

PM₁₀, PM_{2.5} 미세먼지의 조성 및 오염 특성: 2008년 제주도 고산지역 측정 결과

이순봉 · 정덕상 · 조은경 · 김현아 · 황은영 · 강창희★

제주대학교 화학과

(2011. 8. 4. 접수, 2011. 8. 9. 승인)

Composition and pollution characteristics of PM₁₀ and PM_{2.5} particles at Gosan site of Jeju Island in 2008

Soon-Bong Lee, Duk-Sang Jung, Eun-Kyung Cho, Hyeon-A Kim,
Eun-Yeong Hwang and Chang-Hee Kang★

Department of Chemistry, Jeju National University, Jeju 690-756, Korea

(Received August 4, 2011; Accepted August 9, 2011)

요약: 제주도 고산지역에서 PM₁₀과 PM_{2.5} 미세먼지 시료를 채취하여 주요 성분의 화학 조성, 오염 정도, 배출원 특성 등을 조사하였다. 연구기간의 PM₁₀과 PM_{2.5} 미세먼지의 질량농도는 각각 $37.6 \pm 20.1 \mu\text{g}/\text{m}^3$, $22.9 \pm 14.3 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 PM_{2.5} 질량농도는 PM₁₀의 약 61%를 차지하였다. PM_{2.5}/PM₁₀ 농도비를 조사해 본 결과, 인위적 기원의 nss-SO₄²⁻, NO₃⁻, NH₄⁺은 주로 미세입자에, 그리고 nss-Ca²⁺과 Na⁺, Cl⁻, Mg²⁺ 성분들은 대부분 조대입자에 많이 분포하였다. 또 미세먼지 조성은 대체적으로 인위적 오염원의 영향이 가장 크고, 다음으로 토양 또는 해양의 영향을 많이 받는 것으로 나타났다. 역궤적 분석법으로 미세먼지 성분들의 유입경로를 조사해 본 결과, nss-SO₄²⁻, NO₃⁻, NH₄⁺, nss-Ca²⁺, Pb 성분들은 대체적으로 기류가 중국대륙과 한반도로부터 유입되었을 때 농도가 높게 나타났다. 반면에 북태평양이나 동해를 통해 유입되었을 때는 상대적으로 낮은 경향을 보였다.

Abstract: The collection of atmospheric PM₁₀ and PM_{2.5} particle samples was made at Gosan site of Jeju Island, which is one of the most representative background sites in Korea. Their chemical compositions have been analyzed to explore the pollution characteristics and emission sources. The mass concentrations of PM₁₀ and PM_{2.5} particles were 37.6 ± 20.1 and $22.9 \pm 14.3 \mu\text{g}/\text{m}^3$, respectively, with the content of PM_{2.5} to PM₁₀ as 61%. The PM_{2.5}/PM₁₀ ratios of nss-SO₄²⁻, NO₃⁻, and NH₄⁺ were 0.94, 0.56, 1.02, respectively, indicating that these components were distributed mostly in the fine fractions. Based on the factor analysis, it was found that the compositions of fine particles were mainly influenced by anthropogenic sources, followed by soil or marine sources. The results of the backward trajectory analysis indicate that the concentrations of nss-SO₄²⁻, NO₃⁻, NH₄⁺, nss-Ca²⁺, and Pb were high when the air parcels moved from the China continent, while relatively low with the air parcels coming from North Pacific Ocean and/or East Sea.

Key words : PM₁₀, PM_{2.5}, chemical composition, Gosan site, backward trajectory

★ Corresponding author

Phone : +82-(0)64-754-3545 Fax : +82(0)64-756-3561

E-mail : changhee@jejunu.ac.kr

1. 서 론

대기 에어로졸은 발생 기원에 따라 화학적 조성과 물리적 성질이 다른 특징을 나타낸다. 그리고 성분·조성이나 입자 크기에 따라 인체 위해성이나 식물의 생육에 미치는 영향이 다르고, 빛의 산란·흡수 등에 의한 복사평형 및 기후변화에 미치는 영향도 다르게 나타난다.¹ 이러한 대기 에어로졸은 크게 자연적으로 발생하여 직접 대기로 배출되는 1차 입자와 주로 연소, 소각 등에 의해 인위적으로 발생된 기체상 물질이 물리·화학적 전환과정을 거쳐 생성된 2차 입자로 구분할 수 있다.^{2,3} 이러한 대기 미세먼지는 입자크기가 10 μm 이하인 미세입자를 의미하며, 크기에 따라 PM₁₀, PM_{2.5}, PM_{1.0} 등으로 구분되고 있다. 이러한 미세먼지는 호흡 시 체내에 흡입되기 쉽고 비표면적이 커서 각종 유해성분을 다량 함유하고 있기 때문에 환경보건학적으로 매우 중요하다.⁴

현재 대부분의 국가에서는 PM₁₀ 미세먼지의 농도에 대한 환경기준을 정하여 관리하고 있다. 우리나라에서는 1983년부터 총부유먼지(TSP)를 대기환경기준으로 설정해 오다 1995년에 이를 PM₁₀으로 변경하여 관리 중에 있다. 그러나 우리나라의 PM₁₀ 미세먼지 농도는 수도권을 중심으로 도쿄, 런던, 뉴욕, 파리의 2~3배 이상의 수준으로 EU의 기준인 40 μg/m³을 훨씬 상회하고 있다. 특히, 유럽연합에서는 현재 연평균 40 μg/m³의 PM₁₀ 환경기준을 연평균 20 μg/m³로 낮추기 위하여 노력하고 있다.⁵ 따라서 정부는 2007년부터 PM₁₀ 미세먼지의 대기환경기준을 연평균 70 μg/m³에서 50 μg/m³로, 일평균 150 μg/m³에서 100 μg/m³으로 강화시켰다. 그리고 향후 10년 이내에 수도권지역의 대기환경을 선진국 수준으로 개선하기 위한 '수도권 대기환경개선에 관한 특별법'을 제정하여 2005년 1월부터 시행 중에 있다.⁶ 이 특별법에서 수립된 '수도권 대기환경관리 기본계획'에서는 서울시의 PM₁₀ 농도를 2014년까지 40 μg/m³까지 저감시키는 것을 목표로 하고 있다.^{7,8}

PM_{2.5} 미세먼지는 주로 기체상 전구물질 NH₃, SO₂, NO_x, VOC_s 등이 다양한 물리화학적 반응을 통해 생성된 2차 오염물질로 구성되어 있다. 이들은 시정장애 및 호흡기 질환은 물론 기후변화에도 영향을 미치는 것으로 조사되고 있다.⁹ 그리고 최근 PM_{2.5}의 특성을 파악하고 저감 방안을 마련하기 위해 다양한 연구들이 수행되고 있다.^{10,11} 이러한 이유로 PM_{2.5}는 그동안 환경기준 설정의 필요성이 제기되어 왔고, 미국은 이미 2006년에 PM₁₀ 환경기준을 삭제하고 PM_{2.5}의 기준

(24시간평균 35 μg/m³)을 설정하여 적용하고 있다. 더욱이 이러한 PM_{2.5}의 대기 중 체류시간은 약 7일로 PM₁₀에 비해 2~3배 길기 때문에¹² 바람을 타고 장거리 이동하여 주변국들에도 영향을 미치는 월경성(trans-boundary) 대기오염물질로도 주목 받고 있다.

이처럼 PM₁₀과 PM_{2.5} 미세먼지는 물리화학적 특성이 차이를 보이고 배출원 특성이 다소 다른 특징을 나타낸다. 일반적으로 조대입자(10~2.5 μm)에는 미세 토양입자나 해염 등과 같이 자연적으로 배출된 물질들이 포함되어 있지만, 미세입자(2.5 μm 이하)에는 질소산화물, 황산화물, 암모니아, 휘발성 유기화합물 등이 화학반응에 의해 전환된 황산염, 질산염, 비휘발성 유기물 등의 2차 오염물질이 주류를 이루고 있다.¹³ 따라서 미세먼지를 입자크기에 따라 구분하고 입경별로 조성을 조사함으로써 입자의 특성을 비교할 필요가 있다. 그리고 입자 크기에 따라 화학조성이나 발생 메커니즘이 확연한 차이로 보이고 있어서 미세입자와 조대입자의 구성 성분을 구분하여 비교하는 것은 의미가 있다.

본 연구는 국내 배경농도 지역에서 대기 미세먼지의 조성을 분석하고, 그 오염 특성을 조사하기 위하여 수행하였다. 이를 위해 국내 배경농도 지역인 제주도 고산 지역에서 PM₁₀과 PM_{2.5} 미세먼지를 채취하여 수용성 이온과 원소 성분들을 분석하였다. 그리고 그 결과로부터 배경지역 PM₁₀, PM_{2.5} 미세먼지의 오염특성, 발생기원에 따른 조성변화 등을 다각도로 조사하였다. 이러한 연구는 국내 청정지역의 대기오염 배경농도 측정은 물론 장거리 이동에 의해 주변국가에서 유입되는 오염물질의 영향을 평가하는데 그 목적이 있으며, 한반도에 영향을 미칠 수 있는 대기오염원과 그 이동경로를 파악하기 위하여 필요한 연구이다.

2. 연구방법

2.1. 대기 미세먼지 시료 채취

대기 미세먼지 시료는 제주도 서쪽 끝 지점에 위치한 고산측정소(33°28'N, 127°17'E)에서 채취하였다. 고산측정소는 대표적인 대기 배경농도 측정소로 해발 72 m의 해안가 언덕에 위치하고 있고, 제주 고층레이다 기상대로부터 서쪽 방향으로 약 300 m 떨어져 있다.¹⁴ PM₁₀ 미세먼지 시료는 PM₁₀ air sampler (APM Engineering, model PMS-102, Korea)와 테플론필터(Pall Co., ZefluorTM, PTFE 47 μm, 2.0 μm, USA)를 사용하여 2008년 3월부터 12월까지 24시간 단위로 총 44개를 채취하였다. 시료 채취 시 공기 유속은 MFC

가 부착된 자동 시스템을 사용하여 초기부터 종료 시 까지 지속적으로 16.7 L/min을 유지하였다. PM_{2.5} air sampler는 Cyclone (URG, model URG-2000-30EH, USA), 테플론 필터팩(Savillex Co., 47 mm), 테플론 필터(Pall Co., Zeflur™, PTFE 47 µm, 2.0 µm, USA)를 사용하여 2008년 1월부터 12월까지 24시간 단위로 총 58개를 채취하였다. 이 때 공기 유속은 불유량계를 사용하여 대략 16.7 L/min이 되도록 조절하였으며 공기의 총유량은 초기 유속과 종료 유속의 평균값에 채취 시간을 곱하여 산출하였다.

2.2. 대기 미세먼지 성분 분석

2.2.1. 수용성 성분 분석

수용성 이온성분은 에어로졸 시료가 채취된 필터에 에탄올 0.2 mL를 가하여 습윤시킨 후, 초순수 30 mL에 침적시켰다. 초순수를 가한 시료 용액은 초음파 세척기에서 30분, 진탕기에서 1시간 동안 흔들여 수용성 성분들을 용출시켰다. 용출액은 주사기 필터(Whatman, PVDF syringe filter, 0.45 µm, 13 mm)로 불용성 입자를 거른 후 여액을 양이온 및 음이온 분석용 시료로 이용하였다. NH₄⁺, Na⁺, K⁺, Ca²⁺, Mg²⁺ 양이온은 Metrohm Modula IC (907 IC pump, 732 IC detector)를 사용하여 Metrohm Metrosep C-2-150 분리관, 1.0 mL/min 유속, 50 µL 주입부피, 4.0 mM HNO₃ 용리액의 조건으로 분석하였다. SO₄²⁻, NO₃⁻, Cl⁻ 음이온은 Metrohm Modula IC를 사용하여 Metrohm Metrosep A-SUPP-5 분리관, 1.0 mL/min 유속, 20 µL 주입부피, 1.8 mM NaHCO₃/1.7 mM Na₂CO₃ 용리액, 0.2% H₂SO₄ 썬드레스 용액의 조건으로 분석하였다. 이 때 이온성분 분석을 위한 IC의 기기검출한계(IDL)와 변동계수(CV)는 Table 1과 같다.

2.2.2. 원소 성분 분석

PM₁₀ 미세먼지 시료는 US EPA의 'Compendium of Methods for the Determination of Inorganic Compounds in Ambient Air (Method IO-3)' 방법으로 마이크로파 분해장치를 사용하여 용해하였다. 시료 필터를 테프론(polyfluoroalkoxy) 용기에 넣고, 여기에 5.55% HNO₃/16.75% HCl 혼합산 10 mL를 가한 후 마이크로파를

조사(1200 W)하였다. 이 때 온도는 10분 동안 180 °C로 상승시키고, 이 온도에서 10분간 유지시킨 후 서서히 상온으로 냉각하였다. 마이크로파 분해를 거친 용액에 혼합산(3% HNO₃/8% HCl) 5 mL를 가하여 주사기 필터(Whatman, PVDF syringe filter, 0.45 µm, 13 mm)로 불용성 입자를 거른 후 초순수를 사용하여 용량플라스크에서 25 mL가 되도록 희석하였다. 이러한 방법으로 전처리를 거친 시료용액을 사용하여 20종의 원소 성분의 농도를 ICP-OES (Thermo Jarrel Ash, model IRIS-DUO, USA)로 분석하였다.

ICP-OES 분석용 표준용액은 Accu Standard사의 ICP용 1000 µg/mL 용액을 초순수와 혼합 용액으로 희석하여 조제하였다. 희석용매는 매트릭스 효과를 최소화시키기 위하여 시료의 전처리 과정과 동일한 비율로 HNO₃과 HCl을 혼합한 용액을 사용하였다. 검정곡선 작성용 표준용액은 시료의 농도에 따라 고농도 성분들은 0.01~5.0 µg/mL, 저 농도 성분들은 0.01~1.0 µg/mL 범위로 조제하였다. 이 때 원소 분석을 위한 ICP-OES의 기기조건은 RF power = 1150W, RF 주파수 = 40.68 MHz, Ar 유속 = 0.5 L/min (nebulizer), 1.5 L/min (auxiliary), 16 L/min (coolant) 등이다. 그리고 일부 극미량 원소성분들은 시료용액을 Ultrasonic Nebulizer (CETAC Tech., U-5000AT, USA)로 농축시켜 분석하였다. 또한 ICP-OES의 기기검출한계(IDL)는 검정곡선 작성에 사용한 최소 농도 표준용액으로 각 원소성분들에 대해 7회 반복 분석한 표준편차(SD)에 3.14를 곱한 값으로 측정하였다. 이렇게 측정된 ICP-OES 분석의 기기검출한계는 원소별, 측정 시기별로 약간의 차이를 보였고, 대략 0.0003~0.0042 µg/mL의 범위를 나타내었다.

3. 결과 및 고찰

3.1. PM₁₀ 미세먼지 조성

국내 배경지역인 제주도 고산지역에서 2008년 3~12월에 채취한 PM₁₀ 미세먼지 시료에 대해 주요 이온성분을 분석한 결과를 Fig. 1에 나타내었다. 연구기간의 PM₁₀ 질량농도는 평균 37.6±20.1 µg/m³이었고, 수용성 이온성분의 농도는 nss-SO₄²⁻ > NO₃⁻ > Cl⁻ > NH₄⁺ > Na⁺ > nss-Ca²⁺ > K⁺ > Mg²⁺ 순으로 높은 농

Table 1. Instrumental detection limit (IDL) and coefficient of variation (CV) for ion chromatography analysis (n=7)

| Species | NH ₄ ⁺ | Na ⁺ | K ⁺ | Ca ²⁺ | Mg ²⁺ | SO ₄ ²⁻ | NO ₃ ⁻ | Cl ⁻ |
|-----------|------------------------------|-----------------|----------------|------------------|------------------|-------------------------------|------------------------------|-----------------|
| MDL(µg/L) | 11.9 | 6.2 | 14.1 | 5.3 | 10.3 | 8.1 | 9.8 | 4.4 |
| CV(%) | 6.1 | 3.1 | 5.1 | 6.5 | 3.6 | 2.2 | 2.7 | 2.0 |

도를 나타내었다. 여기서 nss-SO₄²⁻는 비해염 황산(non-sea salt sulfate) 농도이며, SO₄²⁻의 총 농도에서 해염에서 기원된 SO₄²⁻ 농도를 뺀 $[\text{nss-SO}_4^{2-}] = [\text{SO}_4^{2-}] - [\text{Na}^+] \times 0.251$ 의 식으로 계산하였다. nss-Ca²⁺ 역시 비해염 칼슘의 농도로 nss-SO₄²⁻와 유사하게 $[\text{nss-Ca}^{2+}] = [\text{Ca}^{2+}] - [\text{Na}^+] \times 0.04$ 의 식에 의해 계산된 농도이다.¹⁵⁻¹⁷ PM₁₀ 미세먼지의 이온성분들 중에서는 nss-SO₄²⁻가 8.50 µg/m³로 가장 높은 농도를 나타내었고, 전체 SO₄²⁻ 중 nss-SO₄²⁻의 비율은 92.9%로 SO₄²⁻에 대한 해염성분의 기여도는 낮은 것으로 확인되었다. 다음으로 인위적 기원인 NO₃⁻의 평균농도는 4.07 µg/m³로 nss-SO₄²⁻와 함께 높은 농도를 나타내었고, 토양기원 성분인 nss-Ca²⁺의 평균농도는 2.86 µg/m³를 나타내었다. 수용성 이온성분들의 조성은 인위적 기원 성분들(nss-SO₄²⁻, NO₃⁻, NH₄⁺)이 63.0%, 해염기원 성분들(Na⁺, Cl⁻, Mg²⁺)이 25.8%, 토양기원 성분(nss-Ca²⁺)이 2.4%의 조성비를 보였다.

또한 PM₁₀ 미세먼지의 원소성분은 Fig. 2와 같이 S > Na > Al > Ca > Fe > K > Mg > Zn > Ni > Cr > Pb > Ti > Mn > V > Cu > Sr > Ba > Mo > Co > Cd 순으로 높은 농도를 나타내었다. 이 중 인위적 발생기원을 나타내는 S 농도가 2.62 µg/m³로 가장 높았고, 다음으로 해염기원인 Na, Mg 성분이 각각 1.66, 0.35 µg/m³, 그 다음으로 토양기원의 지표성분인 Al, Ca, Fe의 농도가 각각 0.87, 0.83, 0.48 µg/m³로 높은 농도를 보였다.

원소성분들 중 Al, Ca, Fe, Mn, Mg 등은 주로 토양의 비산에 의해 대기 에어로졸에 유입되는 것으로 조사되고 있다.¹⁸ 그리고 Ni, V 등은 연료의 연소과정, Pb는 주로 자동차의 배출가스에서 발생되어 대부분 유기금속 화합물로 존재하고, Cu, Cd, Zn, Cr 등은 소각 과정, Na, K, Mg 등은 주로 해염에 의해 발생되는

것으로 알려져 있다.^{19,20} 또 0.40 µg/m³의 비교적 높은 농도를 나타낸 K은 토양의 구성성분이면서 생체소각(biomass burning) 등에 의해 인위적 발생으로 유입되는 것으로 알려져 있다. 또한 원소의 발생기원별로 조성비를 비교해 본 결과, 인위적 기원 성분(S, Pb, Zn)이 36.8%, 토양기원 성분(Al, Ca, Fe)이 29.4%, 해염기원 성분(Na, Mg)은 27.0%로 이들 성분들이 전체 원소성분의 93.2%를 차지하였다.

3.2. PM_{2.5} 미세먼지 조성

고산 지역에서 2008년 1~12월에 채취한 PM_{2.5} 미세먼지의 주요 수용성 성분 분석 결과를 Fig. 1에 나타내었다. 연구기간 중의 PM_{2.5} 질량농도는 평균 22.9 ± 14.3 µg/m³로 PM₁₀ 질량농도의 약 61.0% 수준을 나타내었고, PM₁₀과 PM_{2.5} 질량농도 간의 상관관계수(r)는 0.852로 비교적 양호한 상관성을 나타내었다. 수용성 이온성분들의 농도는 nss-SO₄²⁻ > NH₄⁺ > NO₃⁻ > Na⁺ > K⁺ > nss-Ca²⁺ > Mg²⁺ 순으로 높았고, 이 중 인위적 기원의 2차 오염물질인 nss-SO₄²⁻, NH₄⁺, NO₃⁻은 각각 7.98, 2.90, 2.28 µg/m³로 가장 높은 농도를 나타내었다. 전체 SO₄²⁻ 중 nss-SO₄²⁻의 비율은 98.5%로 PM₁₀보다 더 높아 해염 영향이 상대적으로 더 낮은 결과를 나타내었다. 반면에 토양기원 성분인 nss-Ca²⁺ 농도는 0.36 µg/m³, 해염 성분인 Na⁺, Cl⁻, Mg²⁺은 각각 0.49, 0.33, 0.14 µg/m³로 PM₁₀에 비해 토양, 해염의 영향이 훨씬 낮은 것으로 조사되었다. 또한 이온성분들의 조성은 인위적 기원 성분들(nss-SO₄²⁻, NH₄⁺, NO₃⁻)이 89.2%를 차지하였고, 반면에 해염기원 성분들(Na⁺, Cl⁻, Mg²⁺)이 6.0%, 토양기원 성분(nss-Ca²⁺)이 2.0%를 보여 PM_{2.5} 미세먼지가 PM₁₀보다 인위적 오염원의 영향을 훨씬 더 많이 받는 것으로 확인되었다.

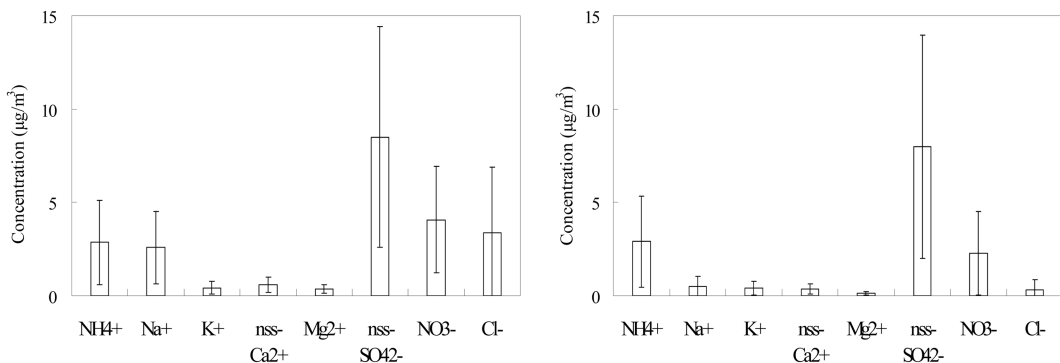


Fig. 1. Concentrations of ionic components in PM₁₀ (left) and PM_{2.5} (right) particles.

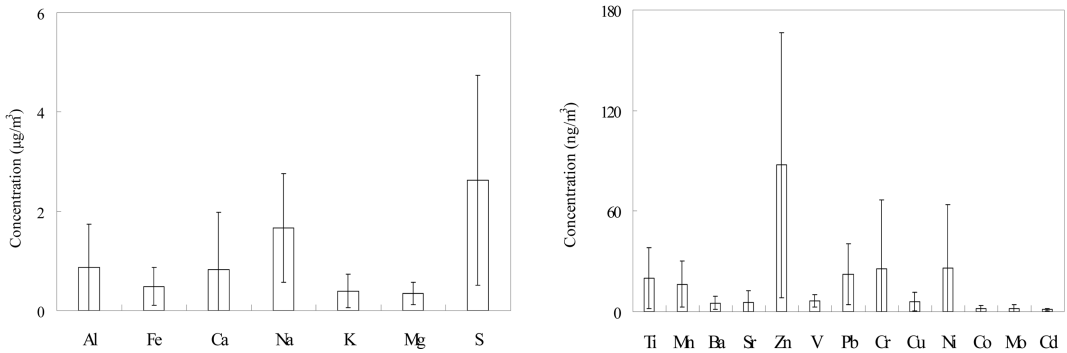


Fig. 2. Concentrations of elemental components in PM₁₀ particles.

3.3. PM₁₀과 PM_{2.5} 농도 비교

PM₁₀과 PM_{2.5} 미세먼지에서 수용성 성분들의 농도를 비교하기 위하여 각 성분들에 대한 PM_{2.5}/PM₁₀ 농도비를 구하였고, 그 결과를 Table 2에 나타내었다. 이러한 농도비가 작을수록 이들 성분들은 PM₁₀ 미세먼지에 많이 분포하고, 농도비가 클수록 PM_{2.5} 미세먼지에 더 많이 분포함을 의미한다. 표에서 보인 바와 같이 nss-SO₄²⁻, NO₃⁻, NH₄⁺의 PM_{2.5}/PM₁₀ 농도비는 각각 0.94, 0.56, 1.02로 이들 성분들은 대체적으로 조대입자(PM_{2.5}~PM₁₀)보다는 PM_{2.5} 미세입자에 많이 분포하고, 이 중 NO₃⁻은 nss-SO₄²⁻과 NH₄⁺에 비해 상대적으로 PM_{2.5} 미세입자에 대한 분포비가 낮은 경향을 보이고 있다. 성분 중 nss-SO₄²⁻과 NO₃⁻의 전구물질은 SO₂와 NO_x로 배출원이 서로 다르기 때문에 두 성분의 미세입자에 대한 상대 기여도를 함께 고려할 필요가 있다. 선행 연구를 보면, PM₁₀에서 SO₄²⁻/NO₃⁻의 성분비는 국내 도시지역인 서울, 청주, 광주에서 각각 1.65, 1.51, 1.16 정도로 나타나고 있다.^{21,22} 또 중국 베이징과 상하이에서는 SO₄²⁻/NO₃⁻의 성분비가 각각 1.38, 1.74로 나타나고 있다.^{23,24} 그러나 제주도 고산지역에서는 SO₄²⁻/NO₃⁻의 비가 PM₁₀과 PM_{2.5}에서 각각 2.25, 3.55로 이들 도시지역과는 큰 차이를 보이고 있다. 이처럼 고산 지역이 대도시 지역에 비해 SO₄²⁻/NO₃⁻의 성분비가 훨씬 더 높게 나타나는 것은 에너지 사용에 따른 인위적 오염물질 배출이 도시지역에 비해 고산이 훨씬 낮기 때문인 것으로 추정된다.¹⁷ 일반적으로 도시지역에서 SO₄²⁻/NO₃⁻의 성분비가 낮은 것은 특히 자동차 운행에 따른 NO_x의 배출이 높기 때문이다. 그리고 질산염이 황산염에 비해 쉽게 휘발되기 때문에 기온이 높은 여름에 질산염의 농도가 감소하여 SO₄²⁻/NO₃⁻가 증가하는 경향을 보인다.^{25,26} 또 NO₃⁻이 NH₄⁺, SO₄²⁻에 비해 더 작은 PM_{2.5}/PM₁₀ 농도

Table 2. Concentrations and their ratios of ionic components in PM₁₀ and PM_{2.5} particles.

| Species | Concentrations (µg/m ³) | | Ratio (PM _{2.5} /PM ₁₀) |
|-----------------------------------|-------------------------------------|------------------|--|
| | PM _{2.5} | PM ₁₀ | |
| NH ₄ ⁺ | 2.90 | 2.86 | 1.02 |
| Na ⁺ | 0.50 | 2.58 | 0.19 |
| K ⁺ | 0.41 | 0.43 | 0.95 |
| nss-Ca ²⁺ | 0.36 | 0.60 | 0.59 |
| Mg ²⁺ | 0.14 | 0.38 | 0.38 |
| nss-SO ₄ ²⁻ | 7.98 | 8.50 | 0.94 |
| NO ₃ ⁻ | 2.28 | 4.08 | 0.56 |
| Cl ⁻ | 0.33 | 3.39 | 0.10 |

비를 나타내는 것은 가스상의 질산 등이 조대 입자에 존재하는 알칼리성 토양성분들과 중화반응을 일으키기 때문이다. 중화된 NO₃⁻은 Ca²⁺, Mg²⁺ 등과 염을 생성하기 때문에 이 경우, NO₃⁻은 미세입자보다 상대적으로 조대입자에 많이 분포하는 경향을 보이게 된다.²⁷ 또한 K⁺의 PM_{2.5}/PM₁₀ 성분비는 0.95로, 이 성분 역시 주로 PM_{2.5} 미세입자에 분포하는 경향을 나타내었다. 반면에 nss-Ca²⁺의 PM_{2.5}/PM₁₀ 성분비는 0.59로 대체적으로 조대입자에 분포하는 경향을 보였고, Na⁺, Cl⁻, Mg²⁺ 성분들 역시 각각 0.19, 0.10, 0.38로 대부분 조대입자에 많이 분포하고 있는 것으로 확인되었다.

3.4. 대기 미세먼지 성분의 발생 기원

고산지역 대기 미세먼지 성분의 발생기원 특성을 확인하기 위하여 SPSS 통계 프로그램을 이용하여 요인분석(factor analysis)을 실시하였다. 이 방법은 주로 상관성이 큰 유사 변수들을 하나의 요인으로 묶어 많은 변수들을 소수의 요인으로 단순화하기 위한 목적으로 많이 이용되고 있다. 요인분석 결과에서 인자 적

재값이 클수록 변수들 간의 특성이 유사하다고 볼 수 있으며, 대기 에어로졸이나 강수 성분의 기원을 분별하고 유추하는데 이 방법을 많이 적용되고 있다.^{19,28} 본 연구에서 요인분석은 고유값 1 이상을 기준으로 PM₁₀과 PM_{2.5} 미세먼지에 대해 각각 3개의 인자를 추출하였고, 베리맥스(Varimax) 회전법을 이용하여 산출하였다.^{29,30} 그리고 이렇게 실시한 요인분석 결과를 Table 3~4에 수록하였다.

먼저 PM₁₀ 미세먼지 성분의 요인분석 결과를 보면, 전체 인자 중 63.7%의 설명력을 보였다. 그리고 첫 번째 인자에는 NH₄⁺, K⁺, nss-Ca²⁺, nss-SO₄²⁻, NO₃⁻, K, S, Mn, Ba, Pb, Cd 등이 높은 적재값을 나타내었다. 이들 성분들은 대체적으로 자동차, 난방연료, 산업체, 비료 등 대부분이 인위적 오염기원 성분들이다. 두 번째 인자에는 토양의 주요 성분들인 Al, Fe, Ca, Mg, Ti, Sr, Zn, Cr, Cu, Ni, Co, Mo 등이 높은 적재값을 나타내었다. 세 번째 인자에는 해염성분인 Na⁺, Mg²⁺, Cl⁻, Na 등이 큰 적재값을 나타내었다. 이러한 결과를 기초로 이들 성분들의 발생기원을 추정해 보면, 고산지역의 PM₁₀ 미세먼지는 인위적인 영향을 주로 받고, 다음으로 토양의 영향, 그 다음으로 해양의 영향을 많이 받고 있는 것으로 판단된다. 또한 PM_{2.5} 미세먼지에서는 첫 번째 인자에 인위적 기원의 성분들인 NH₄⁺, K⁺, nss-SO₄²⁻, NO₃⁻ 등이 높은 적재값을 나타내었고, 두 번째 인자에는 해염 성분인 Na⁺, Cl⁻이 높은 적재값을 나타내었다. 그리고 세 번째 인자에는 토양 입자에서 유래되는 nss-Ca²⁺, Mg²⁺ 성분이 높은 적재값을 나타내었다.

이러한 인자분석 결과를 종합해 보면, 제주도 고산지역의 PM₁₀과 PM_{2.5} 미세먼지 성분은 대체적으로 인위적 오염원의 영향을 가장 많이 받고 있는 것으로 판단된다. 그리고 그 다음으로 PM₁₀에서는 토양 영향이 해양보다 상대적으로 더 큰 경향을 보였다. 그러나 이와 달리 PM_{2.5} 입자에서는 해양 영향이 토양보다 상대적으로 더 큰 경향을 보여 상호 다소 다른 특징을 나타내었다. 그리고 발생기원이 서로 다른 nss-Ca²⁺과 NO₃⁻이 동일한 인자에 적재되는 경향을 보여 두 성분은 제주지역으로 이동되는 과정에서 서로 중화반응을 일으켜 염 상태로 미세먼지에 포함되었을 가능성이 큰 것으로 추정된다.¹⁴

3.5. 대기 오염물질의 유입 경로

미세먼지 성분의 유입경로를 확인하기 위하여 역궤적(backward trajectory) 분석을 실시하였다. 역궤적 분

Table 3. Varimax rotated factor loadings for PM₁₀ components

| Species | Factor 1 | Factor 2 | Factor 3 |
|-----------------------------------|----------|----------|----------|
| NH ₄ ⁺ | 0.93 | -0.04 | -0.21 |
| Na ⁺ | -0.03 | 0.03 | 0.91 |
| K ⁺ | 0.94 | 0.01 | 0.11 |
| nss-Ca ²⁺ | 0.74 | -0.02 | 0.20 |
| Mg ²⁺ | 0.14 | -0.05 | 0.91 |
| nss-SO ₄ ²⁻ | 0.91 | -0.12 | -0.17 |
| NO ₃ ⁻ | 0.86 | 0.00 | 0.21 |
| Cl ⁻ | -0.21 | 0.03 | 0.88 |
| Al | 0.17 | 0.67 | 0.07 |
| Fe | 0.48 | 0.72 | 0.17 |
| Ca | 0.19 | 0.78 | -0.06 |
| Na | 0.20 | 0.48 | 0.70 |
| K | 0.76 | 0.54 | 0.17 |
| Mg | 0.46 | 0.66 | 0.46 |
| S | 0.83 | 0.30 | -0.20 |
| Ti | 0.26 | 0.68 | -0.05 |
| Mn | 0.71 | 0.64 | 0.04 |
| Ba | 0.75 | 0.58 | -0.01 |
| Sr | 0.24 | 0.80 | 0.02 |
| Zn | 0.46 | 0.64 | -0.19 |
| V | -0.07 | 0.30 | -0.26 |
| Pb | 0.86 | 0.42 | 0.00 |
| Cr | -0.07 | 0.59 | 0.38 |
| Cu | 0.37 | 0.80 | -0.21 |
| Ni | -0.12 | 0.71 | -0.08 |
| Co | 0.15 | 0.76 | 0.03 |
| Mo | 0.19 | 0.72 | 0.15 |
| Cd | 0.59 | 0.34 | -0.10 |
| Eigenvalue | 9.0 | 8.5 | 4.1 |
| Variance (%) | 26.5 | 25.1 | 12.1 |
| Cummulative (%) | 26.5 | 51.5 | 63.7 |

Table 4. Varimax rotated factor loadings for PM_{2.5} components

| Species | Factor 1 | Factor 2 | Factor 3 |
|-----------------------------------|----------|----------|----------|
| NH ₄ ⁺ | 0.97 | -0.06 | 0.20 |
| Na ⁺ | 0.07 | 0.96 | -0.02 |
| K ⁺ | 0.91 | 0.02 | 0.30 |
| nss-Ca ²⁺ | 0.37 | 0.12 | 0.91 |
| Mg ²⁺ | 0.19 | 0.66 | 0.67 |
| nss-SO ₄ ²⁻ | 0.95 | 0.15 | 0.15 |
| NO ₃ ⁻ | 0.65 | 0.27 | 0.62 |
| Cl ⁻ | -0.02 | 0.77 | 0.29 |
| Eigenvalue | 3.3 | 2.1 | 1.9 |
| Variance (%) | 40.9 | 25.7 | 23.7 |
| Cummulative (%) | 40.9 | 66.6 | 90.4 |

석은 미국 해양대기국 (NOAA, National Oceanic and Atmospheric Administration)에서 제공하는 HYSPLIT4

(HYbrid Single-Particle Lagrangian Integrated Trajectory) 모델을 이용하였고, 중국에서 발생한 대기오염물질의 경우 대략 4일 이내에 한반도에 도달한다는 점을 감안하여 역궤적 분석의 모사시간을 5일(120시간)로 설정하였다.^{17,31} 그리고 역궤적 분석 결과를 이용하여 제주지역을 중심으로 공기덩어리(air parcel)의 유입경로를 5개 구간으로 구분하였다. 이동경로는 Fig. 3~4와 같이 타이완을 포함한 중국남부(I구간), 중국북부(II구간), 한반도(III구간), 동해 및 일본(IV구간), 북태평양(V구간)으로 분류하였다.

먼저 PM₁₀ 성분의 농도를 기류유입 구간별로 비교해 보면, Table 5의 결과와 같이 대체적으로 nss-SO₄²⁻은 II 구간 > III 구간 > I 구간 > IV 구간 > V 구간 순으로 높게 나타났고, 공기가 중국 북부지역에서 제주도로 유입되었을 때 가장 높고, 북태평양에서 공기가 유입되었을 때에 훨씬 더 낮은 농도를 나타내었다. 마찬가지로 NO₃⁻ 성분의 농도는 구간과 구간을 통과했을 때 높고, 상대적으로 구간을 통과했을 때 낮은 경향을 보였다. 그러나 구간에서 NO₃⁻ 농도가 예상보다 높게 나타난 것은 연구기간에 기류가 이 구간을 경유한 경우가 단지 하루(7월 28일) 뿐이고, 특히 이 시기에 예외적으로 NO₃⁻ 성분의 농도가 높게 나타났기 때문이며, 일반적인 경향과는 다른 결과로 판단된다. 이처럼 예외적인 경우를 제외하면, 대체적으로 중국북부로부터 기류가 이동했을 때 농도가 높은 경향을 보이고 있다. nss-Ca²⁺은 대체적으로 II 구간과 III 구간, I 구간에서 높은 농도를 나타내고, IV 구간, V 구간을 통과했을 때 상대적으로 농도가 낮은 경향을 보였다.

또한 PM_{2.5} 미세먼지 성분의 기류유입 구간별 농도를 보면(Table 6), nss-SO₄²⁻은 대체적으로 V 구간 > II 구간 > IV > I 구간 > III 구간 순으로 PM₁₀ 미세먼지와는 다소 다른 경향을 보였다. 그리고 V 구간에서 농도가 높은 것은 앞의 PM₁₀과 같이 연구 기간에 기류가 이 구간을 통과한 경우가 단지 7월 28일 하루 뿐이고, 이 시기에 nss-SO₄²⁻ 농도가 크게 상승했기 때문인 것으로 추정된다. 이 시기의 데이터를 제외하면, nss-SO₄²⁻ 농도는 중국 북부지역을 통과했을 때 농도가 가장 높은 경향을 보이고 있다. NO₃⁻ 농도는 대체적으로 기류가 II 구간과 III 구간을 통과했을 때 높고, 상대적으로 IV 구간과 I 구간을 통과했을 때 낮은 경향을 보였다. 그리고 V 구간에서 NO₃⁻ 농도가 높은 값을 보이고 있는데 이 역시 7월 28일의 농도 상승이 크게 영향을 미쳤기 때문이며 일반적인 경향과는 다

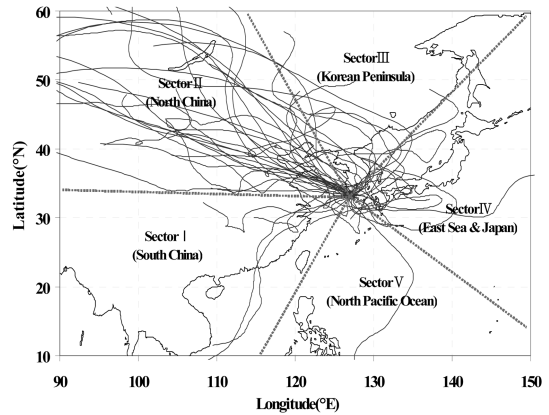


Fig. 3. Five sectional classification of Northeast Asia for backward trajectory analysis starting from Gosan area, with respect to PM₁₀ sampling date.

Table 5. Sectional concentrations of ionic components of PM₁₀ particles in accordance with the pathways of inflowing air parcels

| Species | Concentration (μg/m ³) | | | | |
|-----------------------------------|------------------------------------|-----------|------------|-----------|----------|
| | Sector I | Sector II | Sector III | Sector IV | Sector V |
| NH ₄ ⁺ | 2.27 | 3.40 | 2.95 | 1.72 | 0.49 |
| Na ⁺ | 0.78 | 2.90 | 3.57 | 2.03 | 5.08 |
| K ⁺ | 0.24 | 0.57 | 0.44 | 0.22 | 0.11 |
| nss-Ca ₂₊ | 0.54 | 0.78 | 0.52 | 0.33 | 0.45 |
| Mg ⁺ | 0.20 | 0.44 | 0.46 | 0.25 | 0.67 |
| nss-SO ₄ ²⁻ | 6.78 | 10.29 | 8.32 | 5.52 | 1.70 |
| NO ₃ ⁻ | 2.58 | 4.86 | 4.77 | 2.12 | 4.82 |
| Cl ⁻ | 0.92 | 4.00 | 4.82 | 2.65 | 8.92 |

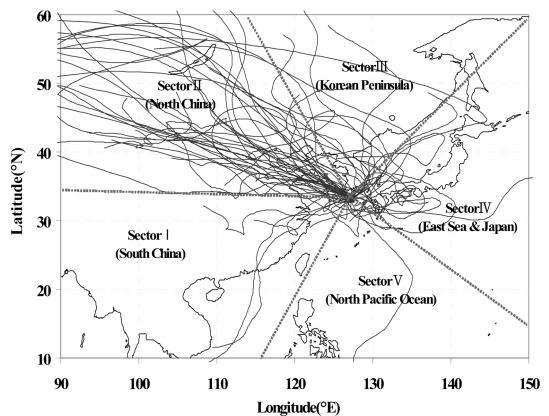


Fig. 4. Five sectional classification of Northeast Asia for backward trajectory analysis starting from Gosan area, with respect to PM_{2.5} sampling date.

른 결과로 보인다. 또 nss-Ca²⁺ 농도는 II 구간, V 구간, IV 구간에서 높은 농도를 나타내었고, III 구간, I

Table 6. Sectional concentrations of ionic components of PM_{2.5} particles in accordance with the pathways of inflowing air parcels

| Species | Concentrations ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) | | | | |
|-----------------------------------|---|-----------|------------|-----------|----------|
| | Sector I | Sector II | Sector III | Sector IV | Sector V |
| NH ₄ ⁺ | 1.60 | 3.48 | 1.14 | 3.07 | 3.23 |
| Na ⁺ | 0.39 | 0.54 | 0.42 | 0.27 | 3.26 |
| K ⁺ | 0.17 | 0.55 | 0.12 | 0.33 | 0.28 |
| nss-Ca ₂ ⁺ | 0.13 | 0.42 | 0.27 | 0.31 | 0.34 |
| Mg ⁺ | 0.08 | 0.16 | 0.11 | 0.10 | 0.47 |
| nss-SO ₄ ²⁻ | 5.14 | 9.08 | 3.48 | 8.89 | 14.60 |
| NO ₃ ⁻ | 0.72 | 3.03 | 1.59 | 1.12 | 4.33 |
| Cl ⁻ | 0.06 | 0.47 | 0.20 | 0.17 | 0.39 |

구간을 통과했을 때 농도가 약간 낮은 경향을 보였다.

이러한 역학적 분석 결과들을 종합해 보면, 고산지역 PM₁₀, PM_{2.5} 미세먼지 중 주요 인위적 오염물질과 토양 성분은 대체적으로 공기 덩어리가 중국대륙으로부터 유입되었을 때 농도가 높고, 상대적으로 북태평양이나 동해를 통과 했을 때 농도가 낮은 경향을 보이고 있다. 그리고 이러한 역학적 분석 결과로부터 제주지역 대기질은 중국의 오염 영향을 크게 받고 있음을 확인할 수 있었다.

4. 결 론

국내 배경지역인 제주도 고산지역에서 PM₁₀, PM_{2.5} 미세먼지 시료를 채취, 분석하여 대기미세먼지의 조성 과 오염특성을 조사하였다. PM₁₀과 PM_{2.5} 미세먼지의 질량농도는 각각 $37.6 \pm 20.1 \mu\text{g}/\text{m}^3$, $22.9 \pm 14.3 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 PM_{2.5} 질량농도는 PM₁₀의 약 61%를 차지하였다. PM_{2.5}/PM₁₀ 농도비를 조사해 본 결과, 인위적 기원의 nss-SO₄²⁻, NO₃⁻, NH₄⁺은 주로 PM_{2.5} 미세입자에 많이 분포하고, nss-Ca²⁺과 Na⁺, Cl⁻, Mg²⁺ 성분들은 대부분 조대입자에 많이 분포하는 것으로 나타났다. 그리고 SO₄²⁻/NO₃⁻의 성분비가 PM₁₀과 PM_{2.5}에서 각각 2.25, 3.55로 대도시 지역에 비해 훨씬 더 높게 나타났고, 이러한 원인은 에너지 사용에 따른 인위적 오염물질 배출이 도시지역에 비해 고산지역이 훨씬 낮기 때문인 것으로 추정된다. 인자분석법으로 고산지역 PM₁₀, PM_{2.5} 미세먼지 성분의 발생기원을 조사해 본 결과, 대체적으로 인위적 오염원의 영향을 가장 많이 받고 있는 것으로 나타났다. 그리고 그 다음으로 PM₁₀에서는 토양 영향이 해양보다 상대적으로 더 큰 경향을 보였다. 그러나 PM_{2.5} 입자에서는 해양 영향이 토양보

다 상대적으로 더 큰 경향을 보여 상호 다소 다른 특징을 나타내었다. 역학적 분석을 실시하여 고산지역 PM₁₀과 PM_{2.5} 미세먼지 성분들의 유입경로를 조사해 본 결과, 고산지역 미세먼지의 nss-SO₄²⁻, NO₃⁻, NH₄⁺, nss-Ca²⁺, Pb 성분들은 대체적으로 기류가 중국대륙으로부터 유입되었을 때 농도가 높고, 상대적으로 북태평양이나 동해를 통과 했을 때 농도가 낮은 경향을 보였으며, 제주지역 대기질은 중국의 오염 영향을 크게 받고 있음을 확인할 수 있었다.

감사의 글

이 논문은 2008년도 교육과학기술부의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 연구임(KRF-2008-313-C00934).

참고문헌

1. T. Takamura, N. Sugimoto, A. Shimizu, A. Uchiyama, A. Yamazaki, K. Aoki, T. Nakajima, B. J. Shon and H. Takenaka, *J. Geophys. Res.*, **112**(D22S36), 1-12 (2007).
2. Y. J. Kim, K. W. Kim, B. K. Lee and J. S. Han, *Atmos. Environ.*, **40**, 593-605 (2006).
3. P. L. Kim and Y. J. Han, *Proceeding of the 49th Meeting of KOSAE*, 379-380 (2009).
4. R. Bahadur, G. Habib and L. M. Russell, *Atmos. Environ.*, **43**(9), 1591-1602 (2009).
5. S. Rodriguez, X. Querol, A. Alastuey and M. M. Viana, *Environ. Sci. Technol.*, **37**, 216-222 (2003).
6. Ministry of Environment, Republic of Korea (<http://www.me.go.kr/kor/index.jsp>) (2005).
7. Y. P. Kim, *J. Korean Soc. Atmos. Environ.*, **22**(5), 535-553 (2006).
8. J. H. Han, M. H. Lee and Y. S. Ghim, *J. Kor. Soc. Atmos. Environ.*, **24**(3), 300-309 (2008).
9. Z. He, Y. J. Kim, K. O. Ogunjobi, J. E. Kim and S. Y. Ryu, *Atmos. Environ.*, **38**, 1795-1800 (2004).
10. W. E. Wilson, J. C. Chow, C. Claiborn, W. Fusheng, J. Engelbrecht and J. G. Watson, *Chemosphere*, **49**, 1009-1043 (2002).
11. G. Y. Hwang, M. H. Lee, B. C. Shin, G. W. Lee, J. H. Lee and J. S. Shim, *J. Kor. Soc. Atmos. Environ.*, **24**(5), 501-511 (2008).
12. P. H. McMurry, M. F. Shepherd and J. S. Vickery,

- Cambridge University Press, (<http://www.cgenv.com/Narsto/>), (2004).
13. H. J. Ko, C. H. Kang, W. H. Kim, E. K. Cho, S. B. Lee, D. E. Lee, Y. S. Oh and H. L. Kang, *Proc. 49th Meeting of KOSAE*, 211-212 (2009).
 14. S. B. Hong, D. S. Jung, S. B. Lee, D. E. Lee, S. H. Shin and C. H., Kang, *Anal. Sci. Technol.*, **24**(1), 24-37 (2011).
 15. M. Nishikawa and S. Kanamori, *Anal. Sci.*, **7**, 1127-1130 (1991).
 16. K. F. Ho, S. C. Lee, C. K. Chan, J. C. Yu, J. C. Chow and X. H. Yao, *Atmos. Environ.*, **37**(1), 31-39 (2003).
 17. S. B. Lee, C. H. Kang, D. S. Jung, H. J. Ko, H. B. Kim, Y. S. Oh and H. L. Kang, *Anal. Sci. Technol.*, **23**(4), 371-382 (2010).
 18. B. I. Jeon, Y. S. Hwang, H. W. Lee, A. R. Yang, H. J. Kim, J. H. Seol, Y. J. Kang, T. H. Kim and H. S. Jang, *J. Kor. Earth Sci. Soc.*, **26**(6), 573-583 (2005).
 19. K. Oravijärvi, K. L. Timonen, T. Wiikinkoski, A. R. Ruuskanen and K. Heinänen and J. Ruuskanen, *Atmos. Environ.*, **37**(8), 1013-1022 (2003).
 20. G. C. Fang, Y. S. Wu, S. H. Huang and J. Y. Rau, *Atmos. Environ.*, **39**, 3003-3013 (2005).
 21. M. H. Park, Y. P. Kim, C. H. Kang and S. G. Shim, *J. Geophys. Res.*, **109**(D19S13), 1-7 (2004).
 22. B. K. Lee, Y. H. Kim, J. Y. Ha and D. S. Lee, *J. Korean Soc. Atmos. Environ.*, **21**(4), 439-458 (2005).
 23. Y. Wang, G. Zhuang, A. Tang, H. Yuan, Y. Sun, S. Chen and A. Zheng, *Atmos. Environ.*, **39**(21), 3771-3784 (2005).
 24. Y. Wang, G. Zhuang, X. Zhang, K. Huang, C. Xu, A. Tang, J. Chen and Z. An, *Atmos. Environ.*, **40**(16), 2935-2952 (2006).
 25. S. Wakamatsu, A. Utsunomiya, J. S. Han, A. Mori, I. Uno and K. Uehara, *Atmos. Environ.*, **30**(13), 2343-2354 (1996).
 26. H. Minoura, K. Takahashi, J. C. Chow and J. G. Watson, *Atmos. Environ.*, **40**(14), 2478-2487 (2006).
 27. V. M. Kerminen, T. A. Parkkanen and R. E. Hillamo, *Atmos. Environ.*, **31**(17), 2753-2765 (1997).
 28. C. Arsene, R. I. Olariu and N. Mihalopoulos, *Atmos. Environ.*, **41**(40), 9452-9467 (2007).
 29. C. H. Kang, W. H. Kim and W. Lee, *Bull. Kor. Chem. Soc.*, **24**(3), 363-368 (2003).
 30. W. H. Kim, C. H. Kang, D. S. Jung and W. Lee, *Anal. Sci. Technol.*, **21**(4), 304-315 (2008).
 31. W. H. Kim, C. H. Kang, S. B. Hong, H. J. Ko and W. Lee, *Anal. Sci. Technol.*, **20**(5), 383-392 (2007).