



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](#)

碩士學位論文

제주시 도심지역에서
PM₁₀과 PM_{2.5}의 조성 특성

濟州大學校 大學院

環境工學科

高 兌 熊

2015 年 8 月

제주시 도심지역에서
PM₁₀과 PM_{2.5}의 조성특성

指導教授 李 起 浩

高 兌 熊

이 論文을 工學 碩士學位 論文으로 提出함

2015 年 8 月

金 明 燦의 工學 碩士學位 論文을 認准함

審査委員長 許 喆 九 印

委 員 甘 相 奎 印

委 員 李 起 浩 印

濟州大學校 大學院

2015 年 8 月

Chemical Composition of PM₁₀ and PM_{2.5}
at the Downtown of Jeju City, Korea

Tae-Woong Ko
(Supervised by professor Ki-Ho Lee)

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

2015 . 8

This thesis has been examined and approved.

Thesis director, Chul-Goo Hu, Prof. of Environmental Engineering

Thesis director, Sang-Kyu Kam, Prof. of Environmental Engineering

Thesis director, Ki-Ho Lee, Prof. of Environmental Engineering

August. 2015

Department of Environmental Engineering

GRADUATE SCHOOL

JEJU NATIONAL UNIVERSITY

목 차

Summary	v
I. 서론	1
II. 문헌 연구	3
2.1. 미세먼지의 물리적 특성	3
2.2. 미세먼지의 화학적 특성	8
2.2.1. 이온성분의 조성	8
2.2.2. 원소성분의 조성	12
2.3. 주성분분석법을 이용한 오염기원 추정	16
III. 연구내용 및 방법	19
3.1. 시료채취	19
3.1.1. 시료채취 지점	20
3.1.2. 시료채취 기간	21
3.1.3. 시료채취 기기	21
3.2. 측정 및 분석	23
3.2.1. 질량농도 측정	23
3.2.2. 이온성분 분석	24
3.2.3. 원소성분 분석	26
IV. 결과 및 고찰	29
4.1. PM ₁₀ 과 PM _{2.5} 의 질량농도	29
4.2. PM ₁₀ 과 PM _{2.5} 의 조성특성	33
4.2.1. 이온성분의 조성	33
4.2.2. 원소성분의 조성	47
4.3. 오염기원 추정	55

4.3.1. 상관성 분석	55
4.3.2. 주성분분석을 이용한 오염기원 추정	58
V. 결론	62
VI. 참고문헌	64

List of Tables

Table 2.1. Characteristics of fine and coarse particle	7
Table 2.2 Constituents of atmospheric particles emitted of their sources	11
Table 3.1. Sampling condition	20
Table 3.2. Instrumental detection limit(IDL) for IC analysis	25
Table 3.3. Instrumental conditions of ICP-MS used in this study	27
Table 3.4. Instrumental detection limit for ICP-MS analysis	28
Table 4.1. Mass concentrations of PM ₁₀ and PM _{2.5} measured in this study	30
Table 4.2. Comparison of PM ₁₀ and PM _{2.5} concentrations with those of other sites	31
Table 4.3. Concentrations of ionic species contained in PM ₁₀ and PM _{2.5}	36
Table 4.4. Concentrations of ionic species in PM _{2.5} measured at other sites	40
Table 4.5. Ratio of NO ₃ ⁻ /SO ₄ ²⁻ in PM ₁₀ and PM _{2.5}	42
Table 4.6. Concentrations of elements contained in PM ₁₀ and PM _{2.5}	49
Table 4.7. Correlation between the ionic species in PM ₁₀	57
Table 4.8. Correlation between the ionic species in PM _{2.5}	57
Table 4.9. Results of Varimax-rotated PCA for PM ₁₀	60
Table 4.10. Results of Varimax-rotated PCA for PM _{2.5}	61

List of Figures

Fig. 2.1. Idealized size distribution of particles in ambient air.	4
Fig. 2.2. Representative composition of PM.	5
Fig. 2.2 Ion concentration as function of particle size.	9
Fig. 3.1. Sampling site.	19
Fig. 3.2. PM ₁₀ and PM _{2.5} sampler.	22
Fig. 3.3. Microbalance and Universal anti-static kit.	23
Fig. 3.4. Procedure for analysis of ionic species.	24
Fig. 3.5. Procedure of pretreatment for elemental analysis.	26
Fig. 4.1. Monthly variation of mass concentration of PM ₁₀ and PM _{2.5}	32
Fig. 4.2. Relationship between Σ [cation] and Σ [anion] of PM ₁₀ and PM _{2.5}	34
Fig. 4.3. Composition of ionic species contained in PM ₁₀ and PM _{2.5}	37
Fig. 4.4. Ratio of PM _{2.5} /PM ₁₀ for each ionic species.	39
Fig. 4.5. Concentration of ionic species in PM _{2.5-10} and PM _{2.5}	43
Fig. 4.6. Composition of water ionic species contained in PM _{2.5-10} and PM _{2.5}	44
Fig. 4.7. Relationship between the measured NH ₄ ⁺ and the calculated NH ₄ ⁺	46
Fig. 4.8. Ratio of PM _{2.5} /PM ₁₀ for each element measured in this study.	50
Fig. 4.9. Composition of elements contained in PM _{2.5-10} and PM _{2.5}	52
Fig. 4.10. Enrichment factor for each element.	54

Summary

Ambient PM₁₀ and PM_{2.5} in this research was taken at 48-h or 72-h intervals at the downtown of Jeju City from October 2013 through February 2015. In this research, 23 elements and 8 soluble ionic species were determined using inductively coupled plasma-mass spectrometer (ICP-MS) and ion chromatographic system (IC). The objective of this research was to assess the composition and contents of soluble ions and metal elements in PM₁₀ and PM_{2.5} and to identify the possible sources of ambient particulate matter using principal component analysis (PCA).

The average concentrations of PM₁₀ and PM_{2.5} in the downtown of Jeju City were 26.45 and 18.35 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, respectively. The ratio of PM_{2.5}/PM₁₀ was approximately 0.69. This result indicates that most of the PM₁₀ is composed of PM_{2.5} and these particles may have similar sources.

SO₄²⁻, NH₄⁺ and NO₃⁻ were the most abundant species in both of PM₁₀ and PM_{2.5}. These three species accounted for 80.3% and 92.4% of total ionic concentrations in PM₁₀ and PM_{2.5}, respectively. On the other hand, the contribution of other species (i.e., Na⁺, Mg²⁺, Ca²⁺, K⁺, Cl⁻) to total ionic concentration was very low in both of PM₁₀ and PM_{2.5}. From the ratio of PM_{2.5}/PM₁₀ for each ion species, SO₄²⁻ and NH₄⁺ was over 0.5, NO₃⁻ show the value of 0.45, and Na⁺ and Cl⁻ from sea salts and Mg²⁺ and Ca²⁺ from Soil exhibited values lower than 0.3. Based on total ionic concentration, the contribution of SO₄²⁻, NH₄⁺ and NO₃⁻ was 58.9% in the coarse fraction and 92.4% in the fine fraction, while that of the other ionic species such as Na⁺, Mg²⁺, Ca²⁺, Cl⁻ was 38.8% in the coarse fraction and only 5.9% in the fine fraction.

It was found that the concentration of elements such as Na, Ca, Al, Fe, K, Mg, Zn, Pb, and Mn contained in PM₁₀ and PM_{2.5} were much higher than that of any other trace elements. Based on a simple comparison of the metal concentrations by their magnitude, the data sets can be arbitrarily grouped into

two categories on the basis of the concentration of 10 ng/m^3 . The ratio of $\text{PM}_{2.5}/\text{PM}_{10}$ for Al, Ca, Fe, Mg and Na was lower than 0.35, while that for the other elements was higher than 0.5. By setting the arbitrary enrichment factor(EF) value of 10, several elements such as Sr, K, Ba, Ca, Mg, Mn contained in PM_{10} and $\text{PM}_{2.5}$ had relatively lower EF values, while the anthropogenically-derived elements, including Se, As, Cu, Zn, V, Ni, Cd, and Cr, exhibited high EF values above 10.

The results of the principal components analysis of the 18 metal elements and 4 ionic species were not readily interpreted. Nevertheless, five source categories of $\text{PM}_{2.5}$ and PM_{10} provided the explanation for the data. About 71% of average PM_{10} was attributed to crustal material, fuel combustion such as coal, sea salts and resuspension dust, road dust and traffic-related particles, and secondary particles. Five principal components provided the explanation with about 72% of average $\text{PM}_{2.5}$. These results indicated that secondary particles/fuel combustion processes, soil dust, sea salts/resuspension dust, and oil combustion/road traffic might be the sources of $\text{PM}_{2.5}$.

I . 서 론

우리나라를 비롯한 아시아지역은 급격한 산업발전과 생활수준의 향상으로 인한 각종 대기오염물질의 배출량이 증가하여 대기오염이 급속하게 진행되고 있다. 대기오염물질은 일반적으로 가스상 물질과 입자상 물질로 나눌 수 있는데, 가스상 물질로는 대표적으로 아황산가스, 일산화탄소, 탄화수소 등이 있으며, 입자상 물질에는 원소성분, 수용성 이온성분, 탄소입자 및 기타 유기물질 등으로 구성되어 있다(Kim, 2014). 이 중에서 입자상 물질은 여러 대기오염물질 가운데 인체 위해성이 매우 높을 뿐만 아니라, 빛을 흡수하거나 산란시켜 지구의 열적 평형을 교란하는 역할을 하고, 구름의 응결핵으로 작용하여 구름의 양을 증가시켜 기후변화를 일으키는 원인이 된다(Ramanathan, 2001). 이러한 입자상 물질은 자연적으로 배출 되거나 공장의 굴뚝, 자동차의 배기관 등을 통해 직접 배출된 1차 오염물질(primary particle)과 대기 중에서 1차 오염물질이 물리·화학적 변화에 의해서 생성된 2차 생성물질(secondary particle)들로 분류된다(Godish, 2004).

대기 중 입자상물질의 크기는 0.01~100 μm 의 넓은 범위를 갖는 것으로 알려져 있다. 통상 입자의 크기에 따라 공기역학적 직경(aerodynamic diameter)이 2.5~10 μm 크기의 조대입자(coarse particle, $\text{PM}_{2.5-10}$)와 2.5 μm 이하인 미세입자(fine particle, $\text{PM}_{2.5}$)로 구분하고 있다. 조대입자($\text{PM}_{2.5-10}$)의 경우 토양입자나 해염입자 등의 자연 발생원이나 기계적인 과정에 의해 주로 영향을 받으며, 대기 중 체류 시간이 짧고, 체내로 흡입 될 경우 코와 후두 내 난류에 의한 관성력으로 인해 제거되어 인체에 대한 피해는 상대적으로 적은 편이다. 반면에 미세입자($\text{PM}_{2.5}$)는 화석 연료의 연소, 자동차 배출가스, 화학물질의 제조과정으로부터 직접 대기 중으로 배출되거나 대기 중 배출된 가스상 오염물질이 응축, 응집 또는 화학적 과정을 통해서 생성된 성분들의 영향을 받으며, 그 주요성분은 SO_4^{2-} , NO_3^- , NH_4^+ , 중금속 (Pb, Cd, V, Ni, Cu, Zn, Mn, Fe), EC(elemental carbon), OC(organic carbon) 등으로 알려져 있다(Wang et al., 2003; Son, 2012). 이러한 $\text{PM}_{2.5}$ 는 대기 중에서 체류시간이 길어 장거리 이동이 가능하며, 호흡기를 통하여 체내로 흡입되어 천식과 안질환, 폐암 등 악영향을 미치는 것으로 알려져 있다(Donaldson, et al., 2001; Choi, 2007).

이러한 입자상 물질은 입경이 작을수록 환경이나 건강에 미치는 영향이 크기 때문에 대부분의 나라에서 PM_{10} 과 함께 $\text{PM}_{2.5}$ 의 대기환경기준을 설정하고 있다. 각

나라별 PM_{2.5}의 기준을 보면 중국은 일평균 35 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, 연평균 75 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, 일본은 일평균 15 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, 연평균 35 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, 미국은 일평균 15 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, 연평균 35 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 설정하여 규제하고 있다. 우리나라에서는 PM₁₀에 관한 대기환경기준을 일평균 100 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, 연평균 50 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 설정하여 관리하고 있고, PM_{2.5}는 대기환경기준을 일평균 50 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, 연평균 25 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 설정하여 2015년부터 적용하고 있다.

기후학적으로 편서풍대에 위치한 우리나라는 서쪽에 위치한 중국으로부터 에어로졸 및 대기오염물질의 유입 가능성이 매우 크며, 특히 봄철의 황사는 중국으로부터 에어로졸이 이송되어 유입되는 것을 시각적으로도 확인할 수 있다. 특히 제주도는 국지 오염원의 영향이 적고, 인구 밀도가 낮은 청정지역임에 불구하고 중국이나 몽골등지에서 발생한 흙먼지 등이 북서기류를 타고 유입되는 황사 및 에어로졸에 의해 거의 주기적으로 영향을 받고 있는 실정이다. 그래서 우리나라에서는 제주도 서쪽 해안가의 전원지역인 고산리 지역을 대기오염물질 배경지역으로 선정하고, 이곳에서 PM₁₀과 PM_{2.5}에 대한 측정을 실시해오고 있으며, 이들 미세입자들을 활용하여 월경대기오염의 지표들을 연구해 오고 있다.

하지만 제주시의 생활권역내에서의 PM₁₀과 PM_{2.5}의 조성특성에 관한 관측은 보고된 바가 거의 없는 실정이다. 제주시의 대기 중 미세먼지의 관리방안을 제대로 모색하기 위해서는 장기간에 걸친 미세먼지의 크기에 따른 질량농도와 그 화학적 조성에 관한 관측이 필요하다. 이에 본 연구에서는 지리적으로 제주시의 중심지에 해당하고 환경부 종합 대기측정소가 위치하고 있는 연동 측정소(도시대기)에서 PM₁₀과 PM_{2.5} 시료를 채취하여 그의 화학조성을 비교 분석하고, 다변량 통계기법을 통해 제주도 대기 중 PM₁₀과 PM_{2.5}의 주요 오염원을 추정하고자 하였다.

II. 문헌 연구

2.1. 미세먼지의 물리적 특성

입자상물질은 고체나 액체상태로 존재하는 물질을 말하며 대기 중에서 일어나는 각종 과정들에서 많은 역할을 함에 있어서 각종 특성들이 중요하다. 다시 말하면, 그들의 개수(number) 농도뿐만 아니라 그들의 질량(mass), 크기(size), 화학적 조성(chemical composition), 그리고 공기역학적 및 광학적 특성이 중요하게 된다. 이 중에서 입자상 물질의 크기가 가장 중요한데, 그 크기가 0.01~100 μm 의 넓은 범위를 갖는 것으로 알려져 있다. 크기에 따른 입자상물질은 발생원을 규명할 수 있는 중요한 물리적 특성 뿐 아니라 건강, 가시도, 그리고 기후변화에도 영향이 크다 (Finlayson-Pitts and Pitts, Jr., 2000; Kulkarni et al., 2011).

일반적으로 대기 중 입자상물질 크기에 따른 표현하는 방법으로는 TSP(total suspended particulates), PM_{10} , $\text{PM}_{2.5}$ 가 주로 이용되고 있다. TSP는 0.01~100 μm 정도에 범위의 먼지를 총칭한다. 하지만 호흡기를 통해 인체에 유해한 영향을 나타낼 수 있는 호흡성 먼지는 주로 10 μm 이하, 특히 입자의 크기가 2.5 μm 미만인 것으로 알려져 있어, 10 μm 이상의 입자가 차지하는 비중이 높은 TSP로는 인체에 대한 위해성을 평가하기에는 적절하지 못하다. 따라서 우리나라에서도 1995년부터 PM_{10} 을 환경기준에 설정하였고, 2001년에 TSP에 대한 기준을 삭제하였으며, $\text{PM}_{2.5}$ 는 2011년에 설정되어 2015년부터 운영하는 하고 있다(M. E, 2013).

이러한 입자상 물질은 그들의 기원과 생성되는 과정에 따라 1차 오염물질(primary particle)과 2차 생성물질(secondary particle)로 구분할 수 있다. 1차 오염물질은 자연적으로 배출 되거나 공장의 굴뚝, 자동차의 배기관 등을 통해 직접 배출되는 물질들을 말한다. 여기서 자연적 발생원으로는 화산활동, 산불, 해양 분무, 그리고 생물학적발생원(곰팡이, 꽃가루, 박테리아, 식물 조직)들을 들 수 있다. 인위적 발생원으로는 이동오염원에서의 수송부분, 고정오염원에서의 연료연소, 다양한 산업공정, 고형폐기물의 처분, 농업활동 그리고 도로 비산먼지 배출 등과 같은 광범위한 발생원을 들 수 있다. 2차 생성물질은 자연적으로 배출된 가스상 물질과 에어로졸 입자 및 H_2O 와 수증기가 관계된 화학적 과정들의 결과인 인위적 발생원들에

의해서 생성된다. 즉 대기 중에서 1차 오염물질의 물리·화학적 변화에 거쳐서 입자로 되는 과정을 말한다. 2차 생성물질은 황과 질소 그리고 휘발성 비메탄계 탄화수소들이 직접 산화, 축매 산화, 광화학적 산화 등의 과정을 통해 생성된 황산염, 질산염, 산화탄화수소 등을 포함하고 있다. 대기 중 입자크기가 5 μm 미만인 입자상 물질의 30% 정도는 자연적 발생원으로부터 나온 가스들과 증기들이 관련된 화학반응의 결과로 생성된다고 알려져 있다(Godish, 2004).

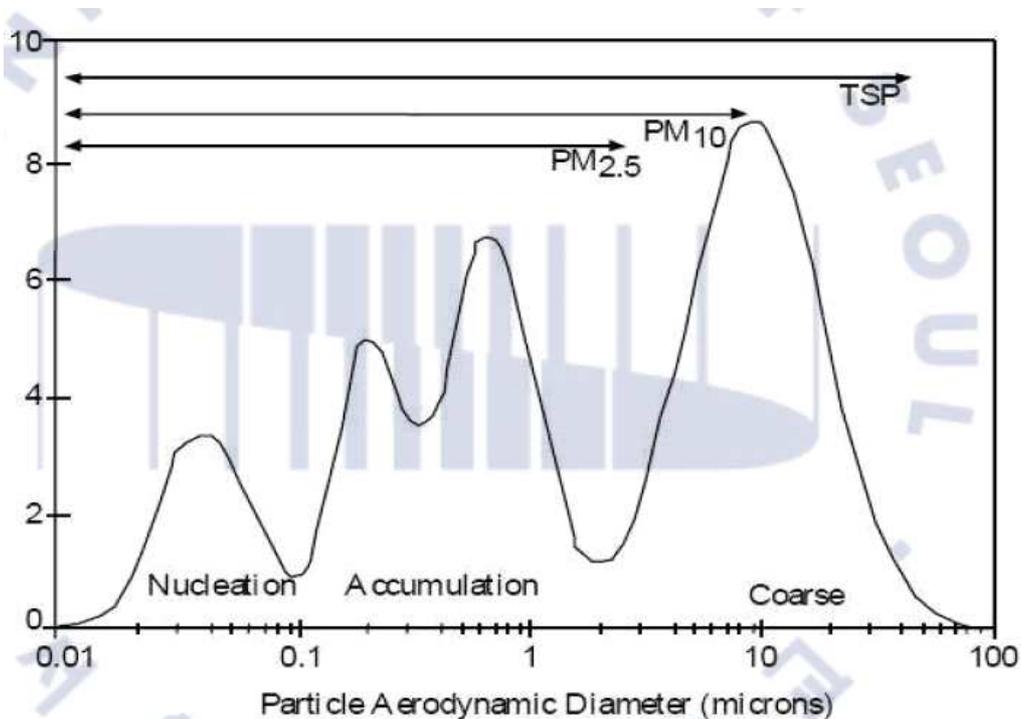


Fig. 2.1. Idealized size distribution of particles in ambient air(Source: Chow, 1995).

Fig. 2.1에서처럼 공기역학적 직경 2.5 μm 를 기준으로 좌측의 미세입자영역에는 2개의 피크, 즉 응핵모드와 축적모드가 있으며, 우측에는 1개의 피크, 즉 조대입자영역으로 나뉘어져 있다. 즉 2.5 μm 이하의 미세입자($\text{PM}_{2.5}$)와 2.5 μm 이상 크기의 조대입자($\text{PM}_{2.5-10}$)으로 나눌 수 있다(Wilson and Suh, 1997; Lim, 2014).

대기 에어로졸의 특정한 성분으로서 미세입자와 조대입자에 대한 관심은 1970년대 초에 시작되었다. Whitby와 그 동료들에 의한 입경 분포에 관한 연구에서 1979년에 미세입자와 조대입자를 구분하여 측정하도록 EPA에서 승인하였고, 그 당시의 기술에 근거해서, 상단분립입경은 15 μm 그리고 미세와 조대 입자들 사이의 분리

입경에 대해서는 2.5 μm 를 하도록 권장했다. $\text{PM}_{2.5}$ 시료는 미세입자들을 모두 포함한다고 알려져 있다. 그렇지만 특히 건조한 지역 혹은 건조한 조건에 있어서는, 조대입자들도 작지만 상당한 부분을 포집하게 된다. EPA가 1979년에 시작한 흡입성 입자 네트워크(IPN)에서는 15 μm 와 2.5 μm 의 분리입경을 가진 dichotomous sampler를 사용하여 미세입자와 조대입자를 측정하였다. 그 후에 인체 호흡계의 흉부 포집효율을 모사하기 위해서 15 μm 인 상단 분리입경이 10 μm 로 바뀌었는데, 호흡계의 여러 부위에 도달하는 입자들은 포집하기 위한 입경 선택적(size-selective) 샘플러의 개발에 대해서 Lippmann(1995)에 의해서 설명된 바 있다.

그 동안에 2.5 μm 의 상단 50% 분리 입경을 지닌 샘플러를 사용하여 상당량의 자료가 수집되었다. 그 결과로 일부 연구자들은 $\text{PM}_{2.5}$ 에 대한 다른 표현으로 미세(fine)라는 말을 사용하고 있으며, 일부 연구자들은 $\text{PM}_{2.5}$ 와 PM_{10} 사이의 입자상 물질 부분을 설명하기 위해 조대(coarse)라는 표현을 사용한다. 따라서 $\text{PM}_{2.5}$ 는 미세 입자 질량의 지표로, $\text{PM}_{2.5-10}$ 은 흉부성 조대입자의 지표로써 간주되게 된다. 그러나 1~3 mm에서 조대입자와 미세입자들이 겹침으로 인해서, $\text{PM}_{2.5}$ 는 단지 미세입자의 근사적 표현일 것이며, $\text{PM}_{2.5-10}$ 은 흉부성 조대입자의 근사적 표현이라 할 수 있다 (Whitby and Sverdrup, 1980).

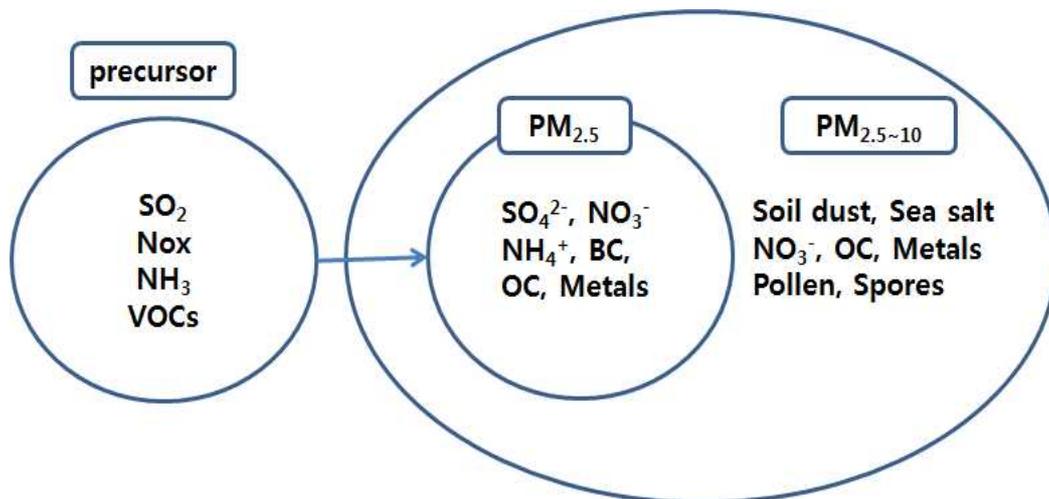


Fig. 2.2. Representative composition of PM(Source: NARSTO, 2004).

Fig. 2.2와 Table 2.1에는 조대입자와 미세입자의 대표적인 조성을 나타내었다. 조대입자($PM_{2.5-10}$)는 바람에 날린 토양 및 먼지, 해염입자 그리고 기계적 파쇄 과정에서 주로 생성된다. 일반적으로 대기 중 체류시간이 짧고, 호흡 시 비강에서 걸러지기 때문에 인체에 대한 피해는 상대적으로 적은 편이다. 미세입자($PM_{2.5}$)는 화학물질의 제조과정, 화석연료의 연소 및 자동차의 배출가스 등에서 배출되는 1차 에어로졸과 대기 중에서 SO_2 , NO_2 , NH_3 , VOCs 등이 응축과정을 거쳐 가스상에서 입자상으로 변환(gas-to-particle conversion)되는 2차 에어로졸로 구성되어있다. 미세입자는 대기 중 체류시간이 길어 장거리 이동이 가능해 넓은 지역에 심각한 환경문제를 일으킬 수 있고, 유해성 가스 및 중금속을 쉽게 흡착하고 호흡기를 통하여 인체로 전달하는 매개체가 되어 천식과 안질환, 폐암 등을 유발할 수 있다고 알려져 있다(Seinfeld et al., 2006; Cho, 2010; Park, 2014). 또 태양광을 흡수 또는 산란시킴으로써 직접적으로 지구 열수지를 교란시키거나 구름의 응결핵으로 작용하기도 하고, 간접적으로 지구 열수지를 교란시켜 기후변화를 일으키게 된다(Park, 2014).

Table 2.1. Characteristics of fine and coarse particle

	Fine particles	Coarse particles
Formation Pathway	<ul style="list-style-type: none"> • Chemical reactions • Nucleation • Condensation • Coagulation • Cloud/ fog processing 	<ul style="list-style-type: none"> • Mechanical disruption • Suspension of dusts
Composition	<ul style="list-style-type: none"> • SO_4^{2-}, NO_3^-, NH_4^+, H^+ • Elemental carbon (EC) • Organic compounds • Water • Metals (Pb, Cd, V, Ni, Cu, Zn, Mn, Fe) 	<ul style="list-style-type: none"> • Resuspended dust • Coal and oil fly ash • Crustal element(Si, Al, Ti, Fe) • Oxides • CaCO_3, NaCl, Pollen, mold, spores • plant
Solubility	<ul style="list-style-type: none"> • Largely soluble, • hygroscopic 	<ul style="list-style-type: none"> • Largely insoluble • Non-hygroscopic
Sources	<ul style="list-style-type: none"> • Combustion(coal, oil, gasoline, disel, wood) • Gas-to-particle conversion of NO_x, SO_x, VOCs • Smelters, mills, etc. 	<ul style="list-style-type: none"> • Resuspended of industrial dust and soil • Suspended of soil • Biological sources • Construction / demolition • Ocean spray
Atmospheric lifetime Travel distance	<p>Days to weeks</p> <p>100s to 1000s of km</p>	<p>Minutes to days</p> <p><1 to 10s of km</p>

(source: Seinfeld et., al., 2006)

2.2. 미세먼지의 화학적 특성

2.2.1. 이온성분의 조성

대기 중에 부유하는 미세먼지 속에는 많은 수용성 이온성분들이 있으며, 이러한 이온성분들은 생태계에 영양분을 제공하고, 생태계 순환에 도움을 주지만 과다하게 존재하면 영양의 불균형이 일어나 악영향을 미치게 된다. 따라서 미세먼지를 저감한다는 것은 단순히 입자상 물질 제어를 넘어서 인간, 환경에 위대한 영향을 줄 수 있는 물질들을 제어를 한다는 의미도 포함하고 있다(Cho, 2011). PM₁₀과 PM_{2.5}를 구성하는 성분 중에서 이온성분은 가장 큰 조성비를 차지하고 있으며, 대표적인 구성 성분은 Na⁺, NH₄⁺, K⁺, Ca²⁺, Cl⁻, NO₃⁻, SO₄²⁻이다. 특히 2차 생성물질인 SO₄²⁻, NO₃⁻, NH₄⁺ 등의 수용성 이온성분은 가스상 물질의 대기 중 반응에 의해 대부분 입자상으로 전환되어 시정악화와 기후변화에도 밀접하게 관련되어 있어 관심을 가질 필요가 있다. 이처럼 다양한 오염원으로부터 기인하는 미세먼지를 관리하기 위해서는 미세먼지의 주요 구성성분과 배출원 등을 파악하는 것이 중요하다(Andrews et al., 2000; Chow et al., 2006; Lim, 2014).

Table 2.2는 이온성분들에 대한 각각의 배출원을 나타냈고, Fig. 2.2는 각종 이온성분들의 농도를 입자크기에 따른 분포로써 나타냈다. 2차 생성물질인 SO₄²⁻ 이온은 주로 석탄, 중유연소, 폐기물연소 그리고 산업시설로부터 발생된 가스상 SO₂가 SO₄²⁻의 형태로 산화되어 NH₄HSO₄, (NH₄)₂SO₄, H₂SO₄ 등과 같은 일반적인 형태의 2차 생성물질로 생성되면서 주로 미세입자로써 존재하는 것으로 알려져 있다(Cho, 2011). 자연적 배출원으로는 화산활동, 해양입자, 토양 등을 들 수 있는데 여기서 기인된 성분들은 주로 조대입자에 속해 있다.

NO₃⁻의 경우 인위적 배출원으로 자동차와 같은 이동발생원과 화석연료를 사용하는 발전소, 소각로, 보일러와 같은 고정 발생원에서 배출되는 질소산화물과 관련이 크다. 인위적 오염원에서 화석연료의 연소가스 또는 자동차의 배기가스로부터 배출된 NO_x는 대기 중의 균일 혹은 비균일 광화학반응에 의해 NH₃와 결합하여 가스상 HNO₃로 생성되며 이후 NH₄와 반응하여 NH₄NO₃ 형태의 2차 생성물질로써 미세먼지 영역에 존재하는 것으로 알려져 있다(Oh et al., 2008). 반면에 자연적 배출원로서는 토양과 수중의 미생물의 작용 등에 의해서 조대입자의 영역에 포함되어 있

다. 따라서 NO_3^- 는 조대영역과 미세영역 모두에서 쉽게 관측될 수 있다.

이들 2차 생성물질인 SO_4^{2-} 과 NO_3^- 의 전구물질인 SO_2 , NO_x 의 배출원은 상당히 다르기 때문에 미세먼지 저감방안을 마련함에 있어서는 이들 이온들의 농도와 함께 상대적 기여도 $\text{NO}_3^-/\text{SO}_4^{2-}$ 도 함께 고려되어야 한다. 일반적으로 $\text{NO}_3^-/\text{SO}_4^{2-}$ 의 질량 비율은 고정오염원이나 이동오염원이 대기에 미치는 상대적인 영향을 평가하는 지표가 된다. 도시지역에서 $\text{NO}_3^-/\text{SO}_4^{2-}$ 가 높은 이유로는 이동오염원인 자동차 운행에 따른 NO_x 의 농도가 높기 때문으로 판단되며, 미국의 동북부와 서부에서 나타나는 것처럼 주변지역의 고정오염원인 SO_2 배출원의 존재 여부와도 밀접하게 연관되어 있다. SO_2 배출원이 거의 없는 미국 서부에서는 $\text{NO}_3^-/\text{SO}_4^{2-}$ 의 질량비율은 매우 높은 반면 SO_2 배출원이 밀집해 있는 미국 동북부와 그 영향을 받는 지역에서는 매우 낮게 나는 것으로 알려져 있다(Park and Lim, 2006; Yao, 2002). 한편 질산염은 황산염에 비해 쉽게 휘발되기 때문에 기온이 높은 여름에 질산염의 농도가 감소하여 $\text{NO}_3^-/\text{SO}_4^{2-}$ 의 질량비율이 낮아지는 요인이 될 수도 있다(Minoura et al., 2006)

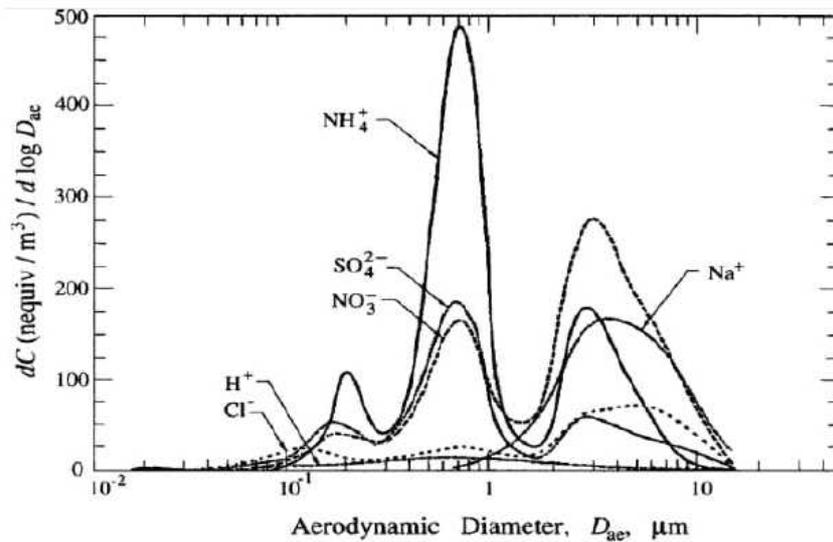


Fig. 2.2 Ion concentration as function of particle size(Source: Chow, 1995).

NH_4^+ 이온의 경우를 살펴보면 일반적으로 대기 중 NH_3 의 주요 발생원은 토양으로 서 토양 중의 NH_3 은 박테리아의 활동과 농업지역에서 사용되는 비료의 사용량에 따라 대기 중 NH_3 농도는 많은 영향을 받는 것으로 알려져 있다(Choi, 2009). 미세 입자에서 NH_4^+ 이온은 주로 SO_4^{2-} , NO_3^- 이온과 결합된 상태로 존재하면서 음이온

을 중화하는 역할을 한다(Yoon, 2002; Oh 2008; Cho, 2011; Lim, 2014). 이러한 NO_3^- 와 SO_4^{2-} 의 NH_4^+ 간의 이온 결합 형태를 추정하기 위해서 이온들의 화학양론비를 사용하여 NH_4^+ 의 농도를 계산하고, 이렇게 계산된 농도값을 실제 측정값과 비교하기도 한다. 모든 NO_3^- 가 NH_4NO_3 의 형태로 존재한다고 가정하고, SO_4^{2-} 는 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 로 존재하는 경우와 NH_4HSO_4 로 존재하는 경우를 가정하여 다음 식으로 계산하게 된다.(Chow, et al., 1996)

$$\text{Calculated } [\text{NH}_4^+] = 0.38 \times \text{SO}_4^{2-} + 0.29[\text{NO}_3^-]$$

$$\text{Calculated } [\text{NH}_4^+] = 0.192 \times \text{SO}_4^{2-} + 0.29[\text{NO}_3^-]$$

이렇게 계산된 두 식의 값을 실측된 값과 비교하여 1:1선과 매우 근접한 값을 알아내어 이온결합 형태를 추정할 수 있다.

Na^+ 과 Cl^- 이온은 주로 자연적 오염원으로 해안가나 도서지역에서 해염입자의 지표성분으로 이용하고 있다. 두 이온은 지역적인 특색이 강하게 나타나므로 해안 인근에서 시료채취가 이뤄질 경우 조대입자에서 농도가 높게 나타나고 있다. Cl^- 이온의 경우 인위적 배출원으로는 소각로, 목재연소, 농업관련 소각 등이 있다(Stelson et al., 1979; Lee, 2009). Ca^{2+} 과 Mg^{2+} 은 주로 자연 기원인 토양 및 해염 등에서 발생하며, 특히 Ca^{2+} 은 다른 이온성분에 비해 황사 발생 시 뚜렷한 농도 증가를 보여 황사발생에 있어서 중요한 지표로써 보고되기도 한다(Kang et al., 2007). K^+ 는 토양과 해양에서 배출되면 조대입자 영역에서 높게 나타나기도 하지만 건조 등과 같은 농업 잔재물이나 나무 등과 같은 생체의 소각 등과 같은 인위적 배출원에서도 배출되어 대기 중에서 미세 입자영역으로 포함되게 된다. 특히 소각장 부근에서나 산불과 같은 대형 화재가 발생했을 경우 혹은 대형 건설현장 부근에서 K^+ 의 농도는 급격하게 증가하게 된다(Yoon, 2002; Cho, 2011; Park, 2014).

Table 2.2 Constituents of atmospheric particles emitted of their sources

Species	P/S	Major Anthropogenic Sources	Comments
SO_4^{2-}	S	Fossil fuel combustion (energy, industrial process, mobile sources)	Ammonium sulfate is the primary component of $\text{PM}_{2.5}$ in the U.S. Natural source: seaspray, sulfate, volcano gaseous sulfur, forest fires
NO_3^-	S	Fossil fuel combustion (energy, mobile sources, biogenics and industrial process)	Ammonium nitrate is a major component of secondary aerosol in the western U.S. Natural sources; soil, forest fires and lightening
NH_4^+	S	Animal husbandry Fertilizer use, Sewage Energy, Industrial process, Mobile sources)	Important compound in nitrate and sulfate chemistry. Natural sources: undisturbed soil and wild animals
Na^+	P	Sea water, deicing	
Cl^-	P	Sea water	Also vegetative burning Prescribed burn, Forest fires
K^+	P	Vegetable burning	residual wood combustion, meat charbroiling
Mg^{2+}	P	Soil, Sea water	
Ca^{2+}	P	Soil, Sea water	

P=Primary, S=Secondary

(Source : Chow, 1995)

2.2.2. 원소성분의 조성

대기 중에 부유하는 미세입자에는 수많은 원소성분들이 미량으로 존재하고 있다. 그런데 이들 미량의 원소들 중에는 인체에 유해한 성분들이 있으며, 이들 성분들은 오염원에 따라서 큰 차이를 보인다. 따라서 미세입자에 함유된 원소성분들에 대해서 파악하는 것은 대기질 관리 전략을 마련함에 있어서 아주 중요한 기초자료를 제공할 수 있기 때문에 대단히 중요한 과정이다. 특히 이러한 입자상 물질들의 대기 중 농도수준에 영향을 미치는 인자로서 개별 배출원을 밝히고 그 기여도를 정량화하는 것이 중요하다.

수용모델은 이러한 배출원의 기여를 밝히고 정량화하는 도구로써 흔히 사용되는데, 이런 형태의 모델은 통상 인자분석 또는 물질수지에 기초하고 있다. 그렇지만 이들 양자의 기법은 각각 배출원에 대한 표시원소(marker elements) 또는 추적자(tracers)에 크게 의존하게 된다. 즉, 특정한 배출원에서 배출되는 물질 중에서 그러한 특정 배출원에서 배출되었다는 것을 확인할 수 있는 고유한 물질(또는 원소)들을 찾을 수 있다면 이는 그 배출원에 대한 추적자 원소 또는 표시원소라고 할 수가 있을 것이다. 따라서 수용모델링에 있어서는, 정량적이든 정성적이든, 또는 배출원의 형태가 어떤 형태이든 간에, 각기 다른 입자상 물질의 배출원에서 배출되는 추적자 원소들에 대한 사전 지식이 요구된다고 할 수 있다(Han et al., 2004).

그렇지만 특정한 배출원과 표시원소 사이의 직접적인 연관성을 찾기가 어렵고, 추적자 화학종이 일반적으로는 어떤 배출원에 대해서만 독특한 것이 아니라는 사실 그리고 다른 배출원들에서도 많은 배출이 있을 수 있고 또 실제로 배출되고 있다는 사실, 끝으로 연료 또는 기술의 변화로 인해서 배출원 목록(source profile)이 세월에 따라 변할 수 있다는 사실 등으로 인해 대기질 자료에 근거하여 입자상 물질의 추적자 원소를 확인하려고 시도하는 연구는 극히 드물다. 더욱이 입자상물질의 크기가 서로 다르기 때문에 동일한 표시원소들의 유효성(validity)에 대한 의구심도 여전히 남는 것이 현실적인 한계이기도 하다. 이처럼 추적자 화학종에 대한 자료가 상대적으로 결핍되어 있다는 관점에서 많은 연구자들은 가능한 많은 원소들을 측정할 것을 권장하고 있는 실정이다(Querol et al., 2007).

그럼에도 불구하고 많은 연구자들은 특정 배출원에 대한 표시원소들을 규명하고자 하는 노력을 꾸준히 해 오고 있다. 미세입자 중에 함유된 원소들의 배출원 역시

자연적인 배출원과 인위적인 배출원으로 크게 나누어 생각할 수 있다. 자연적 배출원은 우선 화산활동, 토양 먼지의 비산, 해염입자의 비말을 들 수 있다. 그리고 인위적 배출원으로서의 화석연료의 연소, 자동차 배출가스, 가정 난방, 철강금속이나 비철금속의 생산 등과 같은 많은 배출원을 들 수 있을 것이다.

토양이나 도로비산 등에 의한 지각성분 그리고 해양에서의 배출 등과 관련된 지식을 보면, 지각성분으로 파악되는 성분들로는 Al, Ca, Fe, Mn, Mg 등을 들 수 있고, 해염을 대표하는 성분으로는 Na를 들 수 있다. 그런데 이들 원소들은 대부분이 입경이 큰 조대입자 영역에 함유되어 있다는 사실이다(Kim, 1998; Kim, 2014). 한반도를 포함한 아시아지역은 아시아 대륙의 풍하층에 위치하고 있어 대륙으로부터 장거리 수송되는 토양기원 입자들의 영향을 크게 받는 사실은 이제 상식이 되어 있다(Son, 2012).

이러한 자연적 배출원에 기인하는 원소들과는 달리 인위적 배출원, 즉 인간의 활동에 의해 기인하는 원소들은 대부분이 미세입자 영역에 속해 있다는 사실이다. 이러한 원소에는 Zn, Pb, V, Cr, Ni, Cu, As, Se, Sr 등을 들 수 있다. 여기서 특히 Pb는 자동차 운행, 식물의 연소, 폐기물 소각, 석탄 연소 등에서 발생한다고 알려져 있으며, 산업지역에서는 철강산업, 유약산업 그리고 도자기 생산에서 발생되어 대기중으로 유입된다고 알려져 있다. 특히 그동안 자동차 추적자로 널리 이용되어 왔는데(Cong et al., 2007), 유연 휘발유의 사용이 오래 전부터 감소하면서 연료보다는 오히려 마모(wear)에서 유래된다고 보고되기도 한다(Sternbeck et al., 2002). 또한 Cu와 Zn은 연료의 연소, 자동차 운행, 폐기물소각 등에서 발생하며, 자동차의 추적자로 이용될 수 있다고 보고되기도 했다(Xu et al., 2012; Yang et al., 2013). Ni은 석탄가스화 과정과 석유정제시 촉매제로 사용하기 때문에 석탄, 석유를 연료로 하는 모든 고정 배출원에서 기인하며, V는 고체 폐기물, 석유, 석탄 및 중유 등의 연소에 기인한다. 특히 V와 Ni은 오일관련 오염원의 주요 표시원소로써 이용된다고 보고된 바 있다(Querol et al., 2007; Park, 2014). As는 화석연료의 연소, 금속의 제련, 석유의 정제 등에서 발생하고 있으며, Se는 석탄과 오일을 사용하는 발전시설에서도 발생하는 것으로 알려져 있어, As와 Se는 석탄연소의 주요 추적자로 이용된다(Querol et al., 2007; Xu et al., 2012). 그리고 Cd는 주로 석탄, 오일, 쓰레기 소각 등과 같이 연소과정에서 발생되고, Mn은 철광석, 그리고 석탄과 석유에 함유되어 있어서 이것을 원료로 사용하는 공장에서 발생한다. Cr은 3가지 형태로 존재하는데

Cr(0)와 Cr(VI)은 제철 및 각종 철강산업 등에서 발생하고, Cr(III)은 토양이나 화산 폭발에 의한 먼지와 가스 등 자연기원에 의해 발생한다. 그리고 Cr, Mn, Cu은 산업 활동으로부터 기인하며 산업관련 오염원의 주요 추적자(marker)로 활용된다(Kim, 1997; Lee, 2009; Kim, 2014).

또한 Querol et al.(2007)에서는 대기질 자료에 근거하여 대기 중 먼지의 배출원에 대한 추적자 원소(tracer elements)를 밝히고자 한 연구가 거는 거의 드물고, 문헌에서 활용 가능한 특정 배출원의 표시원소(tracer elements)를 설명하는 연구들은 대부분 교통 혹은 대규모 연소과정(발전소 등)에 대한 배출에만 관심을 가짐으로써 특정한 산업공정에 대해서는 등한시 하고 있다는 점에 착안하여 표시원소를 제시하려는 연구를 실시하였다. 더욱이 표시원소는 통상 수용점에서는 결정될 수 없으며 배출이 일어나는 동안에 결정된다는 점을 고려했다. 그들은 도시지역에 등록된 평균 농도 범위와 산업 지역에서 다른 미량 원소들의 농도수준을 비교함으로써 수많은 추적자들(tracers)이 개별 산업 활동에 있어서 비교적 더 높은 농도수준을 보이는 것을 찾아서 제시했는데, (1) 철강생산에서는 Cr, Mn, Ni, Zn, Mo, Cd, Se, 및 Sn (때로는 Pb), (2) 구리광 제련에 있어서는 As, Bi, Ga 그리고 Cu, (3) 아연 제련에 있어서는 Zn과 Cd, (4) 유약산업 및 도자기 생산에서는 Zn, As, Se, Zr, Cs, Tl, Li, Co, 및 Pb 의 농도가 높게 연계되어 있다고 보고했다. 또한 Ni과 V은 석유화학 배출 또는 오일 연소의 추적자라고 보고했다. 또한 Zn-Ba 그리고 Cu-Sb의 수준은 도시지역에서 비교적 높았는데, 이는 교통에 의한 배출, 즉, 각각 타이어와 제동장치 마모(brake abrasion)에 기인한다고 했다. 그 외에도 철강산업에서 As, 구리 제련에서 Ti, 그리고 도자기 타일 생산에서 Li, Ti, Sb, 그리고 La 등과 같이 많은 별도의 표시원소들을 밝혀내기도 했다.

터널의 연구결과로부터 자동차 운행(road traffic)에서의 금속 배출과 재부유(재부유)의 영향을 밝히는 연구에서는 더 큰 입자들의 농도와 몇몇 금속들의 농도는 자동차로부터의 배출에 의한 것 보다는 오히려 재부유하는 물질(resuspended matter)에 의해 분명히 지배된다고 보고했다(Sternbeck et al., 2002). 이 연구에서는 자동차에서 유래된다는 Cu, Zn, Cd, Sb, Ba 그리고 Pb과 같은 원소는 연소에서 보다는 오히려 마모(wear)에서 주로 유래되며, Cu, Ba, 그리고 Sb는 제동장치 마모(brake wear)에 기인하게 된다고 했다. 그리고 경유자동차(light duty vehicles)보다 중유자동차(heavy duty vehicles)는 Ba와 Sb의 강력한 방출체이지만 Cu는 아니라고 주장했다.

Weckwerth(2001)은 디젤 검댕 이외에 중금속의 배출은 기존의 수송체계에 의해서 야기되는 가장 중요한 환경문제의 하나이며, 이들 금속원소의 배출은 달리는 열차 혹은 자동차의 각기 다른 부분, 즉 타이어, 브레이크, 배기가스에서 일어난다고 주장했다.

2.2.3. 주성분분석법을 이용한 오염기원 추정

입자상 물질의 대기 중 농도수준에 미치는 개별 배출원의 기여도를 밝히고 정량화하기 위한 도구로써 가장 흔히 사용하는 것이 수용모델이다. 이런 형태의 모델은 통상 요인분석(factor analysis) 혹은 물질 수지(mass balance)에 기초하고 있는데, 전자의 기법에는 주성분 분석(principal component analysis), PMF(positive matrix factorization) 등을 들 수 있고, 후자로는 CMB(chemical mass balance) 등이 있다. 전자의 주성분분석법은 응용통계학적 분석분야로서 이용하는 수용방법론 중 한 기법인데, 각종오염원의 질량기여도를 결정하는데 사용되어지고 있다. 이러한 주성분 분석(PCA)법은 다변량 자료간에 상호관계를 갖게 되면 변수의 차원을 축소하여 하나의 최대분산을 설명할 수 있는 최소 성분의 수를 결정하는 방법인데 서로 유사한 변수들끼리 묶어 주성분을 도출하게 된다. 대기 중에서 채취된 입자상물질 구성성분의 기원 및 각 특성을 규명하는 통계적 분석방법으로 유용하게 사용되고 있다 (Roscoe, 1982; Baek et al., 1992; Yang, 2002). 주성분 분석과정은 모든 변수들에 대한 상관관계행렬을 계산하여 상호 관련성을 파악하며, 이 상관관계 행렬이 주성분 분석의 입력 자료가 되어 주성분을 구하게 된다. 주성분 추출의 단계에서 얻어진 상관행렬은 개별변수간의 상관관계를 알려주지만 행렬로서 의미 있는 주성분을 확인하기 어렵다.

주성분의 수를 결정하는 것은 주성분이 설명해 주는 분산량인 고유치 (eigenvalue)가 1보다 큰 주성분으로 결정하는 방법인 Kaiser 방법과 고유치의 값이 큰 폭으로 떨어지는 점에서 주성분의 수를 결정하는 score test 방식이 있다. 고유치란 각 주성분이 영향력을 정성적으로 설명할 수 있는 변수의 분산도를 의미하며, 고유치가 1이상이라 함은 한 요인이 1 이상의 변수를 설명할 수 있다는 것이다. 주성분의 적재량(factor loading)은 각 변수와 주성분간의 상관관계의 정도를 나타낸다. 그러므로 각 변수들은 주성분 적재량이 가장 높은 주성분에 속하게 된다. 주성분 적재량이 어느 정도 커야 하는지에 대한 일반적인 기준은 보통 ± 0.3 이상이면 유의하다고 보지만 보수적인 기준은 ± 0.4 이상이다. 그리고 ± 0.5 이상인 경우는 매우 높은 유의성을 가진 것으로 본다(Choi, 2008).

주성분의 수가 결정되면 이에 대한 보다 나은 해석을 위해 요인들을 회전 시키게 된다. 회전에 의해서는 주성분의 적합도는 달라지지 않으므로 상관행렬이 달라지더

라도 공유치(communality)나 설명되는 분산의 비율은 달라지지 않는다. 회전 방법에는 직교회전(orthogonal method)과 사교회전(oblique method) 방법이 있다. 사교회전은 요인들 간에 독립을 유지하지 않는 방식이며 주성분간의 실제적인 관계를 나타내고자 하기 때문에 설득력은 다소 약하다. 직교회전은 요인들 간에 독립을 유지하는 방식으로 주성분을 추출한다. 따라서 각 주성분은 다른 주성분들과는 상호 독립적이다. 직교회전 방법에는 Quartimax, Varimax, Equimax rotation 등이 있는데 이중 가장 널리 사용되는 방법은 Varimax 방법이다. Varimax 방법은 주성분행렬에서 각 열의 주성분 적재량을 제공한 값의 분산을 최대화시켜 각 주성분을 쉽게 설명하는 방법으로서 각 주성분의 적재량이 1.0과 0.0의 양극에 가깝도록 만들어진다. 따라서 각 열마다 주성분 적재량이 높은 변수의 수를 최소화시키는 효과가 있다. 따라서 주성분 분석을 실시하는 목적이 각 변수들의 분산의 구조를 이해하려는 목적보다는 각 주성분들의 특성을 알고자 하는 경우 그리고 그 목적이 단순구조를 만들고자 하는 경우에는 더욱 유용하게 사용할 수 있다.

Baek et al.(2007)에서는 포항지역을 대상으로 철강 산업단지과 주거지역을 선정하여 이온 성분 4종(Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , NH_4^+), 원소 18종(Al, Ca, Fe, Cu, Zn, Ba, Pb, K, Mn, Mg, Cd, Cr, Ni, V, Sb, Ti, Na, As), 가스상물질 3종(CO , SO_2 , NO_2), 그리고 기온과 바람을 분석하여 주성분 분석을 실시하여 비교 분석하였다. 그 결과 철강 산업단지에서는 5개의 주성분에 의해 전체 분산의 76.4%가 설명되었다. 각각의 주성분을 살펴보면, (1) 토사/도로상의 재비산먼지(Al, Ca, Zn, Mg, Ti, Na), (2) 2차 생성입자 (NO_3^- , NH_4^+ , SO_4^{2-}), (3) 해염입자(Cl^-)와 철강산업(Fe, Ni, V, Mn), (4) 계절의 요인(기온, 풍속), (5) 자동차 배기(NO_2 , CO)으로 나타났다. 주거지역에서도 5개의 주성분이 도출되어 78.4%가 설명되었다. (1) 이차생성입자(NO_3^- , SO_4^{2-} , NH_4^+)와 연료연소(Ni, V, Sb), (2) 토사/도로상의 재비산 먼지(Al, Ca, Zn, K, Na)와 높은 상관을 나타냈으며, (3) 계절의 요인(기온, 풍속), (4) 자동차 배기(Pb, NO_2 , CO), (5) 해염(Cl^-)과 철강산업(Fe, Mn, Cr)으로 나타났다. 두 측정지점 모두에서 먼지농도의 변동에 가장 큰 기여를 하는 인자는 도로/토사의 비산먼지 및 이차생성입자인 것으로 나타났다.

Ryu and Kim.(2005)에서는 광주지역의 봄철과 여름철에 3단 DRUM입פק터를 이용하여 $\text{PM}_{2.5}$ 를 3사이즈(A(2.5~1.15 μm), B(1.15~0.34 μm), C(0.34~0.09 μm))로 구분하여 원소성분(19종)을 포집하고 PCA분석을 이용하여 배출원을 조사 하였다. 그 결

과 미세먼지에서의 붓철과 여름철 발생원은 석탄(As, Se) 석유(V, Ni)의 연소 생체 소각(S, K), 철강(Cr, Mn, Fe) 및 비철금속(Ti, Cu, Cr, As, Se) 산업에 의한 오염원들이 주로 영향을 미치는 것으로 추정되었다.

Han et al.(2004)은 우리나라의 제주도 고산측정소에서 2005년 5월에 8-stage DRUM impactor를 사용하여 19종의 원소를 분석하여 입경별 PCA 결과와 배출원 목록(source profile)으로부터 대표적인 오염원의 지표성분을 결정하였는데, 그 결과를 토양(Si, Al, Fe, Ca, K, Mn, Ti, V, Rb), 해염(Cl, Br), 석탄 연소(S, As, Se), 기름보일러(S, V, Ni, Si), 철강(Fe, Al, Ti, Ca, Mn), 비철강(Zn, Ni, Cu), 그리고 생체 연소(K, Cl, S)로 구분하여 제시하였다. 그리고 2.5~12 μm 의 조대영역의 경우 주로 토양, 해염, 석탄연소, 비철금속산업의 영향을 받은 것으로 나타났고, 아주 미세영역(0.09~0.56 μm)에서는 생체연소, 기름 및 석탄연소, 철강 및 비철금속산업의 영향을 받으며, 이들 두 사이의 입경(0.56~2.5 μm)에서는 도로변 비산먼지, 기름보일러, 철강 및 비철강산업, 쓰레기 소각 및 석탄 연소 생성물들의 영향이 큰 곳으로 추정하였다.

Lim et al.(2010)은 경기도 시흥시에서 산업지역 2곳(시화, 반월)과 주거지역(정왕)에서 PM₁₀의 원소성분 12종(Al, As, Cd, Cr, Fe, Mn, Ni, Pb, Sb, Se, V, Zn)을 분석하고 PCA분석을 하였다. PCA분석 결과 산업지역 2곳과 주거지역 모두 흙/도로 먼지, 산업 활동, 연료 연소와 해염을 특징을 가지고 있었다. 각 오염원 원소들을 살펴보면, (1) 흙/도로 먼지의 원소로 Al, Fe, K, Si, Ti, Ba, Cu 등을 구분하였고, (2) 산업활동의 marker로 As, Cd, Cr, Pb, Sb, Se, 그리고 Zn로, (3) 석탄과 오일 쓰레기 소각장의 연소로는 Cd와 Pb로 구분하였다. 특히 Pb의 경우 유연휴발유 사용이 줄어들고 무연휴발유를 사용하면서, 자동차 운행으로 인한 오염원보다는 소각로의 주요발생원으로 알려져 있다. (4) 연료연소성분 중 석탄연소는 S, Se, As로, 난방연료의 연소 및 오일 연소에는 Ni과 V로 구분하였다.

이러한 기초연구들은 대체로 주성분 분석을 하기위하여 통계 패키지를 이용하여 분석하는데, 먼저 이온성분과 원소성분간의 상관성을 분석하고, 각 성분들에 대한 상호 연관성을 파악하기 위해 주성분 분석을 실시한다. 주성분분석시에 인자의 수를 결정하기 위해서 각각의 인자로 설명할 수 있는 분산의 총합인 고유치가 1 이상인 인자로 채택하여 주관적인 요소를 배제하였으며, 주성분들의 특성을 알고자 직교회전(orthogonal rotation) 방법인 Varimax법을 이용하고 있었다.

III. 연구방법

3.1. 시료채취

3.1.1. 시료채취 지점

본 연구에서 미세먼지는 Fig. 3.1에 제주특별자치도 연동 대기질 자동모니터링 측정소 (33°29'23.78"N, 126°30'1.38"E)에서 채취하였다. 이 채취지점은 도심지역에 위치하므로 주변도로를 통해 차량통행이 빈번하고, 관공서와 상업시설이 많이 분포하고 있으며, 시료채취 하는 기간 동안 인근에서는 아파트 건축공사 등이 꾸준히 이루어지고 있었다.

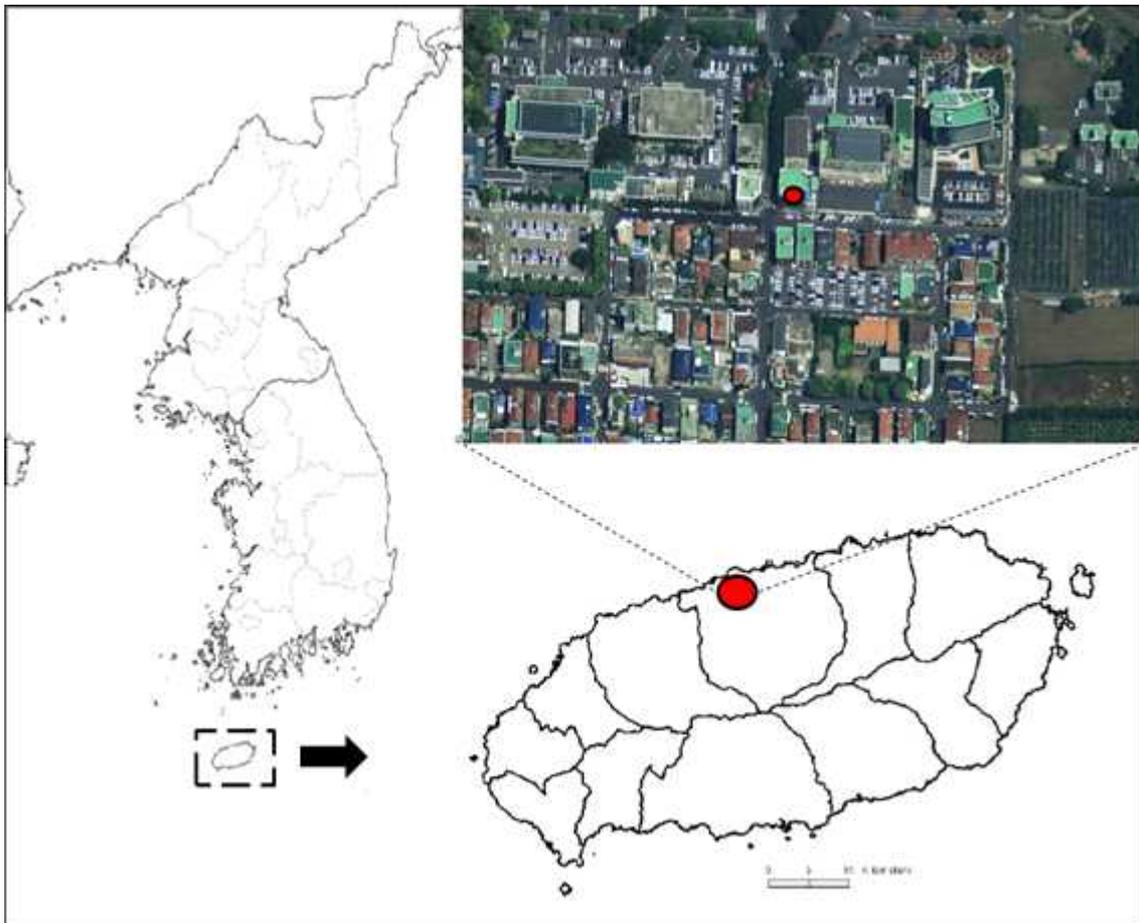


Fig. 3.1. Sampling site.

3.1.2. 시료채취 기간

본 연구에서 2013년 10월부터 2014년 5월 그리고 2014년 10월부터 2015년 2월까지 매월 2주에 걸쳐 PM₁₀과 PM_{2.5} 시료를 동시에 채취를 하였다(Table 3.1). 시료의 채취시간은 48시간 또는 72시간 이었으며, 원칙적으로는 연속 채취를 실시했다. 측정기간 중 하절기(2014년 6월부터 9월)에는 기상 악화와 장비의 고장으로 인해 장시간 시료를 채취하지 못하였다.

Table 3.1. Sampling condition

Month	Sampling Period	Sampling Time	Number of Samples
Oct_2013	10/14~30	12 day	6
Nov_2013	11/19~27	8 day	4
Dec_2013	12/15~29	14 day	6
Jan_2014	1/8~22	11 day	6
Feb_2014	2/12~26	11 day	5
Mar_2014	3/10~21	10 day	5
Apr_2014	4/14~25	11 day	5
May_2014	5/17~21	4 day	2
Oct_2014	10/15~29	14 day	6
Nov_2014	11/17~28	8 day	4
Dec_2014	12/15~29	14 day	6
Jan_2015	1/16~23	6 day	3
Feb_2015	2/16~27	6 day	3

3.1.3. 시료채취 기기

미세먼지의 채취에는 Sequential Air Sampler (PMS-103, APM Engineering, Korea)를 이용하였다. 이 장치는 시료 채취 시 MFC(Mass Flow Controller)가 부착된 자동 시스템을 사용하여 초기부터 종료 시 까지 지속적으로 16.7 L/min의 유량으로 흡입하였으며, 이는 온도와 압력을 자동으로 보정하여 오차가 유량의 $\pm 2\%$ 이내를 유지시켰다. 시료 채취가 끝난 필터는 현장에서 47mm petri slide에 옮겨 밀봉한 후 실험실의 테시게이터에서 항량시켰다.

PM₁₀의 채취에 사용된 sampler는 도입부에 PM₁₀ 분립장치(PMSL0400)를 통하여 유입된 시료공기를 일정 유속이 형성하는 관성과 회전운동을 이용하여 PM₁₀ 입자들을 포집하였다. PM_{2.5} 채취에 사용된 sampler에는 PM₁₀ sampler에 추가로 PM_{2.5} WINS Impactor(PMS2000)를 설치하여 PM_{2.5} 입자를 분립하여 필터 상에 채취하였다. 이때, PM_{2.5} WINS Impactor의 내부에는 비휘발성 오일을 사용하여 분립효율을 높이도록 구성되어 있다(Fig. 3.2).



Fig. 3.2. PM₁₀ and PM_{2.5} sampler.

1) PM₁₀ Impactor

2) PM_{2.5} WINS Impactor

3.2. 측정 및 분석

3.2.1. 질량농도 측정

PM₁₀과 PM_{2.5}의 질량농도는 필터(PTFE, Tish Scientific, 46.2mm with support ring)를 데시게이터에서 항량이 될 때까지(48시간 이상) 건조시킨 후 microbalance (Mettler Toledo-MX5)를 이용하여 시료 채취 전과 후의 무게차이로써 구하였다. 필터의 무게 측정에서는 3회씩 칭량을 실시하여 평균한 값을 사용하였다. 필터의 무게 측정 전 Universal Anti-static kit(Mettler Toledo)를 이용하여 정전기를 줄여 측정오차를 줄였다. 질량농도는 측정된 질량을 총 유량으로 나누어 단위 부피당 질량($\mu\text{g}/\text{m}^3$)으로 환산하여 질량농도를 산출하였다.



Fig. 3.3. Microbalance and Universal anti-static kit.

3.2.2. 수용성분 분석

가) 시료전처리

질량농도 측정이 끝난 필터는 분석을 실시하기 전까지 47mm petri slide를 이용하여 밀봉시켜서 - 20℃ 냉동고에 분석 전까지 보관하였다.

시료분석 직전에 47mm필터를 이등분으로 절단하여 한 부분을 이온성분 분석에 이용하였고, 나머지 부분은 원소성분의 분석에 이용하였다.

수용성 이온성분의 분석에 사용되는 시료 필터는 다시 4등분으로 잘게 나누어 PTFE 재질의 100 mL 용기(Nalgene Bottle)에 담고 에탄올 0.2 mL를 가하여 습윤시킨 후, 초순수 30 mL를 가하였다. 초음파세척기(Scilab SUC-D22H)에서 30분 동안 돌린 후, 다시 진탕기에 넣고 250 rpm으로 1시간 동안 수용성 이온성분들을 용출시켰다. 그리고 불용성 성분을 제거하기 위해 주사기필터(Whatman, PVDF syringe filter, 0.45um)로 여과하여 코니칼 튜브(BD Falcon Conical Tubes)에 거른 후 Ion Chromatography(IC) 전용 vial에 10 mL 옮겨 이온성분을 분석하였다.

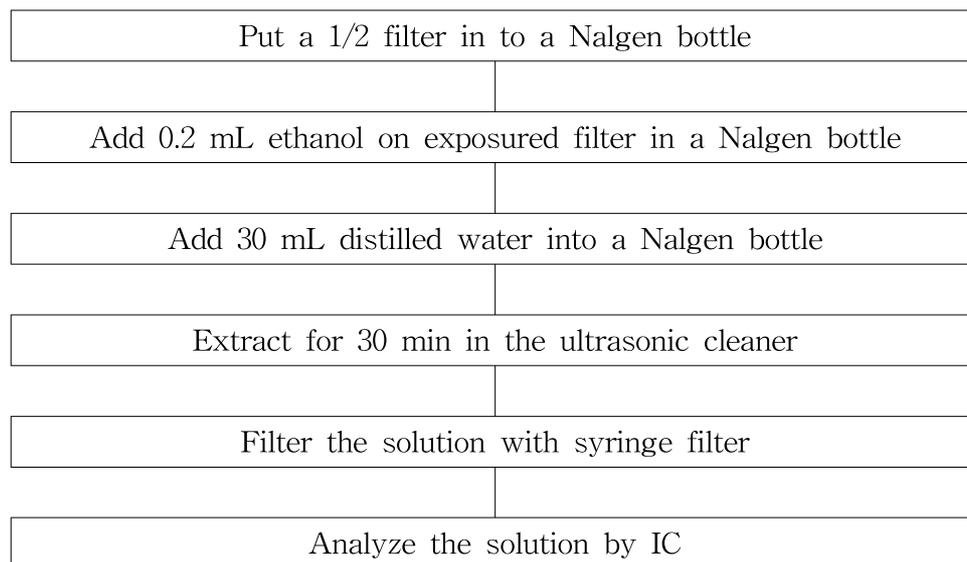


Fig. 3.4. Procedure for analysis of ionic species.

나) 양이온분석

PM₁₀과 PM_{2.5}에 함유된 수용성 이온성분은 IC를 이용하여 분석 하였다. 양이온(NH₄⁺, Na⁺, K⁺, Ca²⁺, Mg²⁺)은 Metrohm Modula IC (818 IC Pump, 819 IC detector)를 사용하여 Metrohm metrosep C4-150 분리관, 유속 0.9 mL/min , 주입부피 25 µL, 2.5 mM HNO₃ 용리액의 조건으로 분석하였다. 표준검정곡선은 Na⁺, K⁺, Ca²⁺, Mg²⁺의 경우 Accustandard사의 100 ppm 표준용액을 사용하여 0.1, 0.5, 1.0, 5.0 µg/mL 농도로 희석한 용액을 이용하여 작성하였다. 기기검출한계는 Table 3.1에 나타내었다.

다) 음이온분석

음이온(Cl⁻, NO₃⁻, SO₄²⁻)은 Metrohm 881 Compact IC Pro를 사용하여 Methrohm Metrosep A-SUPP-5 분리관, 유속 0.7 mL/min, 주입부피 50 µL, 1.0 mM NaHCO₃/3.2 mM Na₂CO₃ 용리액, 200 mM H₂SO₄ 써프레스용액의 조건으로 분석하였다. 표준검정곡선은 Accustandard사의 100 ppm 표준용액을 사용하여 0.1, 0.5, 1.0, 5.0 µg/mL 농도로 희석한 용액을 이용하여 작성하였다. 기기검출한계는 Table 3.2에 나타내었다.

Table 3.2. Instrumental detection limit(IDL) for IC analysis

	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	Na ⁺	NH ₄ ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺
IDL (µg/L)	0.400	2.604	1.026	1.507	4.573	8.947	5.672	8.103

3.2.3. 원소성분 분석

가) 시료전처리

시료채취가 이루어진 47mm 필터를 이등분의 나머지 한쪽은 Microwave 산분해법을 이용하여 원소성분의 분석을 실시했다. 측정된 필터 중 2013년 10월은 전처리 과정에서 장비고장으로 인해 분석하지 못하였다.

본 연구에서 실시한 원소성분 분석의 전처리 과정으로는 EPA “Compendium of Methods for the Determination of Inorganic Compounds in Ambient Air (1999)”, 중 Method IO-3 (Selection, Preparation and extraction of filter material)의 Microwave Digestion 산분해법으로 전처리하였다. 이 때 산 용액은 5.55% HNO₃와 16.75% HCl의 혼합산을 10mL를 사용하였고 마이크로파 산 분해를 거친 용출 용액은 주사기 필터(Whatman, PVDF syringe filter, 0.45 μm)를 사용하여 불용성 입자를 여과하였다. 사용한 용기는 3% HNO₃와 8% HCl의 혼합산 10 mL로 세척한 후 이를 여액과 합하여 용량플라스크에서 25 mL가 되도록 초순수로 희석하였다.

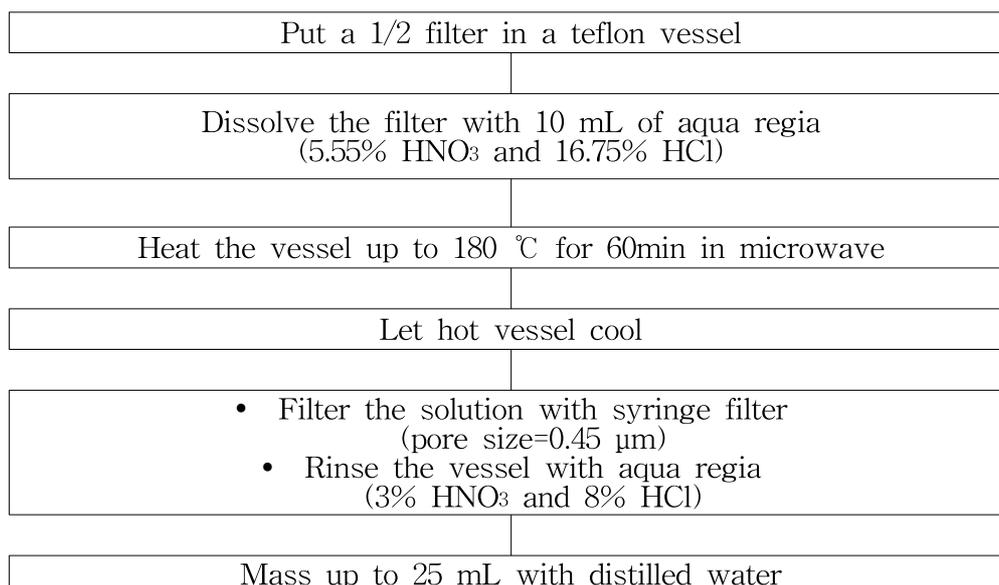


Fig. 3.5. Procedure of pretreatment for elemental analysis.

나) 원소성분 분석

분석에 사용된 기기는 ICP-MS (Agilent 7700S)로서, 분석 시 표준용액은 Accu standard 사의 ICP용 1000 µg/mL 용액을 초순수와 혼산 용액으로 희석하여 조제하였고, 희석용매는 시료의 전처리와 동일한 비율의 HNO₃과 HCl 혼합액을 사용하였다. 검정곡선 작성에 사용한 표준용액은 시료의 농도에 따라 고농도 성분들은 0.01~5.0 µg/mL, 저 농도 성분들은 0.01~1.0 µg/mL 범위로 조제하여 사용하였다. 본 연구에서는 총 53종의 원소성분을 대상으로 분석을 시도하였고, 이들 원소 분석을 위한 ICP-MS의 기기조건 및 기기검출한계는 Table 3.3와 Table 3.4에 나타냈다.

Table 3.3. Instrumental conditions of ICP-MS used in this study

Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry - Agilent 7700S			
- RF power		1.55KW	
- RF generator		27MHz	
	No gas mode	Carrier gas	0.22 L/min,
		Carrier gas	0.30 L/min,
- Gas flow rate	He gas mode	He flow	4.5 mL/min
		Carrier gas:	0.22 L/min,
	H2 gas mode	H2 flow:	5.2 mL/min
	sampling depth		8.0 mm
	sampling cone		Nickel. 1 mm diameter
- Sampling condition	skimmer cone		Nickel. 0.4 mm diameter
	Nebulizer		MicroMist nebulizer
	Nebulizer pump		0.10 rps

Table 3.4. Instrumental detection limit for ICP-MS analysis

Element	IDL(ppb)	Element	IDL(ppb)
Li	0.0000	Sn	0.0392
Be	0.0000	Sb	0.0122
Na	5.3400	Cs	0.0108
Mg	0.1316	Ba	2.2790
Al	0.4165	La	0.0000
K	0.6243	Ce	0.0000
Ca	3.8580	Pr	0.0000
Sc	0.0669	Nd	0.0000
V	0.0000	Sm	0.0000
Cr	0.0184	Eu	0.0000
Mn	0.0358	Gd	0.0000
Fe	0.0909	Tb	0.0000
Co	0.0056	Dy	0.0000
Ni	0.1198	Ho	0.0000
Cu	0.0188	Er	0.0000
Zn	3.7960	Tm	0.0000
Ga	0.0000	Yb	0.0000
As	0.0894	Lu	0.0000
Se	0.0000	Hf	0.0000
Rb	0.0000	Ir	0.0018
Sr	0.1461	Pt	0.0076
Y	0.0000	Au	0.2060
Ru	0.0000	Tl	0.0017
Rh	0.0000	Pb	0.0108
Pd	0.0000	Th	0.0000
Ag	0.0113	U	0.0000
Cd	0.0246		

IV. 결과 및 고찰

4.1. PM₁₀과 PM_{2.5}의 질량농도

Table 4.1은 PM₁₀과 PM_{2.5}의 질량농도에 관련된 통계량을 월별로 나타냈다. 측정 기간 동안의 전체 평균 농도를 보면 PM₁₀은 $26.45 \pm 6.12 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 이었고, 이 경우 최대값은 $43.94 \mu\text{g}/\text{m}^3$, 최소값은 $7.88 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 이었다. PM_{2.5}의 전체 평균농도는 $18.35 \pm 5.38 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 이었으며, 최대값은 $33.85 \mu\text{g}/\text{m}^3$, 최소값은 $5.36 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 이었다. 본 연구에서 PM₁₀과 PM_{2.5}의 질량농도에 있어서 PM_{2.5}의 질량농도가 동일 시간대의 PM₁₀보다 높게 측정된 경우가 총 61회 중 4회 있었다. 그렇지만 이 경우에도 유효한 결과로 판단하고 결과의 제시에 포함하여 고찰했다.

측정된 PM₁₀과 PM_{2.5}의 평균농도는 우리나라와 제주특별자치도의 대기환경기준의 연간기준(PM₁₀ : $50 \mu\text{g}/\text{m}^3$, PM_{2.5} : $25 \mu\text{g}/\text{m}^3$)을 만족하고 있는 것으로 판단된다. 타 지역에서 측정된 이전의 연구결과들과 비교하면(Table 4.2), 국가 배경농도 측정소가 위치하고 있는 제주도 해안가 전원지역인 고산 그리고 부산시의 해안지역과는 비슷한 농도 수준을 보이지만, 포항시의 도심지역과 수원시의 주거지 지역에 비해서는 비교적 낮은 수준이었다(Baek et al., 2008; Jeon, 2010; Lim, 2014; Hyen et al., 2014). 그리고 외국의 경우를 보면 중국 베이징 도심지역에 비해서는 크게 낮은 수준이고, 전원지역인 일본 사이타마와는 비슷한 농도 수준을 보였다(Naser et al., 2008; Liu et al., 2014).

Fig. 4.1은 PM₁₀과 PM_{2.5}의 월별 질량농도의 변화를 나타낸 그림이다. 본 연구에서는 강수현상의 집중으로 인해 대기 중 미세먼지 농도가 전반적으로 낮게 나타나는 것으로 알려진 하절기의 자료가 없어 계절별 변화를 면밀하게 파악할 수는 없지만, PM₁₀과 PM_{2.5} 모두 4월과 5월에 농도가 증가하는 것으로 나타났는데, 이는 봄철에 제주도 지역의 지리적 특성상 중국으로부터 유입되는 미세먼지의 영향을 받고 있는 것으로 판단된다. 다음으로 1월에 대체적으로 높은 값을 나타내는데, 겨울철에는 지역 내의 가정 난방 등으로 에너지 사용량이 증가하여 이로 인한 미세먼지 배출의 증가와 관련이 있다고 생각된다.

Table 4.1. Mass concentrations of PM₁₀ and PM_{2.5} measured in this study

Month	PM ₁₀ (µg/m ³)			PM _{2.5} (µg/m ³)			[PM _{2.5}] M ₀]
	Mean	SD	Range	Mean	SD	Range	
Oct_2013	28.94	9.09	18.83~43.94	12.48	7.11	5.36~22.91	0.43
Nov_2013	16.99	5.90	8.33~21.22	12.52	3.96	7.86~15.98	0.74
Dec_2013	27.11	7.20	16.40~36.06	13.12	3.72	8.51~19.10	0.48
Jan_2014	29.74	6.95	20.92~39.90	24.32	9.27	13.24~33.85	0.82
Feb_2014	26.25	5.98	21.62~33.98	17.42	4.21	13.16~22.18	0.66
Mar_2014	26.58	7.94	17.94~39.38	17.12	6.11	9.69~24.95	0.64
Apr_2014	31.17	6.09	23.60~37.56	23.18	6.11	18.44~33.73	0.74
May_2014	36.11	2.81	34.12~38.10	29.55	0.96	28.88~30.23	0.82
Oct_2014	17.54	6.68	7.88~27.14	15.57	5.04	8.52~23.60	0.89
Nov_2014	17.30	9.47	11.42~31.28	13.36	6.20	6.52~21.43	0.77
Dec_2014	23.44	9.21	11.67~39.17	18.76	10.00	5.83~33.19	0.80
Jan_2015	29.61	10.41	20.06~40.71	23.90	6.48	19.04~31.25	0.81
Feb_2015	33.12	9.18	25.48~43.30	17.31	5.36	13.96~23.49	0.52
Mean	26.45	6.12	7.88~43.94	18.35	5.38	5.36~33.85	0.69

Table 4.2. Comparison of PM₁₀ and PM_{2.5} concentrations with those of other sites

Site	Sampling period	Area	Concentration ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)		$\frac{[PM_{2.5}]}{M_0}$	Reference	
			PM ₁₀	PM _{2.5}			
Jeju city	2013~2015	urban, downtown	26.45	18.35	0.69	This study	
Gosan	2012~2014	coastal, background	34.5	15.3	0.44	Hyeon et al., 2014	
Busan Joa-dong	2006~2008	urban, coastal area	32.1	20.1	0.63	Jeon, 2010	
Gwang-ju	2013	urban	Winter	48.0	35.0	0.73	Lee et al., 2014
			Spring	37.0	23.0	0.62	
Pohang	2003	urban, residential	40.9	30.6	0.74	Baek et al., 2008	
Suwon	2011	urban, residential	55.7	35.8	0.64	Lim, 2014	
Beijing	2009~2010	urban	187	92.6	0.50	Liu et al., 2014	
Saitama	2004	urban, background	Winter	28.0	23.0	0.81	Naser et al., 2008
			Summer	33.0	27.0	0.82	

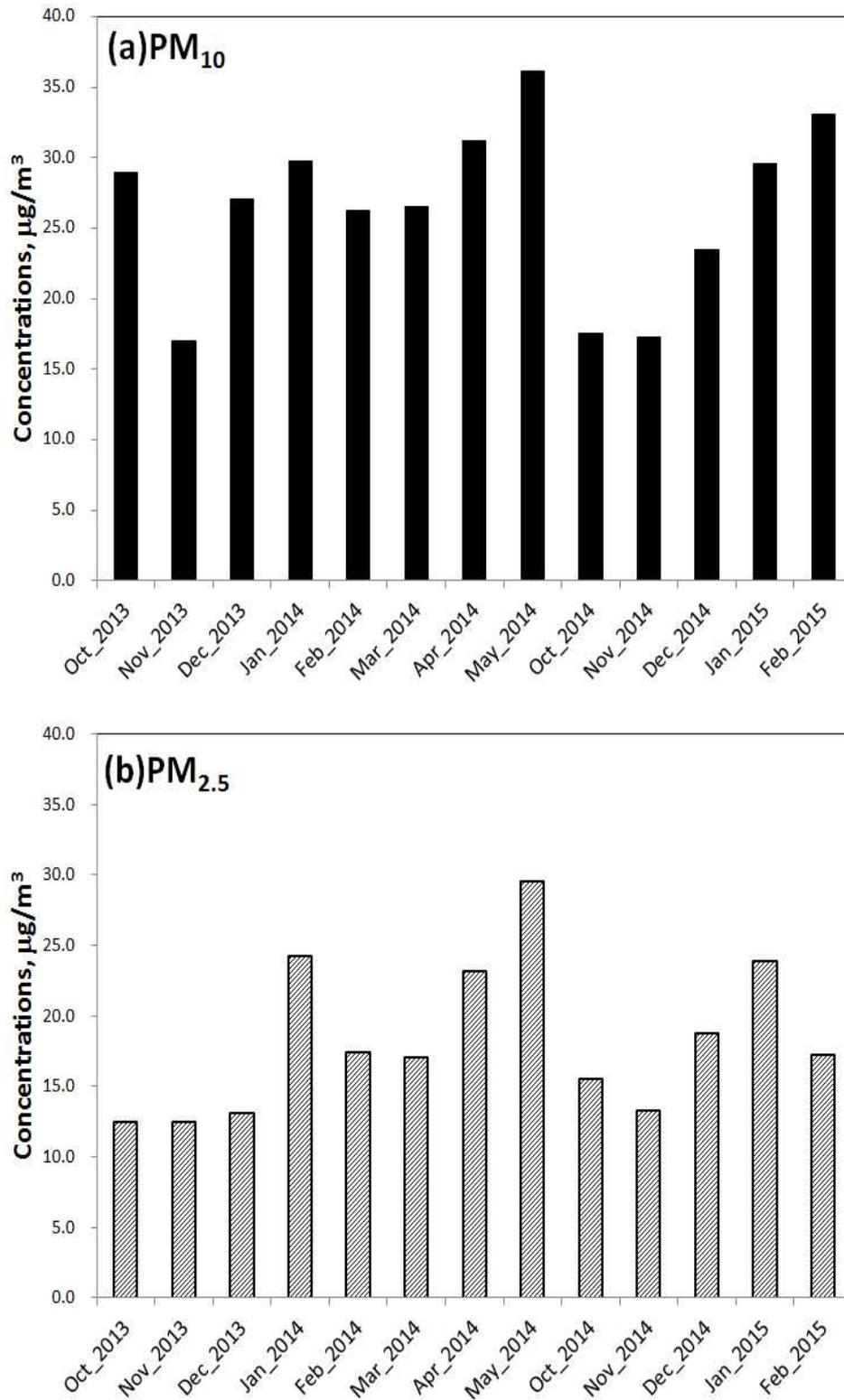


Fig. 4.1. Monthly variation of mass concentration of PM₁₀ and PM_{2.5}.

Table 4.1에서 PM₁₀에 대한 PM_{2.5}의 비율(PM_{2.5}/PM₁₀)은 전체적으로 평균 0.69로 나타났는데, 이는 제주시 도심지역에는 미세한 입자가 많이 차지하고 있는 것을 알 수 있다. 이러한 결과는 해안가 전원 지역인 제주도의 고산지역보다는 상당히 높은 것으로 나타났지만, 도시지역인 포항과 수원과는 비슷한 수준을 보였다. 이는 시료 채취가 이루어진 지점이 제주시의 중심지역으로 관공서와 상업시설이 집중되어 있고 차량 통행이 많으므로 인해 PM_{2.5}의 비중이 높아진 것으로 생각된다.

4.2. PM₁₀과 PM_{2.5}의 조성 특성

4.2.1. 이온성분의 조성

가) 이온수지

PM₁₀과 PM_{2.5}에 함유된 양이온과 음이온의 당량비($\sum\text{cation}/\sum\text{anion}$)를 살펴보면, PM₁₀과 PM_{2.5}에서 각각 1.17 ± 0.19 , 1.17 ± 0.44 으로 이론적인 당량비 1보다 다소 큰 값을 보임으로써 양이온 과잉인 상태(즉, 음이온이 부족한 상태)로 나타났다. PM₁₀ 전체시료(n=61) 중에서 이 값이 1.0 보다 작게 나타난 시료는 2개로 전체의 3.3%에 불과 했으며, PM_{2.5}에서는 9개로써 전체 시료(n=61)의 14.8 % 정도였다. 이처럼 양이온 과잉인 상태로 나타나는 것은 CO₃²⁻와 HCO₃⁻ 등과 같은 음이온 성분들을 측정하지 않았기 때문일 것이다(Noguchi and Hara., 2004; Wang et al., 2005; Park and Lim., 2006). 그럼에도 불구하고 양이온과 음이온 간의 상관관계를 보면(Fig. 4.2), R² 값이 PM₁₀에서는 0.93, PM_{2.5}에서는 0.91로 높게 나타났다. 이러한 결과로 보아 본 연구에서 수용성 이온성분에 대한 분석데이터는 비교적 신뢰성이 있는 분석 결과를 나타내고 있는 것으로 판단된다.

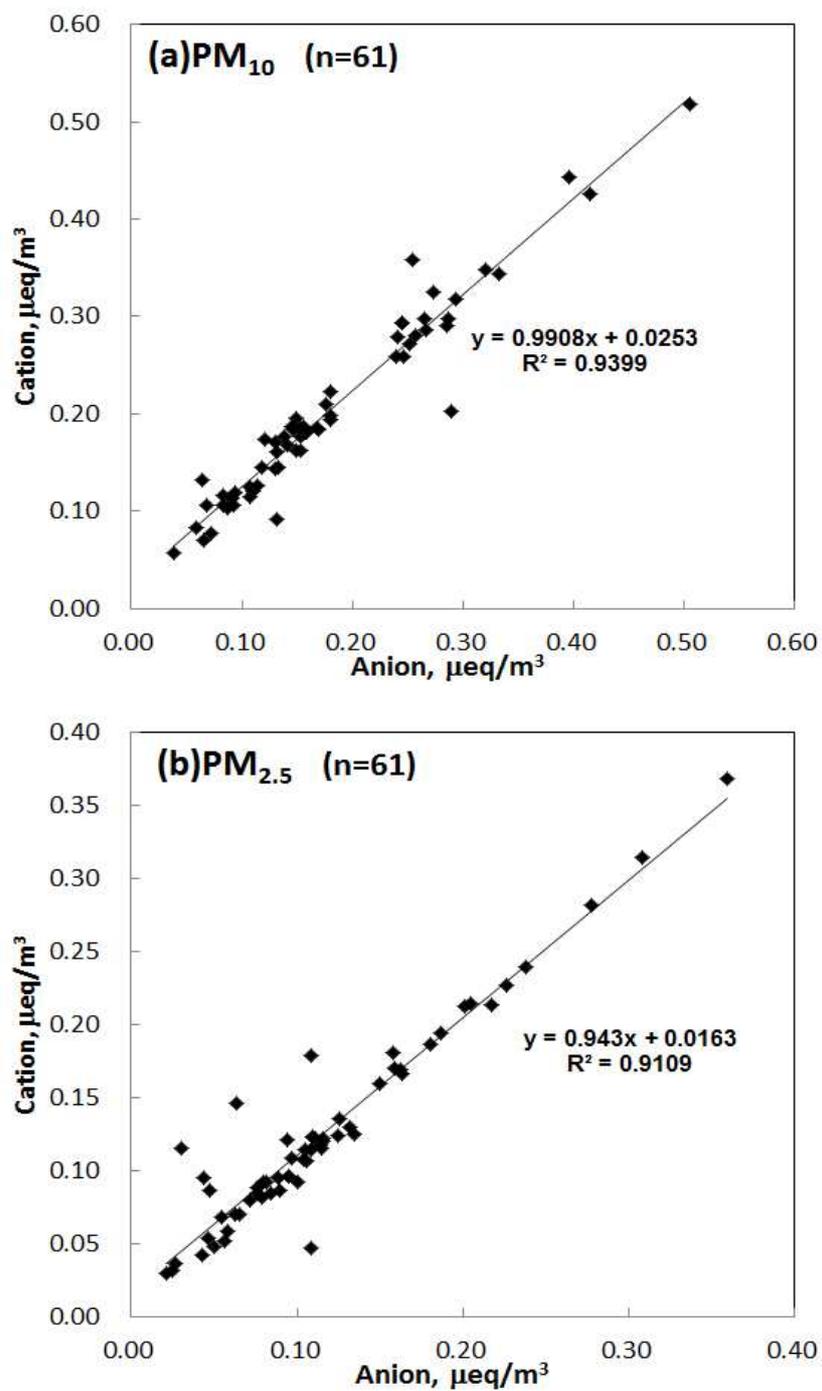


Fig. 4.2. Relationship between $\Sigma[\text{cation}]$ and $\Sigma[\text{anion}]$ of PM_{10} and $PM_{2.5}$.

나) 이온성분의 농도수준

제주시 도심지에서 채취된 PM₁₀과 PM_{2.5}에 있어서 양이온(NH₄⁺, Mg²⁺, K⁺, Ca²⁺, Na⁺)과 음이온(SO₄²⁻, NO₃⁻, Cl⁻)의 농도수준을 Table 4.3에 나타냈다. 표에서 보면 PM₁₀에서는 SO₄²⁻가 가장 높게 나타났으며, 다음으로 NO₃⁻ > NH₄⁺ > Na⁺ > Cl⁻ > Ca²⁺ > K⁺ > Mg²⁺의 순으로 나타났다. 그리고 PM_{2.5}에서는 SO₄²⁻ > NH₄⁺ > NO₃⁻ > Na⁺ > K⁺ > Ca²⁺ > Cl⁻ > Mg²⁺의 순으로 PM₁₀과는 다소 차이를 보였다.

Fig. 4.3은 PM₁₀과 PM_{2.5}에 함유된 수용성 이온성분들의 구성비를 보인 것이다. 우선 PM₁₀에서 SO₄²⁻를 보면 평균농도가 5.86±2.63 µg/m³으로써 전체 이온성분의 43.0%에 상당하는 것으로 나타났고, NO₃⁻의 경우 평균농도가 2.86±1.29 µg/m³으로써 전체 이온성분의 21.0%를 차지하였다. 그리고 NH₄⁺는 2.22±1.11 µg/m³으로 전체 이온성분의 16.3%에 상당하는 수준이었다. 이처럼 2차 생성입자에서 유래된 성분으로 알려진 이 세 성분들은 측정된 전체 이온성분의 80.3%를 차지하는 것으로 나타났다. 그리고 대표적인 해염기원 성분으로 알려진 Na⁺와 Cl⁻는 12.9%, 토양기원 성분으로 알려진 Ca²⁺과 Mg²⁺는 5.0%를 차지하고 있었다. 또한 SO₄²⁻에 대한 nss-SO₄²⁻의 비율이 95% 이상으로 아주 높게 나타났다.

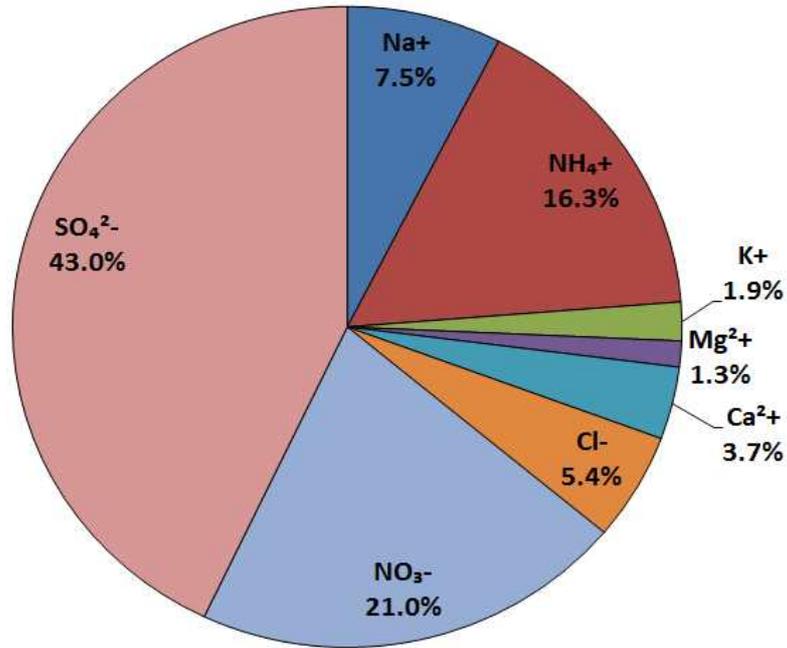
PM_{2.5}에서 SO₄²⁻를 보면 평균농도가 4.79±1.84 µg/m³으로 전체 이온성분의 55.3%를 차지하는 것으로 나타났다. NH₄⁺는 평균농도가 1.93±0.65 µg/m³이었고, 전체 이온성분의 22.3%에 상당하는 수준이었다. 그리고 NO₃⁻의 경우에는 평균농도가 1.28±1.11 µg/m³으로써 전체 이온성분의 14.8%를 차지하고 있었다. 이로써 이들 세 성분들은 측정된 전체 이온성분의 92.4%를 차지하는 것으로 나타났다. 그리고 해염기원으로 알려진 Na⁺와 Cl⁻은 3.8%, 토양기원 성분으로 알려진 Ca²⁺과 Mg²⁺는 2.1%를 차지하는 것으로 나타났다. PM₁₀과 마찬가지로 PM_{2.5}에서도 SO₄²⁻의 98% 이상이 nss-SO₄²⁻인 것으로 나타났다.

이러한 결과를 보면, PM₁₀에서 보다는 PM_{2.5}에서 2차 생성입자 성분의 비율이 크게 증가하는 반면에 자연기원 성분들의 비율은 낮아지는 것을 알 수 있었다.

Table 4.3. Concentrations of ionic species contained in PM₁₀ and PM_{2.5}

	PM ₁₀ (µg/m ³)			PM _{2.5} (µg/m ³)		
	Mean	SD	Range	Mean	SD	Range
Mass	26.45	6.12	7.88~43.94	18.35	5.38	5.36~33.85
Na ⁺	1.02	0.29	0.08~3.26	0.24	0.15	0.03~1.23
NH ₄ ⁺	2.22	1.11	0.32~5.28	1.93	0.65	0.29~6.15
K ⁺	0.27	0.11	0.03~1.00	0.15	0.08	N.D.~0.46
Mg ²⁺	0.18	0.06	0.03~0.52	0.04	0.04	N.D.~0.20
Ca ²⁺	0.50	0.24	0.11~1.89	0.14	0.12	N.D.~0.68
Cl ⁻	0.74	0.37	N.D.~3.37	0.09	0.13	N.D.~1.16
NO ₃ ⁻	2.86	1.29	0.44~12.71	1.28	1.11	0.01~8.45
SO ₄ ²⁻	5.86	2.63	1.05~17.05	4.79	1.84	0.92~11.83
N _{SS} -SO ₄ ²⁻	5.60	2.65	0.84~16.52	4.73	1.84	0.89~11.76

(a)PM₁₀



(b)PM_{2.5}

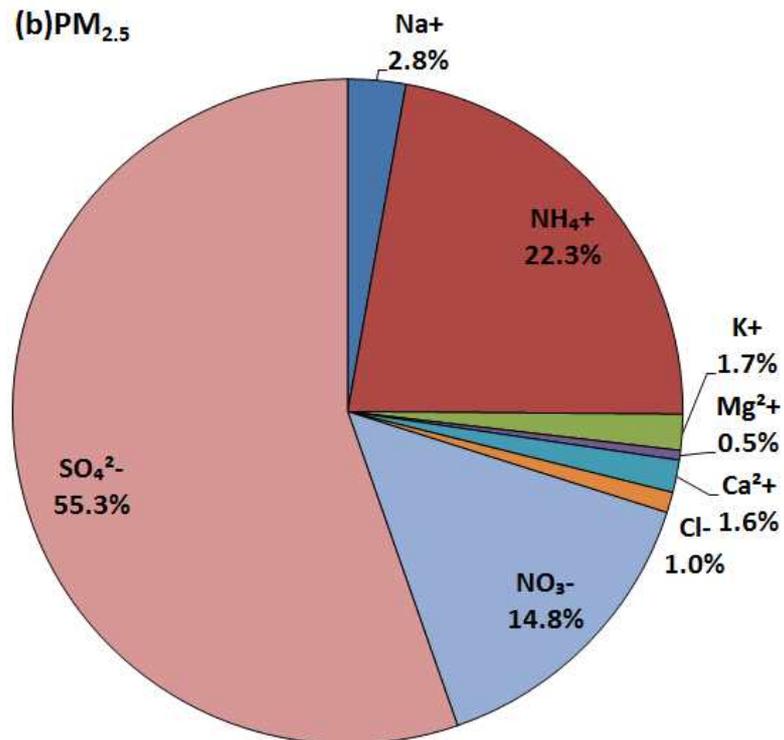


Fig. 4.3. Composition of ionic species contained in PM₁₀ and PM_{2.5}.

그리고 각 이온 성분들에 대한 $PM_{2.5}/PM_{10}$ 의 비를 보면(Fig. 4.4), 특히 SO_4^{2-} 와 NH_4^+ 에서 큰 값을 나타내고 있다. 이런 결과를 보이는 것은 SO_4^{2-} 는 자연 발생원에 의한 것보다 SO_2 가스가 대기 중에서 화학반응에 의해 SO_4^{2-} 로 전환되어 미세 영역에 집중적으로 존재하기 때문이며, NH_4^+ 은 NH_3 가스가 대기 중에서 질소 산화물, 황산화물, 산성 미스트와 반응하게 되면 입자상의 NH_4NO_3 , NH_4HSO_4 , $(NH_4)_2SO_4$ 을 형성하여 미세입자 형태로 존재하기 때문으로 판단된다(Cho, 2010). NO_3^- 는 $PM_{2.5}/PM_{10}$ 비가 0.45로 미세영역과 조대영역에 비슷한 비율인 것으로 나타났다. NO_3^- 의 경우 미세입자와 조대입자 모두에서 발견된다고 알려져 있다. 즉, 조대입자에서는 주로 해양입자인 Na^+ 와 반응하여 $NaNO_3$ 형성하여 존재하고, 미세입자에서는 NH_3 와 결합하여 NH_4NO_3 의 형태로 존재하기 때문으로 알려져 있다(Yoon, 2002). 본 연구 대상지역도 해양의 영향으로부터 자유로울 수가 없는 지역적 특성으로 인해 이러한 결과를 보인 것으로 생각된다. K^+ 은 미세입자 영역에서는 주로 생체연소(biomass burning)의 지시자 오염원을 확인하는데 널리 이용되는 반면, 토양이나 해양 등 자연적 발생원에서 기인하면 주로 조대영역에 존재하는 것으로 알려져 있다. 본 연구에서 K^+ 에 대한 $PM_{2.5}/PM_{10}$ 비가 0.57으로 비교적 높은 것으로 보아 제주도 지역의 대기는 인근의 전원지역에서 빈번하게 이루어지는 농경지의 잔재물과 같은 생체소각의 영향을 비교적 높게 받고 있는 것으로 생각된다(Huang et al., 2006; Park et al., 2006). Na^+ 와 Cl^- 에 대한 $PM_{2.5}/PM_{10}$ 비는 각각 0.23, 0.12으로 아주 낮음을 볼 수 있다. 이는 해양기원으로 알려진 Na^+ 과 Cl^- 은 조대입자 영역에서 우세하므로 인해 낮은 비율을 보인 것으로 생각된다. 토양기원 성분인 Mg^{2+} 과 Ca^{2+} 도 각각 0.23, 0.27로 낮은 값을 보였다. 이들 Mg^{2+} 과 Ca^{2+} 은 토양입자에서 유래됨에 따라서 상대적으로 조대입자에 많이 분포하는 특징을 지니기 때문으로 보인다(Stelson et al., 1979).

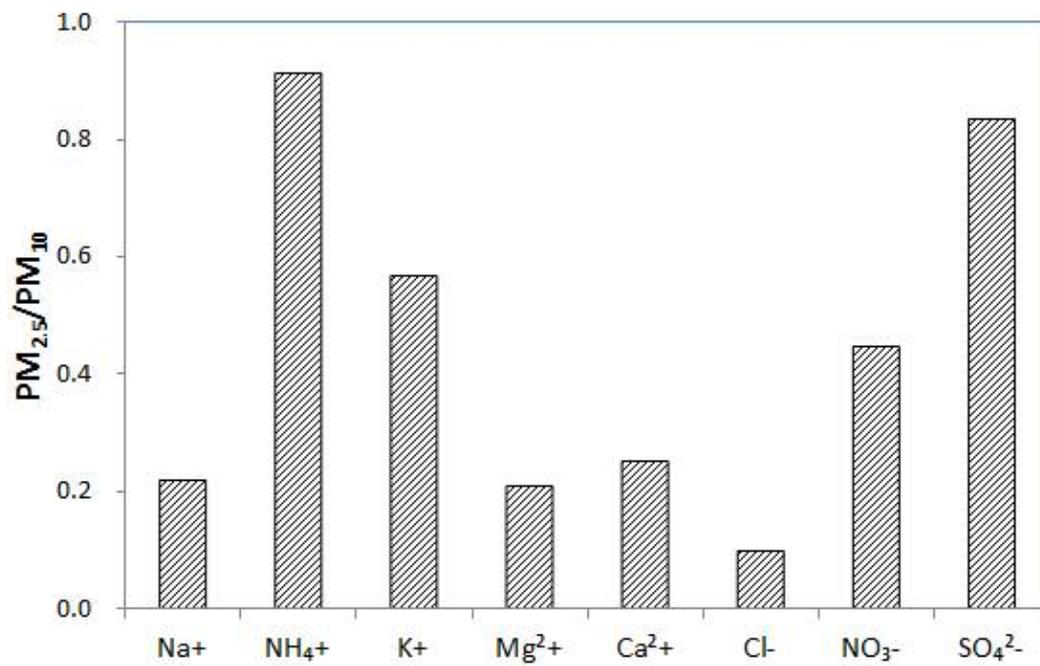


Fig. 4.4. Ratio of PM_{2.5}/PM₁₀ for each ionic species.

Table 4.4에는 PM_{2.5}에 함유된 수용성 이온성분 중 2차 생성입자 기원성분의 기여율에 대해 지리적으로 다른 지역과 비교하여 나타냈다. 2차 생성입자 기원인 SO₄²⁻, NO₃⁻, NH₄⁺는 시정거리 감소 현상과 구름의 응결핵으로 작용할 수 있기 때문에 기후변화에서 매우 중요한 역할을 한다(Park and Lim, 2006). 표에서 보듯이 본 조사 지역인 제주시 도심지역에서는 2차 생성입자 기원인 이온들이 PM_{2.5}에서 차지하는 비율이 43.62%이었다. 이를 다른 지역의 결과와 비교해 보면, 덕적도 (39.1%), 이어도(39.04%) 보다는 다소 높고, 부산시의 도시 주거지역(43.92%), 익산의 도시 주거지역(44.07%), 강원도 춘천시(41.36%)와는 비슷한 수준을 보였다. 이처럼 이들 2차 생성입자에 기인하는 이온들이 PM_{2.5}에서 차지하는 비율이 40% 이상으로 높은 수준을 보이며, 이와 같은 2차 생성입자에 기인하는 이온의 증가는 PM_{2.5} 질량농도를 증가시키는 큰 역할을 하는 것으로 생각된다.

Table 4.4. Concentrations of ionic species in PM_{2.5} measured at other sites

Site	Mass	Major ions (µg/m ³)					References	
		Na ⁺	NH ₄ ⁺	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	K ⁺		
This study	18.35	0.24	1.93	1.28	4.79	0.15		
Deokjeokdo	20.10	0.32	1.66	0.91	5.29	0.27	Yoon, 2002	
Coastal area	Ieodo	21.80	0.24	1.59	0.66	6.26	0.25	Han et al., 2013
	Gosan	19.40	0.37	2.05	1.04	5.64	0.15	Hyeon et al., 2014
Chuncheon	29.61	0.21	3.02	2.07	7.15	0.33	Lim, 2013	
Urban area	Busan	24.70	0.36	2.45	2.80	5.60	0.20	Park, 2014
	Iksan	35.40	0.21	3.61	4.32	7.67	0.30	Kang et al., 2008

Table 4.5는 본 연구와 타 연구에서의 $\text{NO}_3^-/\text{SO}_4^{2-}$ 농도비를 비교하여 나타냈다. NO_3^- 는 일반적으로 자동차의 영향과 각종 에너지 사용량에 관련이 있으며, 이는 이동 오염원의 영향을 많이 받는 것으로 알려져 있다. SO_4^{2-} 는 석탄, 경유 등과 같은 화석연료로부터 유래되며, 고정 오염원의 영향이 큰 것으로 보고되어 있다(Yao et al., 2002; Shen et al., 2009). 그러므로 $\text{NO}_3^-/\text{SO}_4^{2-}$ 농도비를 비교하면 이동오염원과 고정오염원의 영향 정도를 파악할 수 있는데, $\text{NO}_3^-/\text{SO}_4^{2-}$ 가 1.0 이하이면 상대적으로 고정오염원에서 석탄연소에 의한 오염기여도가 큰 것으로 해석할 수 있다. 그렇지만 황산염은 비휘발성이고 안정적이지만 질산염은 휘발성이고 상대적으로 반응성이 큰 특징을 보이는 것도 이 비율에 미치는 중요한 영향요인으로 볼 수 있다(Minoura et al., 2006).

본 연구에서는 $\text{NO}_3^-/\text{SO}_4^{2-}$ 가 PM_{10} 에서는 0.49, $\text{PM}_{2.5}$ 에서는 0.27로 나타났으며, 제주도 고산과 이어도의 경우에도 1.0보다 작은 값을 보였다(Lim et al., 2010; Han et al., 2013; Ko et al., 2014). 도심지역인 포항과 수원, 중국의 베이징의 경우에도 역시 1.0보다 작은 값을 보임을 알 수 있다(Baek et al., 2008; Lim, 2014; Liu et al., 2014). 이는 우리나라가 포함되어 있는 동북아시아 지역에서 황산화물의 주요 배출원은 석탄 연소에 의한 것으로 보고있는데, 중국의 경우 석탄 사용량이 많으므로 우리나라에서의 황산화물은 주로 중국으로부터 장거리 이동에 의한 것으로 보고 있다(Kang et al., 2011). 하지만 미국의 L.A.에서 측정한 결과를 보면(Kim et al., 2000), PM_{10} 은 1.83, $\text{PM}_{2.5}$ 는 2.22로 1.0보다 높은 값을 보였다. 본 연구와 달리 미국 경우 겨울철에 주로 발생하는 고농도 미세먼지 사례에서 주요 이온성분은 NO_3^- 으로 조사되었으며, 주된 배출원은 주거지역의 목재연소와 자동차 그리고 2차 생성입자인 것으로 보고되어 제주시 지역과는 차이가 있었다(Chow et al., 2002; NIE, 2009).

Table 4.5. Ratio of $\text{NO}_3^-/\text{SO}_4^{2-}$ in PM_{10} and $\text{PM}_{2.5}$

Site(Period)	PM_{10}			$\text{PM}_{2.5}$			Referense
	$\overline{\text{NO}_3^-}$ ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	$\overline{\text{SO}_4^{2-}}$ ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	$\frac{[\text{NO}_3^-]}{[\text{SO}_4^{2-}]}$	$\overline{\text{NO}_3^-}$ ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	$\overline{\text{SO}_4^{2-}}$ ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	$\frac{[\text{NO}_3^-]}{[\text{SO}_4^{2-}]}$	
This study	2.86	5.86	0.49	1.28	4.79	0.27	
Gosan (2007~2008)	2.50	5.81	0.43	1.23	5.64	0.22	Lim et al., 2010
Gosan (2013)	2.68	8.96	0.30	0.80	5.95	0.13	Ko et al., 2014
Ieodo (2004~2008)				0.66	6.26	0.11	Han et al., 2013
Pohang (2003)				4.20	8.65	0.49	Baek et al., 2008
Suwan (2006~2012)				6.40	7.40	0.86	Lim, 2014
Beijing (2009~2010)	14.1	18.1	0.78	9.73	14.6	0.67	Liu et al., 2014
Anaheim(1995)	9.40	4.54	2.07	6.00	3.79	1.58	Kim et al., 2000
Los Angeles(1995)	11.55	5.19	2.23	8.47	4.63	1.83	Kim et al., 2000

다) 입경별 이온분포

각 이온 성분들의 입경별 분포양상을 알아보기 위해 2.5 μm 를 기준으로 조대영역 ($\text{PM}_{2.5-10}$)과 미세영역($\text{PM}_{2.5}$)으로 구분하여 평균 입자조성을 Fig. 4.5에 나타냈다. 그림에서 NH_4^+ 와 SO_4^{2-} 는 조대영역에 비해 미세영역에서 월등히 높은 농도수준을 보임을 알 수 있다. NO_3^- 의 경우에는 조대영역이 미세영역에서 보다 다소 높은 농도수준을 보이지만 거의 비슷한 수준이었다. 그리고 자연 발생원에 기인하는 이온성분들 (Na^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Cl^-)은 모두 미세영역에 비해 조대영역에서 상당히 높은 농도를 보였다.

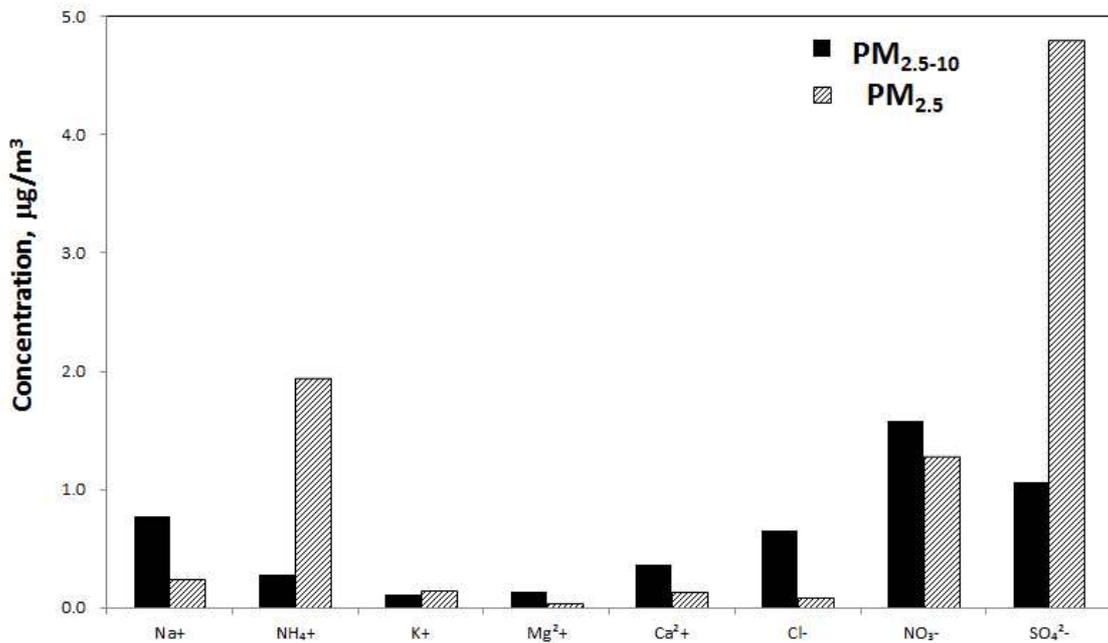
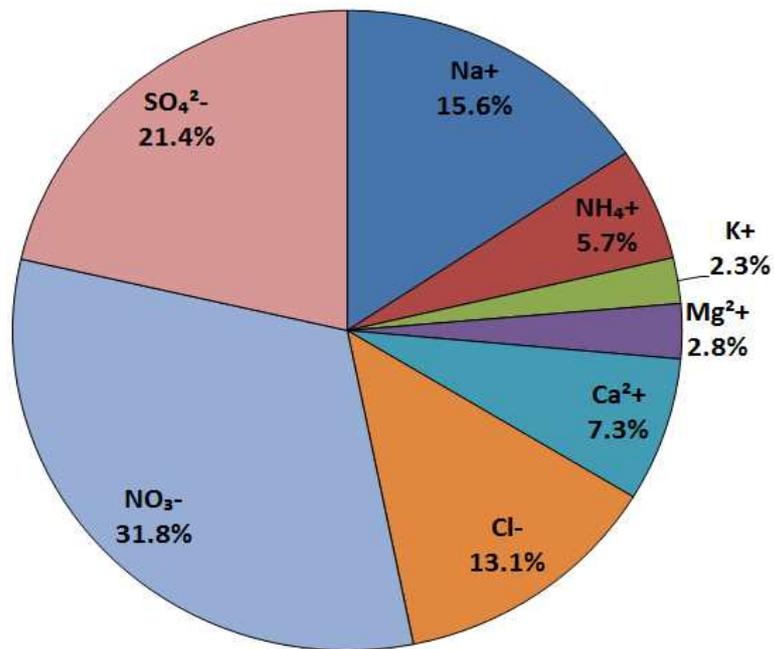


Fig. 4.5. Concentration of ionic species in $\text{PM}_{2.5-10}$ and $\text{PM}_{2.5}$.

Fig. 4.6에는 조대영역과 미세영역에 있어서 전체 이온성분에 대한 점유율을 나타냈다. 그림에서 보면 SO_4^{2-} , NH_4^+ 와 NO_3^- 는 조대영역에서 점유율이 58.9%인데 비해 미세영역에서는 92.4%로 조대영역에서 보다 훨씬 점유율을 보임을 알 수 있었다. 반면 대표적인 자연 기원 성분인 Na^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Cl^- 은 미세영역에서는 그 점유율이 불과 5.9%인데 비해 조대영역에서는 38.8%로 크게 증가함을 볼 수 있다.

(a) PM_{2.5-10}



(b) PM_{2.5}

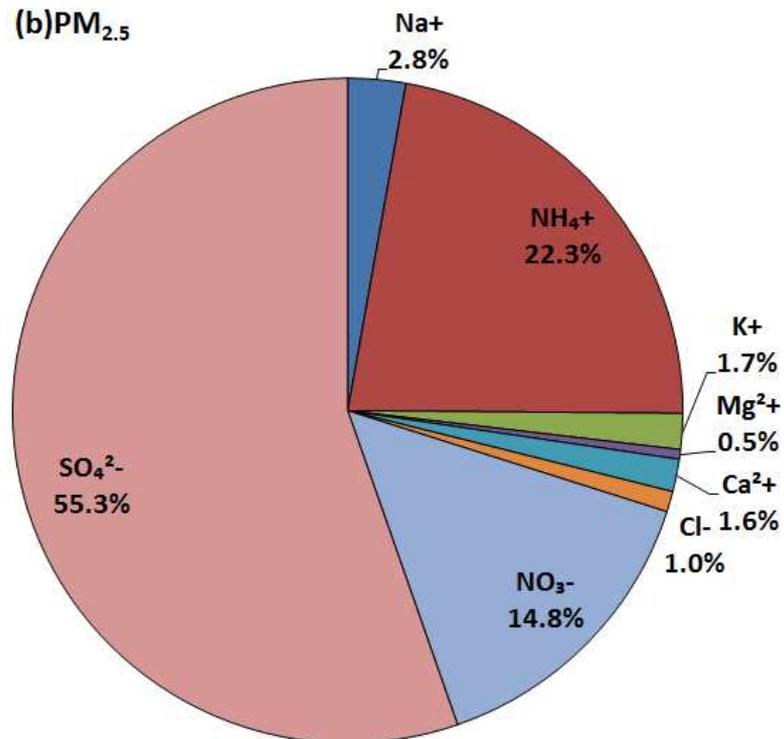


Fig. 4.6. Composition of water ionic species contained in PM_{2.5-10} and PM_{2.5}.

라) 이온성분 결합형태 추정

미세먼지에서 2차 생성입자의 성분인 NO_3^- , SO_4^{2-} 은 NH_4^+ 간의 이온 결합 형태를 파악하기 위해서 완전히 중화된 형태인 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, NH_4HSO_4 , H_2SO_4 , NH_4NO_3 형태로만 존재한다는 가정 하에 NO_3^- , SO_4^{2-} , NH_4^+ 몰비로써 계산한다. 세 가지 결합 형태로부터 다음과 같은 두 가지 가정에 의해 이론값을 구할 수 있는데, 첫째는 미세입자 중 NO_3^- 는 모두 NH_4NO_3 이고, SO_4^{2-} 는 모두 $[\text{NH}_4]_2\text{SO}_4$ 로 이루어져 있다고 가정하는 경우($[\text{NH}_4^+] = 0.38 \times [\text{SO}_4^{2-}] + 0.29 \times [\text{NO}_3^-]$)이고, 둘째는 미세입자 중 NO_3^- 는 모두 NH_4NO_3 이고, SO_4^{2-} 는 모두 NH_4HSO_4 로 이루어진다고 가정하는 경우($[\text{NH}_4^+] = 0.192 \times [\text{SO}_4^{2-}] + 0.29 \times [\text{NO}_3^-]$)를 말한다(Chow et al., 1996).

위 두 가지 경우로 가정하여 계산된 이론값과 실측된 NH_4^+ 의 값을 비교하면 Fig. 4.7과 같다. PM_{10} 은 첫 번째 가정의 경우는 1.1258의 비로 회귀선과 1:1선과 매우 근접한 형태를 보였고, 두 번째 가정의 경우 회귀선의 기울기가 0.7233로써 기울기가 1:1선에서 오른쪽으로 치우쳐 있고 NH_4^+ 농도가 과소평가되고 있는 것을 볼 수 있다. 이러한 결과로써 추정하면 결합형태가 NH_4^+ 은 NH_4NO_3 와 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 로 결합이 이루어져 있다고 할 수 있다.

$\text{PM}_{2.5}$ 은 첫 번째 가정의 경우의 회귀선 기울기가 1.0332로써 1:1선과 매우 근접한 형태를 보였고, 두 번째 가정은 회귀선의 기울기가 0.6582로 오른쪽에 치우쳐 있어 PM_{10} 과 같은 NH_4^+ 농도가 과소평가 되고 있다는 것으로 나타났다. 이는 $\text{PM}_{2.5}$ 에서 NH_4^+ 역시 NH_4NO_3 와 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 의 형태로 결합이 이루어져 있다고 할 수 있다. 따라서 미세먼지 중에 함유되어 있는 SO_4^{2-} , NO_3^- , NH_4^+ 는 NH_4NO_3 와 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 의 결합 형태를 갖고 있다고 예상할 수 있다.

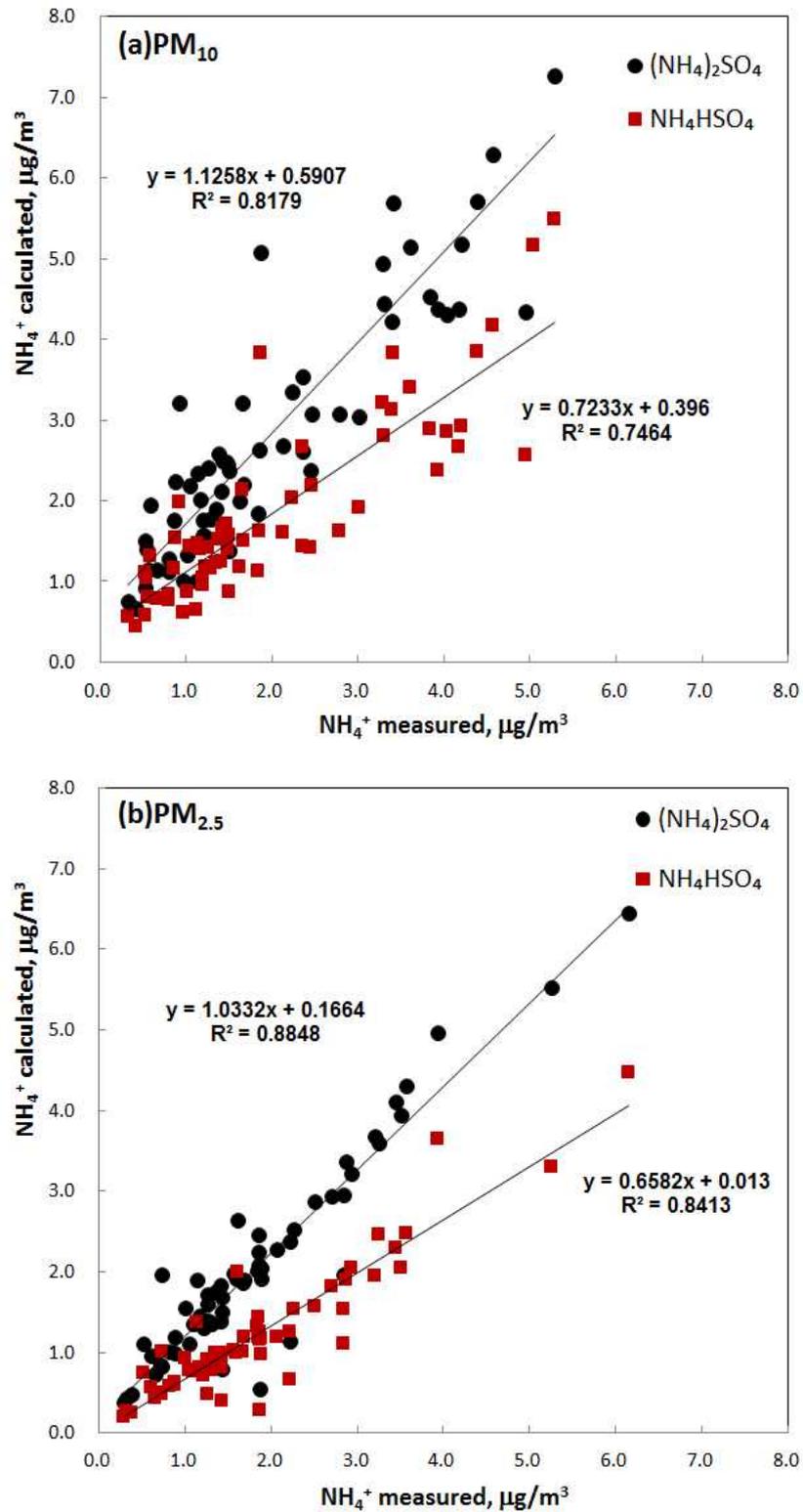


Fig. 4.7. Relationship between the measured NH_4^+ and the calculated NH_4^+ .

4.2.2. 원소성분의 조성

가) 원소성분의 농도수준

본 연구에는 PM₁₀과 PM_{2.5}에 대해서 총 53종의 원소에 대해 정량화였으며, 이중 기기검출한계 이하의 농도 출현이 70% 이상으로 나타난 30종의 원소를 제외한 23종에 대한 농도를 Table 4.6에 나타냈다.

PM₁₀에서는 해염의 영향을 받는 것으로 알려진 Na가 1090.61 ng/m³으로 가장 높은 값을 보였고, 토양이나 지각구성성분으로 알려진 Ca, Al, Fe, K Mg의 농도는 각각 558.17, 490.67, 488.63, 364.97, 274.74 ng/m³으로 높게 나타났다. Zn, Pb, 그리고 Mn는 각각 54.79, 14.99, 14.00 ng/m³으로 나타났다. 나머지 원소들은 10 ng/m³ 이하의 농도로써, Ba>Cu>Ni>V>Sr>Cr>As>Sb>Sn>Se>Ce>Cd>La>Y의 순이었다. 이들 23종의 원소성분들이 PM₁₀ 질량농도의 12.8%를 차지하고 있었다.

PM_{2.5}에서도 역시 Na가 340.41 ng/m³으로 가장 높은 값을 보였고, 다음으로 PM₁₀과 달리 K가 270.74 ng/m³으로 두 번째로 높은 값을 나타냈다. 다음으로 Ca, Al, Fe, Mg이 각각 137.62, 132.34, 168.22, 71.31 ng/m³으로 나타났고, Zn과 Pb는 각각 31.18, 12.70 ng/m³의 농도수준을 보였다. 나머지 원소는 10 ng/m³보다 적은 농도로써 Mn>Cu>Ba>V>Ni>As>Se>Cr>Sn>Sb>Sr>Cd>Ce>La>Y의 순으로 나타났다. PM_{2.5}의 질량에서 이들 23종의 원소들이 차지하는 질량 비율은 6.5%로 PM₁₀에 비해 크게 낮은 수준이었다.

각 원소 성분들에 대한 PM_{2.5}/PM₁₀ 비율을 보면(Fig. 4.8), 주로 자연배출원에 기인하는 것으로 알려진 Al, Ca, Fe, Mg, Na에 대한 PM_{2.5}/PM₁₀의 값은 모두 0.35이하로 낮은 값을 보였다. 이는 자연적 배출원에서 배출되는 성분들은 조대입자 영역에 많이 분포하고 있기 때문으로 보인다.

그림에서 PM_{2.5}/PM₁₀의 비가 0.5 이상으로 큰 값을 가지는 원소들 중에서 우선 Se, V, Pb, As, Ni의 경우를 보면, 우선 Pb와 Se는 대기에서 일어나는 침적(deposition)에 있어 가장 중요한 배출원은 석탄 연소이며(Xu et al., 2013), As와 Se 그리고 S도 석탄 연소에 기인한다고도 했다(Chueinta et al., 2000; Lim et al., 2010). 특히 As, Ni, Se 그리고 V는 연료 연소(fuel combustion)에 기인하는 성분인데, V와 Ni는 난방연료의 연소에 관한 표시원소(marker)로써 사용된다고 했다

(Chueinta et al., 2000; Vallius et al., 2005). 이러한 이전의 연구결과를 근거로 보면, Se, V, Pb, As, Ni은 연료의 연소에 기인하는데, 특히 As와 Se은 석탄연소 그리고 V와 Ni은 오일 연소에 기인하는 원소라고 판단할 수 있다(Li et al., 2004; Ryu and Kim, 2005; Querol et al., 2007).

다음으로 Sb, Cu, Zn, Ba, Sn의 경우를 보면, 이들은 도시지역에서 비교적 높은 수준을 보이는 원소들인데, Cu, Zn, Sn 및 Sb는 자동차 운행(road traffic)의 대표적인 추적자 원소이며(Amato et al., 2009; Pey et al., 2010), Zn과 Ba는 자동차의 타이어 그리고 Cu와 Sb는 브레이크 마모(brake abrasion)의 영향으로 보고된 바 있다(Sternbeck et al., 2002; Querol et al., 2007). 또한 Ba, Cd, Cu, Pb, Sb, 그리고 Zn은 터널 내 에어로졸에서 일관되게 풍부하게 나타나고, 이들이 에어로졸에 존재함에 있어서 자동차 배출이 재부유먼지(resuspension dust) 보다는 훨씬 더 중요하다고 보고된 바 있다(Sternbeck et al., 2002).

끝으로 본 연구에서 Cd와 Cr의 경우에도 $PM_{2.5}/PM_{10}$ 비율이 높게 나타나고 있는데, Cd와 Pb 그리고 Cr과 Cu는 폐기물 소각(waste incineration)에 기인한다는 보고가 있다(Kulshrestha et al., 2009; Lim et al., 2010). 특히 Pb는 유연 휘발유의 사용이 급감하면서 자동차에 의한 배출보다는 폐기물 소각에 많은 영향을 받는다고 알려져 있다.

Table 4.6. Concentrations of elements contained in PM₁₀ and PM_{2.5}

Element	PM ₁₀ (ng/m ³)			PM _{2.5} (ng/m ³)		
	Mean	SD	Range	Mean	SD	Range
Na	1090.61	681.33	88.5~3232.76	340.41	235.52	36.67~1319.88
Ca	558.19	460.76	37.05~1911.35	137.62	233.66	N.D.~1279.31
Al	490.67	554.78	15.87~2895.72	132.34	216.10	N.D.~971.18
Fe	488.63	419.22	57.72~2330.83	168.22	183.33	9.9~855.81
K	364.97	287.89	N.D.~1423.77	270.74	260.51	N.D.~1501.57
Mg	274.74	200.84	23.31~1083.51	71.31	83.51	N.D.~436.21
Zn	54.79	35.52	4.53~145.76	31.18	24.96	N.D.~102.17
Mn	14.00	10.81	3.16~58.47	7.46	5.83	1.26~30.75
Pb	14.99	11.48	2.52~58.28	12.70	9.18	1.5~43.84
Ba	9.45	9.58	N.D.~50.44	4.62	7.85	N.D.~44.47
Cu	8.30	6.70	N.D.~37.08	4.78	5.55	N.D.~35.71
Ni	5.59	11.42	N.D.~68.97	3.50	3.97	N.D.~16.53
V	4.29	2.80	0.73~13.42	4.11	3.48	0.82~18.44
Sr	3.55	2.68	0.65~13.76	1.10	1.35	N.D.~7.01
Cr	2.56	4.79	0.32~34.26	1.61	2.35	N.D.~14.39
As	2.36	2.54	N.D.~11.84	1.83	1.94	N.D.~11.02
Sb	1.83	1.40	0~9.79	1.31	1.18	N.D.~8.33
Sn	1.93	1.68	0.09~5.82	1.51	1.53	N.D.~6.23
Se	1.66	1.50	0~6.01	1.64	1.76	N.D.~7.81
Ce	0.59	0.62	0.06~3.26	0.18	0.23	0~1.02
Cd	0.46	0.36	0.01~1.73	0.40	0.25	0.01~1.07
La	0.35	0.33	0.04~1.6	0.12	0.13	N.D.~0.6
Y	0.16	0.14	0.01~0.71	0.05	0.07	N.D.~0.25

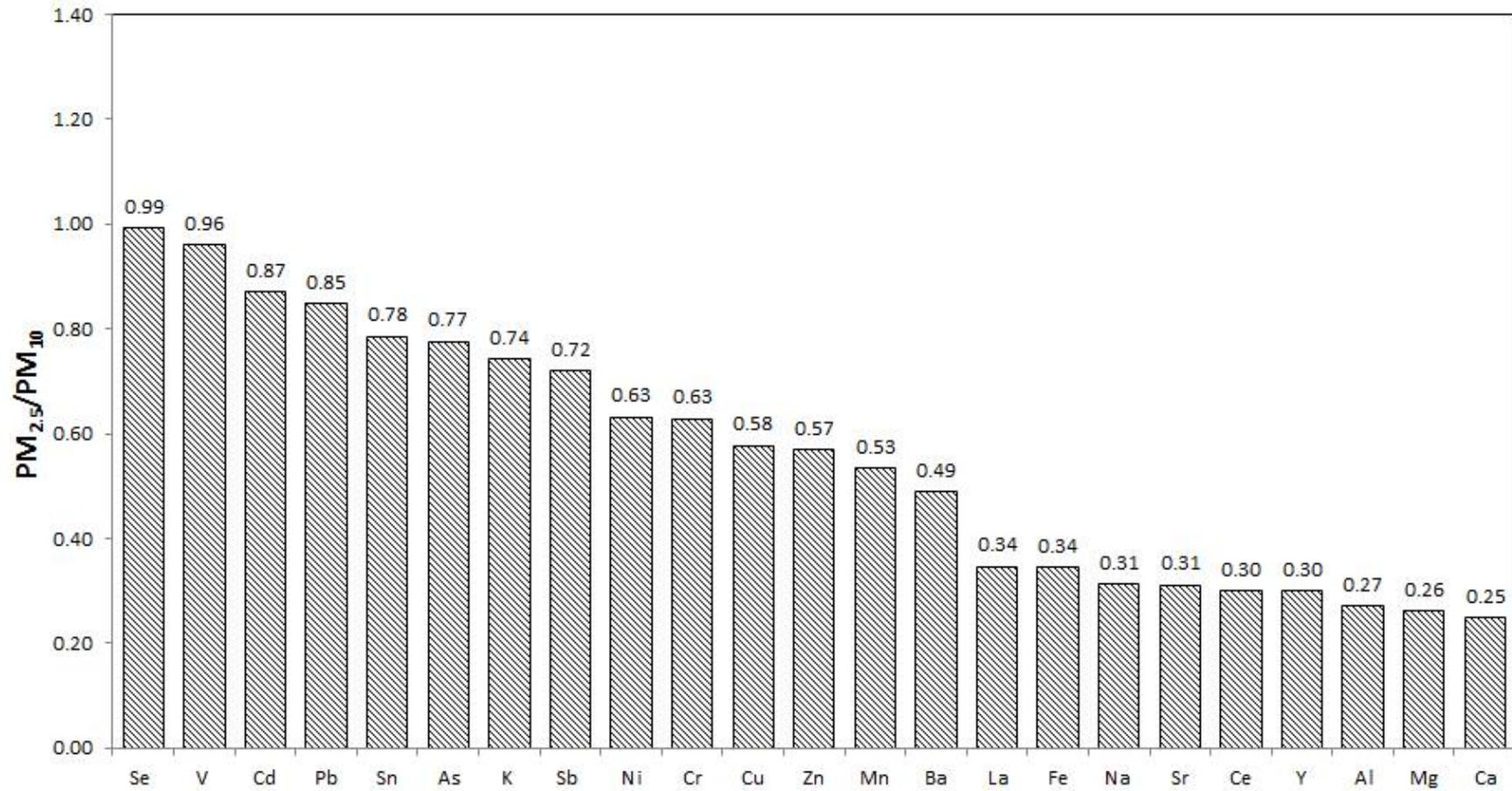


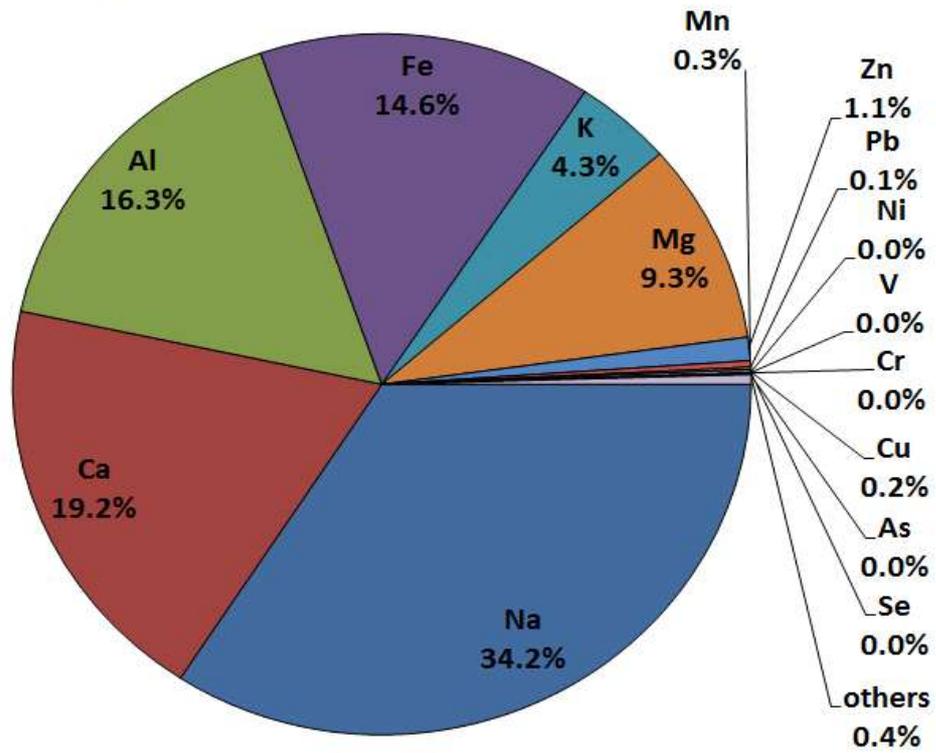
Fig. 4.8. Ratio of PM_{2.5}/PM₁₀ for each element measured in this study.

나) 입경별 원소성분의 분포

Fig. 4.9는 입자영역별 원소들의 구성에 있어서의 차이를 알아보기 위해 입자의 크기를 $PM_{2.5-10}$ (조대 영역)과 $PM_{2.5}$ (미세 영역)으로 나눠서 원소들의 조성비를 나타낸 것이다. $PM_{2.5-10}$ 의 원소농도에서 토양이나 지각의 구성성분으로 알려져 있는 Ca, Al, Fe, K, Mg이 차지하는 비율이 63.6%이고, 해염 성분의 추적원소로 활용되는 Na는 34.2%를 차지하여, 자연배출원에 기인하는 원소들이 조대 영역입자의 97.8%를 차지하는 것으로 나타났다. 한편 $PM_{2.5}$ 의 원소농도에서 토양이나 지각의 구성성분으로 알려져 있는 Ca, Al, Fe, K, Mg이 차지하는 비율은 65.0%이고, 해염 성분의 추적원소로 활용되는 Na는 28.4%를 차지하여, 자연배출원에 기인하는 원소들이 조대 영역입자의 93.4%를 차지하는 것으로 나타났다. 그런데 Fig. 4.9에서보면 K의 비율이 $PM_{2.5-10}$ 과 $PM_{2.5}$ 에서 각각 4.3%와 22.6%로 크게 변하는 것을 알 수 있다. 일반적으로 K는 지각구성성분으로 잘 알려져 있지만, 생체 소각(biomass burning)에 대한 추적자 역할을 하는 원소이기도 하다(Ryu and Kim, 2005). 그러므로 제주 시 도심지역의 미세한 입자의 조성에 주변 지역의 농경지를 중심으로 자주 행해지는 농업잔재물의 소각과 같은 행위의 영향을 면밀하게 검토할 필요가 있다고 판단된다. 또한 $PM_{2.5}$ 에서 K의 농도가 높고 그 비율이 크게 증가하는 현상은 본 연구에서의 측정지점 인근에서 지속적인 아파트 건설 공사가 이루어지고 있었다는 점 또한 작용했을 것으로 판단된다.

그림에서 자연기원 성분들 이외의 각 원소들의 구성비를 보면, 이들은 $PM_{2.5-10}$ 에서보다는 $PM_{2.5}$ 에서 그 조성비율이 모두 증가하는 것을 알 수 있다. 구체적으로 보면, 이들 원소에서 주로 자동차 배출의 추적자 원소로 이용되는 Cu와 Zn는 조대영역에서 각각 0.16%와 1.08%였는데 비해 $PM_{2.5}$ 에서는 각각 0.4%와 2.60%로 증가하였다(Cong et al., 2007; Xu et al., 2012). 그리고 오일 연소와 관련된 오염원의 주요 추적자로 이용되는 V와 Ni에서도 조대 영역에서는 각각 0.01%와 0.10%인데 비해 미세영역에서는 각각 0.34%와 0.29%로 증가했다(Park, 2014). 또한 석탄 연소의 주요 추적자로 이용되는 As와 Se는 조대영역에서는 아주 낮은 0.02%와 0.00%이었는데 비해 미세 영역에서는 0.15%와 0.14%로 증가한 것을 알 수 있다(Querol et al., 2007; Xu et al., 2012). 주요 산업 활동과 관련된 주요 표시원소인 Cr과 Mn에 있어서도 조대 영역에 비해 미세영역에서 그 비율이 증가함을 볼 수 있다.

(a)PM_{2.5-10}



(b)PM_{2.5}

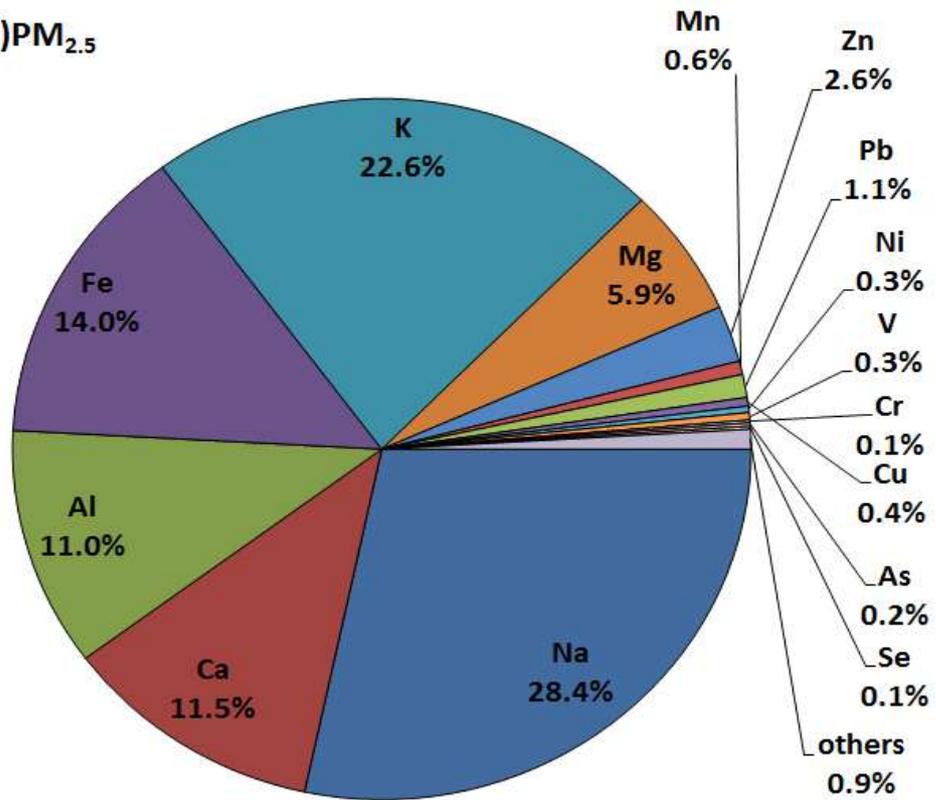


Fig. 4.9. Composition of elements contained in PM_{2.5-10} and PM_{2.5}.

다) 원소성분의 농축계수

대기 에어로졸은 주로 토양, 해염, 검댕의 비산에 의한 성분들이 주요성분을 이루고, 이외에 각종 성분들이 흡착 또는 반응된 상태로 대기 중에 부유된다. 따라서 미량 원소 성분들 사이의 비율은 에어로졸의 발생원을 추정하는데 중요한 정보를 제공하게 되는데, 토양 조성비를 근거로 산출하는 농축계수도 또한 이러한 정보를 제공하는 수단으로 널리 사용된다. 토양의 주요성분인 Al, Ca, Fe을 기준으로 농축계수를 주로 구하게 되는데, 본 연구에서는 Al을 기준으로 농축계수(EF, enrichment factor)를 다음 식과 같이 구하였다(Xu et al., 2012).

$$F = \frac{(C_X/C_{Al})_{PM}}{(C_X/C_{Al})_{Crust}}$$

X는 원소 성분들이며, 계산에 사용된 토양 중 원소 성분은 Taylor와 McLenna (Taylor and McLenna, 1985)이 제시한 지각성분표를 이용하였다. 농축계수의 평가에 있어서 값이 1에 가까우면 그 원소의 기원은 지각기원 배출원이 지배적이라고 할 수 있으며, 10 이상 높은 값을 가질수록 지각기원이 아닌 인위적인 발생원의 영향으로 간주하고 있다(Sung et al., 2015).

PM₁₀과 PM_{2.5}에 함유된 원소의 농축계수를 Fig. 4.10에 나타내었다. 농축계수 값은 모든 원소에서 PM_{2.5}가 PM₁₀보다 높은 값을 보였다. 이는 입자의 크기가 클수록 자연적인 발생원에 기인한 입자들의 영향이 큰 것으로 판단된다.

농축계수 값이 10 이하인 원소들은 PM₁₀과 PM_{2.5}에서 Al, Sr, K, Ba, Fe, Ca, Mg, Mn Na으로 나타났다. 이들 성분들은 지각기원 즉, 토양의 영향을 강하게 받는 것으로 볼 수 있다.

석탄연소의 추적자 역할을 하는 Se와 As는 PM₁₀에서는 3150.0와 186.1인데 반해, PM_{2.5}에서는 11,584.2, 534.3으로 아주 높은 값을 보였다. 폐기물 소각, 석탄 연소, 자동차 운행 등에서 발생한다고 알려진 Pb는 PM₁₀에서는 139.18이지만 PM_{2.5}에서는 437.2이었고, 자동차의 주요 추적자로서 이용되는 Cu와 Zn은 PM₁₀에서는 91.7와 166.3이지만, PM_{2.5}에서는 195.7, 350.8였고, 오일관련 오염원의 주요 추적자인 V와 Ni는 PM₁₀에서는 12.8와 47.5이지만, PM_{2.5}에서는 45.4와 110.1이었다. 이들 성분들은 모두 농축계수 값이 10 이상으로 지각이나 해염 등의 자연적 배출원보다 다른 인위적 배출원에 의한 영향이 지배적인 것으로 파악되었다.

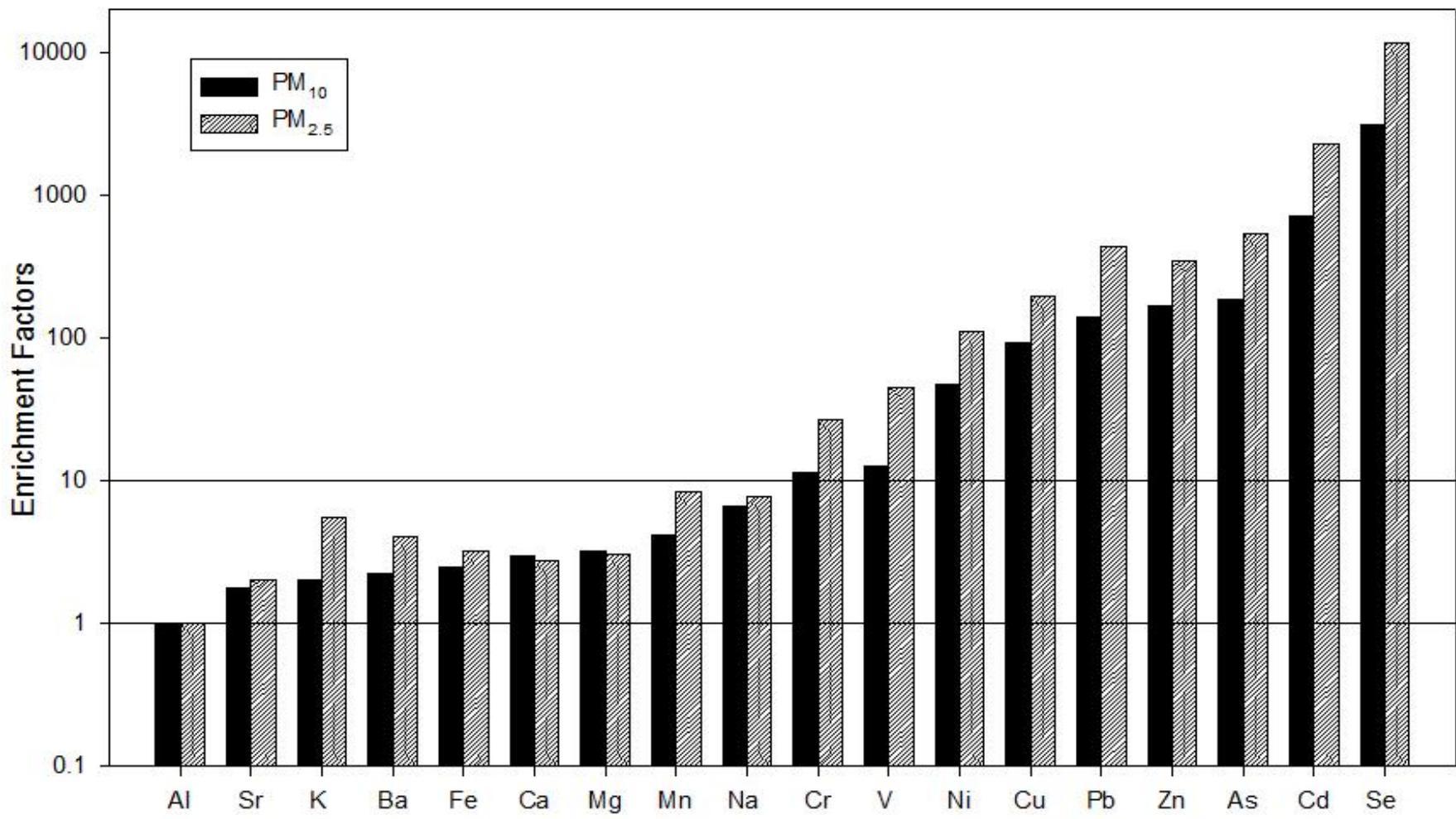


Fig. 4.10. Enrichment factor for each element.

4.3. 오염기원 추정

4.3.1. 상관성 분석

대기 미세먼지의 이온 조성 특성을 살펴보기 위하여 이온 성분들 간의 상관성을 조사하였다. Table 4.7과 Table 4.8는 PM₁₀과 PM_{2.5}에 함유된 이온성분간의 상관성을 파악하기 위하여 피어슨 상관계수(Pearson correlation coefficient)를 나타낸 것이다.

표에서 보면 PM₁₀과 PM_{2.5}에서 2차 생성입자 기원들인 NH₄⁺, SO₄²⁻, NO₃⁻은 서로 간의 상관관계가 비교적 높은 것으로 나타났다. NO₃⁻는 가스상 물질인 NO_x의 광화학반응에 의해 생성된 2차 생성물질로서 주로 대도시의 차량에 의해 고농도로 배출된 NO_x에 의해 생성된다고 알려져 있다(Oh et al., 2009). 대기 중에서 NO₃⁻는 NH₄⁺와 강하게 결합하여 NH₄NO₃와 같은 질산염 형태의 2차 생성물질로 존재한다. SO₄²⁻ 또한 배출원으로부터 배출된 대기 중에서 SO_x는 NH₃와의 대기 중의 균일 혹은 비균일 화학반응에 의해 (NH₄)_xSO₄와 같은 황산염 형태의 2차 생성물질로 존재한다. 이러한 과정에 의해 미세먼지에서 SO₄²⁻와 NO₃⁻ 이온들은 NH₄⁺에 의해 주로 중화되어 (NH₄)₂SO₄와 NH₄NO₃를 형성하게 됨으로 서로 간에 상관관계가 높은 것으로 생각된다. 대기 중에서 NH₄⁺, SO₄²⁻, NO₃⁻의 생성과정을 볼 때, PM_{2.5}와 PM₁₀의 농도수준은 인위적 오염원의 영향이 클 것으로 판단된다. 그리고 Na⁺, Cl⁻, Mg²⁺는 PM₁₀과 PM_{2.5} 모두에서 큰 상관계수를 보였다. 이처럼 높은 상관관계를 보인 것은 이들 성분들이 해염에 기인하여 대기 중에 존재하는 성분이기 때문으로 판단된다.

Ca²⁺의 경우 PM₁₀에서는 NO₃⁻, SO₄²⁻, K⁺, Mg²⁺와 비교적 높은 상관관계를 보였다. 토양 입자 중에 CaSO₄ 등에 의해 SO₄²⁻가 대기 중으로 유입될 수 있으며, NO₃⁻의 경우 황사 등과 같이 토양에 기인한 영향을 받게 되면서 높은 값을 보이는 것으로 판단된다(Gao et al., 1996; Choi 2009). 일반적으로 대기 중 NH₃의 주요 발생원은 토양인데, 토양 중의 NH₃ 생성 박테리아의 활동과 농업지역에서 비료의 사용에 의해 대기 중 농도는 많은 영향을 받는 것으로 알려져 있다(Choi, 2009). 이러한 과정을 볼 때, 토양의 직접적인 영향이 PM_{2.5}에서는 미비할 것으로 판단되지만 PM₁₀의 경우 Ca²⁺는 토양에서 기인한 성분의 영향이 비교적 클 것으로 판단된다.

K^+ 는 $PM_{2.5}$ 에서는 2차 생성입자에 기인하는 NO_3^- , SO_4^{2-} , NH_4^+ 와 높은 상관계수를 가지고 있었다. 이는 K^+ 가 조대입자에서는 토양과 해염의 영향이 다소 클 것으로 보이지만 미세입자 영역에서는 제주시 외곽 전원지역에서 빈번하게 이루어지는 건조, 나무 및 농업 잔재물 등의 소각과 인근의 아파트 건설 현장의 영향도 클 것으로 생각된다(Huang et al., 2006; Park et al., 2006).

Table 4.7. Correlation between the ionic species in PM₁₀

	Na ⁺	NH ₄ ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻
Na ⁺	1							
NH ₄ ⁺	-0.135	1						
K ⁺	0.374	0.370	1					
Mg ²⁺	0.932	0.053	0.422	1				
Ca ²⁺	0.387	0.513	0.519	0.601	1			
Cl ⁻	0.906	-0.179	0.375	0.852	0.321	1		
NO ₃ ⁻	0.156	0.631	0.419	0.336	0.718	0.105	1	
SO ₄ ²⁻	0.093	0.902	0.412	0.280	0.625	-0.033	0.551	1

Table 4.8. Correlation between the ionic species in PM_{2.5}

	Na ⁺	NH ₄ ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻
Na ⁺	1							
NH ₄ ⁺	0.023	1						
K ⁺	0.399	0.684	1					
Mg ²⁺	0.914	0.007	0.506	1				
Ca ²⁺	0.598	0.136	0.585	0.760	1			
Cl ⁻	0.811	-0.059	0.163	0.674	0.402	1		
NO ₃ ⁻	0.21	0.621	0.755	0.263	0.501	0.195	1	
SO ₄ ²⁻	0.062	0.884	0.614	0.051	0.093	-0.08	0.403	1

4.3.2. 주성분분석법을 이용한 오염기원 추정

PM₁₀과 PM_{2.5}의 농도에 영향을 미치는 오염기원을 정성적으로 파악하기 위하여, 오염원 추정에 많이 사용되는 다변량 통계기법중 주성분 분석을 이용하였다. 본 연구에서는 수용성 이온성분의 농도 4종과 원소성분 18종을 질량분율로 변환하여 원자료로 사용했으며 원자료의 수는 55개였다. 최적 주성분의 수를 결정하기 위하여 고유치가 1.0 이상을 기준으로 결정하였다. 최적 인자의 수를 결정한 후 각 인자에 대한 물리적 해석을 용이하게 하기 위해 Varimax 회전법을 이용하고 요인적재량(factor loading)을 산출하였다.

PM₁₀의 주성분 분석의 결과를 5가지의 주성분이 추출되었는데(Table 4.9), 전체 분산은 71.04%로 나타났다. 제 1주성분은 전체 분산의 21.21%를 차지하며 추출된 원소는 Mg, Al, Ca, Mn, Fe으로 토양이나 지각구성성분으로 알려진 원소들이 높은 적재량을 갖고 있었다(Han et al., 2004; Ryu and Kim., 2005 Lim et al., 2010). 제 2주성분은 분산 16.01%를 차지하며 As, Se, Cd, Pb으로 석탄 등의 연료연소(fuel combustion)으로 추정된다. 이전 연구결과에서 보면 대기 중 침적(deposition)에서 Pb와 Se의 가장 중요한 배출원은 석탄 연소라고 했으며(Xu et al., 2013), As와 Se는 석탄 연소에 기인한다고도 알려져 있다(Lim et al., 2010; Chueinta et al., 2000). 제 3주성분은 12.19%를 차지하며 V, Sb, Ba이 추출 되었는데, 이는 도로 분진(road dust), 자동차 운행(road traffic)으로 추정된다. Ba는 타이어 그리고 Sb는 브레이크 마모(brake abrasion)의 영향으로 자동차 운행(road traffic)에 영향을 받는 보고한 바 있다(Querol et al., 2007; Sternbeck et al., 2002). 제 4주성분은 11.84%를 차지하며 해염에 기인하는 Na, Cl⁻, Mg 성분들이 높은 적재량을 보여 해염(Sea salts)의 영향을 받는 것으로 추정된다(Li et al., 2004). 제 5주성분은 9.80%를 차지하며 NH₄⁺, SO₄²⁻와 높은 상관성을 보이는데, 이는 주요성분이 (NH₄)₂SO₄, NH₄HSO₄ 등으로 생성된 입자일 것으로 판단된다(Baek et al., 2008).

PM_{2.5}의 주성분 분석의 결과를 역시 5개의 주성분이 추출되었는데 전체 분산의 72.03%를 보였다(Table 4.10). 제 1주성분은 전체 분산의 22.20% 차지하며 추출된 원소는 Mn, Zn, Se, Cd, Pb, NH₄⁺, NO₃⁻, SO₄²⁻으로 2차 생성입자와 연료연소(fuel combustion)를 포함한 각종 산업활동 등이 복합적으로 영향을 미치는 것으로 추정된다. NH₄⁺, NO₃⁻, SO₄²⁻은 이전 연구들에서 2차 생성입자로 알려져 있으며(Baek et

al., 2008), Zn은 연료의 연소, 자동차 운행, 폐기물 소각에서 발생하는 것으로 알려져 있고(Xu et al., 2012), Pb와 Cd는 연료의 연소, 폐기물소각 등에서 발생하는 것으로 알려져 있다(Lee et al., 2010). 특히 Se의 경우 주로 석탄연소에 발생한다고 알려져 있고, 석탄연소의 marker로 주로 이용된다(Ryu and Kim 2005; Querol et al., 2007). 제2주성분은 분산 20.19%로 Mg, Al, Ca, Mn, Fe 등에 높은 적재량을 보여, 토양이나 지각구성성분의 영향으로 추정된다.(Han et al., 2004; Ryu and Kim., 2005 Lim et al., 2010). 제3주성분은 분산 15.37%로 추출된 원소는 Na, K, As, Ba, Cl⁻으로 해염(Sea salts)과 재비산먼지(Resuspension dust)로 추정된다. Na, Cl⁻ 그리고 K는 해염영향을 받는다고 알려져 있고(Watson et al., 1997; Alleman et al., 2010), As, Ba는 재비산 먼지(Resuspension dust)의 영향으로 분류된 바 있다(Allema et al., 2010). 제4주성분은 분산 7.40%로 추출된 원소는 V, Cu, Sb으로 오일 연소(fuel combustion)와 자동차 운행에 의한 배출로 추정된다. V는 오일연소의 추적자로 알려져 있고(Park, 2014), Sb와 Cu는 자동차의 타이어와 제동장치 마모(brake abrasion)에 기인한다는 알려져 있다(Sternbeck et al., 2002; Querol et al., 2007). 제 5주성분은 분산이 6.88%로 나타났으며 Cr, Ni, Cu 등이 추출되었는데, 주위에서 일어나는 각종 인위적 활동에 의한 영향으로 판단되지만 이들에 대한 공통된 배출원을 구체적으로 규명할 수는 없었다.

Table 4.9. Results of Varimax-rotated PCA for PM₁₀

	PC1	PC2	PC3	PC4	PC5
Na	0.189	0.083	0.195	0.871	0.069
Mg	0.675	0.142	0.032	0.680	0.075
Al	0.878	0.045	0.169	0.205	0.091
K	0.131	0.165	0.558	0.279	0.302
Ca	0.830	0.365	-0.024	0.218	-0.010
V	0.220	0.058	0.832	-0.132	0.053
Cr	0.346	0.039	-0.139	-0.125	-0.450
Mn	0.805	0.516	0.092	0.078	0.040
Fe	0.897	0.271	0.149	0.158	0.028
Ni	0.239	-0.075	0.230	-0.067	-0.449
Cu	0.387	0.371	0.357	0.447	-0.151
Zn	0.399	0.479	0.207	0.220	-0.266
As	0.021	0.636	0.352	0.037	0.299
Se	0.043	0.741	0.219	0.154	0.187
Cd	0.378	0.852	0.116	-0.079	-0.034
Sb	0.014	0.222	0.658	-0.103	-0.047
Ba	-0.083	0.073	0.726	0.117	-0.017
Pb	0.330	0.904	-0.038	0.012	0.116
NH ₄ ⁺	0.321	0.193	0.170	-0.210	0.710
Cl ⁻	0.093	-0.023	-0.231	0.891	-0.020
NO ₃ ⁻	0.450	0.016	-0.166	-0.014	0.439
SO ₄ ⁻	0.367	0.157	0.285	0.065	0.697
Eigenvalue	4.665	3.521	2.682	2.604	2.157
%Var	21.206	16.005	12.192	11.837	9.803
Σ%Var	21.206	37.211	49.403	61.240	71.042

Table 4.10. Results of Varimax-rotated PCA for PM_{2.5}

	PC1	PC2	PC3	PC4	PC5
Na	0.147	0.064	0.872	-0.019	0.186
Mg	0.117	0.954	0.129	0.026	0.001
Al	0.054	0.959	-0.031	0.009	-0.007
K	0.016	0.026	0.815	-0.071	0.251
Ca	0.074	0.927	0.098	0.055	0.045
V	-0.058	0.024	-0.058	0.702	0.023
Cr	0.132	0.167	0.188	-0.241	0.568
Mn	0.638	0.691	0.217	0.039	-0.008
Fe	0.217	0.904	0.275	0.033	0.055
Ni	-0.128	-0.086	0.041	0.152	0.791
Cu	0.153	0.123	0.045	0.542	0.526
Zn	0.633	0.428	-0.107	-0.035	0.173
As	0.243	0.173	0.768	0.078	-0.108
Se	0.791	0.081	-0.008	0.317	-0.148
Cd	0.835	0.177	0.233	0.101	0.014
Sb	0.271	0.016	0.082	0.767	-0.059
Ba	0.042	0.260	0.532	0.181	-0.253
Pb	0.818	0.259	0.327	0.000	-0.070
NH ₄ ⁺	0.845	-0.046	-0.017	0.009	0.089
Cl ⁻	0.060	0.034	0.818	-0.064	0.080
NO ₃ ⁻	0.713	0.112	0.202	0.067	-0.123
SO ₄ ⁻	0.756	0.004	0.029	-0.029	0.132
Eigenvalue	4.883	4.441	3.381	1.628	1.513
%Var	22.196	20.186	15.368	7.400	6.875
Σ%Var	22.196	42.382	57.750	65.149	72.025

V. 결론

본 연구에서 제주시의 대표적인 도심지역에서 PM₁₀과 PM_{2.5}를 채취하여, 질량농도, 수용성 이온성분 그리고 원소성분을 분석하여 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. 연구기간 동안의 PM₁₀과 PM_{2.5}의 질량농도는 각각 $26.45 \pm 6.12 \mu\text{g}/\text{m}^3$, $18.35 \pm 5.38 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 이었고, PM_{2.5}/PM₁₀ 질량농도비는 0.69로 미세영역의 입자가 비교적 많이 함유되어 있었다.
2. PM₁₀과 PM_{2.5}에 함유된 수용성 이온 성분들 중에서 이차 생성입자 성분으로 알려진 SO₄²⁻, NH₄⁺, 및 NO₃⁻이 전체 이온성분의 대부분을 차지하는데, 이들이 PM₁₀에서는 80.3%, PM_{2.5}에서는 92.4%를 차지하는 반면 Na⁺, Mg²⁺, Ca²⁺, K⁺, Cl⁻는 아주 낮은 비율을 나타냈다. 또한 PM_{2.5}에서는 PM₁₀보다 이차 생성입자에 기인한 성분의 비율이 크게 증가하는 반면에 자연기원 성분들의 비율은 낮아지는 것을 알 수 있었다.
3. 각 이온성분들에 대한 PM_{2.5}/PM₁₀ 비를 보면, SO₄²⁻와 NH₄⁺ 그리고 K⁺에서 0.5 이상의 값을 나타냈고, NO₃⁻는 0.45로 미세영역과 조대 영역에서 비슷한 값을 나타냈으며, 해염기원인 Na⁺와 Cl⁻ 그리고 토양기원인 Mg²⁺와 Ca²⁺는 0.3 이하로 낮은 값을 나타냈다. 그리고 SO₄²⁻, NH₄⁺, 및 NO₃⁻는 조대영역에서 점유율이 58.9%인데 비해 미세영역에서는 92.4%로 크게 증가하는 반면 Na⁺, Mg²⁺, Ca²⁺, Cl⁻는 조대영역에서 점유율이 38.8%인데 미세영역에서는 불과 5.9%에 지나지 않았다.
4. PM₁₀과 PM_{2.5}에 함유된 원소성분들 중 Na, Ca, Al, Fe, K, Mg, Zn, Pb, Mn 등이 높은 농도 수준으로 포함되었으며, 나머지는 미량의 농도 수준을 나타냈다. 토양/해염성분으로 알려진 Al, Ca, Fe, Mg, Na는 PM_{2.5}/PM₁₀ 비는 모두 0.35 이하였고, 나머지 원소들은 대부분이 0.5 이상의 큰 값을 보였다. 토양의 Al 농도를 기준으로 계산한 농축계수에서 Sr, K, Ba, Fe, Ca, Mg, Mn은 PM₁₀과 PM_{2.5}에서 모두 10 이하의 값을 나타낸 반면에 Se, As, Cu, Zn, V, Ni, Cd, Cr 등은 10 보다 큰 값을 나타냈다.

5. PM₁₀과 PM_{2.5}에 대한 오염원을 추정하기 위해 주성분 분석을 실시하여 각각 5개의 주성분이 추출되었으며, 선정된 5개의 주성분에 의해 PM₁₀에서는 전체 분산의 71%, PM_{2.5}에서 72% 정도가 설명되고 있었다. 이 결과를 바탕으로 PM₁₀ 농도에 가장 큰 기여를 하는 배출원으로는 토양먼지의 비산, 석탄과 같은 연료연소, 도로먼지와 자동차 운행, 해염, 그리고 2차 생성입자 등을 고려할 수 있었으며, PM_{2.5}에 대해서는 2차 생성입자와 연료연소, 토양먼지 비산, 해염과 재비산먼지, 오일연소와 자동차 운행 등을 배출원으로 제시할 수 있었다. 보다 구체적인 배출원을 제시하기 위해서는 보다 많은 시료를 확보하여 주성분분석 뿐 아니라 다른 수용모델도 적용하여 파악할 필요가 있을 것으로 생각된다.

VI. 참고문헌

- Amato, F., Pandolfi, M., Escrig, A., Querol, X., Alastuey, A., Pey, J., Hopke, P. K., “Quantifying road dust resuspension in urban environment by multilinear engine: a comparison with PMF2”, *Atmospheric Environment*, **43**(17), 2770~2780(2009).
- Andrews, E., Saxena, P., Musarra, S., Hildemann, L. M., Koutrakis, P., McMurry, and White, W. H., “Concentration and composition of atmospheric aerosols from the 1995 SEAVS experiment and a review of the closure between chemical and gravimetric measurements”, *Air and Waste Management Association*, **50**(5), 648~664(2000).
- Baek, S. O., Heo, Y. K., and Park, Y. H., “Characterization of Concentrations of Fine Particulate Matter in the Atmosphere of Pohang Area”, *Korean Society of Environmental Engineers*, **30**(3), 302~313(2008).
- Baek, S. O., and Hwabg, S. M., “Source Characterization of Suspended Particulate Matter in Taegu Area, Using Principal Component Analysis Coupled with Multiple Regress”, *Korean Society for Atmospheric Environment*, **8**(3), 179~190(1992).
- Cho, M. E., “A Study on the Chemical Characteristics of PM_{2.5} in Anmyeon-Do”, *Masters’s thesis, Hoseo University, Asan, Korea*, (2010).
- Choi, G. S., “A Study on the Chemical Characteristic of PM_{2.5} and PM₁₀ in Pocheon Area”, *Masters’s thesis, Daejin University, Pochen, Korea*, (2010).
- Choi, H. S., “A Study on the Characterization of PM_{2.5}, PM₁₀ concentration in Asan area”, *Masters’s thesis, Hoseo University, Asan, Korea*, (2007).
- Choi, D. M., “A Source Identification and Characteristics by the Airborne Heavy Metals of Cement Factory Outskirts Area Inhabitants”, *Masters’s thesis, Hanyang University, Seoul, Korea*, (2008).
- Chow, J. C., “Measurement methods to determine compliance with ambient air quality standards for suspended particles”, *Air and Waste Management Association*, **45**(5), 320~382(1995).

- Chow, J. C., and Watson, J. G., “Review of PM_{2.5} and PM₁₀ apportionment for fossil fuel combustion and other sources by the chemical mass balance receptor model”, *Energy and Fuels*, **16**(2), 222~260(2002).
- Chow, J. C., Chen, L. W. A., Watson, J. G., Lowenthal, D. H., Magliano, K. A., Turkiewicz, K., and Lehrman, D. E., “PM_{2.5} chemical composition and spatio-temporal variability during the California Regional PM₁₀/PM_{2.5} Air Quality Study(CRPAQS)”, *Geophysical Research*, **111**(D10S04), doi:10.1029/2005JD006457(2006).
- Chow, J. C., Watson, J. G., Lu, Z., Lowenthal, D. H., Frazier, C. A., Solomon, P. A., and Magliano, K., “Descriptive analysis of PM_{2.5} and PM₁₀ at regionally representative locations during SJVAQS/AUSPEX”, *Atmospheric Environment*, **30**(12), 2079~2112(1996).
- Cong, Z., Kang, S., Liu, X., and Wang, G., “Elemental composition of aerosol in the Nam Co region, Tibetan Plateau, during summer monsoon season”, *Atmospheric Environment*, **41**(6), 1180~1187(2007).
- Chueinta, W., Hopke, P. K., and Patero, P., “Investigation of sources of atmospheric aerosol at urban and suburban residential areas in Thailand by positive matrix factorization”, *Atmospheric Environment*, **34**(20), 3319~3329 (2000).
- Donaldson, K., and MacNee, W., “Potential mechanisms of adverse pulmonary and cardiovascular effects of particulate air pollution PM₁₀”, *International Hygiene and Environmental Health*, **203**(5), 411~415(2001).
- Finlayson-Pitts, B. J., and Pitts Jr, J. N., *Chemistry of the upper and lower atmosphere: theory, experiments, and applications*, Academic press, San Diego, (1999).
- Gao, Y., Arimoto, R., Duce, R. A., Chen, L. Q., Zhou, M. Y., and Gu, D. Y., “Atmospheric non sea salt sulfate, nitrate and methanesulfonate over the China Sea”, *Geophysical Research*, **101**(D7), 12601~ 12611(1996).
- Godish, T., *Air Quality*, 4th ed., Lewis Publishers, NewYork, pp. 27, 55~63, 162~166(2004).
- Han, J. H., Kim, J. H., Kang, E. H., Lee, M. H., Shim, J. S., “Ionic Compositions

- and Carbonaceous Matter of PM_{2.5} at Ieodo Ocean Research Station”, *Korean Society for Atmospheric Environment*, **29**(6), 701~712(2013).
- Han, J. S., Moon, K. J., Kong, B. J., Ryu, S. Y., and Kim. Y. J., “Size-segregated Sources of Aerosol Estimated by Factor Analysis”, *Korean Society for Atmospheric Environment*, **20**(5), 685~695(2004).
- Huang, X. F., Yu, J. Z., He, L. Y., and Yuan, Z., “Water soluble organic carbon and oxalate in aerosols at a coastal urban site in China: Size distribution characteristics, sources, and formation mechanisms”, *Geophysical Research*, **111**(D22212), Doi:10.1029/2006JD007408(2006).
- Hyeon, D. R., Song, J. M., Kim, K. J., Kim, W.H., Kang, C. H., and Ko, H. J., “Compositions of haze aerosols and their variation by inflow pathway of air mass at Gosan site in Jeju Island during 2012~2013”, *Analytical Science and Technology*, **27**(4), 213~222(2014).
- Jeon, B. I., “Characteristics of Spacio-Temporal Variation for PM₁₀ and PM_{2.5} Concentration in Busan”, *Environmental Sciences*, **19**(8), 1013~1023(2010).
- Kang, G. U., Kim, N. S., and Shin, E. S., “Seasonal Characteristics of Atmospheric PM₁₀ and PM_{2.5} in Iksan, Korea”, *Environmental Health Sciences*, **37**(1), 29~43(2011).
- Kang, G. U., Kim, N. S., and Lee. H. J., “Mass concentration and ion composition of size-segregated particulate matter during the non-Asian dust storm of spring 2007 in Iksan”, *Environmental Health Sciences*, **34**(4), 300~310(2008).
- Kim, B. M., Teffera, S., and Zeldin, M. D., “Characterization of PM_{2.5} and PM₁₀ in the South Coast air basin of Southern California: part 1-spatial variations”, *Air and Waste Management Association*, **50**(12), 2034~2044(2000).
- Kim, H. W., “Characteristics of atmospheric fine particles PM_{2.5} collected in two cities, Chuncheon and Yeongwol in Korea”, *Masters’s thesis, Kangwon University, Seoul, Korea*, (2014).
- Kim, S. W., “Source Characterization and Concentration of Chemical Elements in Fine Particulate an Industrial Area”, *Masters’s thesis, Hanyang University, Seoul, Korea*, (1998).

- Ko, H. J., Lim, E. H., Song, J. M., Kang, C. H., Lee, H. Y., and Lee, C. K., “Composition Variation of Atmospheric Fine Particulate Matters in Accordance with Air Mass Transport Pathways at Background Site of Korea in 2013”, *Korean Society for Atmospheric Environment*, **31**(1), 15~27(2015).
- Kulkarni, P., Baron, P. A., and Willeke, K., *Aerosol measurement: principles, techniques, and applications*, John Wiley and Sons, Cincinnati, Ohio, (2011).
- Lee, H. W., “Identification of atmospheric PM₁₀ and PM_{2.5} sources and estimation of their contributions to the Yongin-Suwon bordering area by using PMF”, *Masters’s thesis*, Kyunghee University, Seoul, Korea, (2009).
- Lee, Y. J., Jung, S. A., Jo, M. R., Kim, S. J., Park, M. K., Ahn, J. Y., Lyu, Y. S., Choi, W. J., Hong, Y. D., Han, J. S., and Lim, J. H., “Characteristics of PM Chemical Component during Haze Episode and Asian Dust at Gwang-ju”, *Korean Society for Atmospheric Environment*, **30**(5), 434~448(2014).
- Lim, D. Y., “PM_{2.5} Characterization and Source Estimation by Using Long-term Air Monitoring Data”, *Doctor’s thesis*, Kyunghee University, Seoul, Korea, (2014).
- Lim, S. H., Lee, M. H., Lee, G. W., and Kang, K. S., “Source Signature of Mass, Nitrate and Sulfate in Supermicron and Submicron Aerosols at Gosan Superstation on Jeju Island”, *Atmosphere Korean Meteorological Society*, **20**(3), 221~228(2010).
- Lippmann, M., *Air Sampling Instruments: American Conference of Governmental Industrial Hygienists*, Cincinnati, Ohio. (1995).
- Liu, Y. J., Zhang, T. T., Liu, Q. Y., Zhang, R. J., Sun, Z. Q., and Zhang, M. G., “Seasonal variation of physical and chemical properties in TSP, PM₁₀ and PM_{2.5} at a roadside site in Beijing and their influence on atmospheric visibility”, *Aerosol and Air Quality Research*, **14**(3), 954~969(2014).
- McMurry, P. H., Shepherd, M. F., and Vickery, J. S., *Particulate matter science for policy makers : A NARSTO assessment*, Cambridge University Press, New York, (2004).
- M. E., *White Paper of Environment*, Seoul, Korea, (2013).

- Minoura, H., Takahashi, K., Chow, J. C., and Watson, J. G., "Multi-year trend in fine and coarse particle mass, carbon, and ions in downtown Tokyo, Japan", *Atmospheric Environment*, **40**(14), 2478~2487(2006).
- Naser, T. M., Yoshimura, Y., Sekiguchi, K., Wang, Q., and Sakamoto, K., "Chemical Composition of PM_{2.5} and PM₁₀ and Associated Polycyclic Aromatic Hydrocarbons at a Roadside and an Urban Background Area in Saitama, Japan", *Asian journal of atmospheric environment*, **2**(2), 90~101(2008).
- NIE., "Study on the Characteristic on Physical and Chemical Properties of PM_{2.5}." Seoul, Korea, (2009).
- Noguchi, I., and Hara, H., "Ionic imbalance due to hydrogen carbonate from Asian dust", *Atmospheric Environment*, **38**(40), 6969~6976(2004).
- Oh, M. S., Lee, T. J., and Kim, D. S., "Characteristics of Ionic Components in Size-resolved Particulate Matters in Suwon Area", *Korean Society for Atmospheric Environment*, **25**(1), 46~56(2009).
- Park, J. Y., and Lim, H. J., "Characteristics of Water Soluble Ions in Fine Particles during the Winter and Spring in Daegu", *Korean Society for Atmospheric Environment*, **22**(5), 627~641(2006).
- Park, K. H., "A study on the chemical composition and health risk assessment of airborne fine particles in Busan", *Doctor's thesis, Ulsan University, Ulsan, Korea*, (2014).
- Park, S. S., Bae, M. S., Schauer, J. J., Kim, Y. J., Cho, S. Y., and Kim, S. J., "Molecular composition of PM_{2.5} organic aerosol measured at an urban site of Korea during the ACE-Asia campaign", *Atmospheric Environment*, **40**(22), 4182~4198(2006).
- Querol, X., Viana, M., Alastuey, A., Amato, F., Moreno, T., Castillo, S., Pey, J., de la Rosa, J., Sánchez de la Campa, A., Artíñano, B., Salvador, P., García Dos Santos, S., Fernández-Patier, R., Moreno-Grau, S., Negral, L., Minguillón, M.C., Monfort, E., Gil, J.I., Inza, A., Ortega, L.A., Santamaría, J.M., and Zabalza, J., "Source origin of trace elements in PM from regional background, urban and industrial sites of Spain", *Atmospheric Environment*, **41**(34), 7219~7231(2007).

- Ramanathan, V. C. P. J., Crutzen, P. J., Kiehl, J. T., and Rosenfeld, D., “Aerosols, climate, and the hydrological cycle”, *Science*, **294**(5549), 2119~2124(2001).
- Roscoe, B. A., Hopke, P. K., Dattner, S. L., and Jenks, J. M., “The use of principal component factor analysis to interpret particulate compositional data sets”, *Air Pollution Control Association*, **32**(6), 637~642(1982).
- Seinfeld, J. H., and Pandis, S. N., “*Atmospheric chemistry and physics: from air pollution to climate change*”, Wiley & Sons, Hoboken, New Jersey, (2006).
- Shen, Z., Cao, J., Arimoto, R., Han, Z., Zhang, R., Han, Y., and Tanaka, S., “Ionic composition of TSP and PM_{2.5} during dust storms and air pollution episodes at Xi'an, China”, *Atmospheric Environment*, **43**(18), 2911~2918(2009).
- Son, I. S., “The study of tendency to PM₁₀ emission and the concentration quality of ion components and the micro pollution of metallic components in Busan coastal area”, *Masters's thesis, Dongeui University, Busan, Korea*, (2012).
- Stelson, A. W., Friedlander, S. K., and Seinfeld, J. H., “A note on the equilibrium relationship between ammonia and nitric acid and particulate ammonium nitrate”, *Atmospheric Environment*, **13**(3), 369~371(1979).
- Sternbeck, J., and Å. Sjödin, K. Andréasson., “Metal emissions from road traffic and the influence of resuspension—results from two tunnel studiesOriginal Research Article”, *Atmospheric Environment*, **36**(30), 4735~4744(2002).
- Sung, M. Y., Park, J. S., Kim, H. J., Jeon, H. E., Hong, Y. D., and Hong, J. H., “The Characteristics of Element Components in PM_{2.5} in Seoul and Daejeon”, *Korean Society for Environmental Analysis*, **18**(1), 49~58(2015).
- Taylor, S. R., and McLennan, S. M., *The continental crust: its composition and evolution*, Blackwell Scientific Publications, Oxford, (1985).
- Vallius, M., Janssen, N. A. H., Heinrich, J., Hoek, G., Ruuskanen, J., Cyrus, J., and Pekkanen, J., “Sources and elemental composition of ambient PM_{2.5} in three European cities”, *Science of the Total Environment*, **337**(1), 147~162(2005).
- Wang, Y., Zhuang, G., Sun, Y., and An, Z., “Water-soluble part of the aerosol in the dust storm season—evidence of the mixing between mineral and pollution aerosols”, *Atmospheric Environment*, **39**(37), 7020~7029(2005).

- Wang, Y., Zhuang, G., Tang, A., Yuan, H., Sun, Y., Chen, S., and Zheng, A., “The ion chemistry and the source of PM_{2.5} aerosol in Beijing”, *Atmospheric Environment*, **39**(21), 3771~3784(2005).
- Weckwerth, G., “Verification of traffic emitted aerosol components in the ambient air of Cologne(Germany)”, *Atmospheric Environment*, **35**(32), 5525~ 5536(2001).
- Whitby, K. T., and Sverdrup, G. M., “California aerosols : their physical and chemical characteristics”, *Advances in Environmental Science and echnology*, **9**, 477~525(1980).
- Wilson, W. E., and Suh, H. H., “Fine particles and coarse particles: concentration relationships relevant to epidemiologic studies”, *Air and Waste Management Association*, **47**(12), 1238~1249(1997).
- Xu, L., Chen, X., Chen, J., Zhang, F., He, C., Zhao, J., and Yin, L., “Seasonal variations and chemical compositions of PM_{2.5} aerosol in the urban area of Fuzhou, China”, *Atmospheric Research*, **104**, 264~272(2012).
- Yang, L., Cheng, S., Wang, X., Nie, W., Xu, P., Gao, X., and Wang, W., “Source identification and health impact of PM_{2.5} in a heavily polluted urban atmosphere in China”, *Atmospheric Environment*, **75**, 265~269(2013).
- Yang, S. M., “Source apportionment of atomospheric PM₁₀ using principal component analysis and CMB receptor model at Jeju city”, *Masters’s thesis, Jeju University*, Jeju, Korea, (2002).
- Yao, X., Chan, C. K., Fang, M., Cadle, S., Chan, T., Mulawa, P., and Ye, B., “The water-soluble ionic composition of PM_{2.5} in Shanghai and Beijing, China”, *Atmospheric Environment*, **36**(26), 4223~4234(2002).
- Yoon, Y. S., “Estimation of source contribution for PM_{2.5} at the tokchok island on the yellow sea”, *Masters’s thesis, Kyunghee University, Seoul, Korea*, (2002).

감사의 글

어느덧 2년 6개월이라는 짧지 않았던 석사과정을 마치고 학위 논문을 제출하게 되었습니다. 석사과정 동안 저에게 도움을 주신 분들이 많습니다. 미흡하지만 학위논문을 마치면서 그 분들에게 감사의 말씀을 전합니다.

우선 부족한 점이 많은 제 논문에 누구보다 많은 관심과 도움을 주시고 언제나 세심하고 꼼꼼한 손길로 지적해주신 이기호 지도교수님께 깊이 감사드리고 항상 마음속에 간직했던 존경의 마음을 표현합니다. 그리고 논문 심사 과정에서 제 논문에 면밀한 검토와 가르침을 주신 허철구 교수님 감상규 교수님, 매 학기마다 큰 열정으로 심도 있는 강의를 해주신 조은일 교수님, 김진근 교수님, 허 목 교수님께도 감사드립니다.

실험실 생활을 하면서 할 수 있다는 자신감을 주신 기호형, 매번 논문 걱정해주신 조봉이형, 언제나 논문에 대한 도움과 조언을 해주신 은석이형, 매번 전화로 걱정해준 지훈이, 지금은 취직해서 학교에 없지만 샘플링 할 때마다 도와준 작업의 에이스 09학번 후배 창진이, 창환이, 성준이, 항상 진지하고 술 잘 먹는 문지, 말은 잘 안 듣지만 심성은 착한 11학번 후배 태혁이, 상훈이, 형석이, 대기실험실 에이스 공부 잘하는 미연이, 올해 박사과정에 들어오셔서 저에게 많은 도움은 주신 수미누나에게도 감사하다는 말을 남기고 싶고 좋은 인연 끝까지 이어나갔으면 합니다. 대기실험실 파이팅!

대학원 생활을 하면서 많은 추억을 함께 한 명찬이형, 지안누나, 윤용이형, 그리고 후배인 희남이형, 정태형, 보은이, 정훈이에게 진심으로 감사하다는 말을 전하고 앞으로 하고자 하는 일에 행복이 함께하길 기원하겠습니다.

소중한 남녕고 패밀리 남호, 홍성, 경민, 준혁, 상곤, 무용에게 언제나 고맙고, 논문 때문에 바쁘다고 연락 못 했는데 미안하고, 논문 걱정해줘서 정말 고맙다! 이제 같이 주말에 술 한 잔 하자!

논문 기간 동안 내가 많이 민감하고 우울했는데 학교에 밥과 커피 사와서 항상 응원해준 김연심씨 정말 감사하고 사랑한다!

마지막으로 항상 응원해주신 어머니, 아버지, 누나들 진심으로 감사합니다. 졸업이 끝이 아니라 시작이라고 생각하고 열심히 살겠습니다. 논문 쓰는 동안 물질적, 정신적으로 지원 해주셨는데 그 이상으로 꼭 보답하겠습니다. 정말 감사합니다.

다시 한번, 이 논문이 나오기까지 도움주시고 걱정해주신 모든 분들께 감사의 말씀을 올립니다. 받은만큼 보답하며 열심히 살아가겠습니다.

2015년 7월

고태웅