

ORIGINAL ARTICLE

## 제주시 지역 미세먼지의 변동과 화학적 구성 특성

이기호 · 김수미<sup>1)</sup> · 김길성<sup>1)</sup> · 허철구\*

제주대학교 환경공학과, <sup>1)</sup>제주특별자치도 보건환경연구원 대기환경과

### Chemical Mass Composition of Ambient Aerosol over Jeju City

Ki-Ho Lee, Su-Mi Kim<sup>1)</sup>, Kil-Seong Kim<sup>1)</sup>, Chul-Goo Hu\*

Department of Environmental Engineering, Jeju National University, Jeju 63243, Korea

<sup>1)</sup>Air Environmental Division, Jeju Special Self-Governing Province Research Institute of Health & Environment, Jeju 63142, Korea

#### Abstract

This study investigated the nitrate formation process, and mass closure of Particulate Matter (PM) were calculated over the urbanized area of Jeju Island. The data for eight water-soluble inorganic ions and nineteen elements in PM<sub>2.5</sub> and PM<sub>10</sub> were used. The results show that the nitrate concentration increased as excess ammonium increased in ammonium-rich samples. Furthermore, nitrate formation was not as important in ammonium-poor samples as it was in previous studies. According to the sum of the measured species, approximately 45~53% of gravimetric mass of PM remained unidentified. To calculate the mass closure for both PM<sub>2.5</sub> and PM<sub>10</sub>, PM chemical components were categorized into secondary inorganic aerosol, crustal matter, sea salt, trace matter and unidentified matter. The results by the mass reconstruction of PM components show that the portion of unidentified matter was decreased from 52.7% to 44.0% in PM<sub>2.5</sub> and from 45.1% to 29.1% in PM<sub>10</sub>, despite the exclusion of organic matter and elemental carbon.

**Key words** : PM<sub>10</sub>, PM<sub>2.5</sub>, Chemical composition, Mass reconstruction, Enrichment factor, Jeju

#### 1. 서론

대기 중 미세먼지는 입경이 작을수록 공기 중에 오래 머물게 되고, 가시도를 저하시키거나(Liu et al., 2014) 인체에도 부정적인 영향을 미친다. 특히 PM<sub>2.5</sub>는 PM<sub>10</sub>보다 건강상 위해가 더 크다고 알려져 있다(Feng and Yang, 2012; McGuinn et al., 2017). 최근 우리나라에서도 PM<sub>10</sub>과 PM<sub>2.5</sub>에 대한 주의보 발령 횟수가 증가하면서 미세먼지에 대한 전 국민의 관심이 커지

고 있다.

우리나라는 계절에 따라 주 풍향이 북서풍과 남동풍 사이에서 변하며, 계절별로 유입된 입자의 특성도 다르게 나타난다. 그리고 바람의 방향에 따라 장거리 수송되는 황사 또는 인위적인 오염물질의 영향을 받게 된다(Song et al., 2015). 이로 인해 우리나라는 미세먼지의 관리에 큰 어려움을 겪고 있는 실정이다. 최근 발표된 바에 의하면(Ryoo et al., 2019), 2017년도에 나쁨 수준(PM<sub>2.5</sub>>35  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )인 초미세먼지 고농도 발생사례가

Received 9 March, 2020; Revised 19 March, 2020;

Accepted 14 April, 2020

\*Corresponding author: Chul-Goo Hu, Department of Environmental Engineering, Jeju National University, Jeju 63243, 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.

전국적으로는 60일이었고 전북이 98일로 가장 많았고 다음으로 충북 93일, 경기 88일, 그리고 제주도는 36일로 일곱 번째로 많았다고 한다.

도시지역 대기에서의 미세먼지는 황산염, 질산염 등의 수용성 이온성분, 유기성분, 해염, 미량금속, 지각원소 그리고 수분 등과 같은 성분들의 복잡한 혼합물로 알려져 있다(Calvo et al., 2013). 이들 이온 성분은 대기에서 이루어지는 광화학반응으로 생성된 2차 오염물질이고 유기성분의 상당 부분도 2차 오염물질이므로 대기에서 반응하여 미세입자를 생성하는 전구물질의 관리가 무엇보다 중요하다. 서울지역에서의 연구를 보면(Han and Kim, 2015), 기체상 NOx 농도 감소 추이와 NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 농도 증가 추이가 서로 상반되게 나타나고 있다. 그런데 대기 중 NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 농도는 이온 성분들(NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>) 사이의 반응에 영향을 받을 것이다. 대기 중에 많이 존재하는 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>는 보통은 (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>의 상태로 존재하지만 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>와 결합하지 못하면 NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>을 형성하여 NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 농도를 증가시킬 가능성도 있다. 따라서 지역 내 미세먼지 내 이온 성분의 조성비와 농도 추이를 지속적으로 조사할 필요가 있다. 또한 오염으로 인한 원소들은 종종 미세한 입자에 농축되고, 미세한 입자들과 함께 오랜 기간 동안 공기 중에 잔류하면서 주로 호흡을 통해 각종 질환을 야기할 수 있으므로 미세먼지에 함유된 원소들에 관한 이해도 대단히 중요하다. 특정 지역에서의 미세먼지에 함유된 성분들이 명확하게 해석되어야만 그 발생원을 추적하고 그에 따른 저감 방안을 마련할 수가 있을 것이다.

제주지역은 여태까지는 청정한 지역으로 인식되어 왔고 당연히 미세먼지 문제에 대한 관심이 거의 없었다. 최근 정부의 미세먼지에 관한 특별대책이 시행되면서부터 측정분석 기반이 구축되고는 있지만, 지금까지는 제주도 내 주요 생활권역인 도시지역에 대한 미세먼지의 특성을 파악할 수 있는 기초자료가 크게 부족한 형편이다. 다행스럽게 제주도 도심지역에서 미세먼지에 대한 시료채취와 분석이 정례적이지는 못하지만 일부 이루어진 바 있다. 그러나 이온성분과 원소성분에 국한된 분석만 실시되어 정확한 화학적 구성을 평가하는데 어려움이 있다.

이에 본 연구에서는 그 동안 제주도 도심지역에서 얻어진 미세먼지에 관한 분석 자료를 토대로 그 조성특성을 파악함과 아울러 미세먼지의 화학적 구성비를 재구성하고자 하였다. 이로써 제주도 도심생활권의 미세먼지의

특성을 제시함으로써 향후 지역의 실정에 맞는 관리방안을 마련하는데 합리적 근거를 제공할 수 있을 것이다.

## 2. 재료 및 방법

### 2.1. 측정 지점 및 시료 채취

본 연구에서는 제주도 지역을 중심으로 한 미세먼지의 특성을 파악할 수 있도록 연구 대상지역을 제주시의 도심지역 중 한 곳을 미세먼지의 측정 장소로 선정하였는데, 이곳은 도시대기측정소(연동측정소)가 위치한 곳이기도 하다(Fig. 1). 측정소의 주변지역은 제주도청, 경찰청 등의 관공서 건물과 각종 상업용 건축물 그리고 소규모 공동주택들이 산재해 있으며, 바로 인근 로타리를 중심으로 교통량이 많은 곳이기도 하다.

미세먼지(PM<sub>2.5</sub>와 PM<sub>10</sub>)를 채취함에 있어서 두 대의 sequential PM sampler (PMS-103, APM Co., Korea)를 사용하였으며, 흡인유량은 16.7 L/min을 유지하였다. 그리고 이온과 원소성분을 분석하기 위해 PTFE 여지(φ=47 mm, Pall Co.)를 사용하였다. 미세먼지의 시료채취 시간은 2014년과 2015년에는 주중은 48시간 그리고 주말은 72 시간이었으며, 2016년에는 모두 24시간이었다.

본 연구에서는 PM<sub>2.5</sub>와 PM<sub>10</sub>이 동시에 측정되었을 뿐 아니라 이온성분과 원소성분에 대한 분석도 함께 이루어진 시기의 시료들만을 대상으로 해석했는데, PM<sub>2.5</sub>와 PM<sub>10</sub>에 대해 각각 94개의 시료를 확보했으며, 계절별로는 봄철 30개, 여름철 13개, 가을철 23개, 겨울 28개였다(Table 1).

### 2.2. 시료의 분석

PTFE 여지는 시료 채취 전·후 항온과 항습이 최대한 유지된 상태에서 48시간 동안 보관한 후 1 μg까지 측정이 가능한 microbalance (Mettler Toledo XP6)를 이용하여 무게를 측정하였다. 시료채취 전과 후의 무게 차이로써 미세먼지의 질량농도를 산출하였다. 이온성분과 원소성분의 분석을 위해서 PTFE 여지는 이등분하여 사용하였으며, 무게 측정이 완료된 여지는 화학분석이 실시되기 전까지는 -20℃로 보관하였다. 이온성분의 분석에서는 먼저 절단된 여지를 추출용기에 넣고 에탄올 100 μL를 여지 표면에 가하여 적신 후 10 mL의 초순수를 넣어 한 시간 동안 초음파 추출을 실시하였다. 추출용액은 syringe 여지(PVDF, 0.45 μm)로 여과하여 Ion

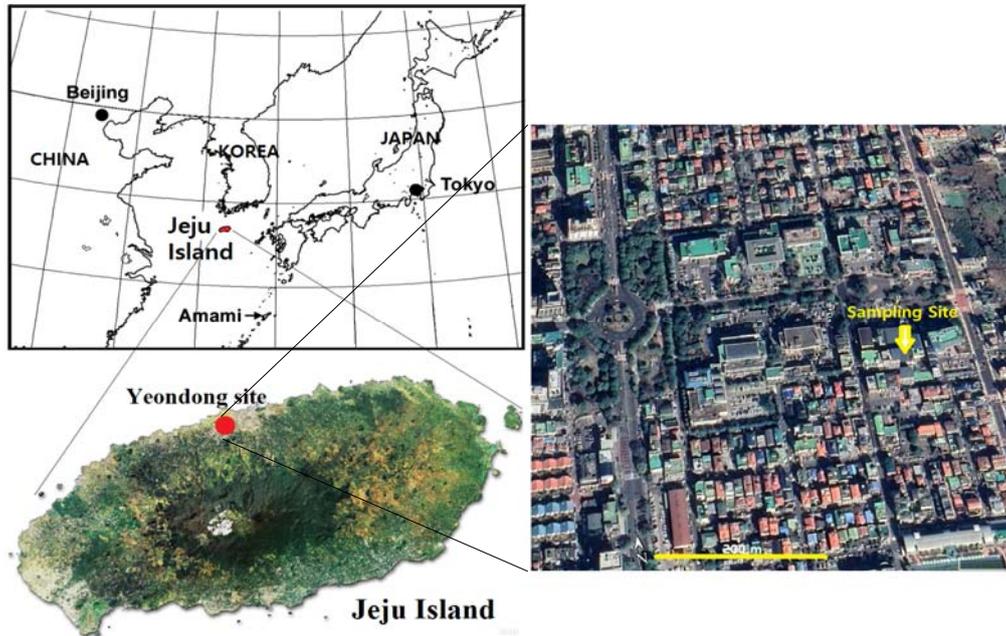


Fig. 1. Location of sampling site at Jeju City.

Table 1. Summary for sampling campaign performed in this study

Season	Sampling period	Number of samples	Sampling time (hr)
Spring	Mar.~May, 2014	12	48(72)*
	Apr., 2015	5	48(72)*
	Apr., 2016	13	24
Summer	Jul., 2015	6	48(72)*
	Jul., 2016	7	24
Autumn	Oct.~Nov., 2014	10	48(72)*
	Oct., 2015	6	48(72)*
	Oct., 2016	7	24
Winter	Jan.~Feb., Dec., 2014	17	48(72)*
	Jan.~Feb., 2015	6	48(72)*
	Dec., 2016	5	24

\*: 48 hours for weekday (72 hours for weekend)

chromatography (ICS-2000, Dionex)로써 8가지 이온 성분을 분석하였다. 원소성분의 분석에서는 절반의 PTFE 여지를 Teflon 분해용기에 넣고 10 mL의 혼합용액(5.55% HNO<sub>3</sub>와 16.75% HCl)을 가한 후 microwave 추출장치(ETHOS One, MILESTONE)를 이용하여

200℃에서 30분간 분해하였다. 추출된 용액에 초순수를 가하여 20 mL로 맞추고 난 후 여과하여 ICP-MS (7800, Agilent)를 이용하여 19가지의 원소성분(Na, Mg, Al, K, Ca, Ti, Mn, Fe, Cu, Zn, V, Cr, Ni, As, Cd, Sn, Sb, La, Pb)을 분석하였다. IC와 ICP-MS에 대한 분석 조건과

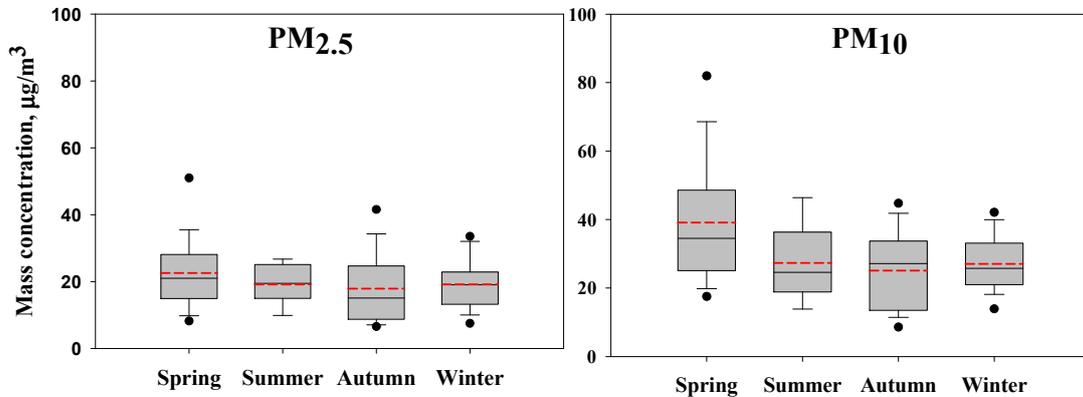


Fig. 2. Seasonal variation of  $PM_{2.5}$  and  $PM_{10}$ . Dashed line (red) means the average.

검출한계 등에 대해서는 이전 연구에 자세하게 나타냈다 (Kim et al., 2018).

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1. 미세먼지 질량농도 및 성분별 특성

Fig. 2에는  $PM_{2.5}$ 와  $PM_{10}$ 의 질량농도에 대한 계절별 변화를 나타냈다. 그림에서 보면, 미세먼지의 질량농도 변동은  $PM_{2.5}$ 에 비해  $PM_{10}$ 에서 큰 것으로 나타났다. 그리고  $PM_{10}$ 의 농도 변동폭은 봄 > 가을 > 여름 > 겨울의 순으로 크게 나타났으며,  $PM_{2.5}$ 의 경우 농도 변동폭은 가을 > 봄 > 여름 > 겨울의 순으로 크게 나타났다. 평균농도를 기준으로 보면,  $PM_{10}$ 에서는 봄( $39.1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ) > 여름( $27.3 \mu\text{g}/\text{m}^3$ )  $\geq$  겨울( $27.0 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ) > 가을( $25.1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ),  $PM_{2.5}$ 에서는 봄( $22.6 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ) > 겨울( $19.2 \mu\text{g}/\text{m}^3$ )  $\geq$  여름( $19.1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ) > 가을( $17.9 \mu\text{g}/\text{m}^3$ )의 순이었다. 그렇지만  $PM_{2.5}$ 와  $PM_{10}$  모두에서 여름과 겨울의 질량농도는 아주 비슷한 수준으로 나타났다.

Fig. 3에는  $PM_{2.5}$ 와  $PM_{10}$  사이의 상관성을 나타냈다.  $PM_{2.5}$ 와  $PM_{10}$  사이의 상관계수( $R^2$ )는 0.5517로써 이 둘 사이에는 상당한 상관성이 있음을 알 수 있다. 그리고 각 미세먼지 시료에 있어서  $PM_{2.5}/PM_{10}$  비에 대한 평균은 0.68이었으며, 봄철에는 0.58 그리고 나머지 계절에서는 0.71~0.74로써 제주시 지역에서 대기 중 미세먼지에서는  $PM_{2.5}$ 가 차지하는 비중이 비교적 큰 것으로 나타났다. 지역별로 미세입자와 조대입자의 특성이 다르기 때문에

보편적인  $PM_{2.5}/PM_{10}$  비는 존재하지 않겠지만 대구지역에서는 평상 시 평균 0.55, 황사 시 평균 0.33 수준이었으며(Park and Lim, 2006), 부산시의 공업지역 인근에서는 0.73(Jeon and Hwang, 2014), 세계 각 지역에서는 30~89% 수준으로 보고된 바 있다(Kumar et al., 2006).

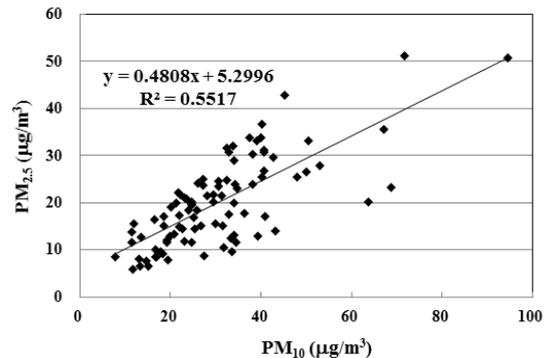


Fig. 3. The relationship between  $PM_{2.5}$  and  $PM_{10}$ .

$PM_{2.5}$ 와  $PM_{10}$ 에 함유된 수용성 이온 성분들의 농도 범위를 Fig. 4에 나타냈다. 미세먼지에 함유된 양이온에서는  $\text{NH}_4^+$ 와  $\text{Na}^+$ 가 높은 농도를 보였고, 음이온에서는  $\text{SO}_4^{2-}$ 와  $\text{NO}_3^-$ 가 높은 것을 볼 수 있다. 그리고  $PM_{2.5}$ 와  $PM_{10}$ 에서  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{NH}_4^+$ 이 주요 이온성분이었으며, 이들 주요 이온성분의 농도는  $PM_{2.5}$ 에서는  $\text{SO}_4^{2-} > \text{NH}_4^+ > \text{NO}_3^-$ 의 순이었고,  $PM_{10}$ 에서는  $\text{SO}_4^{2-} > \text{NO}_3^- > \text{NH}_4^+$ 의 순으로 나타났다. 나머지 이온성분들의 농도는

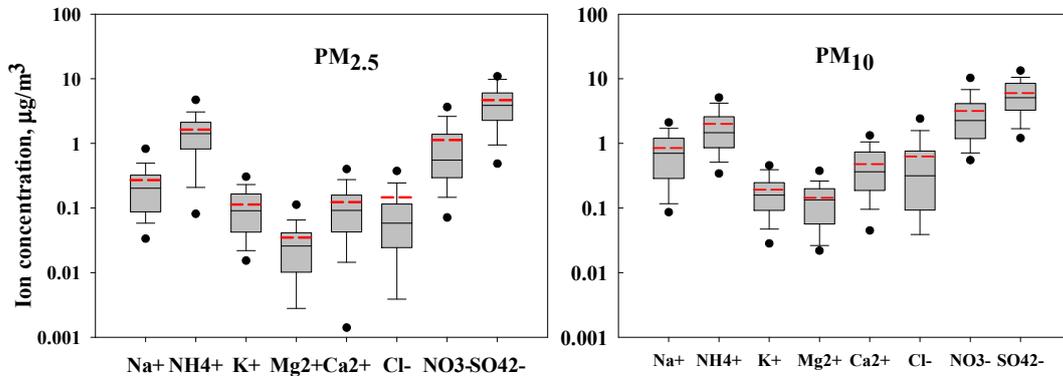


Fig. 4. Concentration of ion in PM<sub>2.5</sub> and PM<sub>10</sub>.

PM<sub>2.5</sub>와 PM<sub>10</sub> 모두에서 동일하게 Na<sup>+</sup> > Cl<sup>-</sup> > Ca<sup>2+</sup> > K<sup>+</sup> > Mg<sup>2+</sup>의 순으로 나타났다. 이들 주요 이온성분들이 총 이온 농도에서 차지하는 비율은 PM<sub>2.5</sub>에서는 90%, PM<sub>10</sub>에서는 82%로 나타났다. 그리고 제주시 도심지역 미세먼지에 함유된 이온성분은 PM<sub>2.5</sub> 질량의 41%, PM<sub>10</sub> 질량의 45%를 차지하는 것으로 나타났다.

미세먼지 중 음이온과 양이온 사이의 이온균형을 살펴보면(Fig. 5), 상관계수(R<sup>2</sup>)는 PM<sub>2.5</sub>와 PM<sub>10</sub>에서 각각 0.90과 0.91로 음이온과 양이온 사이의 상관성은 아주 양호한 것으로 나타났으며, PM<sub>2.5</sub>와 PM<sub>10</sub> 모두에서 음이온이 양이온에 비해 많이 존재하는 것으로 나타났다. 이처럼 음이온과 양이온 사이에서 약간의 불균형을 보이는 것은 수소이온, 입자에 포함된 유기산 이온 등에 대한 분석이 배제된 때문으로 생각된다.

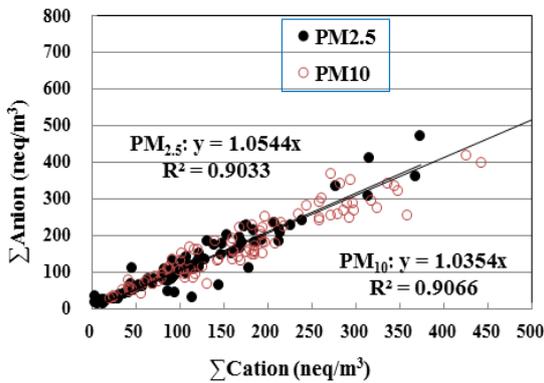


Fig. 5. Ion balance in PM<sub>2.5</sub> and PM<sub>10</sub> in Jeju City.

Fig. 6은 PM<sub>2.5</sub>와 PM<sub>10</sub>에서 분석한 19가지 원소성분들의 농도범위를 나타낸 것이다. 그림에서 보면, 측정된 원소들의 농도에 있어서 변동이 PM<sub>2.5</sub>에 비해 PM<sub>10</sub>에서 작은 것으로 나타났다. 그리고 이들 원소들 중 Na, Al, K, Ca, Mg, Fe는 PM<sub>2.5</sub>와 PM<sub>10</sub> 모두에서 농도 수준이 다른 원소들에 비해 높은 것으로 나타났으며, PM<sub>2.5</sub>에서는 K > Na > Al > Fe > Ca > Mg의 순으로 그리고 PM<sub>10</sub>에서는 Na > K > Al > Fe > Ca > Mg의 순으로 높은 농도를 나타냈다.

Fig. 7에서는 본 연구에서 분석한 원소들에 대한 지각 농축계수(Crustal enrichment factor)를 산정하여 나타냈다. 본 연구에서는 Al을 기준물질로 사용하여 지각농축계수를 산정하였다. 그림에서 보면, 분석 대상인 19가지 원소들은 PM<sub>2.5</sub>와 PM<sub>10</sub>의 농축계수 사이에 상당한 차이를 보이는 원소와 차이가 거의 없는 원소들로 구분할 수 있었다. 그리고 PM<sub>2.5</sub>/PM<sub>10</sub> 질량비에서도 구분이 되었는데, PM<sub>2.5</sub>/PM<sub>10</sub> 질량비가 0.5 이상인 원소들은 PM<sub>2.5</sub>와 PM<sub>10</sub>에서의 농축계수 간에도 상당한 차이를 보일 뿐 아니라 상당히 큰 농축계수를 지닐 수 있었다. 반면 PM<sub>2.5</sub>/PM<sub>10</sub> 질량비가 0.5 이하인 Mn, Na, Fe, Mg, Ca, La, Ti, Al과 같은 원소들은 농축계수가 모두 10 이하일 뿐 아니라 PM<sub>2.5</sub>와 PM<sub>10</sub>에서의 농축계수도 서로 간에 차이를 거의 보이지 않았다. 따라서 PM<sub>2.5</sub>와 PM<sub>10</sub> 모두에서 농축계수의 값이 10 이하로 큰 차이가 없고 PM<sub>2.5</sub>/PM<sub>10</sub> 질량비도 0.5 이하인 이들 8가지 원소들은 토양기원 원소이며 나머지 원소들은 다른 기원의 원소인 것으로 판단할 수 있었다.

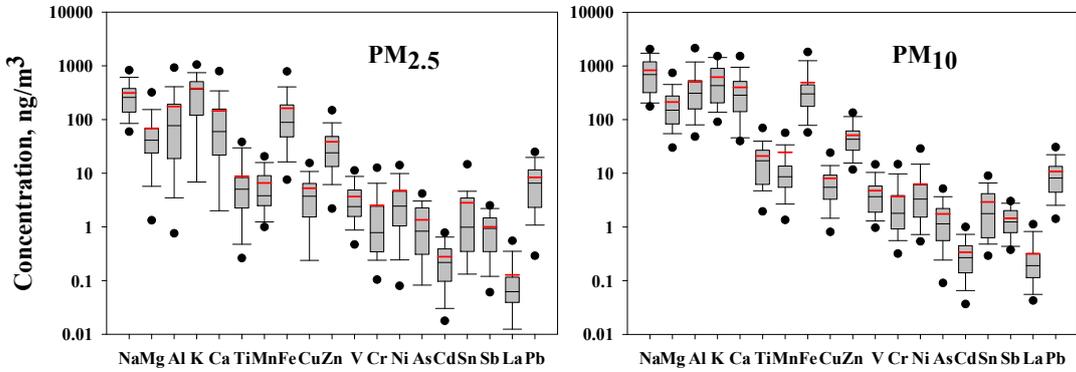


Fig. 6. Element concentration in PM<sub>2.5</sub> and PM<sub>10</sub>. Red line in the figure means the average.

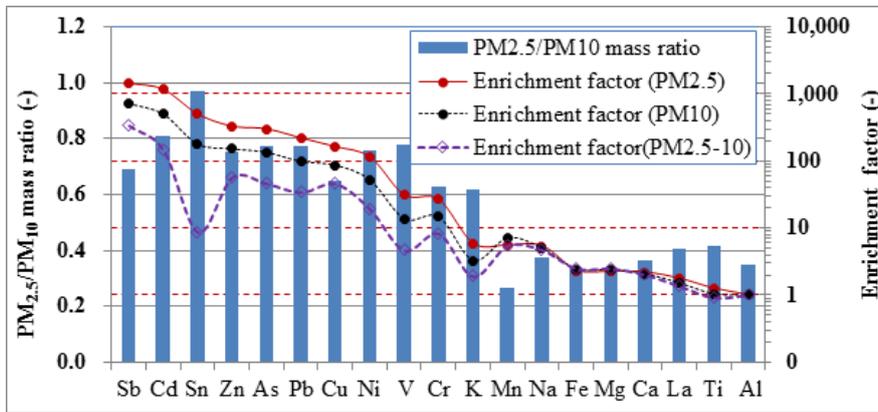


Fig. 7. PM<sub>2.5</sub>/PM<sub>10</sub> ratio and crustal enrichment factor for various elements.

3.2. 질산염의 생성

대기 중 미세입자에서  $[SO_4^{2-}] + [NO_3^-]$ 에 대한  $[NH_4^+]$ 의 당량비가 1 보다 작으면 산성 입자의 중화가 충분하게 일어나지 않았음을 나타낸다. Fig. 8에는 제주시 도심지역 대기에서 측정된 미세입자에서 ( $[SO_4^{2-}] + [NO_3^-]$ )에 대한  $[NH_4^+]$ 의 이온균형(Ion balance)을 나타낸 것이다. 그림에서 보면, 제주시에서 관측된 미세입자에서  $[SO_4^{2-}] + [NO_3^-]$ 에 대한  $[NH_4^+]$ 의 당량비가 1 보다 작은 것으로 나타났는데, 이는 대기 중  $SO_4^{2-}$ 과  $NO_3^-$ 의 농도가 높으면 미세입자에서는  $NH_4^+$ 이 부족하여  $SO_4^{2-}$ 과  $NO_3^-$ 의 중화가 완전하게 일어나지 않아서 산성을 띤다는 것을 의미한다. 전체 시료에 대해서 보면, 중화되지 못하고 남아있는 황산염과 질산염이 PM<sub>2.5</sub>에서는 평균 22%, PM<sub>10</sub>에서는 평균 34% 정도인 것으로 나타났다.

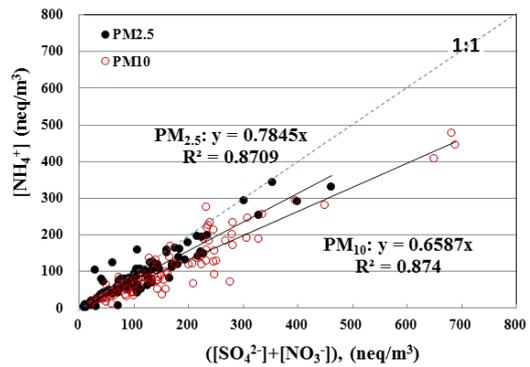


Fig. 8. Ammonium concentration as a function of sum of the sulfate and nitrate concentrations.

Fig. 9에는 제주시 도심지역에서 채취된 미세먼지에

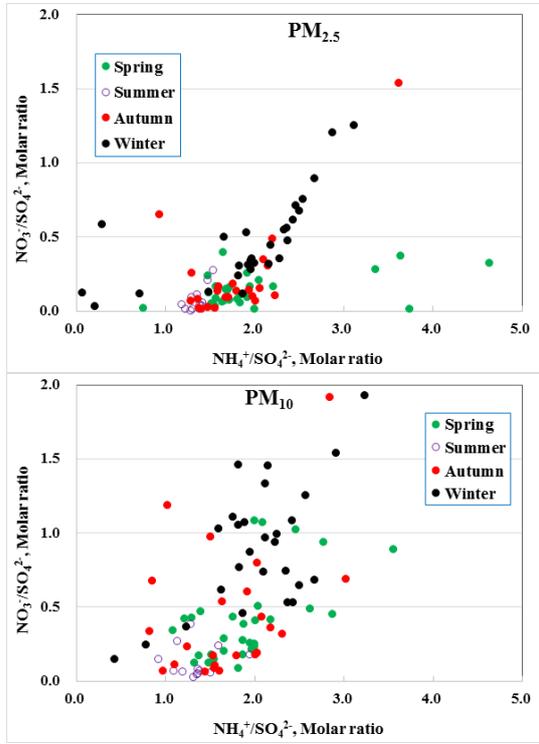


Fig. 9. Nitrate to sulfate ratio as a function of ammonium to sulfate ratio.

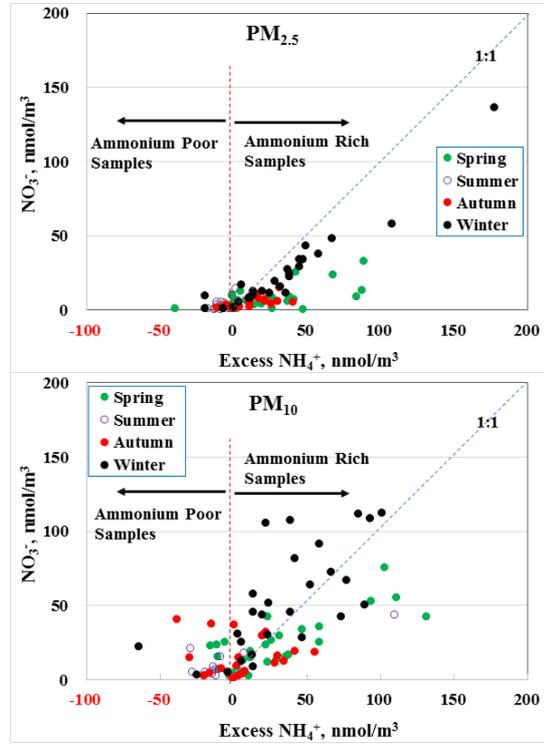


Fig. 10. Nitrate concentration as a function of 'Excess Ammonium'.

있어서  $[NO_3^-]/[SO_4^{2-}]$ 와  $[NH_4^+]/[SO_4^{2-}]$  사이의 관계를 나타냈다. 이러한 비로써 황산염의 농도가 서로 다른 환경에서 질산염의 생성 과정을 파악할 수 있다. 그림에서 보면,  $[NH_4^+]/[SO_4^{2-}]$  몰 비가 증가함에 따라  $[NO_3^-]/[SO_4^{2-}]$  몰 비도 대체로 증가하는 경향을 보이고 있다.  $PM_{2.5}$ 의 경우, 암모늄이 풍부한( $[NH_4^+]/[SO_4^{2-}] > 1.5$ ) 영역에서는 봄철의 일부 시료를 제외하고는  $[NO_3^-]/[SO_4^{2-}]$  몰 비가 증가하는 경향이 뚜렷해지며, 특히 겨울철에는 선형적으로 가파르게 증가함을 볼 수 있었다. 한편 암모늄이 부족한( $[NH_4^+]/[SO_4^{2-}] \leq 1.5$ ) 영역에서는 대부분의  $PM_{2.5}$  시료에서는  $[NO_3^-]/[SO_4^{2-}]$  몰 비가 0.5 이하로 낮아지면서  $[NH_4^+]/[SO_4^{2-}]$ 와의 관계도 독립적인 것으로 나타났다. 이는 암모늄이 부족한 조건에서는 질산염의 생성량도 그다지 중요하지 않다는 것을 보인 것이다.  $PM_{10}$ 에서는  $PM_{2.5}$ 에서와 대체적으로 같은 경향성을 나타내지만, 특히 가을철에는 자료가 산발적으로

흩어지는 경향을 보였다. 그런데 암모늄이 부족한 시료에서 관찰되는 적은 양의 질산염은 미세입자 내 지각 성분 혹은 해염성분과 연관이 있을 수 있다(Pathak et al., 2009). 이처럼 미세입자에서의 질산염은  $[NH_4^+]/[SO_4^{2-}]$ 와 큰 상관성을 지니며, 그러한 상관성은 암모늄이 풍부한 환경에서, 특히  $PM_{2.5}$ 에서 그리고 겨울철에, 뚜렷하게 관찰됨을 알 수 있다.

암모늄이 황산염을 중화시키고 난 후 질산염을 생성시킬 수 있는 능력을 과잉 암모늄(Excess ammonium)으로 나타내며, 식 (1)과 같이 정의할 수 있다(Pathak and Chan, 2005; Pathak et al., 2009).

$$Excess [NH_4^+] = \left( \frac{[NH_4^+]}{[nss - SO_4^{2-}]} - 1.5 \right) ([nss - SO_4^{2-}]) \quad (1)$$

과잉 암모늄에 따른 질산염 농도의 변동을 Fig. 10에서 보면, PM<sub>2.5</sub>의 경우 암모늄이 풍부한 영역에서는 과잉 암모늄이 증가함에 따라서 질산염의 농도는 증가하는 경향을 보임을 알 수 있다. 특히 겨울철에는 과잉 암모늄의 증가에 따라서 질산염이 선형적으로 증가하는 것으로 나타났다. 이는 암모늄이 풍부한 미세입자에서는 대기 중 암모니아와 질산 사이의 기체상 균질 반응을 통해서 과잉 암모늄의 농도 증가에 따라서 질산염 농도가 증가하기 때문으로 판단된다. PM<sub>10</sub>에서도  $\text{excess-}[\text{NH}_4^+] > 0$ 인 영역에서 과잉 암모늄의 증가에 따라서 질산염의 농도가 증가하는 경향을 보이며,  $\text{excess-}[\text{NH}_4^+] < 0$ 인 영역에서는 질산염 농도는 낮아지는 경향을 나타냄을 알 수 있다. 그렇지만 전반적으로 PM<sub>2.5</sub>에 비해 PM<sub>10</sub>에서는 과잉 암모늄에 대한 질산염 농도의 분포가 산발적으로 흩어지는 경향을 나타냈다. 이처럼 산발적인 NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 생성이 흩어지는 것은 NH<sub>4</sub>Cl과 NaNO<sub>3</sub> 생성과 같은 또 다른 대기 내 생성과정들의 영향 때문으로 생각된다 (Pathak et al., 2009). 그리고 미세입자(fine particles)에서 질산염은 주로 HNO<sub>3</sub>와 NH<sub>3</sub> 사이의 반응에 의해서 생성되는데 비해, 제주지역과 같이 해양의 영향이 있는 경우에는 조대입자(coarse particle)에서의 질산염은 HNO<sub>3</sub> (또는 NO<sub>2</sub>)과 해염 사이의 반응에 의해서 생성되기 때문으로 보인다(Pakkanen, 1996). 그리고 PM<sub>2.5</sub>에 비해 PM<sub>10</sub>에서 과잉 암모늄에 대한 NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 생성량이 높은 것은, 대체로 대기에서 미세입자들은 조대입자들과는 드러나게 반응하지 않기 때문에(Pakkanen, 1996), PM<sub>10</sub>에 함유된 조대 질산염은 대기 중에서 조대입자와 기체상 질소 화합물 사이의 반응에 기인한 것으로 판단된다.

### 3.3. 미세먼지의 질량 재구성

미세먼지의 질량 재구성(Mass reconstruction)이란 실제로 미세먼지에서 측정된 몇몇 화학종을 이용하여 측정되지 않은 성분을 추정하는 재산정 방법으로써, 미세먼지의 질량과 화학적 측정 사이의 불확실성을 파악하고 일관성을 검증하기 위해 이용되는 유용한 도구이다(Yan et al., 2012; Chow et al., 2015). 미세먼지는 주요 이온 성분들(SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>)이 결합된 형태인 황산암모늄(Ammonium sulfate, AMSUL)이나 질산암모늄(Ammonium nitrate, AMNIT)과 같은 2차 무기 에어로졸(Secondary inorganic aerosols), 유기물질(Organic

Matter, OM), 원소탄소(Elemental Carbon, EC), 지각 성분(Crustal Matter, CM), 해염(Sea salt), 미량원소 성분(Trace Matter, TM) 그리고 기타 성분들(Others)로 구성되어 있다. 그러므로 이러한 성분들을 고려한 식 (2)를 이용하여 미세먼지의 질량을 재구성할 수 있다(Chow et al., 2015).

$$\text{Mass} = \text{Inorganic ions} + \text{OM} + \text{EC} + \text{Sea salt} + \text{CM} + \text{TM} + \text{Others} \quad (2)$$

그렇지만 위 식에 나타난 각 성분은 지배적인 배출원들이 존재하기도 하지만 대체로 다양한 발생원에서 유래하게 된다. 본 연구 대상지역인 제주시에서는 그동안 대기질의 관리에 대한 관심이 아주 낮았기 때문에 최근에야 미세먼지에 함유된 각종 성분들에 대한 분석이 실시되었으며, 분석항목도 이온성분과 원소성분에 국한되어 있었고 탄소성분에 대한 측정여건은 제대로 마련되어 있지 못한 형편이었다. 따라서 본 연구에서는 식 (2)에서 OM과 EC에 대한 평가는 제외하였다.

#### 3.3.1. 화학 성분의 구성요소

##### 가. 무기 이온성분(Inorganic ions)

본 연구에서는 IC로써 측정된 양이온과 음이온 자료를 이용하여 황산염, 질산염, 암모늄 이온이 (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>와 NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>의 형태로만 존재한다고 가정하여 식 (3)을 이용하여 AMSUL과 AMNIT를 계산하였다.

$$\text{AMSUL} = 1.375[\text{SO}_4^{2-}] \quad \text{그리고} \\ \text{AMNIT} = 1.29[\text{NO}_3^-] \quad (3)$$

PM<sub>2.5</sub>와 PM<sub>10</sub>에서의 AMSUL과 AMNIT의 추정치를 보면(Table 2), PM<sub>2.5</sub>과 PM<sub>10</sub> 모두에서 AMSUL의 생성은 여름철에 아주 활발하고 가을철에는 상대적으로 생성이 작았으며, AMNIT의 생성은 가을철에 가장 작았고 겨울철에 가장 많은 것으로 나타났다. 그리고 Table 2에서 보면, PM<sub>2.5</sub>에서의 계절별 AMSUL 생성은 PM<sub>10</sub>의 0.7~1.1 수준이었으며 AMNIT 생성도 0.33~0.37 수준으로 나타났다. 그리고 AMSUL/AMNIT 질량비를 보면, PM<sub>2.5</sub>에서는 평균 4.4 배(봄철 3.9, 여름철 6.6, 가을철 8.3, 겨울철 3.0)였으며, PM<sub>10</sub>에서는 평균 2.0 배(봄

**Table 2.** Reconstructed mass of ammonium sulfate and ammonium nitrate calculated by sulfate, nitrate and ammonium concentrations

	AMSUL			AMNIT			AMSUL/AMNIT	
	PM <sub>2.5</sub> ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	PM <sub>10</sub> ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	PM <sub>2.5</sub> /PM <sub>10</sub> (-)	PM <sub>2.5</sub> ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	PM <sub>10</sub> ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	PM <sub>2.5</sub> /PM <sub>10</sub> (-)	PM <sub>2.5</sub> (-)	PM <sub>10</sub> (-)
Average	6.4	8.2	0.8	1.5	4.1	0.4	4.4	2.0
Spring	6.3	8.7	0.7	1.6	4.6	0.4	3.9	1.9
Summer	8.7	11.9	0.7	1.3	3.7	0.4	6.6	3.2
Autumn	5.9	5.9	1.1	0.7	2.2	0.3	8.3	2.4
Winter	5.9	8.6	0.7	2.0	5.3	0.4	3.0	1.6

**Table 3.** Reconstructed chemical mass and its ratio of contribution for the chemical component

PM	Season	Sea salt		CM		TM	
		Mass ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	Ratio* (%)	Mass ( $\text{ng}/\text{m}^3$ )	Ratio* (%)	Mass ( $\text{ng}/\text{m}^3$ )	Ratio* (%)
PM <sub>2.5</sub>	Average	0.68	3.4	2168	10.9	449	2.3
	Spring	0.59	2.6	3132	13.9	588	2.6
	Summer	1.17	6.1	1928	10.1	340	1.8
	Autumn	0.41	2.3	714	4.0	392	2.2
	Winter	0.78	4.1	2440	12.7	383	2.0
PM <sub>10</sub>	Average	2.16	7.1	6372	20.9	739	2.4
	Spring	1.83	4.7	7156	18.3	976	2.5
	Summer	2.28	8.3	3669	13.4	1060	3.9
	Autumn	1.62	6.5	5113	20.4	484	1.9
	Winter	2.90	10.7	7823	28.9	554	2.0

\* : Ratio to PM mass

철 1.9, 여름철 3.2, 가을철 2.4, 겨울철 1.6)였다. 이러한 결과들을 볼 때 AMSUL 생성은 미세한 입자에서 그리고 AMNIT 생성은 조대 입자에서 보다 유리한 것을 알 수 있다.

나. 해염(Sea salt)

본 연구지역인 제주시 도심지역의 대기 중 미세먼지에 함유된 Na<sup>+</sup>와 Cl<sup>-</sup>의 질량농도 사이에 상관관계를 살펴보면 상관계수(R<sup>2</sup>)가 PM<sub>10</sub>에서는 0.5389, PM<sub>2.5</sub>에서는 0.6742로써 상당히 큰 상관성을 지닌 것으로 나타났으며, 이로써 이들 두 이온은 동일한 발생원, 즉 해염과 연관성이 있는 것으로 이해할 수 있다. 따라서 본 연구에서는 미세먼지를 포집할 때에 필터에서 일어나는 Cl 손실을 고려하여 이온으로 존재하는 Na<sup>+</sup>을 근거로 식

(4)로써 해염성분을 계산하였다(Yan et al., 2012).

$$\text{Sea salt} = 2.54[\text{Na}^+] \tag{4}$$

산출된 해염의 평균 기여도는 PM<sub>2.5</sub>에서는 3.4%, PM<sub>10</sub>에서는 7.1% 수준인 것으로 나타났으며, 계절별 기여도는 봄과 가을에는 비교적 낮은 수준을 보이고 여름철과 겨울철에는 높아지는 경향을 보였다(Table 3).

다. 지각물질(Crustal Matter, CM)

미세먼지의 토양성분 평가에서 가장 일반적으로 적용하는 방법은 미세먼지에 함유된 지각성분이 원소의 산화물 형태로 이루어져 있다고 가정하여 분석된 농도를 산소원자와의 결합 형태로 계산하는 방법을 이용하는 것이

다. 이 방법은 토양과 관련된 원소들이  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ 로 존재하는 것으로 가정하고, 각 원소들과 결합된  $\text{O}_2$ 의 양을 고려하기 위해 분자에 포함된 산소의 몰분율을 계산하여 각 원소의 양에 반영하는 것이다. 그리고 각 분자들의 평균 침전 질량값(0.86)으로 나누면 결과적으로 식 (5)로써 지각물질을 계산할 수 있다(Marcazzan et al., 2001; Park et al., 2010; Rogular-Kozłowska et al., 2012; Chow et al., 2015).

$$\begin{aligned} \text{CM} = & 2.49\text{Si} + 2.20\text{Al} + 1.66\text{Fe} + 1.93\text{Mg} \\ & + 1.63\text{Ca} + 1.57\text{Na} + 1.4\text{K} + 1.94\text{Ti} \quad (5) \end{aligned}$$

그런데 본 연구에서는 ICP/MS 분석과정에서 토양의 중요 성분인 Si가 분석되지 않았다. 미세먼지 중 Si는  $\text{SiO}_2$  또는 AlSi 등의 형태로 존재하며 Al과 상관관계가 아주 높다고 알려져 있으므로 다음의 상관관계를 이용하여 Si를 추정하여 사용하였다(Park et al., 2010).

$\text{Si} = 2.8428\text{Al}$  ( $\text{PM}_{10}$ 에 대해서) 그리고  $\text{Si} = 2.5364\text{Al}$  ( $\text{PM}_{2.5}$ 에 대해서) 그리고 본 연구에서는 식 (5)에 열거된 원소 중 지각 원소에서 제외한 K와 해양기원 원소와 관련된 Na를 제외한 Si, Al, Fe, Mg, Ca, Ti만을 고려하여 지각물질을 계산하였다. Table 3에서 보면, 지각물질은  $\text{PM}_{2.5}$  질량의 10.9%,  $\text{PM}_{10}$  질량의 20.9%를 차지하는 것으로 나타났으며, 지각물질의 비율은  $\text{PM}_{2.5}$ 에 비해  $\text{PM}_{10}$ 에서 크게 높은 것을 볼 수 있었다.

#### 라. 미량 원소성분(Trace Matter, TM)

미량 원소성분(TM)은 V, Mn, Ni, Cu, Zn, As, Pb, Cr, K 등의 산화물을 합하여 계산할 수 있지만(Landis et al., 2001), 이들 원소들은 미세먼지에서 차지하는 비율은 아주 작다. 따라서 본 연구에서는 CM과 Sea salt의 산정과 관련이 없는 모든 원소들을 모두 합하여 미량 물질을 계산하였다. Table 3에서 보듯이  $\text{PM}_{2.5}$ 와  $\text{PM}_{10}$ 에서 TM이 차지하는 비율은 차이가 거의 없이 비슷한 수준인 것으로 나타났다.

#### 3.3.2. 미세먼지의 화학성분에 대한 재구성

Fig. 11에는 재구성된 화학성분비를  $\text{PM}_{2.5}$ 와  $\text{PM}_{10}$ 에 대해서 나타냈다. 수용성 이온성분과 원소성분들에 대한 화학적 조성 분석만으로는  $\text{PM}_{2.5}$  질량의 47.3%만 해석이 되고 불명확한 성분(Others)이 52.7%인 것으로 나타

났다. 그러나 Fig. 11에서 보듯이, 추가적인 해석을 통해 제주도 도심지역  $\text{PM}_{2.5}$  질량의 56.6%에 대해서 해석이 가능하게 되었고 불명확한 성분의 비율은 44.0%로 축소되었다. 또한  $\text{PM}_{10}$ 에서도 화학적 조성 분석만 실시했을 때는 전체 질량의 54.9%만 해석되고 45.1%가 불명확한 성분으로 남아있으나 추가적인 해석을 통해 70.8%가 해석이 가능하게 되었고 불명확한 성분은 29.1%로 축소되었다. 이러한 결과는 유기탄소(Organic Carbon, OC)와 EC에 대한 분석결과가 고려되지 못한 상태에서 이루어진 해석이다. 최근 제주시에 대한 연구에서 OM과 EC의 비율이  $\text{PM}_{2.5}$ 의 21%,  $\text{PM}_{10}$ 의 13% 수준이었다는 결과를 감안한다면(Kim, 2019), 본 연구 결과에서 OC와 EC에 대한 자료를 추가하여 분석하게 되면 불명확한 성분의 비율을 현재보다 50% 이상 더 축소시킬 수 있을 것으로 예상할 수 있다.

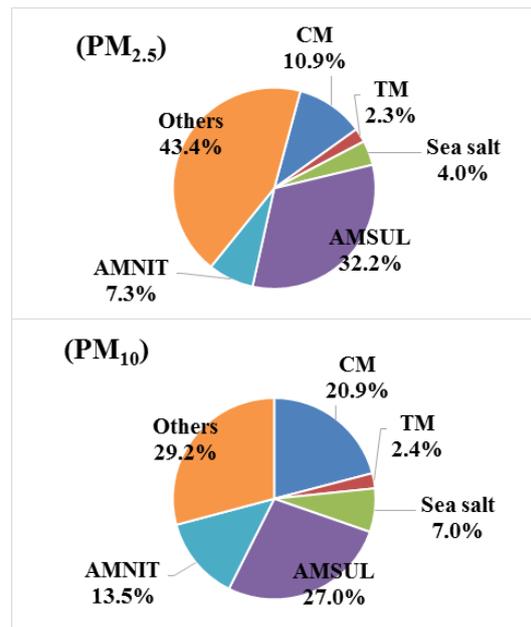


Fig. 11. Mass reconstruction for  $\text{PM}_{2.5}$  and  $\text{PM}_{10}$  in Jeju City.

## 4. 결론

본 연구에서는 제주도 도심지역에서 채취한 미세먼지의 조성특성을 해석하고 화학구성을 재구성하고자 하였다. 제주도 도심지역에서는  $\text{PM}_{2.5}$ 와  $\text{PM}_{10}$  모두에서

여름과 겨울의 농도는 비슷한 수준이었고 가을철이 가장 낮았다. 그리고 이들 미세먼지에 함유된 수용성 이온성 분들 중  $SO_4^{2-}$ ,  $NO_3^-$ ,  $NH_4^+$ 가 주요 이온성분이었으며, 분석된 19가지 원소에서  $PM_{2.5}$ 와  $PM_{10}$ 에서의 지각농축 계수의 차이 정도 및  $PM_{2.5}/PM_{10}$  질량비를 근거로 Na, Mg, Al, Mn, Ca, Fe, Ti, La는 토양기원이고 나머지 원소들은 다른 기원에 의한 것으로 구분할 수 있었다. 미세먼지의 질량재구성방법에 의해 재구성한 구성비를 보면, OM과 EC에 대한 고려가 없었음에도 불구하고,  $PM_{2.5}$ 에서는 52.6%이었던 불명확한 성분의 비율이 추가적인 해석을 통해 43.4%로 축소되면서 56.6%가 해석이 가능해졌다. 그리고  $PM_{10}$ 에서는 화학적 분석을 통해 전체 질량의 54.9%만 해석되었지만 추가적인 해석을 통해 70.8%가 해석이 가능해졌다. 향후 OC와 EC 등에 대한 분석 자료를 추가하여 해석하게 되면 제주시 미세먼지의 화학적 구성성분을 보다 명확하게 해석할 수 있을 것이다.

감사의 글

이 연구는 2019학년도 제주대학교 교원성과지원사업과 제주녹색환경지원센터 연구개발사업의 일부 지원으로 수행되었습니다.

REFERENCES

Calvo, A. I., Alves, C., Castro, A., Pont, V., Vicente, A. M., Fraile, R., 2013, Research on aerosol sources and chemical composition: Past, current and emerging issues, *Atmos. Res.*, 120-121, 1-28.

Chow, J. C., Lowenthal, D. H., Antony Chen, L. W., Wang, X., Watson, J. G., 2015, Mass reconstruction methods for  $PM_{2.5}$ : a review, *Air Qual. Atmos. Health.*, 8, 243-263.

Feng, J., Yang, W., 2012, Effects of particulate air pollution on cardiovascular health: a population health risk assessment, *PLOS ONE*, 7(3), e33385.

Han, S. H., Kim, Y. P., 2015, Long-term trends of the concentrations of mass and chemical composition in  $PM_{2.5}$  over Seoul, *J. of Korean Soc. for Atmos. Environ.*, 31, 143-156.

Jeon, B., Hwang, Y. S., 2014, Characteristics of metallic and ionic concentrations in  $PM_{10}$  and  $PM_{2.5}$  in Busan, *J. Environ. Sci. Int.*, 23, 819-827.

Kim, S. M., 2020, Characteristics of chemical compositions and source identification for airborne particulate matter in Jeju City, Ph.D. dissertation, Jeju National University, Jeju Korea.

Kim, S. M., Kim, K. S., Hyun, S. S., Kim, J. H., Kim, M. C., Kim, B. J., Lee, K. H., 2018, Chemical composition and source apportionment of  $PM_{2.5}$  in Jeju City in 2017, *J. of Korean Soc. for Environ. Analy.*, 21, 61-70.

Kumar, R., Elizabeth, A., Gawane, A. G., 2006, Air quality profile of inorganic ionic composition of fine aerosols at two sites in Mumbai City, *Aerosol Sci. Technol.*, 40, 477-489.

Landis, M. S., Norris, G. A., Williams, R. W., Weinstein, J. P., 2001, Personal exposures to  $PM_{2.5}$  mass and trace elements in Baltimore, MD, USA, *Atmos. Environ.*, 35, 6511-6524.

Liu, Y. J., Zhang, T. T., Liu, Q. Y., Zhang, R. J., Sun, Z. Q., Zhang, M. G., 2014, Seasonal variation of physical and chemical properties in TSP,  $PM_{10}$  and  $PM_{2.5}$  at a roadside site in Beijing and their influence on atmospheric visibility, *Aerosol Air Qual. Res.*, 14: 954-969.

Marazzan, G. M., Vaccaro, S., Valli, G., Vecchi, R., 2001, Characterisation of  $PM_{10}$  and  $PM_{2.5}$  particulate matter in the ambient air of Milan (Italy), *Atmos. Environ.*, 35, 4639-4650.

McGuinn, L. A., Ward-Caviness, C., Neas, L. M., Schneider, A., Di, Q., Chudnovsky, A., Schwartz, J., Koutrakis, P., Russell, A. G., Garcia, V., Kraus, W. E., Hauser, E. R., Cascio, W., Diaz-Sanchez, D., Devlin, R. B., 2017, Fine particulate matter and cardiovascular disease: Comparison of assessment methods for long-term exposure, *Environ. Res.*, 159, 16-23.

Pakkanen, T. A., 1996, Study of formation of coarse particle nitrate aerosol, *Atmos. Environ.*, 30, 2475-2482.

Park, J. S., Kim, C. H., Lee, J. J., Kim, J. H., Hwang, U. H., Kim, S. D., 2010, A Study on the chemical mass composition of particle matter in Seoul, *J. of Korean Soc. of Urban Environ.*, 10, 293-303.

Park, J. Y., Lim, H. J., 2006, Characteristics of water soluble ions in fine particles during the winter and spring in Daegu, *J. of Korean Soc. for Atmos. Environ.*, 22, 627-641.

Pathak, R. K., Chan, C. K., 2005, Inter-particle and gas-particle interactions in sampling artifacts of  $PM_{2.5}$  in filter-based samplers, *Atmos. Environ.*, 39, 1597-1607.

- Pathak, R. K., Wu, W. S., Wang, T., 2009, Summertime  $PM_{2.5}$  ionic species in four major cities of China: nitrate formation in an ammonia-deficient atmosphere, *Atmos. Chem. Phys.*, 9, 1711-1722.
- Rogula-Kozłowska, W., Klejnowski, K., Rogula-Kopiec, P., Mathews, B., Szopa, S., 2012, A Study on the seasonal mass closure of ambient fine and coarse dusts in Zabrze, Poland, *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, 88, 722-729.
- Ryoo, J. Y., Kwon, T. H., Kang, I. S., Lee, K. S., Jo, C. W., Kim, J. S., Kim, H. H., Jang, W., Park, J. J., Yoo, T. S., 2019, A Study for Characteristics of fine particulate matter and atmospheric stagnation considering elevation and backward trajectory, *J. of Korean Soc. for Atmos. Environ.*, 35, 701-712.
- Song, S., Kim, J. E., Lim, E., Cha, J. W., Kim, J., 2015, Physical, chemical and optical properties of an Asian dust and haze episodes observed at Seoul in 2010, *J. of Korean Soc. for Atmos. Environ.*, 31, 131-142.
- Yan, P., Zhang, R., Huan, N., Zhou, X., Zhang, Y., Zhou, H., Zhang, L., 2012, Characteristics of aerosols and mass closure study at two WMO GAW regional background stations in eastern China, *Atmos. Environ.*, 60, 121-131.
- 
- Professor. Ki-Ho Lee  
Department of Environmental Engineering, Jeju National University  
leekiho@jejunu.ac.kr
  - Research official. Su-Mi Kim  
Jeju Special Self-Governing Province Research Institute of Health & Environment  
droopy78@naver.com
  - Senior research official. Kil-Seong Kim  
Jeju Special Self-Governing Province Research Institute of Health & Environment  
kks6464@korea.kr
  - Professor. Chul-Goo Hu  
Department of Environmental Engineering, Jeju National University  
huchulgo@jejunu.ac.kr