디젤엔진에서의 변환된 배출(transformed emission)로 형성된 것이며, 입경 $0.7 \sim 0.8 \mu\text{m}$ 범위에서의 모드는 다른 가스-입자 전환과정과 안개에 의해서 더욱 변환된 배경 에어로졸 때문이라고 했다. 음식 조리 그리고 포장 및 비포장 도로먼지의 미세입자에 의해서 $0.7 \sim 0.8 \mu\text{m}$ 범위의 모드에 약간의 기여를 한다고 했다(Kleeman and Cass, 1998).

도로변이나 고속도로 등 교통에 관한 미세먼지 질량농도분포를 분석해보며, 자동차에서 배출되는 입자들의 직경은, 경유차일 경우, 질량농도로는 입경 $0.2 \mu\text{m}$

부근이 가장 높다고 알려져 있는데, 한국에서의 조사에서는 $0.375 \mu\text{m}$ 부근으로 나타났지만 주거지역과는 다르게 이산형 분포는 나타내지 않았다고 했다(Lee et al., 2012). 고속도로에서 주행에 대한 자동차 타이어 마모에 의한 도로먼지의 발생특성을 조사한 결과를 보며 입경 $2.5 \mu\text{m}$ 부근에서 가장 높게 나타났다(Lee et al., 2013). 또한 Taiwan지역에서 Sampling에 따른 도로먼지에 관한 연구에서 6 단계 impactor ($37\sim397 \mu\text{m}$)에서 바람과 자동차 주행하기 때문에 발생하는 도로먼지는 주로 $10\sim300 \mu\text{m}$ 범위에서 존재하고 있으며, 입자분포는 $>297 \mu\text{m}$ 범위, $37\sim53 \mu\text{m}$ 범위에서 두 개 peak를 나타낸 것으로 보일 수 있다. 또한 10 단계 impactor ($0.01\sim18 \mu\text{m}$)에서는 $1\sim10 \mu\text{m}$ 범위에서 도로 재비산 먼지 질량의 84%를 차지하였으며, 공사, 바람 부식, 자동차 배출가스, 및 공업 과정에 기인한 도로먼지는 균일한 질량분포를 나타냈다(Wang et al., 2005). Rome에서는 도로에서 50m 떨어진 지점에서 13 단계 impactor ($0.060\sim10 \mu\text{m}$)를 이용하여 측정된 미세먼지 질량분포에서는 조대입자($4.4\sim6.8 \mu\text{m}$), 미세입자($0.65\sim1 \mu\text{m}$) 그리고 초미세입자($0.108\sim0.17 \mu\text{m}$)를 지닌 삼산형 분포를 나타냈다고 한다(Canepari et al., 2008). Prague의 freeway에서 수농도 분포와 비교하며 질량농도는 미세모드에서 두 가지 모드를 나타내었다. 초미세 입자의 입경범위에는 교통의 주요 기여는 주로 자동차 배기가스의 직접 배출 때문이며, 조대 부분은 도로먼지의 재비산 뿐만 아니라 브레이크와 타이어의 마모에서 나오는 작은 흔적들로 이루어진 지역 배경 에어로졸이 주로 차지한다고 했다(Ondracek et al., 2011).

제주도는 한국에서 배경농도측정소 중의 한 곳으로 대기 환경은 비교적 깨끗한 것으로 알려져 있다. 특히 대공업이 없는 지역이므로 도시에서의 에어로졸은 주로 도로에 기인하는 것으로 생각할 수 있다. 그러나 경제 발전에 의해 제주도의 환경에도 많은 변화가 나타나고 있다. 특히 인구와 자동차의 증가로 인하여 대기오염물질의 배출도 증가하고 있는 추세이다. 도로변에서 미세먼지는 자동차 배기가스뿐만 아니라 비산먼지, 식물 연소, 2차 생성 물질 등 각종 발생원의 영향을 받을 수도 있다(Zhu et al., 2002; Langer et al., 1997; Yeatman et al., 2001). 따라서 도시의 도심지역에서 도로변 미세먼지의 특성을 파악하기 것은 필요하다고 할 것이다.

Ⅲ. 연구 방법

3.1. 시료채취

3.1.1. 시료채취 지점

본 연구에서 도로변 미세먼지를 채취하기 위한 시료채취지점을 Fig. 2에 나타냈다. Fig. 2에 나타낸 바와 같이 본 연구에서는 제주시에서도 차량의 통행이 많은 곳 중의 한 곳으로 알려진 제주시 연동의 신제주 로터리에서 미세먼지를 채취하였다. 본 연구에서는 가능한 차량 통행에 의한 영향만을 파악할 수 있도록 하고자 원형 로터리 내부에 먼지시료채취장치를 설치하였다. 먼지시료채취장치의 공기 유입구는 지면에서 수직으로 1.5 m 높이에 위치하였다. 로터리 주변에는 관공서, 호텔, 상업용 건물 그리고 소형 아파트 등이 조성되어 있지만 공기의 흐름을 저해할 만한 대형 건물은 없다.



Fig. 2. Sampling site of roadside aerosols at the downtown of Jeju City.

3.1.2. 시료채취 기간

본 연구에서 2018년 7, 8월(여름), 10월(가을), 2019년 1월(겨울) 그리고 5월(봄)에 총 9회 시료채취를 실시하였다. 구체적인 도로변 미세먼지 시료의 채취 일정은 Table 1에 나타내었다. 도로변 미세먼지의 채취는 매 회마다 3일(72시간) 동안 실시하였으며, 최대한 강우일은 피하면서 실시하였다. 본 연구에서 참고한 기상자료(월평균 온도, 상대습도, 풍향, 풍속 등)는 제주지방기상청 홈페이지에서 얻었다.

Table 1. Sampling periods for measurement of roadside aerosol in Jeju City

Season	Month	Number of samples
Summer	Jul. 18 ~ 21, 2018	2 set/16 sheet
	Jul. 24 ~ 27, 2018	2 set/18 sheet
	Aug. 26 ~ 29, 2018	2 set/18 sheet
Autumn	Oct. 8 ~ 11, 2018	2 set/18 sheet
	Oct. 12 ~ 15, 2018	2 set/18 sheet
Winter	Jan. 9 ~ 12, 2019	2 set/18 sheet
	Jan. 15 ~ 18, 2019	2 set/18 sheet
Spring	May. 1 ~ 4, 2019	2 set/18 sheet
	May. 7 ~ 10, 2019	2 set/18 sheet

3.1.3. 시료채취 기기

본 연구에서는 도로변 미세먼지를 입경별로 포집하기 위해서 8단 cascade impactor (8 stage non-viable cascade impactor, Series 20-800, Anderson)를 사용하였다. 미세먼지의 포집 시 평균 공기유량은 공기역학적 입경범위를 유지하기

위해서 MFC (Digital Mass Flow Controllers, CMQ-V, Azbil Co., Japan)를 설치하여 28.4 L/min로 유지되도록 하였다. 그리고 강우, 바람 및 주변 환경으로부터의 직접적인 영향을 배제하기 위하여 알루미늄 재질의 shelter 내에 cascade impactor를 고정시켰다. shelter의 지붕은 사방으로부터 공기의 유입이 방해 받지 않도록 충분한 여유 공간을 두고 설치하였으며, 진공펌프 (vacuum pump)와 입경분리장치 (cascade impactor) 사이에는 충분한 공간을 두어 시료 채취에 대한 배기의 영향이 최소화되도록 하였다. 로터리에서 미세먼지 시료를 채취할 때에는 매 번 두 대의 시료채취장치를 동시에 가동하였다.

Cascade impactor의 각 단에서의 분리직경은 시료 공기가 유입되는 1단에서는 9 μm 이상의 입자가 포집되며, 아래로 가면서 순서대로 5.8~9 μm , 4.7~5.8 μm , 3.3~4.7 μm , 2.1~3.3 μm , 1.1~2.1 μm , 0.7~1.1 μm , 0.4~0.7 μm 입자들이 포집되고, 마지막 단의 backup 필터에서는 0.4 μm 이하의 입자들이 포집된다. 본 연구에서 사용한 cascade impactor의 각 단별 분리입경 범위와 유효절단입경 (effective cut-off diameter, ECD)을 Table 2에 나타내었다. 본 연구에서는 각 단별 대표입경으로는 14.5, 7.4, 5.25, 4.0, 2.7, 1.6, 0.9, 0.55, 0.25 μm 를 적용하였다. 그리고 시료채취에 있어서는 직경 80mm, pore size 0.43 μm 인 멤브레인 필터(PTFE FILTER, Advantec, 80mm PF060)를 사용하였다.

Table 2. Aerodynamic particle size for a cascade impactor used in this study

Stages	Size rang (μm)	ECD (μm)
1	>9	9.0
2	5.8~9.0	5.8
3	4.7~5.8	4.7
4	3.3~4.7	3.3
5	2.1~3.3	2.1
6	1.1~2.1	1.1
7	0.7~1.1	0.7
8	0.4~0.7	0.4
backup	<0.4	-

3.2. 시료 측정 및 분석

3.2.1. 질량농도 측정

미세먼지의 질량농도를 측정하기 위한 멤브레인 필터(PTFE, Advantec, 80mm PF060)은 측정 전 후 3일간 항온 항습 상태의 데시케이터에서 보관하면서 항량 시킨 후 0.01mg의 감도를 갖는 전자저울(Mettler-Toledo, CH/XS205DU)로 무게를 칭량하였다. 필터의 칭량은 매회 총 3회씩 항상 실시하여 여지의 항량이 유지되는지를 파악하였다.

또한 시료채취장소로 필터를 이동시킬 때에는 필터의 오염을 최소화하기 위하여 cascade impactor내에 필터를 장착한 후 impactor 자체를 parafilm으로 밀봉하여 컨테이너에 넣어 운반하였다. 시료채취가 완료된 필터의 운반도 역시 같은 방법으로 실시하였다. 실험실로 운반된 cascade impactor의 각 단에서 회수한 여지는 데시케이터에 보관하여 항량이 되게 했다. 무게 측정이 끝난 여지는 화학적 분석을 위한 전처리가 이루어지기 전까지 slide petri dish에 넣어 파라필름으로 밀봉한 후 -20°C 로 냉동 보관하였다. 입자가 포함된 여지는 전처리하기 전에 시료 성분의 손실이 없도록 주의하면서 세라믹 카트로써 2등분으로 자른 후 한쪽을 수용성 성분에 사용하였다.

미세먼지의 질량농도는 시료채취 전 후의 무게차이를 미세먼지의 무게로 간주하였고, 이를 흡인된 총 공기유량으로 나누어 미세먼지의 농도를 구하였다.

3.2.2. 수용성 이온성분 분석

수용성 이온성분의 분석을 위해 절단된 필터는 PTFE 재질의 50 mL conical tube에 넣고 3차 증류수(18M Ω DI water) 20 mL를 가한 water bath에서 sonicator를 사용하여 60분간 초음파 추출하고 진탕기(shaker)에서 30분간 진탕한 후에 PVDF syringe filter (Whatman, $\phi=13$ mm, pore size 0.45 μm)를 사용하여 여과한 후 여액을 분석용 시료로 사용하였다. 분석용 여액은 가능한 곧바로 분석을

실시했으나 보관을 할 경우에는 냉장 보관하였다.

분석용 여액에 포함된 수용성 이온성분 중 양이온(Na^+ , NH_4^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+}) 과 음이온(SO_4^{2-} , NO_3^- , Cl^-)을 이온 크로마토그래피(ion chromatography, ICS-3000, Dionex)를 이용하여 동시에 분석하였다. 그 분석조건은 Table 3와 같다.

Table 3. Analytical conditions of ion chromatography (IC)

	Anion	Cation
Ions	Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-}	Na^+ , NH_4^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+}
Instrument	ICS-3000, Dionex	ICS-3000, Dionex
Eluent	20mM KOH	20mM Methanesulfonic Acid
Flow rate	1.0 mL/min	1.0 mL/min
Injection volume	100 μL	100 μL
Column	IonPac AG 19(Analytical) AS 19(Guard)	IonPac CS 12A(Analytical) CS 16(Guard)
Suppressor	ASRS 300 mm	CERS 300 mm
Detector	Conductivity	Conductivity

IV. 결과 및 고찰

4.1. 질량농도 분포특성

4.1.1. 입경별 분포 특성

본 연구는 제주도 제주시 로터리에서 2018년 7월부터 2019년 5월까지 1년 동안 8단 cascade impactor로 이용하여 측정된 미세먼지의 총 시료 수는 18 set이었다. Cascade impactor의 각 단별로 측정된 질량농도를 Table 4에 나타냈다. 측정 기간 동안 총 미세먼지의 평균질량농도는 $29.087 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 이었으며, 최소값과 최대값이 각각 $9.56 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 와 $65.81 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 으로 그 변동폭이 아주 큰 것으로 나타났다. 입경범위별로 보면, $0.7\sim 1.1 \mu\text{m}$ 입경범위에서 $5.470 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 가장 높게 나타났다. 다음으로는 $1.1\sim 2.1 \mu\text{m}$ 입경범위에서 $4.060 \mu\text{g}/\text{m}^3$, 이어서 $3.3\sim 4.7 \mu\text{m}$ 입경범위에서 $3.603 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 나타났다. 인체에 유해성이 큰 것으로 알려진 입경 $2.1 \mu\text{m}$ 이하의 미세먼지 평균농도는 $14.38 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 로써, 총 미세먼지 질량의 약 49%를 차지하였다. 그리고 $9 \mu\text{m}$ 이하의 미세먼지(PM_{10})의 농도는 $26.88 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 이었다. 이러한 결과를 제주시 도심지역의 대기 중에서 측정된 PM_{10} ($32.2\pm 15.2 \mu\text{g}/\text{m}^3$)과 $\text{PM}_{2.5}$ ($20.0\pm 9.2 \mu\text{g}/\text{m}^3$)의 농도와 비교하면 상당히 낮은 수준이다(Hu and Lee, 2018). 그리고 국가 대기환경기준($\text{PM}_{10}<50 \mu\text{g}/\text{m}^3$, $\text{PM}_{2.5}<15 \mu\text{g}/\text{m}^3$)과 비교하면 PM_{10} 은 환경기준보다 크게 낮지만 $\text{PM}_{2.5}$ 환경기준을 달성하기에는 다소 어려운 상황인 것으로 판단된다. 본 연구에서는 절단입경(cut-off diameter)이 $2.1 \mu\text{m}$ 로 하여 미세먼지를 채취하였기 때문에 실제로는 우리나라 $\text{PM}_{2.5}$ 환경기준을 초과할 가능성이 높다고 생각된다. 한편 조대입자에 대한 미세먼지의 비율($\text{PM}_{2.1}/\text{PM}_9$)이 약 53.5%인 것을 볼 수 있다. 본 제주시 도심지역 도로변에서는 인위적으로 배출한 오염물질의 영향이 크게 나타나고 있다고 판단된다.

Table 4. Average mass concentration of roadside aerosols at the downtown area of Jeju City

Size range (μm)	Annual average ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	Standard deviation ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	Min. ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	Max. ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)
<0.4	1.543	± 0.677	0.858	2.541
0.4~0.7	3.304	± 1.346	1.406	6.339
0.7~1.1	5.470	± 2.643	2.004	11.609
1.1~2.1	4.060	± 2.106	1.204	8.271
2.1~3.3	3.534	± 1.832	1.205	7.495
3.3~4.7	3.603	± 2.740	0.642	10.930
4.7~5.8	1.857	± 1.213	0.383	4.867
5.8~9.0	3.512	± 2.322	0.765	7.640
>9.0	2.203	± 1.353	0.722	6.118
Fine	14.377	± 6.773	5.472	28.760
Coarse	12.507	± 9.459	3.717	37.050
Total	29.087	± 16.232	9.189	65.810

제주시 도심지역에서 채취한 도로변 미세먼지의 입경별 질량농도분포를 Fig. 3에 나타냈다. Fig. 3에서 보면, 입경 1.1~2.1 μm 의 입경범위를 중심으로 양측에서 극값(peak)을 지나는 이산형 분포(bimodal distribution)를 보임을 알 수 있다. 이산형 분포에서는 2.1 μm 이하의 미세입자영역(fine fraction)에서는 0.7~1.1 μm 입경범위에서 peak를 나타냈으며, 2.1 μm 이상의 조대입자영역(coarse fraction)에서는 3.3~4.7 μm 의 입경범위에서 peak가 나타났다. 제주도내의 함덕 해안가와 고산리 해안가에서도 이산형 분포를 보인다고 했다(Lee et al., 2003; Kim et al., 1999). 그렇지만 본 연구에서는 미세입자영역(<2.1 μm)에서 가장 큰 peak를 나타냈지만 제주시 함덕과 고산리 해안가에서는 모두 조대입자영역에서 가장 높은 peak를 나타냈다. 함덕과 고산리의 경우 특히 측정 당시(2002년과 1998

년)에는 측정지점 주변에 오염원이 거의 없는 청정지역 이므로 미세입자가 적었고 해안가에서 해염에 의해 조대입자가 많았던 것으로 보인다. 그렇지만 현재 제주시 도심지역 도로변에서는 차량의 통행 등과 같은 인위적인 영향을 아주 많이 받고 있기 때문에 미세입자영역에서 높은 농도분포를 보인다고 판단된다.

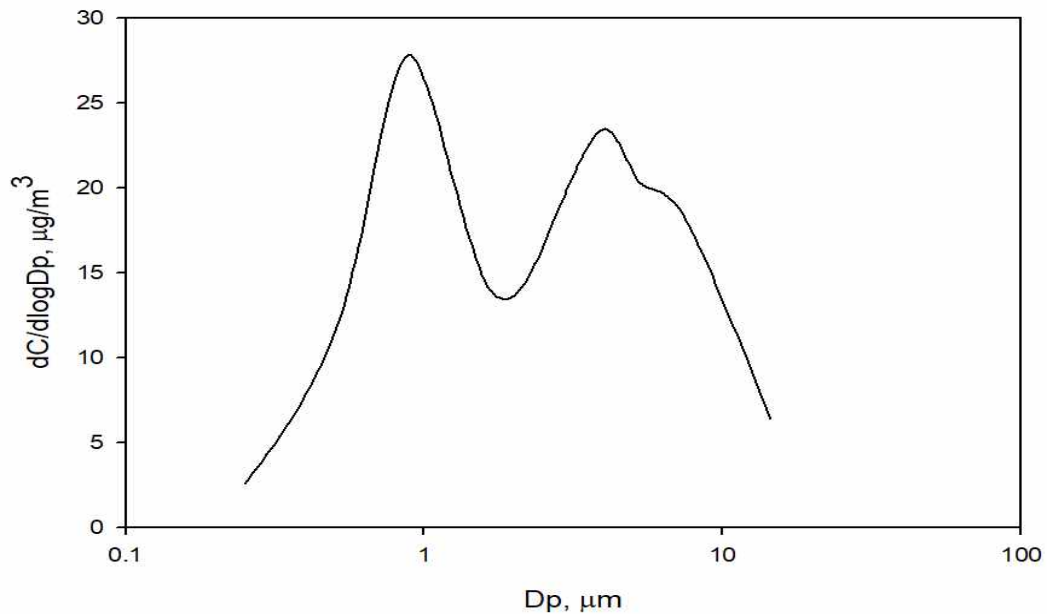


Fig. 3. Size distribution of mass concentration of roadside aerosols at the downtown area of Jeju City.

4.1.2. 계절별 분포 특성

계절에 따른 두 입자영역(2.1 μm 이하의 미세입자와 2.1 μm 이상인 조대입자)에 대한 질량농도를 비교하여 Fig. 4에 나타냈다. 총 미세먼지의 평균농도를 보면 사계절 중에서 봄철에 36.78 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 가장 높게 나타났는데 반해 가을철에는 15.87 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 가장 낮은 질량농도를 나타냈다. 그리고 여름철과 겨울철에는 각각 27.59 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 과 26.93 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 비슷한 수준인 것으로 나타났다. 또한 봄철에는 조대입자의 농도가 미세입자보다 크게 높은 것으로 나타났지만 여름철과 겨울철에

는 오히려 미세입자의 농도가 조대입자보다 높게 나타났다. 가을철에는 총 미세먼지의 농도가 가장 낮게 나타났다. 이처럼 가을철에 총 미세먼지의 농도가 다른 계절에 비해 크게 낮아지는 결과는 수원에서도 보고된 바 있다(Oh et al., 2009).

조대입자에 대한 미세입자의 비($PM_{2.1}/PM_{2.1-9}$)는 Fig. 4에 보면 봄철 0.68, 여름철 1.54, 가을철 1.09, 겨울철 1.58로 나타났다. 봄철에는 측정기간 초반기간에 황사가 제주지역에 도래하여 그 영향을 받아 조대입자의 농도가 크게 높았기 때문에 $PM_{2.1}/PM_{2.1-9}$ 비는 가장 낮았다고 판단된다. 여름철과 겨울철에는 대기 중에서 기체-입자 전환과정이나 광화학 반응 등의 여건이 양호해짐에 따라 미세입자의 생성이 활발해진 때문으로 생각된다.

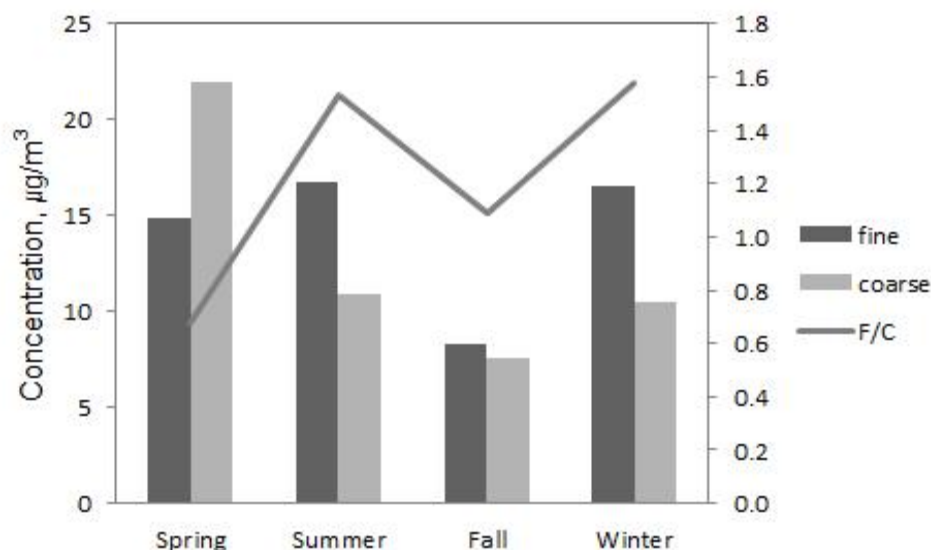


Fig. 4. Comparison of concentration between fine fraction ($D_p < 2.1 \mu\text{m}$) and coarse fraction ($2.1 < D_p < 9 \mu\text{m}$) of the roadside aerosols in Jeju City.

입경에 따른 질량농도분포를 계절별로 Fig. 5에 나타냈다. Fig. 7에서 보듯이 계절별 농도분포곡선은 여름철을 제외한 나머지 계절에서는 모두 이산형 분포를 나타냈다. 또한 여름철에는 미세입자영역은 물론이고 조대입자영역에서 이산형

분포가 뚜렷하게 나타나면서 전체적으로는 뚜렷한 삼산형 분포를 나타냈다. 여름철을 제외한 나머지 계절에서 모두 0.7~1.1 μm 입경범위와 3.3~4.7 μm 입경범위에서 peak를 나타냈다. 특히 여름철과 겨울철에는 미세입자영역에서 아주 큰 peak를 나타냈으며, 봄철에는 미세입자영역에서 보다는 조대입자영역에서 아주 큰 peak를 나타냈다. 봄철 측정 기간에 황사가 발생했기 때문에 봄철에 조대입자의 농도가 다른 계절에 비교해서 높게 나타난 것으로 판단된다. 또한 일반적으로 한국의 봄철에는 황사의 영향을 받으며 풍속이 빨라지는 경향이 나타남으로써 토양입자의 비산에 의해 먼지의 발생량이 증가되는데 주로 조대입자의 농도가 높아진다고 알려져 있다(Oh et al., 2009). 여름철에 미세입자영역에서 큰 peak를 보이는 것은 대기 중에서 SO_2 와 같은 물질들의 광화학 반응으로 2차 에어로졸이 활발하게 생성되기 때문으로 생각된다. 겨울철에도 미세입자영역에서 큰 peak가 나타나는데, 겨울철에는 낮은 기온으로 인해 연료 사용량이 증가하여 미세입자의 생성이 증가한 때문으로 생각된다. 조대입자에서 나타나는 작은 peak은 NH_4^+ 또는 NO_3^- 가 토양입자 또는 해양입자와의 반응으로 나타나기 때문으로 생각된다(Shin et al., 2005; Rengarajan et al., 2011). 또한 겨울철에는 북서풍으로 인해 해양의 영향이나 외부의 영향을 받을 수도 있다고 보인다.

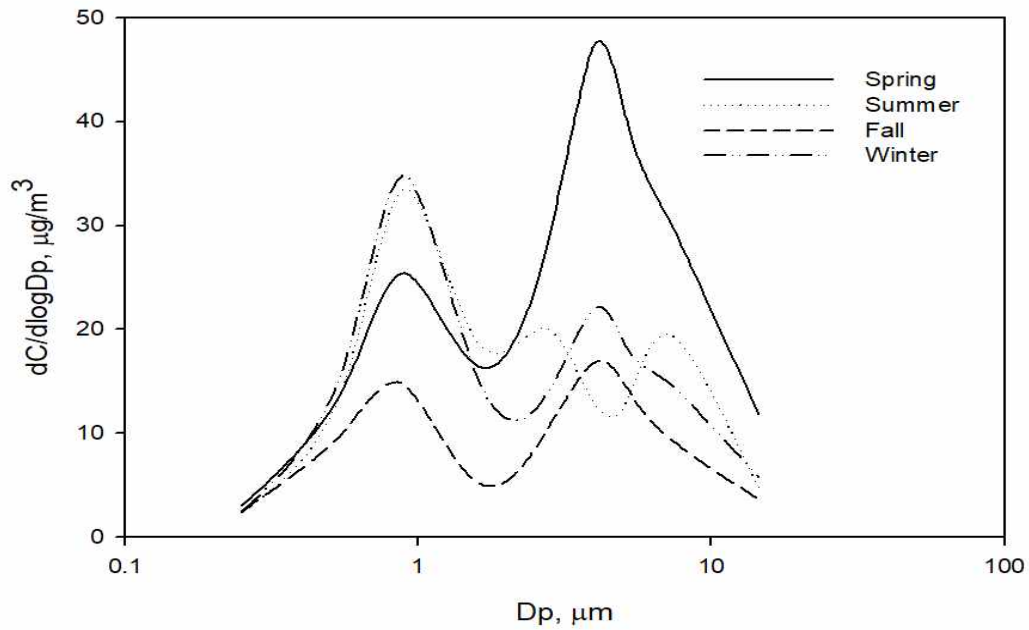


Fig. 5. Seasonal size distribution of mass concentration of roadside aerosols.

4.2. 수용성 이온성분의 특성

4.2.1. 이온균형(ion balance)

시료의 측정분석 결과에 대한 신뢰도를 파악하기 위해 ion balance를 이용한다. 분석된 수용성 음이온(Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-})의 합과 양이온(Na^+ , NH_4^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+})의 합은 식 (1)과 (2)를 이용하여 당량농도를 계산하여 음이온과 양이온의 상관성을 찾는다. 음이온의 합과 양이온의 합의 상관관계를 Fig. 6에 나타냈다. 음이온과 양이온 사이의 결정계수(R^2)는 0.9828로 아주 높게 나타났다. 또한 계절에 따른 결정계수를 보면 봄, 여름, 가을, 겨울철에 대해서 각각 0.9908, 0.9867, 0.996, 0.978, 였다. 따라서 본 연구에서 미세먼지에 함유된 이온성분들을 분석한 결과는 신뢰할 수 있다고 판단하였다.

$$\text{Anion equivalent} = \text{Cl}^-/35.5 + \text{NO}_3^-/62 + \text{SO}_4^{2-}/48 \quad (1)$$

$$\text{Cation equivalent} = \text{Na}^+/23 + \text{NH}_4^+/18 + \text{K}^+/39 + \text{Mg}^{2+}/12 + \text{Ca}^{2+}/20 \quad (2)$$

4.2.2. 입경범위별 수용성 이온성분의 농도

측정기간 중 미세먼지에 함유된 이온성분들의 질량농도를 기준으로 계산한 평균조성비를 미세입자(<2.1 μm)와 조대입자(>2.1 μm)로 구분하여 Fig. 7에 나타냈다. 그림에서 보면, 미세입자와 조대입자에 대한 이온성분의 기여율은 각각 56%와 30%로 나타났으며, 이온 성분들은 주로 미세입자에 존재하는 것을 볼 수 있다. 타 지역에서 미세입자(PM_{2.5})에서 이온성분들이 차지하는 비율을 보면, 중국 베이징에서는 30%(Wang et al., 2005b), 부산시 연산동에서는 44.7% 그리고 학장동에서는 53.5%를 차지하고(Jeon, 2016; Park et al., 2012), 제주도의 제주시 도심지역에서는 42.2% 그리고 한라산 중턱 1,100 m 높이의 산림지역에서는 38%로 보고된 바 있는데(Hu et al., 2018), 본 연구의 결과와 비교하면 낮은 기여율을 보였다.

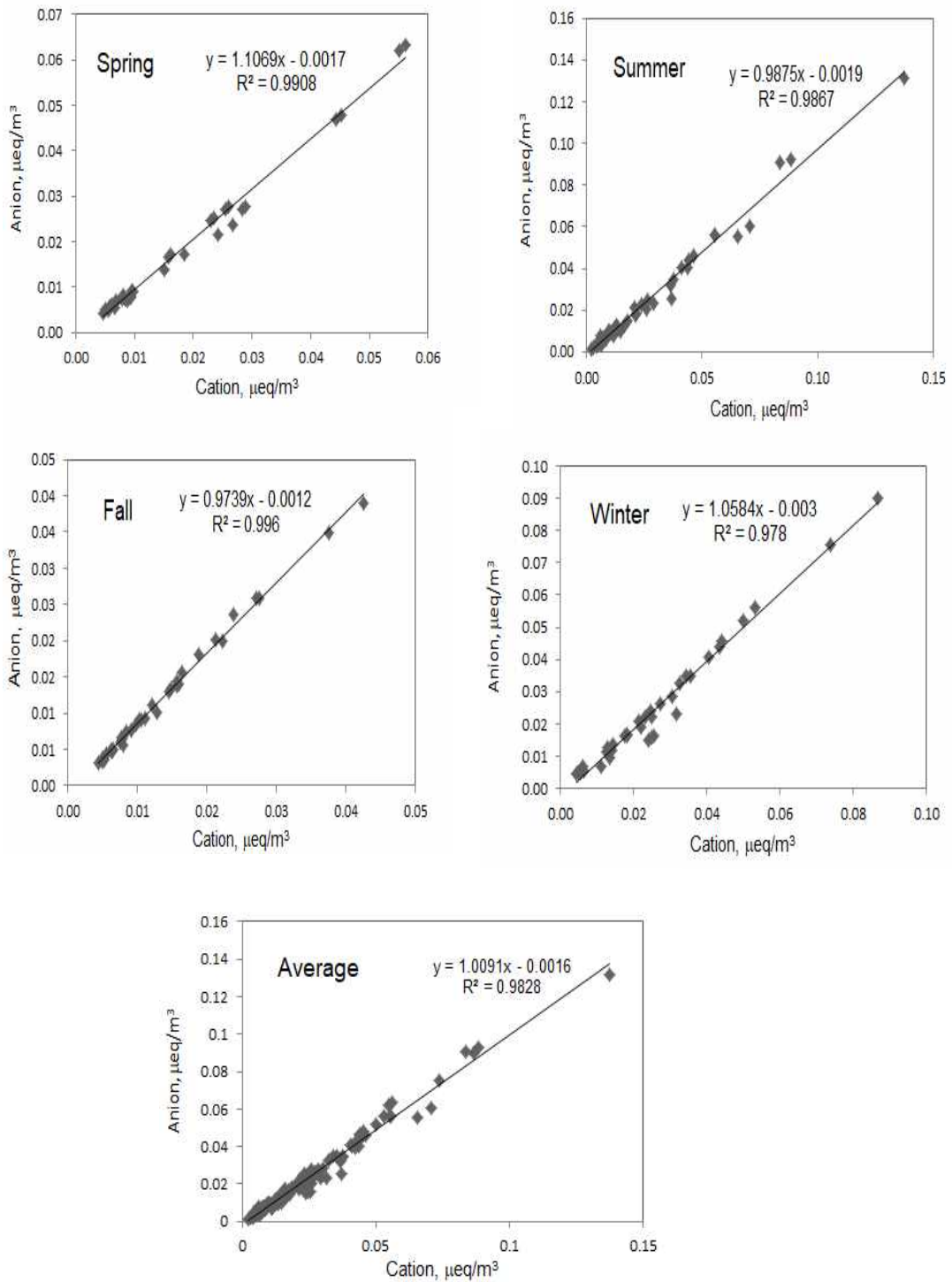


Fig. 6. The correlation between anion and cation in roadside aerosol.

Fig. 7에서 각 이온성분의 기여율을 보면, 미세입자 영역에서 SO_4^{2-} , NH_4^+ , NO_3^- 의 기여율이 아주 높게 나타났다. 그리고 조대입자영역에서는 NO_3^- , SO_4^{2-} , Na^+ , Cl^- 의 비율이 다른 이온들에 비해 상대적으로 높게 나타났는데, 특히 NO_3^- 의 기여율이 높게 나타났다. 주로 자연적으로 기원에 의해 생성되는 Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} 이온성분들은 조대입자영역에서 존재하였다. 2차 에어로졸성분들(SO_4^{2-} , NO_3^- , NH_4^+)의 미세입자 및 조대입자에의 기여율은 각각 50%, 17%로 나타났다. 주로 인위적인 기원에 의해 생성되는 2차 에어로졸 성분들 중 NH_4^+ 는 주로 SO_4^{2-} 또는 NO_3^- 와 결합된 형태로써 미세입자영역에 존재하며, SO_4^{2-} 는 도시지역의 대기 중 미세먼지에 함유된 이온 성분 중에서 통상 가장 높은 농도로 나타난다. 이처럼 SO_4^{2-} 는 미세입자 중에서도 최고 농도를 보일 수 있으며, 연안 도시에서는 조대입자 중에서 해염기원 SO_4^{2-} (sea salt- SO_4^{2-})로도 존재할 수 있다. 본 연구에서 SO_4^{2-} 는 미세입자와 조대입자의 질량농도에 대한 기여도는 각각 29%와 5%로 나타났다. 그러나 NO_3^- 농도는 미세입자와 조대입자에서 각각 10%와 11%로써 거의 비슷한 수준으로 나타났다. 이처럼 입경에 따라서 SO_4^{2-} 와 NO_3^- 의 분포가 다르게 나타나고 있음을 알 수 있다. 앞서서도 설명했듯이, SO_4^{2-} 는 NH_4^+ 와 먼저 반응하여 아주 작은 암모늄염의 입자를 생성하지만 NO_3^- 는, 특히 연안지역에서는, Na^+ 혹은 Ca^{2+} 과 결합하여 큰 입자의 나트륨염 혹은 칼슘염을 생성하기 때문에 입자의 크기에 따른 두 이온의 분포가 다르게 나타날 수 있다. 일반적으로 NO_3^- 는 연안 지역일수록 조대입자 영역에 많이 존재하게 되지만 인위적인 기원에 의한 영향이 클 때는 NO_3^- 가 미세입자 영역에서도 존재할 수 있다. 따라서 NO_3^- 는 미세입자와 조대입자 중에서의 분포가 비슷하게 나타나기도 한다(Lee et al., 2003).

4.2.3. 계절별 수용성 이온성분의 농도

Table 5에는 도로변 미세먼지에 함유된 각 이온성분들의 농도를 계절별로 나타냈다. 계절별 이온성분의 평균농도는 겨울($16.024 \mu\text{g}/\text{m}^3$) > 여름($14.176 \mu\text{g}/\text{m}^3$) > 봄($11.356 \mu\text{g}/\text{m}^3$) > 가을($7.679 \mu\text{g}/\text{m}^3$) 순으로 나타났으며, 다. 미세먼지 질량농도의 계절별 분포와는 다르게 나타났으며, 총 질량농도의 42%로 차지하였다. 이차 에어로졸 성분(SO_4^{2-} , NO_3^- , NH_4^+)은 총 이온 농도의 대부분(78.2%)을 차지하

였다. 총 이온성분의 대부분을 차지하는 이차 에어로졸 성분을 제외한 나머지 이온성분들을 보면, 봄에서는 $\text{Ca}^{2+} > \text{Na}^+ > \text{Cl}^- > \text{K}^+ > \text{Mg}^{2+}$ 순으로, 여름에서는 $\text{Na}^+ > \text{Ca}^{2+} > \text{Cl}^- > \text{K}^+ > \text{Mg}^{2+}$ 순으로, 가을과 겨울에서는 $\text{Cl}^- > \text{Na}^+ > \text{Ca}^{2+} > \text{K}^+ > \text{Mg}^{2+}$ 순으로 나타났다.

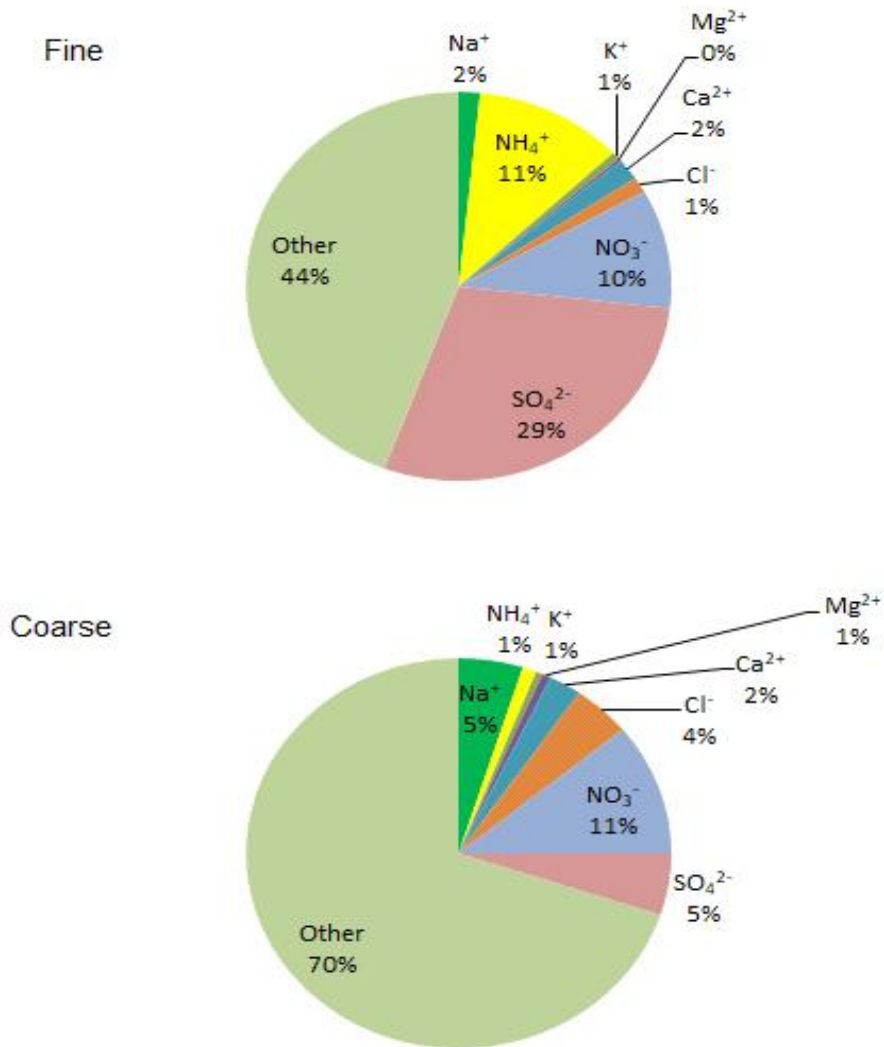


Fig. 7. Contribution ratio of water-soluble ion species in fine fraction and coarse fraction in roadside aerosols of Jeju City.

Table 5. Seasonal mass concentration of water-soluble ion species in roadside aerosols of Jeju City

Ions	Spring ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	Summer ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	Fall ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	Winter ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)
Ca^{2+}	0.666	0.962	0.349	0.541
NH_4^+	1.387	2.029	0.926	2.651
K^+	0.184	0.163	0.122	0.180
Mg^{2+}	0.147	0.135	0.121	0.151
Na^+	0.659	1.114	0.909	1.045
Cl^-	0.381	0.762	0.932	1.327
NO_3^-	3.930	1.795	1.806	5.251
SO_4^{2-}	4.003	7.215	2.514	4.878
Total	11.356	14.176	7.679	16.024

4.2.4. 입경별 수용성 이온성분의 농도분포특성

제주시 신제주 로터리에서 도로변 미세먼지를 입경별로 분리하여 채취하고 각 입경별로 수용성 이온성분들을 측정하여 그 질량농도를 입경범위별 정리하여 Table 6에 나타내었다. 그리고 각 수용성 이온성분들의 입경별 질량농도분포를 Fig. 8에 나타냈었다.

1) NO_3^- 이온

Fig. 8에는 NO_3^- 의 입경별 농도분포 곡선을 나타내었다. NO_3^- 의 입경별 농도 분포는 모든 계절에서 이산형 분포를 나타냈으며, $0.7\sim 1.1\ \mu\text{m}$ 와 $3.3\sim 4.7\ \mu\text{m}$ 입경 범위에서 peak를 보였다. 겨울철 NO_3^- 입경분포는 미세입자 영역 $0.7\sim 1.1\ \mu\text{m}$ 에서 아주 큰 농도 peak를 보였으며 $3.3\sim 4.7\ \mu\text{m}$ 에서는 작은 농도 peak가 부가적으

로 나타나는 형태를 보였다. 따라서 NO_3^- 는 겨울철에는 주로 미세입자 영역에 존재하는 것으로 볼 수 있다. 봄철에는 이산형 분포에서 $0.7\sim 1.1\ \mu\text{m}$ 보다는 오히려 $3.3\sim 4.7\ \mu\text{m}$ 에서 조금 더 높은 농도 peak를 보였다. 여름철과 가을철에 NO_3^- 는 주로 조대입자 영역에서 존재함을 볼 수 있다. 특히 여름철에는 조대입자범위인 $2.1\sim 3.3\ \mu\text{m}$ 와 $5.8\sim 9.0\ \mu\text{m}$ 에서만 두 개의 peak를 가진 이산형 분포를 보였다. 일반적으로 대기 중 미세입자 내 NO_3^- 의 계절별 입경별 분포는 주로 질산암모늄의 열역학적 평형, $\text{HNO}_3(\text{g}) + \text{NH}_3(\text{g}) \rightleftharpoons \text{NH}_4\text{NO}_3(\text{s})$ 에 의해 지배를 받는다고 할 수 있다. 다시 말해, 미세먼지 중 NO_3^- 의 농도는 기온과 상대습도에 의해 좌우된다. 기온과 상대습도는 기체-입자 전환(gas-particle conversion)과 NO_3^- 와 HNO_3^- 사이의 분배(partitioning)를 결정한다(Cao et al., 2009; Lee et al., 1999). 겨울철 낮은 기온에서는 입자 형태의 질산암모늄(NH_4NO_3) 생성이 보다 쉬워진다. 따라서 주로 기온이 낮은 겨울철과 봄철에 미세입자 영역에서 NO_3^- 의 농도가 높게 측정된다. 그렇지만 기온이 높으면 입자 형태의 질산암모늄은 쉽게 휘발하여 기체상 HNO_3 과 NH_3 로 전환된다. 여름철에는 입자상 NO_3^- 는 해염과 토양기인 양이온과 연관된다. HNO_3 와 해염에 의한 NaCl , 혹은 토양에 의한 탄산염(carbonate)의 반응은 문헌에 보고된 바 있다(Mirante et al., 2014).

2) SO_4^{2-} 이온

Fig. 8에서 SO_4^{2-} 의 입경별 농도분포를 보면, SO_4^{2-} 는 곡선의 peak가 여름에 가장 높고 다음으로 겨울, 봄, 가을의 순으로 나타났으며, 모든 계절에서 $0.7\sim 1.1\ \mu\text{m}$ 입경범위에서 큰 peak를 지닌 단일분포 형태를 나타내었으며, 주로 미세입자 영역에 존재하는 것을 볼 수 있다. 그러나 가을철에는 아주 작지만 $3.3\sim 4.7\ \mu\text{m}$ 입경범위에서 작은 peak가 관찰되기도 한다.

대기 중 SO_4^{2-} 는 주로 화석연료연소에 의해 직접적으로 배출되거나 기체상 SO_2 의 광화학반응으로 인해 형성되는데, 이들은 주로 미세입자에 존재하게 된다고 알려져 있다(Cao et al., 2016). Huang et al. (2016)은 여름철에 관찰되는 높은 기온과 고농도 O_3 으로 인해 미세입자 영역에서 가장 높은 SO_4^{2-} 농도를 관찰할 수 있다고 했다. 또한 본 연구에서 도로변 미세먼지를 측정하는 기간 동안에는

강우가 없었기 때문에 강수에 의한 세정효과도 생각할 수가 없었다. 이로 인해 미세먼지 영역에서 SO_4^{2-} 농도는 다른 계절보다 여름철에 현저하게 높았을 것으로 생각된다.

조대입자에서의 SO_4^{2-} 는 해염 그리고 이미 존재하고 있던 큰 입자에서 일어나는 기체상 H_2SO_4 또는 SO_2 의 반응을 통해서 생성된 2차 sulfate에 의해서 나타날 수 있다(Li et al., 2014).

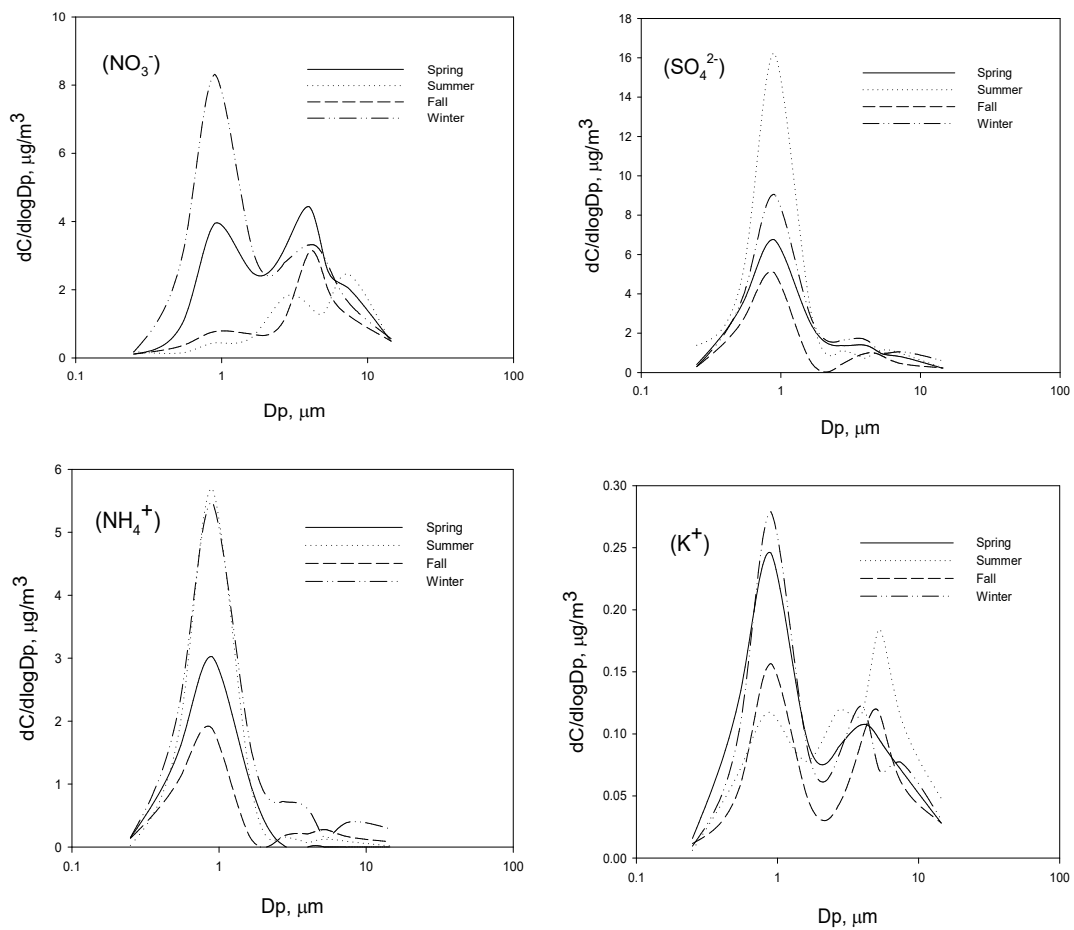


Fig. 8. Size distribution of water-soluble ion in roadside aerosol in Jeju City.

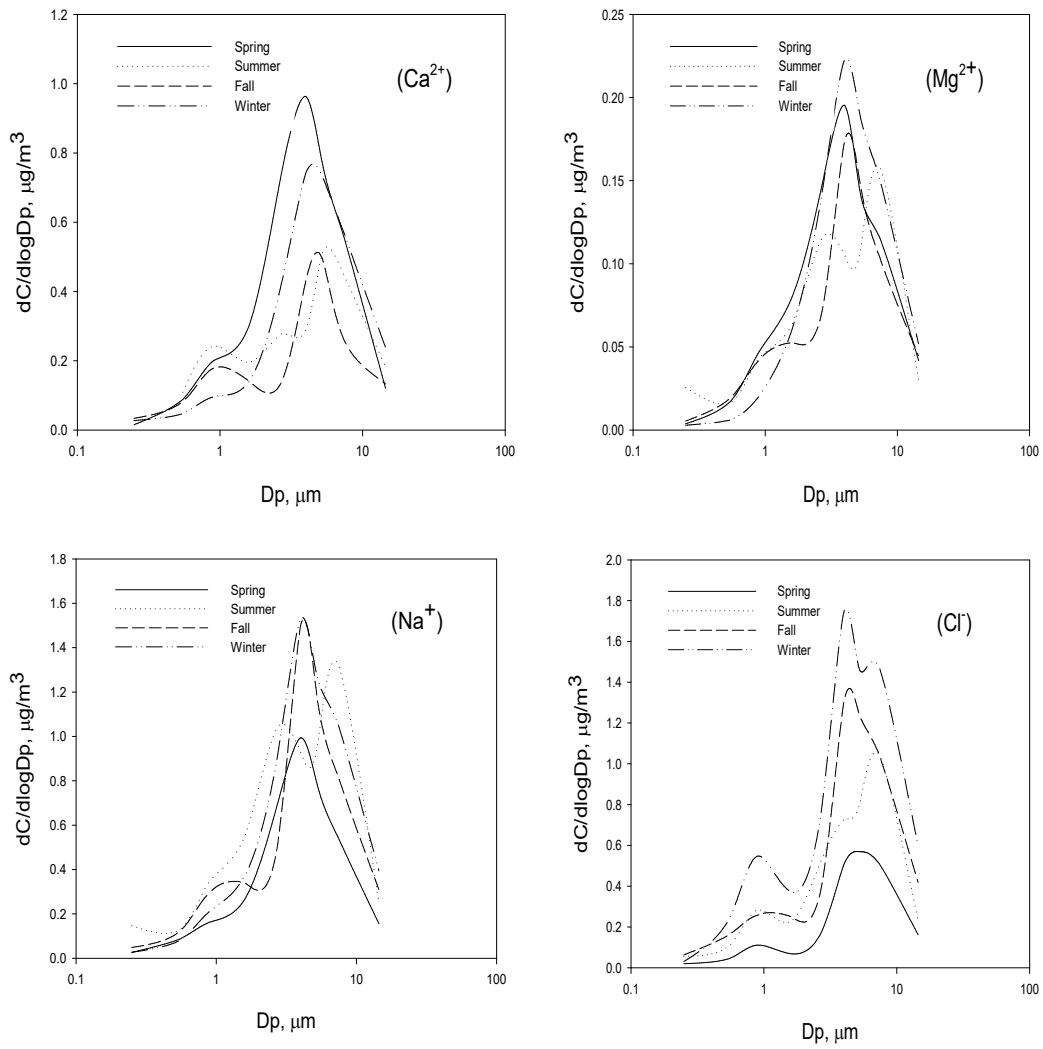


Fig. 8. Continued.

Table 6. Mass concentration of water-soluble ion species in roadside aerosols of Jeju City

Size (μm)	Concentration ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)							
	Na^+	NH_4^+	K^+	Mg^{2+}	Ca^{2+}	Cl^-	NO_3^-	SO_4^{2-}
<0.4	0.04±0.07	0.07±0.04	0.01±0.00	0.01±0.01	0.15±0.35	0.03±0.02	0.10±0.08	0.44±0.74
0.4~0.7	0.03±0.01	0.44±0.25	0.02±0.01	0.00±0.00	0.02±0.01	0.03±0.02	0.26±0.35	1.01±0.63
0.7~1.1	0.05±0.03	0.83±0.58	0.04±0.02	0.01±0.00	0.04±0.01	0.06±0.05	0.60±0.74	1.97±1.50
1.1~2.1	0.11±0.07	0.30±0.25	0.02±0.01	0.02±0.01	0.05±0.03	0.06±0.05	0.46±0.42	0.73±0.61
2.1~3.3	0.16±0.08	0.05±0.08	0.02±0.01	0.02±0.01	0.07±0.05	0.09±0.07	0.43±0.26	0.22±0.14
3.3~4.7	0.18±0.12	0.03±0.06	0.02±0.01	0.03±0.02	0.09±0.06	0.16±0.14	0.45±0.30	0.17±0.10
4.7~5.8	0.09±0.04	0.01±0.01	0.01±0.01	0.01±0.01	0.06±0.02	0.09±0.06	0.20±0.12	0.09±0.05
5.8~9.0	0.19±0.15	0.03±0.05	0.02±0.01	0.03±0.02	0.09±0.04	0.19±0.19	0.37±0.28	0.16±0.10
>9.0	0.09±0.05	0.03±0.06	0.01±0.01	0.01±0.01	0.06±0.02	0.12±0.09	0.17±0.06	0.11±0.08
Total	0.95±0.6	1.78±1.39	0.16±0.09	0.14±0.09	0.62±0.60	0.84±0.69	3.03±2.60	4.91±3.95

3) NH_4^+ 이온

Fig. 8에서 NH_4^+ 의 입경별 농도분포를 보면, NH_4^+ 는 SO_4^{2-} 와 비슷하게 모든 계절에서 0.7~1.1 μm 입경범위에서 큰 peak를 지닌 단일분포를 나타냈었다. 그리고 여름철과 겨울철에 아주 높은 peak를 보이고 봄과 가을에는 크게 낮은 peak를 나타냈다. 그렇지만 NH_4^+ 도 역시 미세입자 영역에 주로 존재하는 것으로 나타났다.

주로 기체상 오염물질인 NH_3 에 기인한 NH_4^+ 은 미세입자에 함유된 양이온의 중요한 성분이며, 대기 중 NH_3 는 SO_4^{2-} , NO_3^- , Cl^- 등을 중화하면서 암모늄염을 생성한다. 따라서 NH_4^+ 의 입경분포는 각종 음이온 성분들의 입경분포와 관계가 있는데, 먼저 NH_4^+ 의 계절별 입경별 분포는 SO_4^{2-} 의 입경분포와 아주 비슷한 형태를 나타냄을 볼 수 있다. 특히 여름철에 NH_4^+ 와 SO_4^{2-} 가 동일한 입경범위에서 최대 peak를 보이는데, 이는 NH_4^+ 가 SO_4^{2-} 를 완전히 중화하여 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 를 생성하기 때문으로 생각된다. 대기 중의 NH_3 는 유기물질의 분해와 비료 등과 같은 농업활동 및 가축의 분뇨 등에서 배출된다. 그리고 비농업 지역에서도 인구밀도와 교통량 등과도 관련이 있으며, 특히 촉매장치를 장착한 자동차에서 NH_3 가 배출된다고 밝혀지면서 도시지역에서의 NH_3 의 주요 배출원으로 주목을 받고 있다. 그리고 NH_3 배출량은 기온이 높으면 증가할 뿐 아니라 HNO_3 경우와 같이 온도가 높으면 기체상으로 이동하여 NH_3 농도가 높아질 것으로 판단된다(Lee et al., 1999). 조대입자 중 NH_4^+ 의 기원은 아직 정확하게 파악되지는 못하고 있지만(Zhuang et al., 1999), 조대입자영역에서 NH_4^+ 의 생성에는 두 가지의 메카니즘을 생각할 수 있다. 하나는 미세입자 중 입자상 NH_4NO_3 , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 가 응고나 합체 같은 물리적인 과정에 의해 조대 해염 입자로 전환되는 것이다. 또한 미세입자 중 높은 농도의 NH_4^+ 은 가스상 NH_3 (NH_4NO_3)의 해리에 의한 생성하거나 대기 중 반응하지 않는 NH_3 가 조대입자 중 산성 해염입자와 중화되면서 조대입자 중에서 NH_4^+ 으로 존재할 가능성이 있다(Kim, 2007).

4) K^+ 이온

Fig. 8에서 K^+ 의 입경별 농도분포를 보면, 대체로 $0.7\sim 1.1\ \mu\text{m}$ 의 미세입자영역과 $3.3\sim 5.8\ \mu\text{m}$ 의 조대입자영역에서 peak를 갖는 이산형 분포를 나타냄을 볼 수 있다. 즉, 미세입자 영역에서 큰 peak를 보이고 조대입자 영역에서 다소 작은 peak를 나타내고 있다. K^+ 는 토양기원, 생체 연소(biomass burning) 그리고 해염을 포함한 복합적인 배출원을 가지고 있다(Li et al., 2014). 그리고 미세입자에서 K^+ 이온은 생체 연소와 같은 과정에서 생성되는 발열성 에어로졸(pyrogenic aerosols)에 대해 아주 유용한 진단 추적자로서 활용되는데, 그 이유는 세포질(cytoplasm)내에 주요 전해질(electrolyte)로써 K^+ 를 함유하고 있는 식물의 연소를 통해서 K가 풍부한 미세입자 영역에 속하는 입자들을 많이 방출하기 때문으로 알려져 있다(Andreae et al., 1998). 대단히 작은 에어로졸(submicron aerosols)에 있어서는 토양에 기인한 K 그리고 해염입자에 기인한 K의 기여도는 보통 아주 작다고 알려져 있다(Andreae et al., 1998). K가 이온상태로 존재할 경우 전체 분석되는 K^+ 의 10% 정도는 토양에서 기인되지만 나머지 K^+ 는 생체연소등과 같은 다른 인위적 오염원의 영향에 기인한다고 한다(Oh et al., 2009).

5) Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , Cl^- 이온

Fig. 8에 나타낸 Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , Cl^- 의 입경별 농도분포를 보면, Ca^{2+} 와 Mg^{2+} 는 모든 계절에서 $3.3\sim 5.8\ \mu\text{m}$ 입경범위의 조대입자 영역에서 주요 peak를 보이며, 계절에 따라서 $0.7\sim 2.1\ \mu\text{m}$ 범위의 미세입자영역에서 작은 peak를 동시에 지니는 이산형 분포를 보이기도 한다. 그렇지만 Ca^{2+} 와 Mg^{2+} 는 대체로 조대입자모드에서 축적되는 경향을 보이고 있다. 이는 이들이 토양 입자 또는 dust로부터 유래하기 때문이다. 또한 해염도 조대입자영역에의 Mg^{2+} 에 대한 기여자의 하나로써 역할을 한다(Li et al., 2014). 이는 뒤에서 살펴 볼 때 Mg^{2+} 와 Na^+ 사이의 상관성분석에서도 아주 높은 상관계수를 나타냄으로써 입증할 수 있다.

그림에서 보면, Na^+ 은 여름철에는 조대입자 영역에서 두 개의 peak를 가지는 이산형 분포를 보이고, 가을철에는 $0.7\sim 2.1\ \mu\text{m}$ 입경범위에서 약한 peak를 보이고 $3.3\sim 4.7\ \mu\text{m}$ 입경범위에서 큰 peak를 가지는 이산형 분포를 나타내며, 겨울철과

봄철에는 3.3~4.7 μm 입경범위에서 큰 peak를 가지는 단일분포를 보인다. 한편 Cl^- 은 0.7~2.1 μm 입경범위에서 작은 peak를 보이고 3.3~4.7 μm 입경범위에서 큰 peak를 지닌 이산형의 분포를 나타내고 있다. 나중에 설명될 상관성 분석에서도 Na^+ 와 Cl^- 사이의 상관성은 조대입자 영역과 미세입자 영역에서 존재하는 것으로 나타났다. 이로써 볼 때 제주도 도로변에서는 Na^+ 와 Cl^- 은 동일한 기원인 것으로 이해할 수 있다. 조대입자 영역에서의 Na^+ 와 Cl^- 은 해염이라고 할 수 있고, 축적 모드에 있는 Na^+ 와 Cl^- 은 다른 인위적인 배출원에서 기인한 것으로 생각할 수 있는데, 주로 겨울철에 미세입자영역에서 peak를 보인다. 몇몇 연구에서는 산불과 같은 식물의 연소 배출에서 Cl^- 이 많이 농축되고 이들은 거의 입자상으로 배출된다고도 한다(Li et al., 2014).

4.2.5. 수용성 이온성분의 발생원 추정

1) 해양 농축계수

대기 중 미세먼지의 발생원은 토양, 해염, 인위적인 오염원으로 나눌 수 있으며, 미세먼지의 구성 성분은 오염원에 따라 차이를 보인다. 미세먼지는 어떠한 오염원에 기인하는 것인지를 파악하기 위해 농축계수(enrichment factor, EF)를 계산하여 그 미세먼지의 오염원을 추정할 수 있다. 사방이 바다로 둘러싸인 제주지역은 해염의 영향을 먼저 고려해야 할 필요가 있다. 따라서 본 연구에서는 농축계수를 계산하여 바다의 영향을 파악하고자 했다. 이때에 기준물질로 Na^+ 이온을 이용하였다.

$$EF = (C_x/C_{\text{Na}^+})_{\text{Aerosol}} / (C_x/C_{\text{Na}^+})_{\text{Seawater}} \quad (3)$$

위에 식 중 $(C_x/C_{\text{Na}^+})_{\text{Aerosol}}$ 는 대기 중 미세먼지에서의 Na^+ 이온에 대한 Cl^- , Mg^{2+} , Ca^{2+} , K^+ , SO_4^{2-} 의 농도비이고, $(C_x/C_{\text{Na}^+})_{\text{Seawater}}$ 는 해수에 함유된 Na^+ 이온과 Cl^- , Mg^{2+} , Ca^{2+} , K^+ , SO_4^{2-} 의 농도비를 의미한다(Kim et al., 2003). 이온성분의 EF 값이 1에 가까울수록 바다의 영향을 크게 받고 있는 것으로 이해할 수 있으

며, 1 이상으로 더욱 큰 값을 보이면 이 이온 성분들은 해양보다는 다른 기원으로부터의 영향이 더 크다는 것을 의미한다고 할 수 있다(Zhao et al., 2016). 하지만 기준물질에서의 기준 성분들과의 비율이 지역에 따라 차이를 보일 수 있기 때문에 일반적으로는 EF 값이 3~5 이하인 성분들은 지표성분들과 동일한 기원을 가지는 것으로 간주하고, 3~5 이상의 값이 나타나면 다른 발생원으로부터 대기로 유입되었다고 이해하고 있다(Chio et al., 1989).

본 연구에서 도로변 미세먼지 중 수용성이온성분의 농도에 근거한 입경별 이온성분들의 해양농축계수를 계산하여 Table 7에 나타냈다. 각 단에서 Mg^{2+} 의 해양농축계수 미세입자영역과 조대입자영역 모두에서 1 근처에서 나타났다. 따라서 도로변 미세먼지 중에 포함된 Mg^{2+} 은 주로 바다의 영향을 받은 것으로 추정할 수 있다. 또한 주요 해양성분의 하나인 Cl의 해양농축계수는 미세입자영역과 조대입자영역에서 모두 1 이하로 나타났다. 이 결과로 볼 때 Cl은 해양의 영향을 받았다고 판단할 수 있다. 그렇지만 에어로졸 중에 함유된 Cl 성분은 chloride loss와 깊이 연관되어 있기 때문에 보다 세심한 분석이 필요하다. chlorine loss는 HNO_3 및 H_2SO_4 와 같은 산성기체와 Cl의 반응은 증기압과 농도차이에 의해 Cl가 기체상 HCl의 형태로 변환되어 미세먼지 중 Cl이 감소하는 것을 의미한다.

또한 SO_4^{2-} 와 K^+ 의 경우에는 조대입자보다 미세입자에서 큰 해양농축계수를 나타내었다. K^+ 의 경우를 보면 해양농축계수는 주로 0.4~1.1 μm 입경범위에서 큰 값(21.47과 17.98)을 보였다. 이는 해양의 영향보다 다른 기원에 의한 영향이 더 많이 받은 것으로 추정된다. SO_4^{2-} 에서도 미세입자영역에서 현저하게 큰 해양농축계수를 나타내었다. 이로써 보면 인위적인 발생원의 영향을 받은 것으로 생각할 수 있다. 조대입자영역에서 SO_4^{2-} 와 K^+ 의 해양농축계수는 5 이하의 값을 나타내고 있는데, 조대입자에서의 SO_4^{2-} 와 K^+ 은 일정 부분 해양의 영향을 받는 것으로 이해할 수 있다.

미세입자영역에서 해양기원이 아닌 기타 기원에 의한 것임을 판단할 수 있는 도구로써 비해양 성분인 SO_4^{2-} ($nss-SO_4^{2-}$)를 계산해서 $nss-SO_4^{2-}/SO_4^{2-}$ 의 비를 구해 보면, <0.4 μm , 0.4~0.7 μm , 0.7~1.1 μm , 1.1~2.1 μm 입경범위에서 0.96~0.99인 것으로 나타났으며, 조대입자에 해당하는 2.1 μm 이상의 5개의 분리단에서 이 비는 0.82 이하로 낮게 나타났다. 따라서 미세입자영역에서의 SO_4^{2-} 는 인위적인

기원에 영향을 받았으며, 조대입자영역에 함유된 SO_4^{2-} 는 해양의 영향을 일정 부분 받은 것으로 판단된다.

본 연구에서 도로변 미세먼지에 함유된 Ca^{2+} 의 해양농축계수는 모든 입경범위에서 10 이상의 값이 나타났다. 이로써 볼 때 도로변 미세먼지에 있어서 Ca^{2+} 는 미세입자영역과 조대입자영역에서 모두 해양 이외의 영향이 큰 것으로 추정된다. 이러한 결과는 제주도 고산리와 한라산 중턱 1100 m 지역에서 측정된 결과와도 비슷하게 나타났다(Kim, 2011). 따라서 제주시 도심지역 도로변 미세먼지에서 대체로 조대입자는 해염과 같은 자연적인 기원의 영향이 나타나고 있으며 미세입자 영역에서는 인위적인 기원의 영향을 크게 받고 있다고 판단된다.

Table 7. Marine enrichment factor of water-soluble ion species in roadside aerosol

Size range (μm)	Enrichment factor				
	K^+	Mg^{2+}	Ca^{2+}	Cl^-	SO_4^{2-}
<0.4	3.59	1.30	85.01	0.38	40.47
0.4~0.7	21.47	1.18	19.89	0.71	156.21
0.7~1.1	17.98	1.22	17.55	0.62	151.84
1.1~2.1	4.99	1.33	12.13	0.32	26.07
2.1~3.3	2.72	1.24	11.90	0.32	5.64
3.3~4.7	2.31	1.15	11.83	0.48	3.77
4.7~5.8	3.01	1.15	14.81	0.53	3.88
5.8~9.0	2.18	1.14	11.68	0.58	3.36

2) 수용성이온 성분들 사이의 상관성 분석

제주시 도로변 미세먼지에 함유된 이온성분간의 상관관계를 미세영역과 조대영역으로 구분하여 Table 8과 Table 9에 나타내었다. 각 이온성분들 사이의 상

관계수가 큰 값을 보이면 이온성분들이 대기 중에서 서로 반응하였거나 비슷한 배출원에서 배출된 것으로 판단할 수 있다(Lee et al., 1999). 상관계수는 -1에서 1사이의 값을 가지며 상관계수가 0에서 1로 근접할수록 양(+)의 상관성이 높아지고 반면에 상관계수가 0부터 -1로 근접할수록 음(-)의 상관성 높아짐을 의미한다(Park, 2009).

미세입자영역에 함유된 이온성분들 사이의 상관성을 살펴보았다(Table 8). 우선 2차 에어로졸 이온성분인 SO_4^{2-} , NO_3^- 및 NH_4^+ 사이의 상관성을 보면 NH_4^+ 과 SO_4^{2-} 사이의 상관계수는 0.945로 아주 높은 상관성을 나타내었다. 미세먼지 중에서 SO_4^{2-} 와 NH_4^+ 가 서로 결합하여 $(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 또는 NH_4HSO_4 의 형태로 존재하는 것으로 추정되고 있다(Seinfeld and Pandis, 2006). 그리고 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 또는 NH_4HSO_4 등과 같은 생성물들은 응고와 같은 물리적 과정을 거쳐서 조대입자로 전환될 수 있다(Yeatman et al., 2001). 또한 미세먼지 중에서 NH_4^+ 의 입경별 농도분포곡선은 SO_4^{2-} 의 입경별 농도분포곡선과 아주 비슷한 형태를 보였다. NH_4^+ 는 SO_4^{2-} , NO_3^- , Cl^- 와 공존할 경우에 SO_4^{2-} 와 가장 먼저 결합하여 더 안정한 형태인 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 으로 존재한다(Park and Lee, 2015).

반면에 NH_4^+ 과 NO_3^- 사이의 상관관계는 0.367으로 약한 상관성을 나타냈으며, 이들의 입경별 농도분포곡선의 형태도 서로 다르게 나타났다. 잘 알려진 바와 같이 대기 중 미세먼지에서 SO_4^{2-} 과 NO_3^- 은 음이온의 주요한 성분이며, NH_4^+ 은 양이온의 주요한 성분이다. 연료연소 등과 연관된 기체상 HNO_3 이 대기 중에서 상당히 높은 농도로 존재하는 NH_3 와 결합하면 미세입자영역에서의 NO_3^- 농도가 증가할 수 있다.

조대입자영역($2.1 \mu\text{m} < \text{Dp} < 9 \mu\text{m}$)에 함유된 이온성분들 사이의 상관성을 보면(Table 9), NH_4^+ 과 SO_4^{2-} 사이의 상관계수는 0.603으로 나타났는데 반해 NH_4^+ 과 NO_3^- 사이의 상관관계는 거의 0으로 나타났다. 조대입자영역에서는 NH_4^+ 와 SO_4^{2-} 는 충분히 결합할 수 있지만, NO_3^- 은 해염입자 또는 토양입자와 반응하여 NaNO_3 이나 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 를 생성하여 존재할 수 있기 때문에(Pakkanen et al., 1996) NH_4^+ 과 NO_3^- 사이에 상관성이 나타나지 않은 것으로 생각된다. 해염입자나 토양입자 상에서 Na^+ 또는 Ca^{2+} 그리고 HNO_3 가 반응하여 NaNO_3 이나 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 를 생성하여 존재할 수 있다(Pakkanen et al., 1996).

조대입자에서 SO_4^{2-} 과 NO_3^- 는 Mg^{2+} , K^+ , Ca^{2+} , Na^+ 와의 상관계수가 거의 모두 0.5 이상으로 높게 나타내었다. SO_4^{2-} 은 Mg^{2+} , Ca^{2+} 와 결합한 형태로 존재하는 것으로 파악된 바도 있다. 또한 SO_4^{2-} 과 NO_3^- 는 토양기여 성분과도 결합하여 존재하기도 하며, 해염입자의 형태로도 존재하는 것으로 알려져 있다(Lee et al., 2015). 그리고 앞에 언급했듯이 NO_3^- 는 조대입자영역에서 Mg^{2+} , Ca^{2+} , Na^+ 와 반응할 수도 있다. NO_3^- 의 전구물질(기체 HNO_3 , NO_2 , NO_3 등)은 대기에서 수송될 때 해염입자들과 반응하여 $\text{NaNO}_3(\text{s})$ 가 생성될 수 있을 뿐만 아니라 HNO_3 은 토양입자나 도로비산먼지와도 반응하여 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 로 생성될 수 있을 것이다(Pakkanen et al., 1996). 따라서 SO_4^{2-} 와 NO_3^- 은 대기 중에서 자연적인 기원에서 배출된 이온성분들과 반응할 수 있는 것으로 판단된다.

또한 미세입자와 조대입자영역에서 해염 기원 이온성분인 Na^+ 는 Mg^{2+} , Ca^{2+} , Cl^- 와의 상관계수가 0.5 이상으로 양호한 상관성을 나타내었다. 이들 이온성분들은 같은 배출원에 의한 영향을 받기 때문에 판단된다. 또한 K^+ 은 미세입자 영역에서 2차 에어로졸 성분인 NH_4^+ 과 NO_3^- 와 상관성을 보이는데, 특히 NO_3^- 와 높은 상관관계를 보였다. 그리고 조대입자 영역에서는 NH_4^+ 를 제외하고 주로 해염 기원 성분인 Na^+ , Cl^- , Mg^{2+} , 그리고 주로 토양기원으로 알려진 Ca^{2+} 사이에서 상관성이 보였다. K^+ 은 잘 알려진 바와 같이 주로 생물질 연소와 관련이 깊기도 하지만 해염과 토양과 같은 배출원에 의한 영향도 받는 것으로 알려져 있다(Dia et al., 2013). Ca^{2+} 은 Na^+ , Mg^{2+} 와 미세입자 및 조대입자에서 상관계수는 모두 0.5 이상으로 나타났다. 도로변에서 Ca^{2+} 은 주로 토양 비산먼지로 대기 중으로 유입하고 Mg^{2+} 은 토양비산먼지나 해염입자로 배출할 수 있다. 그리고 Na^+ 은 해염 기원 그리고 토양기원과 혼재되어 배출된 것으로 알려지고 있다(Xue et al., 2014). 따라서 Ca^{2+} 은 Na^+ , Mg^{2+} 과도 비슷한 기원에서 배출될 가능성이 있다(Zhao et al., 2016).

4.2.6. $\text{NO}_3^-/\text{SO}_4^{2-}$ 농도비

서로 다른 화석연료가 연소하면서 NO_x 와 SO_2 를 발생시킬 때에는 큰 차이가 있다. 즉, Gasoline 및 Diesel 연료의 연소에서 배출될 때 배기가스 중의 NO_x/SO_x 비

Table 8. Correlation coefficient between water-soluble ions in fine particle fraction ($D_p < 2.1 \mu\text{m}$)

Ions	Na ⁺	NH ₄ ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻
Na ⁺	1.00							
NH ₄ ⁺	-0.18	1.00						
K ⁺	0.06	0.426*	1.00					
Mg ²⁺	0.854*	-0.26	0.13	1.00				
Ca ²⁺	0.640*	0.01	0.17	0.830*	1.00			
Cl ⁻	0.491*	-0.05	0.18	0.342**	0.07	1.00		
NO ₃ ⁻	0.02	0.367*	0.724*	0.16	0.05	0.396*	1.00	
SO ₄ ²⁻	-0.12	0.945*	0.25	-0.21	0.12	-0.18	0.08	1.00

* : Significant at $P < 0.01$

** : Significant at $p < 0.05$

Table 9. Correlation coefficient between water-soluble ions in coarse particle fraction ($2.1 \mu\text{m} < D_p < 9 \mu\text{m}$)

Ions	Na ⁺	NH ₄ ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻
Na ⁺	1.00							
NH ₄ ⁺	0.00	1.00						
K ⁺	0.602*	0.0	1.00					
Mg ²⁺	0.919*	0.0	0.565*	1.00				
Ca ²⁺	0.473*	0.0	0.470*	0.742*	1.00			
Cl ⁻	0.827*	0.0	0.410*	0.714*	0.272**	1.00		
NO ₃ ⁻	0.729*	0.0	0.506*	0.895*	0.824*	0.378*	1.00	
SO ₄ ²⁻	0.450*	0.606*	0.603*	0.598*	0.692*	0.00	0.702*	1.00

* : Significant at $P < 0.01$

** : Significant at $p < 0.05$

는 13:1과 8:1로 나타나고 석탄 연소에서 배출될 때에 NO_x/SO_x 비는 석탄의 황함량이 1% 정도일 때 약 1:2라고 한다(Wang et al., 2005b). 또한 NO_x , SO_2 는 NO_3^- 와 SO_4^{2-} 의 전구물질로 잘 알려져 있다. 그리고 NO_3^- 와 SO_4^{2-} 농도비는 이동 오염원이 고정오염원과 상대적 대기 오염의 기여도를 비교하는데 사용할 수 있다. 따라서 미세먼지 중 $\text{NO}_3^-/\text{SO}_4^{2-}$ 비가 1보다 크면 이동오염원의 기여율이 더 크고 1보다 작으면 고정오염원의 영향이 크다고 알려져 있다(Zhao et al., 2016). 본 측정 기간 동안에 측정된 $\text{NO}_3^-/\text{SO}_4^{2-}$ 비를 보면(Table 10), 미세입자영역($<2.1 \mu\text{m}$)에서는 0.36이었고, 조대입자영역에서는 2.11로 나타났다.

계절별로 보면, 미세입자에서 $\text{NO}_3^-/\text{SO}_4^{2-}$ 비는 여름철에 0.10으로 가장 낮고 겨울철에 0.84로 가장 높게 나타났다. 봄철과 가을철은 0.53과 0.42 수준이었다. 조대입자에서는 여름철과 겨울철에 1.88과 1.80으로 비슷한 값을 보였고, 봄철과 가을철에는 2.63과 2.69로 아주 높게 나타났다. 여름철에는 기온이 높아 광화학반응이 쉽게 진행될 수 있으므로 SO_4^{2-} 의 생성이 용이한 반면에 생성된 입자상 질산염(예를 들면, NH_4NO_3)은 쉽게 휘발할 수 있다. 따라서 여름철에 미세입자영역에서는 $\text{NO}_3^-/\text{SO}_4^{2-}$ 비가 아주 낮은 값을 보인 것으로 판단된다. 반면 기온이 낮은 겨울철에서 난방으로 많은 황산화물의 배출이 많아지지만 가스상 질산이 입자상으로 전환이 용이하여 $\text{NO}_3^-/\text{SO}_4^{2-}$ 비가 높게 나타난다고 할 수 있다(Huang et al., 2016). 또한 미세입자 중 여름철 $\text{NO}_3^-/\text{SO}_4^{2-}$ 비는 온도가 높은 상태에서 NH_4NO_3 는 쉽게 분해할 수 있으므로 다른 계절보다 낮게 나타났다. 이로 인해 여름철에는 이 비가 가장 낮아진다. 선행 연구에서 $\text{NO}_3^-/\text{SO}_4^{2-}$ 비는 제주도 배경지역 고산에서 0.3로, 제주시 도심지역에서 0.45로 나타났다(Ko et al., 2015; Ko, 2015). 대도시인 부산의 도심지역 그리고 중국의 베이징에서는 1보다 큰 값을 나타내었다(Park and Lee, 2015; Zhang et al., 2013). 봄철과 가을철에서는 여름철과 겨울철에 비해 꽤 높은 $\text{NO}_3^-/\text{SO}_4^{2-}$ 비를 나타냈는데, 이는 앞에 언급하는 것처럼 SO_4^{2-} 은 미세입자에서는 대부분 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 이나 $(\text{NH}_4)\text{HSO}_4$ 상태로 존재하고 조대입자 중에서는 NO_3^- 가 높게 나타나기 때문에 전체적으로 높은 값을 나타낸 것으로 보인다. Fig. 9에 $\text{NO}_3^-/\text{SO}_4^{2-}$ 비를 입경별로 나타냈다. 그림에서 보듯이 $2.1 \mu\text{m}$ 이하의 미세입자영역에서는 모든 계절에서 1보다 작은 값을 보이고

있으며, 2.1 μm 이상 큰 조대입자영역에서는 모든 계절에서 1보다 큰 값을 보이고 있다. 조대입자영역에서 계절별로는 3.3~4.7 μm 그리고 5.8~9.0 μm 입경범위에서 가장 큰 값들을 보임을 알 수 있다. 이러한 결과는 NO_3^- 와 SO_4^{2-} 의 입경별 분포에서 설명한 바와 같이 NO_3^- 는 미세입자영역과 조대입자영역에서의 농도분포가 여름철과 겨울철에는 완전히 상반되게 나타나는 것에 비해 봄철과 가을철에는 입경별로 상당한 정도의 농도분포를 나타내고 있는 특성 때문으로 생각된다.

Table 10. $\text{NO}_3^-/\text{SO}_4^{2-}$ ratio in roadside aerosols in Jeju City

Size(μm)	Spring	Summer	Fall	Winter	Annual
Fine	0.53	0.10	0.42	0.84	0.36
Coarse	2.63	1.88	2.69	1.80	2.11
Average	1.70	1.09	1.68	1.37	1.33

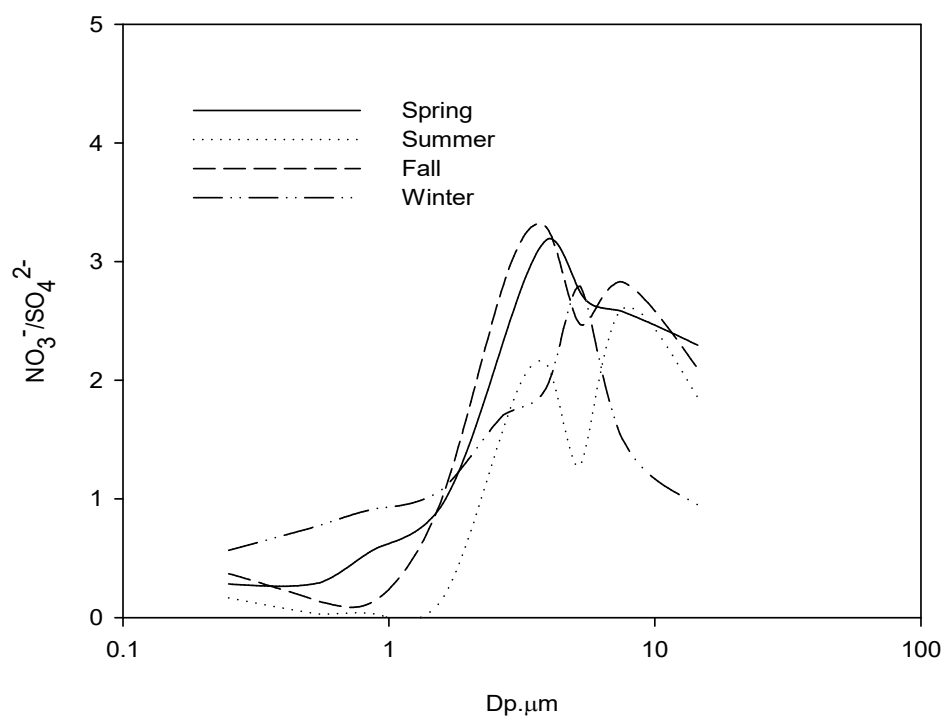


Fig. 9. Size distribution of the $\text{NO}_3^-/\text{SO}_4^{2-}$ ratio in roadside aerosols.

V. 결론

본 연구는 2018년 7월부터 2019년 5월까지 제주시 도심지역의 도로변에서 미세먼지를 입경별로 측정하고, 미세입자에 함유된 각종 이온 성분들의 입경 분포와 이온성분들 간의 상관성을 분석하였다.

1) 제주시 도심지역 도로변 미세먼지의 평균질량농도는 $29.087 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 였고, PM_{10} 의 농도는 $26.88 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 그리고 $\text{PM}_{2.5}$ 의 농도는 $14.38 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 나타났다. 그리고 도로변 미세먼지의 질량농도분포는 $0.7\sim 1.1 \mu\text{m}$ 와 $3.3\sim 4.7 \mu\text{m}$ 입경범위에서 주요 peak를 지닌 이산형 분포를 나타냈다.

2) 미세먼지의 계절별 농도는 봄 > 여름 \geq 겨울 > 가을의 순이었으며, 계절별 $\text{PM}_{2.5}/\text{PM}_{10}$ 의 비는 봄철 0.68, 여름철 1.54, 가을철 1.09, 겨울철 1.58로 나타났다. 또한 입경별 농도분포는 봄철과 가을철에는 조대입자 영역($3.3\sim 4.7 \mu\text{m}$)에서 가장 높은 peak를 보였고, 겨울철과 여름철에서는 미세입자 영역($0.7\sim 1.1 \mu\text{m}$)이 조대입자 영역보다 더 높은 peak를 나타냈다.

3) 도로변 미세먼지에 함유되어 있는 이온성분들은 미세먼지의 42%를 차지하며, 특히 2차 에어로졸 성분인 SO_4^{2-} , NO_3^- , NH_4^+ 은 총 이온성분의 대부분(78.2%)을 차지하였고, 미세입자영역에서 가장 높은 농도를 나타냈다. 그리고 자연 기원 성분들(Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+})은 조대입자에서 가장 높은 농도를 보였다.

4) NO_3^- 은 봄철, 가을철, 겨울철에서 $0.7\sim 1.1 \mu\text{m}$ 와 $3.3\sim 4.7 \mu\text{m}$ 입경범위에서 peak를 가지는 이산형 분포를 나타냈으며, 여름철과 가을철에는 주로 조대입자영역에서 높은 분포를 나타냈다. NH_4^+ 과 SO_4^{2-} 는 모든 계절에서 $0.7\sim 1.1 \mu\text{m}$ 입경범위에서 큰 peak를 보이는 단극 분포를 보였다. 생물연소와 해염과 관련된 K^+ 은 $0.7\sim 1.1 \mu\text{m}$, $3.3\sim 5.8 \mu\text{m}$ 범위에서 peak를 나타냈다. Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , Cl^- 이온들은 조대입자영역에서 큰 peak가 나타났다.

5) 해양 농축계수에 의하면 도로변 미세먼지에 함유된 Mg^{2+} 와 Cl^- 은 해양의 영향을 많이 받았고, Ca^{2+} 은 해양 이외의 기원의 영향이 큰 것으로 나타났다.

6) 2차 에어로졸 성분인 NH_4^+ 와 SO_4^{2-} , NO_3^- 사이의 상관계수는 미세입자영역

에서 각각 0.945, 0.367이었고, 조대입자영역에서 각각 0.603와 0으로 나타났다. Na^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} 은 미세입자와 조대입자영역에서 0.5 이상의 상관계수를 나타냈다. 따라서 이들 이온은 서로 비슷한 기원을 지니는 것으로 생각된다.

VI. 참고 문헌

- Amato, F., Viana, M., Richard, A., Furger, M., Prevot, A. S. H., Nava, S., Lucarelli, F., Bukowiecki, N., Alastuey, A., Reche, C., Moreno, T., Pandolfi, M., Pey, J., and Querl, X., “Size and Time-resolved roadside enrichment of atmospheric particulate pollutants”, *Atmospheric Chemistry and Physics*, **11**, 2917~2931(2011).
- Andreae, M. O., Andreae, T. W., Annegarn, H., Beer, J., Cachier, H., Le Canut, P., Elbert, W., Maenhaut, W., Salma, I., Wienhold, F. G., and Zenker, T., “Airborne studies of aerosol emissions from savanna fires in southern Africa: Aerosol Chemical Composition”, *Geophys Research*, **103**, 32119~32128(1998).
- Cacciola, R. R., Sarva, M., and Polosa, R., “Adverse respiratory effects and allergic susceptibility in relation to particulate air pollution: flirting with disaster”, *Allergy*, **57**, 281~6(2002).
- Canepari, S., Perrino, C., Olivieri, F., and Astolfi, M. L., “Characterisation of traffic sources of PM through size-segregated sampling, sequential leaching and ICP analysis”, *Atmospheric Environment*, **42**, 8161~8175(2008).
- Cao, J. J., Shen, Z. X., Chow, J. C., Qi, G. W., and Watson, J. G., “Seasonal variations and sources of mass and chemical composition for PM₁₀ aerosol in Hangzhou, China”, *Particuology*, **7**(3), 161~168(2009).
- Cao, R. F., Yan, Y. L., Guo, L. L., Guo, W. D., He, Q. S., and Wang, X. M., “Distribution characteristics of water-soluble ions in size-segregated particulate matters in Taiyuan”, *Environmental Science*, **37**(6), 2034~2040(2016).
- Cho, B. Y., Shin, S. H., Jung, C. S., Ju, M. H., Yoon, M. H., Ahn, J. E., and Bae, G. S., “Characteristics of particle size distribution at the roadside of Daegu”, *Korean Society for Atmospheric Environment*, **35**(1), 16~26(2019).
- Cohen, A. J., Ross Anderson, H., Ostra, B., Pandey, K. D., Krzyzanowski, M., Künzli, N., Gutschmidt, K., Pope, A., Romieu, I., Samet, J. M., Smith, K.,

- “The global burden of disease due to outdoor air pollution”, *Journal of Toxicology and Environmental Health, Part A*, **68**, 1~7(2005).
- Choi, M. S., Cho, S. R., and Lee, D. S., “Chemical composition and sources of atmospheric particulate collected on the west coast of Korea”, *Atmospheric Environment*, **5**(2), 72~83(1989).
- Dai, W., Gao, J. Q., Cao, G., and Feng, O. Y., “Chemical composition and source identification of PM_{2.5} in the suburb of Shenzhen, China”, *Atmospheric Research*, **122**, 391~400(2013).
- Finlayson-Pitts, B. J. and Pitts, J. N., “Chemistry of the Upper and Lower Atmosphere: Theory, Experiments and Application”, *Academic Press, Orlando, FL*, (2000).
- Furusjo, E., Sternbeck, J., and Cousins, A. P., “PM₁₀ source characterization at urban and highway roadside locations”, *Science of the Total Environment*, **387**, 206~219(2007).
- Godish, T., “Air quality 4th edition”, *Lewis Publishers, Environment Science and Technology*, (2004).
- Han, L. J., Zhuang, G. S., Cheng, S. Y., Wang, Y., and Li, J., “Characteristics of re-suspended road dust and its impact on the atmospheric environment in Beijing”, *Atmospheric Environment*, **41**, 7485~7499(2007).
- Hu, C. G., and Lee, K. H., “Chemical composition of fine particulate matter in the downtown area of Jeju city”, *Environmental Science International*, **27**(7), 597~610(2018).
- Huang, X. J., Liu, Z. R., Zhang, J. K., Wen, T. X., Ji, D. S., and Wang, Y. S., “Seasonal variation and secondary formation of size-segregated aerosol water-soluble inorganic ions during pollution episodes in Beijing”, *Journal of Atmospheric Research*, **168**, 70~79(2016).
- Jeon, B. L., “Characteristics of fine particles at roadside and urban residential locations in Busan”, *Journal of Environment Science Internationa*, **27**(7), 577~586(2018).
- Jeon, B. L., “Characteristics of Metallic and ionic elements concentration in

- PM₁₀ at Guducsan in Busan”, *Environment Science International*, **25**(5), 715~726(2016).
- Jia, Y. H., Peng, L., and Mu, L., “The chemical composition and sources of PM₁₀ in urban road dust”, *Applied Mechanics and Materials*, 71~78, 2749~2752(2011).
- Kang, C. H., and Hu, C. G., “Characteristics of the Number and the Mass Concentrations and the Elemental Compositions of PM₁₀ in Jeju Area”, *Journal of Environmental Science International*, **23**(3), 447~457(2014).
- Karanasiou, A., Amato, F., Moreno, T., Lumbreras, J., Borge, R., Linares, C., Boldo, E., Alastuey, A., and Querol, X., “Road dust emission sources and assessment street washing effect”, *Aerosol Research*, **14**, 734~743(2014).
- Kim, H. B., “Comparison of background level concentrations of PM₁₀ and PM_{2.5} aerosol components at Gosan and Mt.Halla -1100 Sites, Jeju Island”, *Jeju National University*, (2011).
- Kim, K. H, Pandey, S. K., Nguyen, H. T., Chuang, S. Y., Cho, S. J., Kim, M. Y., Oh, J. M., and Yong, S. W., “Long-term behavior of particulate matters at urban roadside and background locations in Seoul, Korea”, *Transportation Research*, **15**, 168~174(2010).
- Kim, S. H., “Characteristics of size distribution and size-resolved source estimation of soluble species in background sites”, *Konkuk University, Korea*, (2007).
- Kim, W. H., Kang, C. H., Shin, C. S., Ko, S. Y., and Hong, M. S., “Compositions and characteristics of atmospheric aerosols collected at the 1100 Site in Mt. Halla, Jeju”, *Atmospheric Environment*, **19**(20), 145~156(2003).
- Kim, W. H., Wang, E. Y., Ko, H. J., and Chang, H. K., “Seasonal composition characteristics of TSP and PM_{2.5} aerosols at Gosan site of Jeju Island, Korea during 2008-2011”, *Atmospheric Environment*, **7**(4), 217~226(2013).
- Kim, Y. P., Bae, G. N., Ji, J. H., Jin, H. C., and Moon, K. C., “Aerosol size distribution and composition at Kosan, Cheju Island: measurements in april 1998”, *Atmospheric Environment*, **15**(5), 677~685(1999).

- Kleeman, M. J., and Class, G. R., "Source contributions to the size and composition distribution of urban particulate air pollution", *Atmospheric Environment*, **32**(16), 2803~2816(1998).
- Ko, H. J., Lim, E. H., Song, J. M., and Kim, W. H., "Composition variation of atmospheric fine particulate matters in accordance with air Mass transport pathways at background site of Korea in 2013", *Atmospheric Environment*, **31**(1), 15~27(2015).
- Ko, J. C., and Yang, J. H., "The investigation of the particle size distribution and the content of metal components in particulate matter (PM) from Industrial complex", *Environment Technology*, **19**(3), 263~273(2018).
- Ko, T. W., "Ionic Composition of PM₁₀ and PM_{2.5} at the downtown of Jeju City, Korea", *Environmental Sciences Society*, **11**, 191~191(2015).
- Kong, S. F., Wen, B., Chen, K., Yin, Y., Qi, L. L., Yuan, L., and Li, X. X., and Xu, X., "Ion Chemistry for atmospheric size-segregated aerosol and depositions at an offshore site of Yangtze River Delta region, China", *Atmospheric Research*, 147~148, 205~226(2014).
- Krivacsy, Z., and Molnar, A., "Size distribution of ions in atmospheric aerosol", *Atmospheric Research*, **46**, 279~291(1998).
- Langer, S., Sean Pemberton, R., and Finlayson-Pitts, B. J., "Diffuse reflect Infrared studies of the reaction of synthetic Sea Salt mixtures with NO₂: A key role for Hydrate in the Kinetics and Mechanism", *Journal of Physical Chemistry*, **101**(7), 1277~1289(1997).
- Lee, H. S., Kang, C. M., Kang, B. W., and Kim H. K., "A study of concentration characteristics of acidic air pollutants during the summer and winter seasons in Seoul", *Atmospheric Environment*, **15**(2), 113~120(1999).
- Lee, K. B., Kim, S. D., and Kim, D. S., "Ion compositional existence forms of PM₁₀ in Seoul area", *Korean Social Atmospheric Environment*, **37**(4), 197(2015).
- Lee, K. H., Yang, H. J., and Hu, C. G., "Size distribution of ambient aerosol

- measured at a coastal site in Jeju Island”, *Atmospheric Science*, **12**(10), 1043 ~1064(2003).
- Lee, S. B., Kang, C. H., Jung, D. S., Ko, H. J., Kim, H. B., Oh, Y. S., and Kang, H. L., “Composition and pollution characteristics of TSP, PM_{2.5} atmospheric aerosol at Gosan site, Jeju Island”, *Analytical Science & Technology*, **23**(4), 371 ~382(2010).
- Lee, S., Kwak, J., Kim, H., and Lee, J., “Properties of roadway particles from interaction between the tire and road pavement”, *International Journal of Automotive Technology*, **14**(1), 163 ~173(2013).
- Lee, Y. K., Lee, K. J., Lee, J. S., and Shin, E. S., “Regional characteristics of particle size distribution of PM₁₀”, *Journal of Korean Society for Atmospheric Environment*, **28**(6), 666~674(2012).
- Li, L., Yin, Y., Kong, S. F., Wen, B., Chen, K., Yuan, L., and Li, Q., “Altitudinal effect to the size distribution of water soluble inorganic ions in PM at Huangshan, China”, *Atmospheric Environment*, **98**, 242~252(2014).
- Li, X. R., Wang, L. L., Ji, D. S., Wen, T. X., Pan, Y. P., and Sun, Y., “Characterization of the size-segregated water-soluble Inorganic Ions in the Jing-Jin-Ji urban agglomeration: Spatial / Temporal variability, size distribution and sources”, *Atmospheric Environment*, **77**, 250~259(2013).
- Liu, Z., Qi, J. H., Wang, L., Chen, X. J., Shi, J. H., and Gao, H. W., “Particles size distribution of water-soluble inorganic ions atmospheric aerosol in Qingdao”, *Environment Science*, **32**(8), 1422~1432(2012).
- Lonati, G., and Giugliano, M., “Size distribution of atmospheric particulate matter at traffic exposed sites in the urban area of Milan (Italy)”, *Atmospheric Environment*, **40**(2), 264~274(2006).
- Mirante, M., Salvador, P., Pio, P., Alves, C., Artinano, B., “Caseiro, A., and Revuelta, M., ”Size fractionated aerosol composition at roadside and background environments in the Madrid urban atmosphere”, *Atmospheric Research*, **138**, 278~292(2014).

- Oh, M. S., Lee, T. J., and Kim, D. S., “Characteristics of Ionic components in size-resolved particulate matters in Suwon area”, *Atmospheric Environment*, **25**(1), 46~56(2009).
- Ondracek, J., Schwarz, J., Zdimal, V., Andelova, L., Vodicka, P., Bizek, V., Tsai, C. J., Chen, S. C., and Smolik, J., “Contribution of the road traffic to air pollution in the Prague city(busy speedway and suburban crossroads)”, *Atmospheric Environment*, **45**, 5090~5100(2011).
- Pakkanen, T. A., Kerminen, V. M., Hillamo, R. E., Makinen, M., Makel, T., and Virkkula, A., “Distribution of nitrate over sea-salt and soil derived particles - Implications from a field study”, *Atmospheric Chemistry*, **24**, 189~205(1996).
- Pakkanen, T. A., Kerminen, V. M., Loukkola, K., Hillamo, R. E., Aarnio, P., Koskentalo, T., and Maenhaut, W., “Size distribution of mass chemical components in street-level and rooftop PM₁ particles in Helsinki”, *Atmospheric Environment*, **37**, 1673~1690(2003).
- Park, G. H., and Cho, J. G., “Evaluation of pollution characteristics and chemical composition of PM_{2.5} in ambient air in Busan”, *The Annual Report of Busan Metropolitan City Institute of Health & Environment*, **19**(1), 187~198(2009).
- Park, G. H., and Lee, B. K., “Size Distribution characteristics of Water-soluble ionic components in Airborne particulate matter in Busan”, *Atmospheric Environment*, **31**(3), 287~301(2015).
- Park, G. H., Jeong, J. W., and Cho, J. G., “Evaluation of pollution characteristics and chemical composition of PM_{2.5} in the Ambient air of Busan(III)”, *The Annual Report of Busan Metropolitan city Institute of Health & Environment*, **22**(2), 142~159(2012).
- Park, J. Y., and Lim, H. J., “Characteristics of water soluble Ions in fine particles during the winter and spring in Dagu”, *Korean Social Atmospheric Environment*, **22**(5), 627~641(2006).
- Park, S. S., and Yu, G. H., “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(2018).
- Plaza, J., Pujadas, M., Gomez-Moreno, F. J., Sanchez, M., and Artinano, B., “Mass size distribution of soluble sulfate, nitrate and ammonium in the Madrid urban aerosol”, *Atmospheric Environment*, **45**, 4966~4976(2011).
- Rengarajan, R., Sudheer, A. K., and Sarin, M. M., “Winter time PM_{2.5} and PM₁₀ carbonaceous and inorganic constituents from urban site in western India”, *Atmospheric Research*, **102**(4), 420~431(2011).
- Ryu, H. J., “Characteristics of particle size distribution in the background site of Jirisan National Park”, *Gyeongnam National University of Science and Technology*, (2017).
- Seinfeld, J. H., and Pandis, S. N., “Atmospheric chemistry and physics from air pollution to climate change second edition”, *Chemistry and Physics*, U.S.A, (2006).
- Shin, S. A., Han, J. S., Hong, Y. D., Ahn, J. Y., Moon, K. J., Lee, S. J., and Kim, S. D., “Chemical composition and features of Asian Dust observed in Korea(2000~2002)”, *Atmospheric Environment*, **21**(1), 119~129(2005).
- Slezakova, K., Morais, S., and Pereira, M. D. C., “Atmospheric nanoparticles and their impacts on public health, pp.505”, (2013).
- Song, S. H., Park, D. Y., Lee, Y. M., Lee, C. W., Park, C. H., and Yu, S. D., “Ambient fine and ultrafine particle measurements and their correlations with particulate PAHs at an elementary school near a highway”, *Atmospheric Environment*, **6**(2), 96~103(2012b).
- Song, S. J., Wu, Y., Jiang, J. K., Yang, L., and Hao, J. M., “Characteristics of element in size-resolved fine particles in a typical road traffic environment in Beijing”, *Acta Scientiae Circumstance*, **32**(1), 67~73(2012a).
- Sun, Y. L., Zhuang, G. S., Wang, Y., Han, L. H., Guo, J. H., Dan, M., Zhang, W. J., Wang, Z. F., and Hao, Z. P., “The air-borne particulate pollution in Beijing—concentration, composition, distribution and sources”, *Atmospheric Environment*, **38**(35), 5991~6004(2004).

- Tao, Y., Yin, Z., Ye, X. M., Ma, Z., and Chen, J. M., "Size distribution of water-soluble inorganic ions in urban aerosols in Shanghai", *Atmospheric Pollution Research*, **5**, 639~647(2014).
- U.S. EPA, "Air quality criteria for particulate matter", Vol. 1,2 and 3, National Center for Environmental Assessment-RTP Office, Office of Research and Development, *United States Environment Protection Agency, Research Triangle Park, NC*, EPA/600/P-99(2004).
- Wahlin, P., Palmgren, F., and Dingenen, R. V., "Experimental studies of ultrafine particles in streets and the relationship to traffic", *Atmospheric Environment*, **1**, 63~69(2001).
- Wang, C. F., Chang, C. Y., Tai, S. F., and Chiang, H. J., "Characteristics of road dust from different sampling sites in northern Taiwan", *Journal of the Air & Waste Management Association*, **55**(8), 1236~1244(2005a).
- Wang, X., Wang, W., Yang, L. X., Gao, W., Nie, Y., Yu, P., Xu, Y., and Zhou, Z., "The secondary formation of inorganic aerosols in the droplet mode through heterogeneous aqueous reactions under haze conditions", *Atmospheric Environment*, **63**, 68~76(2012).
- Wang, Y., Zhuang, G. S., Tang, A. H., Yuan, H., Sun, Y. L., Chen, S., and Zheng, A. H., "The Ion chemistry and source of PM_{2.5} aerosol in Beijing", *Atmospheric Environment*, **39**, 3771~3784(2005b).
- Won, M. H., "A study on the particle size distribution of PM_{2.5} by means of QCM(Quartz Crystal Microbalance)", *The University of Seoul*, (2015).
- Won, S. R., Choi, Y. J., Kim, A. S., Choi, S. H., and Ghim, Y. S., "Ion concentration of particulate matter in Yongin in spring and fall", *Atmospheric Environment*, **26**(3), 265~275(2010).
- Woo, T. K., "A study on the emission characteristics and on-road spatial distribution of ultrafine particles from vehicles in atmospheric environment", a doctoral dissertation, *Sungkyunkwan University*, (2013).
- Xue, G. Q., Zhu, B., and Wang, H. L., "Size distributions and source apportionment

- of soluble Ions in aerosol in Nanjing”, *Environment Science*, **35**(5), 1633~1643(2014).
- Yang, S. H., “(A) Study on the characterization of size Metallic element in roadside particulate matter”, *Yosei University Health System Space, Korea*, (2012)
- Yao, X. H., Lau, A. P. S., Fang, M., Chan, C. K., and Hu, M., “Size distributions and formation of Ionic species in atmospheric particulate pollutants in Beijing, China. 1-inorganic Ions”, *Atmospheric Environment*, **37**(21), 2991~3000(2003).
- Yeatman, S. G., Spokes, L. J., and Jickells, T. D., “Comparisons of coarse-mode aerosol nitrate and ammonium at two polluted coastal sites”, *Atmospheric Environment*, **35**(7), 1321~1335(2001).
- Yoo, E. C., Dou, W. G., and Cho, J. G., “Study for the control of resuspended dust from paved road”, *The Annual Report of Busan Metropolitan City, Institute of Health & Environment*, **19**(1), 177~186(2009).
- Yu, M. S., “Estimation of emission factor of resuspended road dust using concentration difference of PM and NO_x in roadside and background”, a doctoral dissertation, *Inha University*, (2012).
- Yun, D. M., Kim, B. Y., Lee, D. J., Lee, S. Y., and Kim, S. R., “Comparison of ambient real-time PM_{2.5} concentrations at major roadside with on those adjacent residential sites in seoul Metropolitan city”, *Journal of Environment Science International*, **24**(7), 875~882(2015).
- Zhang, L., Vet, R., Wiebe, C., Sukloff, B., Chan, E., Moran, M. D., and Iqbal, S., “Characterization of the size-segregated water-soluble inorganic ions at eight Canadian rural sites”, *Atmospheric Chemistry and Physics*, **8**, 7133~7151(2008).
- Zhang, R. J., Jing, J., Tao, J., Hsu, S. C., Wang, G., Cao, J., Lee, C. S. L., Zhu, L., Chen, Z., Zhao, Y., and Shen, Z., “Chemical characterization and source apportionment of PM_{2.5} in Beijing: seasonal perspective”, *Atmospheric Chemistry Physics*, **13**, 7053~7074(2013).

- Zhao, J. P., Zhang, F. W., Xu, Y., and Chen, J. S., "Characterization of water-soluble inorganic ions in size-segregated aerosols in coastal city, Xiamen, China", *Atmospheric Research*, **99**, 546~562(2011).
- Zhao, M. X., Wu, L., Fang, X. Z., Yang, Z. W., Li, F. H., and Mao, H. J., "Water-soluble inorganic ions in the road ambient atmospheric particles of Tianjin", *Environment Science*, **37**(11), 4133~4141(2016).
- Zhu, Y. F., and Hinds, W. C., "Concentration and size distribution of ultrafine particles near a major highway", *Air & Waste Management Association*, **52**, 1032-1042(2002).
- Zhuang, H., Chan, C. K., Fang, M., and Wexler, A. S., "Size distribution of particulate sulfate, nitrate, and ammonium at a coastal site in Hong Kong", *Atmospheric Environment*, **33**, 843~853(1999).

感谢信

时光荏苒，研究生学习即将结束，亲爱的学校，感谢您这三年中给我提供幽静美丽的学习环境，培养我严谨细致的研究作风，教我刻苦进取的求学态度。在这两年半的时光里，我的专业能力得到了增强，韩语水平得到了提高，身体得到了锻炼。

回顾研究生期间的学习生活，感触颇深，收获丰厚。鲜花感恩雨露，因为雨滋润它成长。敬爱的이기호教授，感谢您长期以来孜孜不倦对我的帮助，一遍一遍不厌其烦给我解疑释惑，语重心长给我教方法指路子。在写论文的过程中，有很多困难，无论是在理论学习阶段，还是论文的选题、资料查询、开题、实验和撰写的每一个环节，直到最后论文的反复修改、润色，您都是始终认真负责给予我深刻而细致的指导，帮助我开拓研究思路，在您的精心点拨、热忱鼓励下，我的论文才能够顺利的完成，真心地感谢您！

再者，在我日常学习、论文写作、审查期间，感谢조은일教授、김진근教授的精心授课，허철구教授、김상규教授对我的论文指导和建议，김수미前辈和高태웅前辈给予的细心热忱鼓励和无私帮助，김수미前辈每晚一起学习和请的美食，고태웅前辈的咖啡，以及实验室的学弟学妹平时对我生活上的照顾。最后，感谢我的家人们，对我的默默支持，无怨无悔的付出。

再次感谢论文期间帮助过我的人们！是您们让从一个懵懂的大学生找到了人生方向，学到了一技之长。您们的伟大，无法言表，您们的平凡，令人敬仰，您们的神圣，无字可书。现在，学校的生活将要结束，我即将迈入新的阶段，我会不负所望，用实绩回报你们，回报社会！

2020年 1月

李志方

감사의 글

지난 2년 6개월 동안, 많이 경험을 하게 해준 소중한 시간이었습니다. 아마 이런 시간이 다시 돌아오지 않을 것이기에 그립고, 더 잘하지 못했음이 아쉽습니다. 이 곳에서의 소중한 경험을 쌓여 사회로 나가는 저를 중요한 경험이 되겠습니다. 지난 시간 동안 저를 많이 아껴주시고 챙겨주셨던 많은 분들은 없었다면 이 소중한 결실을 맺지 못했을 것이라 생각합니다.!

우선, 바쁘셔도, 부족함이 많은 저를 충고와 격려로 다독여 주시고 논문이 완성되기까지 많은 조언과 지도를 해주신 이기호 교수님께 깊이 감사드리고 존경합니다. 논문심사에 있어 면밀한 검토를 해주시고 자상한 충고와 조언을 해주신 허철구 교수님, 감상규 교수님께 진심으로 감사드리며, 많은 가르침과 관심을 주신 조은일 교수님, 김진근 교수님께 깊은 감사드립니다.

시료분석과정동안 실험에 대한 조언을 아끼지 않으셨던 연구원 김수미 선배님, 고태웅 선배님께도 감사드립니다.

항상 마음 써주신 이기호 교수님, 시료채취장소와 장비설치에 도움을 주신 고태웅 선배님께 감사드리고, 용국, 경현이 감사합니다.

실험실 생활을 하면서 할 수 있다는 자신감을 주신 고태웅 선배님, 논문 걱정 해주신 조교들, 용국, 경현이 감사드립니다.

논문 기간 동안 많이 도와 주셨던 이기호 교수님 , 김수미 선배님께 진심으로 감사드립니다.

2020년 1월

이 지 방