

ORIGINAL ARTICLE

제주지역 PM₁₀의 수농도 및 질량농도와 원소성분 조성 특성

강창희 · 허철구^{1)*}

제주대학교 화학과, ¹⁾제주대학교 환경공학과

Characteristics of the Number and the Mass Concentrations and the Elemental Compositions of PM₁₀ in Jeju Area

Chang-Hee Kang, Chul-Goo Hu^{1)*}

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

¹⁾Department of Environmental Engineering, Jeju National University, Jeju 690-756, Korea

Abstract

The number concentrations, the mass concentrations and the elemental concentrations of PM₁₀ have measured at Gosan site in Jeju, Korea, from March 2010 to December 2010. And the correlation and the factor analysis for the number, the mass and the elemental concentrations of PM₁₀ are performed to identify their relationships and sources. The average PM₁₀ number concentration is observed 246 particles/cm³ (35.7~1,017 particles/cm³) and the average PM₁₀ mass concentration is shown 50.1 μg/m³ (16.7~441.4 μg/m³) during this experimental period. The number concentrations are significantly decreased with increasing particle size, hence the concentrations for the smaller particles less than 2.5 μm (PM_{2.5}) are contributed 99.6% to the total PM₁₀ number concentrations. The highest concentration of the 20 elements in PM₁₀ determined in this study is shown by S with a mean value of 1,497 ng/m³ and the lowest concentration of them is found by Cd with a mean value of 0.57 ng/m³. The elements in PM₁₀ are evidently classified into two group based on their concentrations: In group 1, including S>Na>Al>Fe>Ca>Mg>K, the elemental mean concentrations are higher than several hundred ng/m³, on the other hand, the concentrations are lower than several ten ng/m³ in group 2, including Zn>Mn>Ni>Ti>Cr>Co>Cu>Mo>Sr>Ba>V >Cd. The size-separated number concentrations are shown positively correlated with the mass concentrations in overall size ranges, although their correlation coefficients, which are monotonously increased or decreased with size range, are not high. The concentrations of the elements in group 1 are shown highly correlated with the mass concentrations, but the concentrations in group 2 are shown hardly correlated with the mass concentrations. The elements originated from natural sources have been predominantly related to the mass concentrations while the elements from anthropogenic sources have mainly affected on the number concentrations of PM₁₀.

Key words : PM₁₀, Number concentration, Mass concentration, Element composition, Correlation analysis, Factor analysis, Jeju

1. 서론

환경대기 중의 입자상물질은 토양입자와 해염입자

등의 자연 발생원으로부터 생성되는 1차 입자와 대기 중에서 응축, 응결 또는 화학반응 등 물리·화학적 변환과정을 통해 생성되는 2차 입자 등 다양한 기원을

Received 16 December, 2013; Revised 31 December, 2013;

Accepted 14 January, 2014

*Corresponding author : Chul-Goo Hu, Department of Environmental Engineering, Jeju National University, Jeju 690-756, Korea
Phone: +82-64-754-3443
E-mail: huchulgo@jejunu.ac.kr

© The Korean Environmental Sciences Society. All rights reserved.
© This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

통해 생성되는데, 그 기원에 따라 넓은 범위의 입경분포와 복잡한 화학적 조성을 나타낸다. 파쇄, 연마, 바람에 의한 비산 먼지, 비산해염 등과 같이 물리적 과정을 통해 생성되는 입자는 대부분 조대입자인 반면 연소과정과 같은 화학적 과정을 통해 직접 배출되거나 황산염, 질산염 및 암모늄과 같이 대기 중에서 2차적으로 생성된 입자는 일반적으로 미세한 크기를 갖는 것으로 알려져 있다.(Lee 등, 2011; Lundgren 등, 1996; Na 와 Lee, 1999)

대기 중에 부유하는 에어로졸의 크기는 대체로 수 μm ~ 100 μm 정도 되는데, 그 크기에 따라 일반적으로 공기역학적 직경을 기준으로 입경이 2.5 μm 보다 큰 입자를 조대입자(coarse particles), 입경이 2.5 μm 보다 작은 입자를 미세입자(fine particles)라고 하며, 입경이 0.1 μm 보다 작은 입자를 초미세입자(ultrafine particles)라고 한다.(Kim 등, 2012; Lundgren 등, 1996; Song 등, 2012) 또한 대기 중에 부유하는 모든 크기의 분진을 나타낼 때는 TSP(total suspended particulate)로 표현하고 특정 입경 이하의 분진, 즉 10 μm , 2.5 μm , 1.0 μm 이하의 입경을 갖는 분진을 통칭할 때는 각각 PM₁₀, PM_{2.5}, PM_{1.0}과 같이 표현하기도 한다.(Hieu 와 Lee, 2010; Lee 등, 2011) 이와 같이 대기 중 분진을 크기별로 세분하여 나타내는 것은 입자의 크기에 따라 생성 기원, 환경대기 중에서의 물리·화학적 거동이 다르고 인체에 미치는 보건학적 영향이 입자의 크기에 매우 의존적이기 때문이다. 크기가 10 μm 이상인 입자는 호흡시 구강이나 코에서 대부분 부착 제거되지만 10 μm 보다 작은 입자는 호흡기관을 통해 기관지나 허파까지 침투할 수 있어 PM₁₀을 호흡성 분진(thoracic particulate)이라고 칭하기도 한다. 더욱이 PM_{2.5}와 PM_{1.0}은 구강이나 기관지 등의 외부 호흡기관에서는 거의 제거가 되지 않고 폐포에 까지 도달할 뿐 아니라 비표면적이 커 유해물질이 다량 흡착해 유입될 수 있어 PM₁₀ 보다 인체의 건강에 더 큰 영향을 미친다고 알려져 있다.(Lee 등, 2011; Song 등, 2012)

분진오염의 관리에 있어서 오염원의 특성, 오염원황이나 필요성에 따라 중점적 대상 입경범위가 달라

질 수 있다. 우리나라에서 대기질 관리의 준거로 삼고 있는 대기환경기준 설정항목 중 입자상물질에 대해서는 1983년 제정 당시에는 TSP에 대한 기준을 설정하여 중점적으로 관리해왔으나 미세입자의 건강위해성이 알려지면서 1995년부터는 PM₁₀을 환경기준 설정항목으로 선정하여 중점적으로 관리하고 있다. 현재 PM₁₀의 환경기준은 연평균 50 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 으로 설정되어 있다.(Lee 등, 2011)

대기 부유분진은 입자의 크기분포, 공간적 분포와 시간적 변동특성, 화학적 조성 등에 따라 그 특성이 크게 변화한다. 특히, 입경분포와 농도 변화는 대기분진의 가장 중요한 특성 중의 하나로서 대기 중에서의 거동, 건강 및 기후변화에 미치는 영향 등을 이해하고 평가하는데 중요한 인자로 작용한다. 또한 미세입자는 분진의 질량농도에 대한 기여도는 크지 않지만 수농도에는 지배적 영향을 미치기 때문에 미세입자의 관리에는 질량농도 뿐만 아니라 수농도도 중요하다. 또한 가스상 오염물질과는 달리 입자상물질은 복합체이므로 농도는 물론 화학적 조성의 중요성도 강조되고 있다. 입자상물질의 원소성분은 건강위해성이 크며 보존성이 있어 입자상물질의 위해성 평가 또는 오염원 규명 등의 중요한 기초자료로 활용될 수 있다.(Bai 등, 2003; Na 와 Lee, 2000; Zang 등, 2008)

지금까지 PM₁₀에 대해서 다양한 관점에서 많은 연구가 진행되어 왔다. PM₁₀의 질량농도에 대해서는 지역적 특성에 따른 농도 분포특성, 시간적 변동특성, TSP와 PM_{2.5} 농도와의 상관성 및 황사와 같은 특이 환경조건이 질량농도에 미치는 영향 분석 등에 관한 관점에서 다양한 연구가 이루어졌다.(Kim 등, 2012; Vyziene 와 Girgzdys, 2009; Yan 등, 2004) 그리고 PM₁₀의 수농도에 대해서도 PM₁₀의 수농도 현황, 시·공간적 변동특성, 입경분포특성, 황사가 수농도에 미치는 영향 및 질량농도와의 상관성 등에 대한 연구가 다각적으로 수행되었다.(Bai 등, 2003; Chun 등, 1999; Monkkonen 등, 2004; Zang 등, 2008) 또한 PM₁₀의 원소성분 조성에 대해서는 지역특성에 따른 조성 비

교, 수농도와의 상관성, 질량농도와의 관계, 황사의 영향, PM_{2.5} 원소조성과의 비교 등 다양한 주제로 연구가 수행되었다.(Choi 등, 2003; Hieu 와 Lee, 2010; Lee 등, 2011; Na 와 Lee, 2000; Shaheen 등, 2005)

본 연구에서는 PM₁₀의 수농도 및 질량농도를 측정하고 PM₁₀ 중의 원소성분 농도를 분석하여 그 결과를 토대로 제주지역 PM₁₀의 수농도 및 질량농도 현황과 원소성분 조성특성을 파악하고 상관분석과 요인분석을 통해 이들 상호간의 관련성을 밝히고자 하였다.

2. 재료 및 방법

2.1. 측정지점

본 연구에서 PM₁₀의 수농도와 질량농도를 측정하고 원소성분의 조성을 분석하기 위한 시료를 채취한 지점은 Fig.1에서 나타낸 바와 같이 제주특별자치도 제주시 한경면 고산리(33°17'N, 126°10'E)에 위치한 지점으로 제주도의 서쪽 끝 부분이다. 이 지점은 주거지와 떨어져서 주변에 국지 오염원이 거의 없는 해발 72 m의 해안가 언덕에 위치해 있으며 제주도 고층레이다기상대와는 서쪽 방향으로 약 300 m 떨어져 있다. 잘 알려져 있는 바와 같이 제주도는 한반도로부터

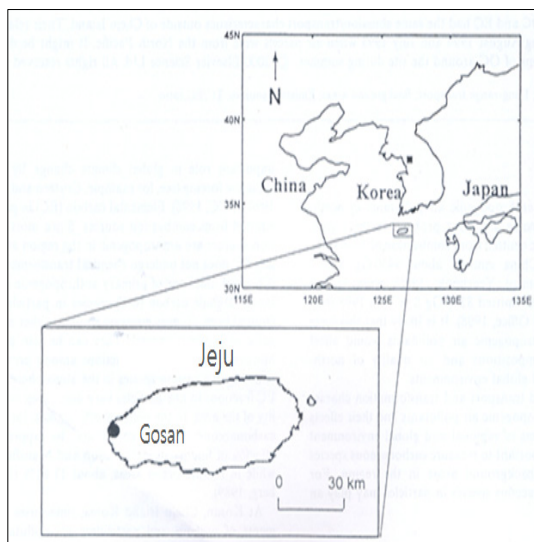


Fig. 1. Location of the measurement site and surrounding region.

약 100 km, 중국 상하이로부터 약 500 km, 일본 규슈와는 250 km 정도 떨어져 있는 중국과 일본의 중간 지점에 위치한 청정지역으로써 대륙에서 장거리 이동되는 오염물질들의 특성을 파악하는데 아주 유리한 지리적 조건을 갖추고 있다. 따라서 이 지역의 에어로졸 측정 결과는 대기 에어로졸의 장기적 변화를 예측하고 동북아시아에서 장거리 이동되는 에어로졸의 영향을 평가하는데 아주 유용한 자료로 활용될 수 있는 대기배경지역이다.(Lee 등, 2011; Park 등, 1994)

2.2. PM₁₀의 수농도 측정

본 연구에서는 PM₁₀의 수농도를 측정하기 위하여 APS (Aerodynamic Particle Sizer Spectrometer)를 이용하였다. APS는 광산란법 분광기 (Grimm Aerosol Technik GmbH & Co., model #179, Germany)로써 야외 현장용 미세분진 연속측정 수분제어시스템 (Grimm Aerosol Technik GmbH & Co., model #365, Germany)을 부착하여 사용하였다. 이 시스템은 온·습도 및 압력계, 자동 영점교정 장치, 수분제거용 Nafion dryer, TSP head 등을 갖추고 있다. 이 APS 장비의 에어로졸 수농도 측정 원리는 레이저 광원을 에어로졸 입자에 조사하고, 측방에서 산란광의 크기와 반도를 검출하여 수농도를 측정하며, 장치의 구성은 광원인 반도체 레이저, 분진과 레이저가 교차되는 Sensing 챔버, 흡입공기 유량을 일정하게 유지하는 펌프로 이루어졌다.

본 연구에 사용한 APS 장비의 입경 측정범위는 0.25~32 μm로써 총 30개 입경 구간으로 구분되어 측정되며, 수농도 측정범위는 0.1~1,500 μg/m³이다. 그리고 Grimm사에서 개발한 프로그램을 이용하여 수농도를 PM₁₀, PM_{2.5}, PM_{1.0} 질량농도로의 환산도 가능하다.

APS 장비를 이용한 에어로졸 수농도 측정은 2010년 3월 1일부터 2010년 12월 31일까지 연속적으로 이루어졌으며 측정된 데이터는 5분 간격으로 수집하였다. 수집된 수농도 자료 중 PM₁₀ 시료 채취와 동일한 시간에 측정된 0.25~10 μm(23개 구간) 범위의 수농도 측정치를 24시간 단위로 평균하여 본 연구의 PM₁₀ 수농도 자료로 이용하였다.

2.3. PM₁₀의 질량농도와 원소성분 분석

PM₁₀의 질량농도 측정과 원소조성을 분석하기 위

한 PM₁₀ 시료는 2010년 3월 1일부터 2010년 12월 31일까지 매 24 시간 동안 총 64 개의 시료를 채취하였다. 월별로 채취된 시료수는 대체로 6~10 개 범위였으나 집중 측정기간이었던 5월에는 14 개의 PM₁₀ 시료가 채취되었으며, 채취장치의 장애로 6월은 2 개, 7월은 1 개의 시료가 채취되었고 8월에는 시료 채취가 이루어지지 못했다. PM₁₀ 시료는 Sequential air sampler(APM Engineering, PMS-102, Korea)와 테프론 필터(Pall Co., ZeflurTM, PTFE 47 μm , 2.0 μm , USA)를 사용하여 채취하였다. 샘플러의 공기 유속은 MFC가 부착된 자동 시스템을 사용하여 초기부터 종료 시까지 지속적으로 16.7 L/min을 유지하였다.

채취된 시료는 현장에서 플라스틱 페트리쉬에 넣어 밀봉한 상태로 실험실로 옮겨 건조한 후 무게를 측정하였으며, 채취 전후의 필터 무게 차와 유입한 공기량으로부터 PM₁₀의 질량농도를 측정하였다. 무게 측정을 마친 시료 필터는 US EPA 방법(Compendium of methods for the determination of inorganic compounds in ambient air, Method IO-3)에 근거하여 시료 필터를 테프론 용기에 넣고 5.55% HNO₃/16.75% HCl 혼합산 10 mL를 가한 후 마이크로파를 조사하여 원소성분을 용출하였다. 마이크로파 분해를 거친 용출액은 주사기 필터(Whatman, PVDF syringe filter, 0.45 μm , 13mm)로 여과하여 불용성 입자를 거른 후 초순수를 가하여 최종적으로 25 mL로 희석하여 원소성분 분석용 시료를 조제하였다.

원소성분 분석용 시료는 ICP-OES(Thermo Jarrell Ash, Model IRIS-DUO, USA)를 이용하여 Al 등 20 종의 원소성분을 분석하였다. 이 때 표준용액은 AccuStandard사의 ICP용 1000 ppm 용액을 희석하여 조제하였다. 이 때 Cd, Sr 등과 같은 미량성분들은 Ultrasonic Nebulizer(CETAC Tech., U-5000AT)를 사용하여 농축한 후 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. PM₁₀의 수농도와 질량농도 현황

PM₁₀의 수농도와 질량농도 현황을 파악하기 위하여 본 연구기간 중 측정된 PM₁₀의 일평균 수농도와 질량농도를 Fig. 2에 나타냈다. 농도의 변화경향을 보다

뚜렷이 나타내기 위해 Fig. 2는 이상 고농도가 측정된 수농도 자료 2 개(5월 19일; 1017 particles/cm³, 6월 13일; 830 particles/cm³)와 질량농도 측정자료 2 개(3월 20일; 441 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, 11월 12일; 402 $\mu\text{g}/\text{m}^3$)를 제외하고 작성된 그림이다. Fig. 2에서 보면 연구기간 동안 PM₁₀의 평균 수농도는 246 particles/cm³이며 최저 35.7 particles/cm³로부터 최고 1,017 particles/cm³까지 큰 농도변화를 보였다. 수농도의 경우 이상 고농도 측정치를 제외하면 대부분의 일평균 수농도는 500 particles/cm³ 이하의 농도를 나타낸다. 한편 PM₁₀의 질량농도는 평균 50.1 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 로써 최고 농도(441.4 $\mu\text{g}/\text{m}^3$)가 최저 농도(16.7 $\mu\text{g}/\text{m}^3$)의 약 26 배에 달할 정도로 큰 농도변화폭을 보이지만 이상 고농도 측정치를 제외하면 최고농도(약 85 $\mu\text{g}/\text{m}^3$)와 최저농도의 차는 5배 이내로써 대부분 20~50 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 범위의 농도 값을 보였다. PM₁₀의 수농도와 질량농도는 지역적 특성과 환경적 조건에 따라 많은 영향을 받는데 농도 분포범위 및 변화경향 등은 대체로 유사한 것으로 보고되고 있다.(Chun 등, 1999; Hieu와 Lee, 2010; Jung 등, 2003; Kim과 Choi, 2002; Lee 등, 2011; Na와 Lee, 2000)

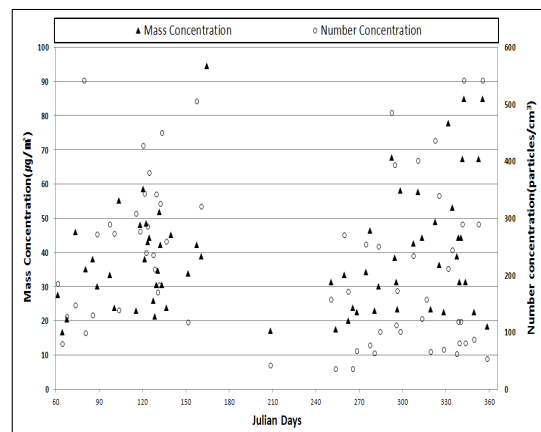


Fig. 2. The number and the mass concentrations of the PM₁₀ measured during experimental period.

Table 1에 나타낸 PM₁₀의 입경범위별 수농도를 보면, 0.25~0.5 μm 입경범위의 평균 수농도는 약 233 particles/cm³인 반면 0.5~1.0 μm 입경범위에서는 약 9 particles/cm³, 1.0~2.5 μm 입경범위에서는 약 3

particles/cm³, 2.5~5.0 μm 입경범위에서는 약 1 particles/cm³인 반면 5.0~10.0 μm 입경범위에서의 평균 수농도는 0.04 particles/cm³ 이하로 매우 낮은 농도를 보임을 알 수 있다. 이 결과로 볼 때 PM₁₀의 수농도는 입자가 클수록 기하급수적으로 그 값이 감소하며, 가장 미세한 입경범위인 0.25~0.5 μm 입경범위의 수농도가 전체 PM₁₀ 수농도의 약 95%를 차지하며 2.5 μm 보다 작은 범위 즉, PM_{2.5}의 수농도는 전체 PM₁₀ 수농도의 약 99.6%로써 대부분을 차지함을 알 수 있다. 지역에 따라 다소 차이는 있지만 일반적으로 PM_{2.5}의 질량농도는 PM₁₀ 질량농도의 50~70% 정도를 차지하는 것으로 알려져 있는 것과 비교할 때 미세입자는 질량농도는 상대적으로 낮지만 수농도는 매우 높다는 사실을 알 수 있다.(Hieu 와 Lee, 2010; Yan 등, 2004) 그리고 0.25~0.5 μm 입경범위에서는 표준편차가 평균값 보다 작지만 이 보다 큰 입경범위 즉, 0.5~1.0 μm 범위에서는 표준편차가 평균값 보다 약 1.5 배 크고 1.0~2.5 μm 범위에서는 4 배, 2.5~5.0 μm 범위에서는 5.3 배로 PM₁₀ 중에서 상대적으로 조대한 입경범위의 수농도는 농도 값은 작지만 농도의 변화는 미세입자 보다 훨씬 심한 특징을 보였다. 이와 같이 입자의 크기가 증가할수록 수농도의 변동 폭이 크게 증가하는 현상은 다른 선행연구에서도 이미 밝혀진 바 있다.(Jung 등, 2005)

한편 PM₁₀ 수농도의 입경별 분포특성을 알아보기 위하여 입경범위별 수농도 측정치의 계절별 평균치를 이용하여 입경에 따른 입경분포[N(D)=dN/dlog(D)] 값을 Fig. 3에 나타냈다. 대기 중 에어로졸의 수농도는 입자 크기에 따른 농도 차가 매우 크고 입경범위에 속하는 농도를 측정하게 되므로 특정 입자 크기의 농도

와 입자 크기별 분포특성을 파악하기 위하여 구간별 측정치를 이용하여 입경에 따른 입경분포곡선[N(D)=dN/dlog(D)]을 만들어 이용하는 것이 일반적이다. Fig. 3에서 보면 1.0 μm 보다 작은 입경구간에서는 입경이 커짐에 따라 수농도는 급격히 감소하다가 1.0 ~ 2.0 μm 범위에서는 완만한 감소를 보이며, 2.0 ~ 2.5 μm 범위에서 약간 증가하는 경향을 나타내고 2.5 μm 보다 큰 입경범위에서는 다시 뚜렷한 감소 경향을 나타낸다. Kim과 Choi(2002)가 서울, 안면도, 제주 고산, 대관령에서 측정한 0.3 ~ 10 μm 입경 구간의 입경분포특성을 연구한 결과에서 도시지역에서는 2.0 μm 부근과 6.0 μm 부근에서는 본 연구결과와 다소 차이가 있으나 전원지역의 결과는 본 연구와 아주 유사한 입경분포특성을 보인다고 보고한 바 있다.(Kim과 Choi, 2002). 또 다른 선행연구와 비교해 보면 2.5 μm 보다 큰 입자 구간에 대해서는 대상지역에 따라 서로 다른 양상을 보이지만 이 보다 작은 입경범위의 입경분포특성은 본 연구결과와 대체적으로 유사한 경향을 보이고 있다.(Chun 등, 1999; Yan 등, 2004). 또한 입경분포특성의 계절별 변화를 보면 입경에 따른 전체적인 수농도 변화경향은 4계절 모두 유사하나 입경 구간별로는 다소 다른 양상을 관찰할 수 있었다. 입경이 0.6 μm 보다 작은 범위에서는 계절별 차이가 크지 않았으나 이 보다 큰 입경범위의 수농도는 봄철의 수농도가 다른 계절에 비해 월등히 높았으며 다음으로 가을 겨울 순이며 여름철의 수농도가 가장 낮은 뚜렷한 계절적 변화 특성을 보였다. 이는 주로 봄철에 우리나라를 비롯한 동북아 지역이 황사의 영향을 많이 받아 대기 중 에어로졸 농도가 증가하며 여름철에는 강수의 세정현상으로 에어로졸 농도가 감소하게 되는데,

Table 1. The basic statistics of the PM₁₀ number concentration data in the six wide size range (particle/cm³)

	Mean	Min	Percentile(%)			Max	SD
			25	50	75		
NC _{0.25-0.5} *	232.735	31.775	108.555	215.923	312.410	812.796	164.907
NC _{0.5-1.0}	9.256	1.436	4.120	5.843	9.516	96.962	13.785
NC _{1.0-2.5}	2.953	0.080	0.524	0.881	1.442	96.452	12.114
NC _{2.5-5.0}	0.970	0.008	0.072	0.132	0.312	40.963	5.142
NC _{5.0-10.0}	0.039	0.000	0.004	0.008	0.015	0.562	0.105
NC _{0.25-10.0}	245.954	35.668	113.714	223.448	324.785	1016.967	182.472

이러한 영향은 미세한 입자 보다 조대입자 구간에서 더 크게 나타나기 때문이다.(Jung 등, 2003)

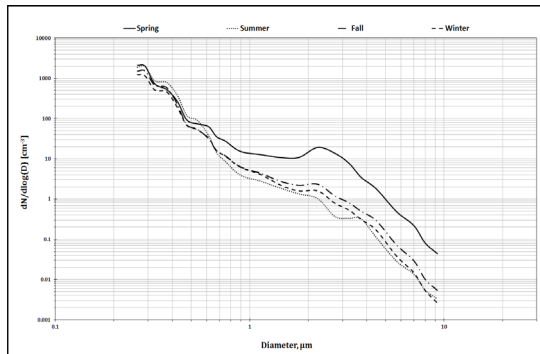


Fig. 3. Size distribution of the seasonal averages of the PM₁₀ number concentrations measured during experimental period.

본 연구기간 동안 측정된 PM₁₀ 질량농도의 계절별 평균치와 범위 및 표준편차를 Table 2에 나타냈다. Table 2에서 보면 PM₁₀의 질량농도는 수농도와는 달리 가을철의 평균농도가 약 54 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 가장 높았으며 다음으로 봄철이 약 50 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, 겨울철이 약 44 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 였으며 여름철 평균농도는 약 33 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 가장 낮은 값을 보였다. 이와 같은 결과는 연구기간 중인 2010년 가을철에 황사가 한차례 발생했는데 황사현상이 29시간 동안이나 지속되었으며 강수일수가 상대적으로 적었기 때문으로 생각된다. 또한 농도가 비교적 높은 가을과 봄철의 질량농도는 표준편차가 평균치 보다 클 정도로 변화폭이 다소 크게 나타났으나, 여름과 겨울철의 농도 변화폭은 상대적으로 적은 경향을 보였다.

Table 2. The seasonal averages of the mass concentrations in PM₁₀ ($\mu\text{g}/\text{cm}^3$)

Season	Mean	Min	Max	SD
Spring	50.42	16.73	441.35	77.42
Summer	32.77	17.15	42.25	13.63
Fall	54.08	17.57	402.44	73.56
Winter	43.99	18.41	84.92	24.22
Total	50.38	16.73	441.35	69.30

다. 앞에서 언급한 바와 같이 본 연구를 위해 채취된 PM₁₀ 시료수는 총 64 개로 계절별로 봄철에는 28 개, 가을철에는 26 개였으나 연구기간과 장비의 결합으로 겨울철과 여름철에는 각각 7 개와 3 개에 불과하여 계절적 변화를 명확히 밝히기에는 다소 미흡한 부분이 있을 것으로 생각된다.

3.2. PM₁₀의 원소성분 조성특성

PM₁₀에 포함된 원소성분의 농도 분포특성은 이온성분에 비해 대기 중에서의 2차적 변환과정이 적어 PM₁₀의 발생기원 추적에 널리 이용되고 있다. 본 연구에서는 PM₁₀에 포함된 Al, Fe, Ca 등 20 개의 원소성분 농도를 측정하여 그 결과를 Fig. 4에 정리하여 나타냈다. 여기서 보면 본 연구에서 그 농도를 측정된 20 개 원소성분은 평균농도가 수백 ng/m^3 이상의 고농도를 보이는 원소 군(Al, Fe, Ca, Na, K, Mg, S)과 평균농도가 수십 ng/m^3 또는 그 이하의 저농도 원소 군(Ti, Mn, Ba, Sr, Zn, V, Cr, Pb, Cu, Ni, Co, Mo, Cd)으로 확연히 구분되는 특징을 보였다.

고농도 함유 원소성분 중에서는 S성분의 평균농도가 1,497 ng/m^3 로 가장 높고 다음으로 Na(1,474 ng/m^3), Al(1,245 ng/m^3), Fe(1,044 ng/m^3), Ca(807 ng/m^3), Mg(466 ng/m^3), K(456 ng/m^3) 순으로 평균농도가 높게 나타났다. 본 연구에서 측정된 원소성분 농도는 서울, 울산, 청원 등에서 측정된 다른 연구결과와 비교할 때 원소별 농도분포 양상은 유사한 특징을 가지지만 그 값은 이들 지역 보다 상당히 낮은 수준이며 특히, 인위적 기원으로 알려져 있는 원소성분의 농도는 이 지역과는 큰 차이를 보였다.(Choi 등, 2003; Hieu 와 Lee, 2010; Kim 등, 2012) S성분의 최대농도는 11,650 ng/m^3 을 상회하지만 75백분위 농도는 약 1,570 ng/m^3 , 25백분위 농도는 약 660 ng/m^3 의 농도 분포범위를 보였다. Fig. 4에서 확인할 수 있는 바와 같이 Al성분의 평균농도는 S성분 보다 훨씬 낮지만 최대농도(22,410 ng/m^3)는 S성분의 약 2 배에 달할 정도로 큰 농도 변화를 보이며, Fe, Ca, Na 등의 최대농도도 S성분 보다 높게 나타났다. 고농도 함유 원소성분의 최저농도는 대체로 15 ng/m^3 이하까지 감소하지만 Na성분의 최저농도는 80 ng/m^3 을 상회할 정도로 다른 성분에 비해 최저농도가 높게 나타났다. 이는 해안에 인접해 있는 본

연구의 시료 채취지점의 지역적 특성이 반영된 결과로 여겨진다.

한편 저농도 함유 원소성분 중에서 Pb성분의 평균농도가 48 ng/m³로 가장 높은 농도를 보이며 Zn > Mn > Ni > Ti > Cr > Co > Cu 순으로 12.2~33.2 ng/m³ 범위의 평균농도를 나타냈다. 그리고 나머지 성분들의 평균농도는 Mo > Sr > Ba > V > Cd 순으로 10 ng/m³ 이하의 농도 값을 보이는데, 특히 Cd의 평균농도는 0.57 ng/m³에 불과할 정도로 매우 낮은 농도 값을 나타냈다. 이 중 Ti성분은 평균농도(26.5 ng/m³)는 Pb성분보다 훨씬 낮지만 최고농도는 오히려 높을 정도로 가장 큰 변동폭을 보였으며 Mo과 Co성분도 평균농도에 비해 변동폭이 큰 특징을 나타냈다.

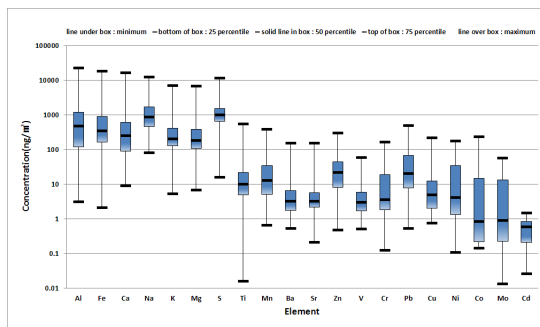


Fig. 4. Box plots of the concentrations of the elements in PM₁₀.

Fig. 5에는 PM₁₀ 중에 포함된 원소성분의 계절적 변동특성을 알아보기 위해 원소성분들의 계절별 평균농도를 나타내었다. 고농도 함유 원소성분은 대체로 유사한 계절 변동특성을 보이는데, 봄철 평균 농도가 다른 계절에 비해 월등히 높고 다음으로 가을철의 평균농도가 높으며, 여름철이 가장 낮은 계절 변동특성을 관찰할 수 있었다. 그러나 Na는 가을철 평균농도가 봄철 보다 약간 높은 값을 보였으며, S는 여름철 평균농도가 봄철에 이어 두 번째로 높고 겨울철이 가장 낮은 특성을 보이고 Al과 Fe도 겨울철 농도가 가장 낮았다. 그리고 Fig. 5에서 명확히 볼 수 있는 바와 같이 PM₁₀ 중에 가장 높은 농도로 함유된 S 성분과 Na성분의 계절 평균농도 변동폭은 다른 성분에 비해 상대적으로 아주 적은 변동폭을 보임을 알 수 있었다. 한편,

저농도 원소 군의 계절 변동특성을 보면 고농도 원소군과 마찬가지로 대부분 봄철에 가장 높은 농도를 보이지만, V과 Ni, Mo, Cd은 여름철 평균농도가 가장 높고 Cr은 겨울철에 가장 높은 농도를 보이는데 이 경우에도 봄철의 평균농도는 이들 농도와 큰 차이 없이 두 번째로 높은 농도를 보였다. 반면에 고농도 원소군은 달리 Ti, Cr, Cu, Ni, Mo, Cd 등 6 개 성분은 가을에 가장 낮은 평균농도를 보이며 Zn, V, Pb, Co 등 4 개 성분은 겨울철에 그리고 Mn, Ba, Sr 등 3 개 성분은 여름철에 가장 낮은 평균농도를 보이고 있으며 Ti와 Cd은 계절 간 변동폭이 비교적 작고 Co와 Mo는 계절 평균농도가 큰 차이를 나타내는 계절 변동특성을 관찰할 수 있었다.

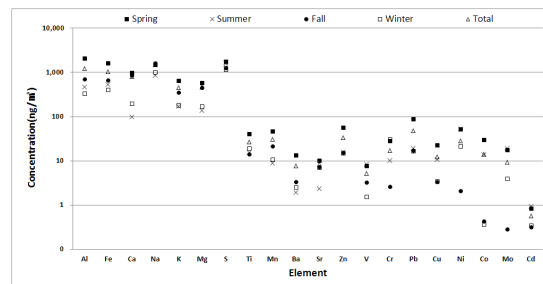


Fig. 5. The seasonal averages of the elemental concentrations in PM₁₀ measured during experimental period.

3.3. PM₁₀의 수농도와 질량농도 및 원소조성의 상관성

제주지역 대기 중 PM₁₀의 수농도와 질량농도 및 원소조성 간의 상호 관련성을 알아보기 위하여 상관분석(regression analysis)과 요인분석(factor analysis)을 수행하였다. 먼저 PM₁₀의 수농도와 질량농도 간의 상호 관련성을 알아보기 위해 입경범위별 수농도와 질량농도 간의 상관계수를 계절별로 구분하여 구한 결과를 Fig. 6에 나타냈다. 전술한 바와 같이 여름철은 측정자료가 3 개에 불과하여 상관분석에서 제외하였으며 겨울철 평균농도에 대한 상관분석 결과도 자료수(7 개)가 적어 신뢰도가 높지 않을 것으로 여겨지만 특이한 양상을 보여 함께 나타내었다. 여기서 보면 입경별 수농도는 질량농도와 전 입경범위에서 상관성이 아주 높진 않지만 전체적으로 양의 상관성을 가지며 상관의 정도는 무질서 하게 변하는 것이 아니라 입

경에 따라 일정한 패턴의 규칙적 단조 증감을 나타내는 특이한 양상을 관찰할 수 있었다. 입경별 수농도의 전체평균값과 질량농도의 상관성을 보면 $0.7 \mu\text{m}$ 까지는 상관계수가 입경에 따라 커지다가 $0.7 \sim 3.0 \mu\text{m}$ 입경범위에서는 입경이 커짐에 따라 상관계수가 감소하고 그 이상의 입경범위에서는 다시 입경에 따라 상관계수가 커지는 것을 확인할 수 있다. 이 결과로 볼 때 $0.5 \sim 0.8 \mu\text{m}$ 입경범위와 $5.0 \sim 10.0 \mu\text{m}$ 입경범위의 입자가 PM_{10} 의 질량농도에 가장 큰 기여도를 갖는 입경범위일 것으로 추정된다. Fig. 6에서 보는 바와 같이 PM_{10} 의 수농도와 질량농도 간의 상관성은 계절에 따라 큰 차이를 보이는데, 봄철은 전체평균치와 거의 같은 변화 양상을 보이는 반면 가을철은 전혀 다른 상관관계를 보였다. 가을철에는 $0.4 \mu\text{m}$ 이하의 입경범위 수농도는 질량농도와 상관성이 거의 없지만 $0.7 \mu\text{m}$ 이상의 입경범위 수농도는 질량농도와 상관계수 0.95 이상의 매우 높은 상관성을 가지는 특이한 양상을 보였다.

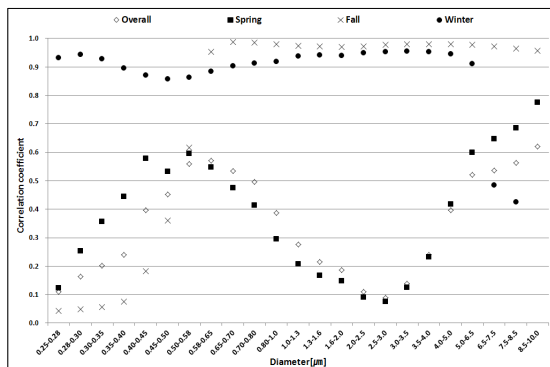


Fig. 6. Correlation coefficients between the size-separated number concentrations and the mass concentrations of PM_{10} .

원소성분의 농도와 PM_{10} 의 수농도 및 질량농도의 상관관계를 나타낸 Fig. 7을 보면 고농도 원소 군에 속하는 원소성분들은 질량농도와 비교적 높은 상관성을 보이고 저농도 군에 속하는 원소들은 질량농도와 낮은 상관성을 보이거나 상관성이 거의 없는 특징을 보였다. 예를 들어 고농도 원소 군에 속하는 원소들 중 Al, Fe, Ca, K, Mg 등은 질량농도와 상관계수 0.9 이

상의 매우 높은 상관성을 보이는 반면 농도가 가장 높은 S와 Na는 상관계수 0.6 정도로 상대적으로 낮은 상관성을 보였다. 그리고 저농도 원소 군에 속하는 원소 성분 중 Mn($r=0.94$), Sr($r=0.92$), Ti($r=0.83$), V($r=0.76$) 등은 질량농도와 비교적 높은 상관성을 나타내지만 그 외 나머지 성분들은 질량농도와 상관성이 거의 없었다. 한편 입경별 수농도와 원소성분들의 농도 간에는 입경범위별로 뚜렷한 차이를 보이지만 전체적으로 높은 상관성을 보이지는 않았다. 고농도 원소 군에 속하는 원소들은 대체로 $5.0 \sim 10.0 \mu\text{m}$ 범위의 수농도와 상대적으로 상관성이 높으며 다음으로 $0.5 \sim 1.0 \mu\text{m}$ 범위, $1.0 \sim 2.5 \mu\text{m}$ 범위, $2.5 \sim 5.0 \mu\text{m}$ 범위 순으로 상관성을 보이지만 $0.25 \sim 0.5 \mu\text{m}$ 범위의 수농도는 원소성분 농도와 아주 약한 음의 상관성을 보였다. 그러나 S 성분은 다른 성분 보다 수농도와 월등히 강한 상관성을 가지며 특히, $0.25 \sim 0.5 \mu\text{m}$ 범위의 수농도와도 상관계수 0.4 정도의 보통 수준의 상관성을 보였다. 저농도 군에 속하는 원소들과 입경별 수농도 간의 상관성은 입경범위별 차이가 고농도 군 원소에 비해 적고 $0.25 \sim 0.5 \mu\text{m}$ 범위의 미세입자 수농도와 상관성이 상대적으로 큰 특징을 보였다. 또한 질량농도와 상관성이 높은 원소는 큰 입경범위의 수농도와 상관성이 높고 질량농도와의 상관성이 낮은 원소는 작은 입경범위의 수농도와 상대적으로 상관성이 높게 나타나는 현상을 볼 수 있었다.

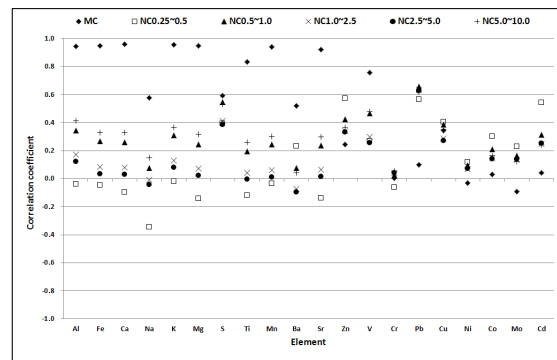


Fig. 7. Correlation coefficients between the size-separated number and the mass concentrations and the elemental concentrations in PM_{10} (MC : mass concentration, $\text{NC}_{0.25-0.5}$: number concentration in the size range $0.25 \sim 0.5 \mu\text{m}$).

PM₁₀ 중에 함유된 원소성분의 발생기원을 추정하고 수농도 및 질량농도와와의 관련성을 밝히기 위하여 요인분석을 수행하였다. 요인분석기법은 상호 관련성이 있는 유사 변수들을 하나의 요인으로 묶어 여러 변수들을 소수의 요인으로 추출하여 인자 적재값이 클수록 변수들 간의 특성이 유사하다는 사실을 이용해 대기 중의 입자상물질 및 강수 구성성분의 기원 추정에 널리 이용되고 있다. 상호 관련성이 있을 것으로 예상되는 PM₁₀의 수농도와 질량농도 및 원소성분 농도에 대해 요인분석을 실시한 결과를 정리해서 나타낸 Table 3에 나타냈다. 여기서 보면 추출된 3 개의 요인은 전체 인자에 대한 86.79%의 설명력을 보였으며 첫 번째 요인에는 질량농도와 Cd, Mo, Ni, Zn, Pb를 제외한 대부분의 원소성분들이 높은 적재값을 나타내었다. 이들 성분들은 주로 토양과 해양기원 성분들로써

PM₁₀의 질량농도에 직접적인 영향을 미치는 성분으로 추정된다. 두 번째 요인에는 Ni이 가장 높은 적재값을 보이며 Mo과 Cr도 높은 적재값을 나타내는데 이는 주로 연료의 연소에 기인한 것으로 여겨진다. 그리고 세 번째 요인에는 수농도가 가장 높은 적재값을 보이며 S, Ba, Zn, Pb, Cu, Co, Cd 등이 크게 높지는 않지만 비슷한 정도의 적재값을 나타내는데, 이는 자동차 배기가스를 비롯한 기타 인위적 오염원의 복합적 영향에 기인한 것으로 추정된다. 이 결과는 산업체와 주거지가 혼재한 울산에서 수행되었던 Hieu와 Lee(2010)의 연구결과와는 다소 큰 차이를 보였으며, 본 연구와 같은 지역에서 이루어졌던 Lee 등(2011)의 연구결과와는 대체적으로 유사한 특성을 보였으나 몇몇 성분에 대해서는 다소 차이가 있었다.(Hieu와 Lee, 2010; Lee 등, 2011)

Table 3. Varimax normalized rotated factor loadings of the number concentrations, the mass concentrations and the elemental concentrations in PM₁₀

	Factor1	Factor2	Factor3
MC	0.95	-0.06	0.09
NC	0.01	0.05	0.76
Al	0.96	0.15	0.19
Fe	0.96	0.18	0.18
Ca	0.92	0.06	-0.13
Na	0.87	-0.09	-0.02
K	0.97	0.10	0.22
Mg	0.97	0.06	-0.07
S	0.78	0.27	0.41
Ti	0.92	0.13	0.30
Mn	0.95	0.21	0.15
Ba	0.79	0.06	0.47
Sr	0.98	0.01	0.10
Zn	0.64	0.22	0.60
V	0.86	0.23	0.38
Cr	0.15	0.83	0.05
Pb	0.62	0.34	0.61
Cu	0.74	0.06	0.51
Ni	0.08	0.97	0.05
Co	0.71	0.40	0.46
Mo	0.06	0.94	0.12
Cd	-0.06	0.59	0.53
Eigenvalue	12.78	3.44	2.88
Variance(%)	58.07	15.63	13.09
Cumulative(%)	58.07	73.70	86.79

4. 결론

제주지역의 PM₁₀ 수농도와 질량농도 및 원소조성 특성을 파악하고 이들 상호 간의 관련성과 오염기원을 밝히기 위하여 제주도 고산 측정소에서 2010년 3월부터 2010년 12월까지 PM₁₀의 수농도와 질량농도를 측정하고 원소성분의 조성을 분석한 결과를 토대로 상관분석과 요인분석을 실시하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

제주지역 PM₁₀의 평균 수농도는 246 particles/cm³ (35.7~1,017 particles/cm³)이며 질량농도는 평균 50.1 µg/m³ (16.7~441.4 µg/m³)이었다. PM₁₀의 수농도는 입자가 클수록 기하급수적으로 감소하여 입경이 2.5 µm 보다 작은 범위 (PM_{2.5}) 수농도는 전체 PM₁₀ 수농도의 약 99.6%로 대부분을 차지한다.

본 연구에서 농도를 측정된 20 개 원소성분은 평균 농도가 456~1,497 ng/m³ 범위로 수백 ng/m³ 이상의 고농도 원소군(S>Na>Al>Fe>Ca>Mg>K)과 0.57~48.01 ng/m³ 범위로 수십 ng/m³ 이하의 저농도 원소군(Zn>Mn>Ni>Ti>Cr>Co >Cu>Mo >Sr>Ba>V>Cd)으로 확연히 구분되는 농도 분포특성을 보였다.

입경별 수농도는 질량농도와 전 입경범위에서 상관성이 높진 않지만 전체적으로 양의 상관성을 가지며 상관의 정도는 입경에 따라 단조 증감을 나타내는

특이한 양상을 나타냈다. 고농도 원소군의 원소들은 질량농도와 비교적 높은 상관성을 보이고 저농도 원소군의 원소와 질량농도 간의 상관성은 대체로 아주 낮았다. 질량농도와 상관성이 높은 원소는 큰 입경범위의 수농도와 상관성이 높고 질량농도와의 상관성이 낮은 원소는 작은 입경범위의 수농도와 상대적으로 상관성이 높게 나타났다. 상관분석과 요인분석 결과를 종합적으로 고려하면 제주지역 PM₁₀의 질량농도는 토양 또는 해양기원 원소인 Al, Fe, Ca, K, Mn 등에 지배적인 영향을 받으며 수농도는 인위기원 원소로 알려져 있는 Pb, Zn, Cd, Cu 등의 영향을 주로 받는 것으로 추정되었다.

감사의 글

이 연구는 기상청 기상지진기술개발사업(CATER 2012-3010)의 연구비를 지원받아 수행되었습니다. 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

- Bae, G. N., Kim, M. C., Lim, D. Y., Moon, K. C., Baik, N. J., 2003, Characteristics of Urban Aerosol Number Size Distribution in Seoul during the Winter Season of 2001, *J. of Korean Society for Atmospheric Environment*, 19(2), 167-177.
- Choi, G. H., Kim, K. H., Kang, C. H., Lee, J. H., 2003, The Influence of the Asian Dust on the Metallic Composition of Fine and Coarse Particle Fractions, *J. of Korean Society for Atmospheric Environment*, 19(1), 45-56.
- Chun, Y. S., Kim, J. Y., Choi, J. C., Shin, D. S., 1999, The characteristics of the aerosol number concentration observed in Seoul and Anmyondo during an yellow sand phenomenon, *J. of Korean Society for Atmospheric Environment*, 15(5), 575-586.
- Hieu, N. T., Lee, B. K., 2010, Characteristics of particulate matter and metals in the ambient air from a residential area in the largest industrial city in Korea, *Atmospheric Research*, 98, 526-537.
- Jung, C. H., Chun, Y. S., Choi, B. C., 2003, Characteristics of Aerosol Size Distribution from OPC Measurement in Seoul, 2001, *J. of Korean Society for Atmospheric Environment*, 19(5), 515-528.
- Jung, C. H., Cho, Y. S., Lee, J. T., 2005, Characteristics of Incheon Aerosol during Asian Dust Period in 2004 using Optical Particle Counter(OPC), *J. of Environmental Sciences*, 14(6), 565-575.
- Kim, H. S., Byun, K. T., Chung, Y. S., Choi, H. J., Kim, M. J., 2012, An Analysis of Aerosol Mass Concentrations and Elemental Constituents Measured at Cheongwon depending on the Backward Trajectories of Air Parcel in East Asia in 2011, *J. of Environmental Sciences*, 21(7), 855-863.
- Kim, J. Y., Choi, B. C., 2002, Aerosol Size Distributions and Their Regional Characteristics of over Korea, *J. of the Korean Meteorological Society*, 38(2), 95-104.
- Lee, D. E., Kim, W. H., Ko, H. J., Oh, Y. S., Kang, C. H., 2013, Chemical Composition Characteristics of Size-fractionated Particles during Heavy Asian Dust Event in Spring, 2010, *J. of Korean Society for Atmospheric Environment*, 29(3), 325-337.
- Lee, S. B., Jung, D. S., Cho, E. K., Kim, H. A., Hwang, E. Y., Kang, C. H., 2011, Composition and pollution characteristics of PM₁₀ and PM_{2.5} particles at Gosan site of Jeju Island in 2008, *Analytical Science & Technology*, 24(4), 310-318.
- Lundgren, D. A., Hlaing, D. N., Rich, T. A., Marple, V. A., 1996, PM₁₀/PM_{2.5}/PM₁ Data from a Trichotomous Sampler, *Aerosol Science and Technology*, 25, 353-357.
- Monkkonen, P., Uma, R., Srinivasan, D., Koponen, I. K., Lehtinen, K. E. J., Hameri, K., Suresh, R., Sharma, V. P., Kulmala, M., 2004, Relationship and variations of aerosol number and PM₁₀ mass concentrations in a highly polluted urban environment-New Delhi, India, *Atmospheric Environment*, 38, 425-433.
- Na, D. J., Lee, B. K., 2000, A Study on the Characteristics of PM₁₀ and Air-borne Metallic Elements Produced in the Industrial City, *J. of Korean Society for Atmospheric Environment*, 16(1), 23-35.
- Park, K. Y., Lee, H. G., Suh, M. S., Jang, K. M., Kang, C. H., Hu, C. G., Kim, Y. J., 1994, Analysis of Air Pollution Concentrations at Cheju Baseline Measurement Station, *J. of Korean Air Pollution Research Association*, 10(4), 252-259.
- Shaheen, N., Shah, M. H., Khaliq, A., Jaffar, M.,

- 2005, Metal Levels in Airborne Particulate Matter in Urban Islamabad, Pakistan, *Environmental Contamination and Toxicology*, 75, 739-746.
- Song, S. H., Park, D. M., Lee, Y. M., Lee, C. W., Park, J. H., Yu, S. D., 2012, Ambient Fine and Ultrafine Particles Measurements and Their Correlations with Particulate PAHs at an Elementary School Near a Highway, *Asian J. of Atmospheric Environment*, 6(2), 96-103.
- Vyziene, R., Girgždys, A., 2009, Investigation of aerosol number concentration in jonava town, *Journal of Environmental Engineering and Landscape Management*, 17(1), 51-59.
- Yan, F., Hu, H., Yu, T., 2004, Analysis of particulate mass concentration, aerosol number concentration and visibility in beijing, *China Particuology*, 2(1), 25-30.
- Zang, R., Han, Z., Shen, Z., Cao, J., 2008, Continuous Measurement of Number Concentration and Elemental Concentration of Aerosol Particles for a Dust Storm Event in Beijing, *Advances Atmospheric Sciences*, 25(1), 89-95.