



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](#)

박사학위논문

제주시 도심지역 대기 중  
미세먼지의 조성 특성과 오염원 추정

제주대학교 대학원

환경공학과

김 수 미

2020년 2월

# 제주시 도심지역 대기 중 미세먼지의 조성 특성과 오염원 추정

지도교수 이 기 호

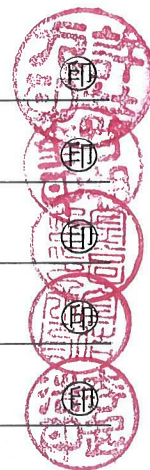
김 수 미

이 논문을 공학 박사학위 논문으로 제출함

2019년 12월

김수미의 공학 박사학위 논문을 인준함

심사위원장	허 철 구
위 원	감 상 규
위 원	김 형 철
위 원	김 길 성
위 원	이 기 호



제주대학교 대학원

2019년 12월

# Characteristics of Chemical Compositions and Source Identification for Airborne Particulate Matter in Jeju City

Su-Mi Kim

(Supervised by professor Ki-Ho Lee)

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

2019. 12.

This thesis has been examined and approved.

Thesis director, Chul-Goo Hu, Prof. of Dept. Environ. Eng.

Thesis director, Sang-Kyu Kam, Prof. of Dept. Environ. Eng.

Thesis director, Hyeong-Cheol Kim, Dr. of Res. Inst. Health & Environ.

Thesis director, Kil-Seong Kim, Dr. of Res. Inst. Health & Environ.

Thesis director, Ki-Ho Lee, Prof. of Dept. Environ. Eng.

December, 2019

Department of Environmental Engineering  
GRADUATE SCHOOL  
JEJU NATIONAL UNIVERSITY

# 목 차

Summary .....	ix
I. 서론 .....	1
II. 이론적 고찰 .....	5
1. 미세먼지의 특성 .....	5
2. 입자 질량 재구성 .....	10
3. 오염원 추정을 위한 수용모델 .....	14
III. 연구방법 .....	18
1. 연구대상지역 .....	18
1.1. 지리적 특성 .....	18
1.2. 기상 특성 .....	18
2. 시료채취 및 분석 .....	23
2.1. 시료채취 .....	23
2.2. 분석방법 .....	25
2.2.1. 질량농도 .....	25
2.2.2. 이온성분 .....	25
2.2.3. 탄소성분 .....	27
2.2.4. 원소성분 .....	27
3. PMF 모델의 수행 .....	29
IV. 결과 및 고찰 .....	33
1. 미세먼지의 질량농도 .....	33

1.1. PM <sub>2.5</sub> 의 질량농도 .....	33
1.1.1. PM <sub>2.5</sub> 농도현황 .....	33
1.1.2. PM <sub>2.5</sub> 농도변화 .....	35
1.2. PM <sub>10</sub> 과 PM <sub>2.5</sub> 의 질량농도 비교 .....	40
2. 미세먼지의 화학적 조성 특성 .....	44
2.1. PM <sub>2.5</sub> 의 화학적 조성 .....	44
2.1.1. 이온성분 .....	44
2.1.2. 탄소성분 .....	52
2.1.3. 원소성분 .....	60
2.1.4. PM <sub>2.5</sub> 의 구성물질 .....	66
2.2. PM <sub>10</sub> 의 화학적 조성 .....	69
2.2.1. 이온성분 .....	69
2.2.2. 탄소성분 .....	73
2.2.3. 원소성분 .....	75
2.2.4. PM <sub>10</sub> 과 PM <sub>2.5</sub> 의 구성물질 비교 .....	77
3. 미세먼지의 오염원 추정 .....	82
3.1. 발생기원 평가지표 .....	82
3.1.1. NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> /SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> 농도비 .....	82
3.1.2. OC/EC 농도비 .....	85
3.1.3. 농축계수 .....	86
3.2. 화학성분들의 상관분석 .....	93
3.2.1. PM <sub>2.5</sub> 화학성분들의 상관성 .....	93
3.2.2. PM <sub>10</sub> 화학성분들의 상관성 .....	96
3.3. PMF 모델을 이용한 오염원 추정 .....	102
3.3.1. 모델의 신뢰도 .....	102
3.3.2. PM <sub>2.5</sub> 오염원 및 기여도 .....	102

3.3.3. PM <sub>10</sub> 오염원 및 기여도 .....	110
3.3.4. 도시지역 오염원 기여도의 비교 평가 .....	114
3.4. 고농도 미세먼지 사례에 대한 오염원 규명 .....	123
3.4.1. PM <sub>2.5</sub> 고농도 사례 분석 .....	123
3.4.2. PM <sub>10</sub> 고농도 사례 분석 .....	133
<b>V. 결론</b> .....	<b>138</b>
<b>VI. 참고문헌</b> .....	<b>140</b>

## List of Tables

Table 1. Meteorological conditions during the sampling periods .....	20
Table 2. Number of samples for PM <sub>2.5</sub> and PM <sub>10</sub> in this study .....	24
Table 3. Analytical conditions of ion chromatography .....	26
Table 4. MDL and RSD for ion analysis .....	26
Table 5. Analytical conditions of carbon analyzer .....	28
Table 6. Analytical conditions of ICP-MS .....	28
Table 7. MDL and RSD for element analysis .....	30
Table 8. Comparison of PM <sub>2.5</sub> concentration in domestic and overseas .....	34
Table 9. Seasonal mean concentration ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) of PM <sub>2.5</sub> .....	37
Table 10. Mass concentration ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) of PM <sub>10</sub> and PM <sub>2.5</sub> in 2018 .....	42
Table 11. Seasonal mean concentration ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) of ionic species in PM <sub>2.5</sub> .....	46
Table 12. Seasonal mean concentration ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) of carbon species in PM <sub>2.5</sub> .....	53
Table 13. Comparison of OC and EC concentration in PM <sub>2.5</sub> .....	55
Table 14. Seasonal mean concentration ( $\text{ng}/\text{m}^3$ ) of 22 elements in PM <sub>2.5</sub> .....	62
Table 15. The predicted concentration ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) of component material in PM <sub>2.5</sub> mass .....	67
Table 16. Concentration ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) of ionic species in PM <sub>10</sub> in 2018 .....	71
Table 17. Concentration ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) of carbon species in PM <sub>10</sub> in 2018 .....	73
Table 18. Concentration ( $\text{ng}/\text{m}^3$ ) of elements in PM <sub>10</sub> in 2018 .....	76
Table 19. Concentration ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) of component material in PM <sub>10</sub> mass .....	79
Table 20. Concentration ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) of component material in PM <sub>2.5</sub> mass .....	79
Table 21. NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> /SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> concentration ratio in PM <sub>2.5</sub> .....	84
Table 22. Enrichment factor for ionic species contained in PM <sub>2.5</sub> .....	87



Table 23. Enrichment factor for ionic species contained in PM <sub>10</sub> .....	88
Table 24. Enrichment factor (EF <sub>crust</sub> ) for elements contained in PM <sub>2.5</sub> .....	90
Table 25. Correlation coefficient of ionic and carbon species in PM <sub>2.5</sub> .....	94
Table 26. Correlation coefficient of elements in PM <sub>2.5</sub> .....	95
Table 27. Correlation coefficient of ionic and carbon species in PM <sub>10</sub> .....	98
Table 28. Correlation coefficient of elements in PM <sub>10</sub> .....	99
Table 29. Inorganic marker elements associated with various emission sources or processes .....	104
Table 30. Chemicals from particles in different emissions sources .....	105
Table 31. Average source concentration and contribution for PM <sub>2.5</sub> and PM <sub>10</sub> .....	113
Table 32. Comparison of PM <sub>2.5</sub> sources predicted by PMF analysis for various urbanized area in Korea .....	115
Table 33. Comparison of PM <sub>10</sub> sources predicted by PMF analysis for various urbanized area in Korea .....	116
Table 34. Reclassification of the possible sources predicted by PMF analysis for urbanized area in Korea .....	120
Table 35. Concentration ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) of chemical compositions in PM <sub>2.5</sub> during Asian dust, episode and ordinary periods from 2017 to 2018 in Jeju City .....	124
Table 36. Concentration ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) of chemical compositions in PM <sub>10</sub> during Asian dust, episode and ordinary periods from 2017 to 2018 in Jeju City .....	134

## List of Figures

Fig. 1. Sampling site. ....	19
Fig. 2. Monthly variation of meteorological conditions during the sampling periods. .....	21
Fig. 3. Windrose during the sampling periods. ....	22
Fig. 4. Daily variation of PM <sub>2.5</sub> concentration ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) during the sampling periods. .....	36
Fig. 5. Polar plots for PM <sub>2.5</sub> concentration with wind direction and speed on (a) 2017 and (b) 2018 at Jeju City. ....	37
Fig. 6. Box plots of seasonal data from PM <sub>2.5</sub> concentration observed at Jeju City for the sampling periods of 2 years. Median are represented by the solid line inside each box. The top and bottom of each box represent the 75 <sup>th</sup> and 25 <sup>th</sup> percentile values, and the circles and asterisks represent outliers and extreme values, respectively. ....	38
Fig. 7. Box plots of monthly data from PM <sub>2.5</sub> concentration observed at Jeju City for the sampling periods of 2 years. ....	40
Fig. 8. Daily variation of PM <sub>10</sub> and PM <sub>2.5</sub> concentration in 2018. ....	43
Fig. 9. Box plots of concentration data for ionic species in PM <sub>2.5</sub> . ....	47
Fig. 10. Contribution ratio of each ionic species in PM <sub>2.5</sub> . ....	48
Fig. 11. Polar plots of PM <sub>2.5</sub> and ionic species as a function of wind direction and speed during the sampling periods. ....	51
Fig. 12. Box plot of concentration data for carbon species in PM <sub>2.5</sub> . ....	53
Fig. 13. Daily variation of OC, EC, and OC/EC. ....	57
Fig. 14. Seasonal correlation between OC and EC in PM <sub>2.5</sub> . MAM, JJA, SON and DJF represent the initials of the month, which separate seasons, respectively. ....	59

Fig. 15. Polar plots of (a) OC and (b) EC. ....	59
Fig. 16. Seasonal polar plots of (a) OC and (b) EC. ....	61
Fig. 17. Box plot of concentration data for 22 elements in PM <sub>2.5</sub> . ....	63
Fig. 18. Contribution ratio of 22 elements in PM <sub>2.5</sub> . ....	65
Fig. 19. Contribution ratio of component material in PM <sub>2.5</sub> mass. ....	68
Fig. 20. Variation of NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> , NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , and SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> concentration (μg/m <sup>3</sup> ) in (a) PM <sub>10</sub> and (b) PM <sub>2.5</sub> in 2018. ....	72
Fig. 21. Variation of SO <sub>2</sub> and NO <sub>X</sub> (NO+NO <sub>2</sub> ) concentration at Yeondong air monitoring site in 2018. ....	72
Fig. 22. Mass fraction of various chemical species in PM <sub>2.5-10</sub> and PM <sub>2.5</sub> . .....	74
Fig. 23. Mass fraction of elements in PM <sub>2.5-10</sub> and PM <sub>2.5</sub> . ....	77
Fig. 24. Contribution ratio of component material in PM <sub>10</sub> and PM <sub>2.5</sub> mass. .....	80
Fig. 25. Daily variation of component material in PM <sub>10</sub> and PM <sub>2.5</sub> mass. ....	81
Fig. 26. Enrichment factor (EF <sub>crust</sub> ) for elements contained in PM <sub>2.5</sub> . ....	91
Fig. 27. Partitining ratio between coarse and fine modes and enrichment factor for various elements contained in PM <sub>10</sub> and PM <sub>2.5</sub> . ....	92
Fig. 28. Correlation plots for ionic and carbon species in (a) PM <sub>2.5</sub> and (b) PM <sub>10</sub> . .....	100
Fig. 29. Correlation plots for elements in (a) PM <sub>2.5</sub> and (b) PM <sub>10</sub> . ....	101
Fig. 30. The relationship between the measured and predicted concentrations of PM <sub>2.5</sub> and PM <sub>10</sub> . ....	103
Fig. 31. Factor profiles resolved from PM <sub>2.5</sub> in the Jeju City. ....	109
Fig. 32. Factor profiles resolved from PM <sub>10</sub> in the Jeju City. ....	112
Fig. 33. Contribution of the possible sources for PM <sub>2.5</sub> at the urbanized area in Korea. ....	121

Fig. 34. Contribution of the possible sources for PM <sub>10</sub> at the urbanized area in Korea. ....	122
Fig. 35. Comparison of source concentration during episode and ordinary periods. ....	125
Fig. 36. Transport pathway of air mass arriving at Jeju City on (a) January 19, 2017 and (b) January 18, 2018. Red, blue, green lines on air mass trajectories indicate heights of 100, 500, and 1000 m above ground level, respectively. ....	127
Fig. 37. Contribution of sources for PM <sub>2.5</sub> on (a) January 19, 2017 and (b) January 18, 2018. ....	127
Fig. 38. Transport pathway of air mass arriving at the Jeju City on November 4, 2017. ....	129
Fig. 39. Daily variation of Ba, Sr, K, K <sup>+</sup> , and PM <sub>2.5</sub> concentration on Feb. 2017. ....	131
Fig. 40. Daily variation of Ba, Sr, K, K <sup>+</sup> , and PM <sub>2.5</sub> concentration on Feb. 2018. ....	132
Fig. 41. Transport pathway of air mass arriving at the Jeju City on (a) February 14, 2017 and (b) February 20, 2018, respectively. ....	133
Fig. 42. Concentration of chemical species contained in PM <sub>10</sub> and PM <sub>2.5</sub> on Asian dust day. ....	136
Fig. 43. Transport pathway of air mass arriving at the Jeju City on April 15, 2018. ....	137

## Summary

Particulate matter (PM) are the complicated mixtures of the chemical materials which are directly emitted from the natural and anthropogenic sources or formed as the secondary pollutants from the primary emissions through chemical reactions. Thus, the chemical composition of PM provides useful data for evaluating the sources of PM. In order to manage the air quality in the local area, it is essential to understand the chemical composition and source of PM. This study was conducted to understand characteristics of chemical compositions and estimate sources affecting PM, especially in the local living environment of Jeju City where is getting more urbanized.

The mass concentration and chemical composition of PM were investigated at the Jeju City. PM<sub>2.5</sub> samples were collected intensively from 2017 to 2018 at Yeongdong air pollution monitoring site in Jeju City, Korea. Since the source and chemical composition of PM are different depending on size of particles, PM<sub>2.5</sub> and PM<sub>10</sub> must be investigated simultaneously in order to effectively manage PM. Therefore, PM<sub>2.5</sub> and PM<sub>10</sub> samples were collected simultaneously in January, April, August, and November 2018 and the concentration of various species contained in PM was analyzed: 9 water-soluble inorganic ions, OC (organic carbon), EC (elemental carbon), and 22 elements.

The average mass concentration of PM<sub>2.5</sub> was  $16.61 \pm 9.38 \mu\text{g}/\text{m}^3$  for two years, which is slightly higher than the National Annual Average Standard ( $15 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ) for PM<sub>2.5</sub>. The PM<sub>2.5</sub> level became relatively higher when the northwest wind blew. The average mass concentration of PM<sub>10</sub> was  $33.42 \pm 21.15 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , and the PM<sub>2.5</sub>/PM<sub>10</sub> ratio was 0.47 in 2018. PM consisted mainly of ionic

species, carbon species, and elements. Ions, carbon and elements contributed 56.7%, 18.0%, and 7.0% to PM<sub>2.5</sub> mass, respectively and 45.4%, 11.0% and 13.8% to PM<sub>10</sub> mass, respectively. Secondary ions (SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>) were the most abundant species in PM<sub>2.5</sub>, accounting for 52.2% of PM<sub>2.5</sub> mass. In PM<sub>2.5</sub>, about two-thirds of total carbon were occupied by OC and the ratio of OC/EC was 4.23. The elements contained in both PM<sub>2.5</sub> and PM<sub>10</sub> were mostly soil and sea salt origin components. The chemical composition of PM showed that the contribution of secondary aerosol ions and carbon species in PM<sub>2.5</sub> and that of natural origins such as soil and sea salt in PM<sub>10</sub> were significant.

The component materials that constitute PM<sub>2.5</sub> and PM<sub>10</sub> were investigated using mass reconstruction methods. AMSUL (ammonium sulfate) in PM<sub>2.5</sub> and CM (crustal materials) in PM<sub>10</sub> showed the largest component ratio. When the PM<sub>2.5</sub> showed high concentration, the concentrations of secondary aerosols such as AMSUL and AMNIT (ammonium nitrate) also showed a distinct increase. The concentration of CM, in particular, increased significantly when PM<sub>10</sub> showed high concentration.

It can be found from the concentration ratio of NO<sub>3</sub><sup>-</sup>/SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> that the PM in the downtown area of Jeju City was more affected by mobile sources compared with that in the background area of Jeju Island. According to the enrichment factor, Cl<sup>-</sup> and Mg<sup>2+</sup> were found to be originated from sea salt, while Al, Ti, Ca, Sr, and Fe were highly likely to be crustal/soil origins.

From the results of the PMF analysis, it was found that nine types of sources, named secondary sulfate, secondary nitrate, oil combustion, biomass burning, vehicle, coal combustion, soil, sea salt, and industry, were affected on the chemical composition of PM. Among these possible sources, the contribution of secondary sulfate was the largest at 28.9% in PM<sub>2.5</sub> and the soil source contribution was the highest at 30.5% in PM<sub>10</sub>. Compared with the possible sources in the other cities in Korea, the contribution of secondary

aerosol was found to be greater than that of sources for the combustion and vehicle in Jeju City where there is little impact from primary emissions.

The major component and the dominant sources under the high PM episodes were tried to be identified, based on data for chemical composition of PM. Secondary ionic species ( $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{NH}_4^+$ ) and organic matter in  $\text{PM}_{2.5}$  were important contributors to the occurrence of the high concentration of  $\text{PM}_{2.5}$ , while CM was a substance that contributed greatly to the high concentration of  $\text{PM}_{10}$  during the period of Asian Dust.

When episode with high concentration of  $\text{PM}_{2.5}$  occurred in Jeju City, the effects of secondary aerosol sources were predominant. By specifying the cases of pollution phenomena with the high concentration of specific chemical species along with the high concentration of PM, the sources of PM that could not be estimated using PMF analysis could be identified.

Despite the absence of distinct sources that affect the local air quality in Jeju City, the high PM episodes are observed every year and various types of sources are also being identified in this study.

Based on the results of this study, long-term and consistent observation and multidisciplinary research should be carried out in order to clearly interpret the pollution characteristics of PM that affect the local air quality of Jeju City.

## I. 서론

최근 우리나라 전역에서 미세먼지로 인한 오염이 심화되고 있다. 특히 봄과 겨울철에는 연일 미세먼지 주의보가 발령되면서 미세먼지는 온 국민의 관심사가 되고 있으며 이에 대한 개선을 요구하는 목소리가 커지고 있다. 우리나라는 편서풍대에 위치하고 있어 서쪽에 인접한 중국으로부터 황사와 미세먼지를 비롯한 대기오염물질이 많이 유입되고 있는 실정이다(NIER, 2009b; Lee et al., 2010; Ko et al., 2015). 최근에는 중국발 스모그의 영향과 더불어 국내 오염물질이 대기 정체로 인해 축적되면서 미세먼지가 높아졌다는 언론보도를 수시로 접하고 있다. 또한 국외 영향뿐만 아니라 국내 대기오염물질 배출량 저감의 필요성도 강하게 대두됨에 따라 각 지역별로 효과적인 미세먼지 대책을 마련하고자 고심하고 있다.

대기 중 입자상 물질은 공기역학적 직경(aerodynamic diameter)  $2.5 \mu\text{m}$  이상의 조대입자와  $2.5 \mu\text{m}$  이하의 미세입자로 구분하고 있는데(NARSTO, 2004), 이들 입자들의 화학적 조성과 오염원은 다르다. 조대입자는 일반적으로 토양, 해염과 같은 자연적 오염원으로부터 발생되거나 비산재, 타이어 마모와 같은 기계적 과정에 의해 생성되며, 미세입자는 연소과정 등 인위적 오염원으로부터 배출된 1차 에어로졸(primary aerosol)과 대기 중의  $\text{SO}_2$ ,  $\text{NO}_x$ ,  $\text{NH}_3$ , VOC 등의 가스상 물질들이 입자 상태로 전환(gas-to-particle conversion)되는 화학반응에 의해 황산염, 질산염, 암모늄염, 유기물 등의 2차 에어로졸(secondary aerosol)로 생성된다(NARSTO, 2004; Seinfeld and Pandis, 2006). 특히 도시환경에서의 입자상 물질은 자연적 오염원으로 주로 해염, 토양 먼지 등을 포함하며, 주요 인위적인 오염원으로는 교통, 연료 연소, 산업 활동과 건설 공사 등을 들 수 있다(Calvo et al., 2013). 이러한 다양한 오염원으로 인해 도시지역에서의 입자상 물질은 탄소성 물질, 용해성 무기염 및 산, 미량 금속과 수분 등과 같은 화학성분들의 복잡한 혼합물로 구성된다(Seinfeld and Pandis, 2006; Calvo et al., 2013). 따라서 입자상 물질을 구성하고 있는 화학성분의 조성특성을 파악하면 어떤 오염원이 미세먼지에 영향을 미치고 있는지 이해할 수 있다.



이와 같이 다양한 오염원으로부터 배출된 화학성분들이 대기 중에서 물리화학적으로 결합된 형태로 존재하고 있는 입자상 물질은 가시도 저하 뿐만 아니라, 호흡기 및 심혈관계 질환을 유발하여 입원율과 사망률을 증가시키는 등 부정적인 영향을 미친다(NARSTO, 2004; Liu et al., 2014; Dominici et al., 2006; Martinelli et al., 2013). 특히  $PM_{10}$ 보다  $PM_{2.5}$ 가 심혈관계 질환에 더 큰 위험성이 있으며(Feng and Yang, 2012),  $PM_{2.5}$ 에 장기간 노출 시 심혈관 질환 등 건강상 위해성이 더 크다는 연구결과가 보고되고 있다(McGuinn et al., 2017). 이와 같은 악영향으로부터 국민을 보호하기 위해 미국에서는 1997년에  $PM_{2.5}$ 에 대한 기준을 설정하였고 2006년부터는 기준을 강화하여 적용하고 있다(<http://www.epa.gov>). 우리나라에서는 2015년부터 대기환경기준 설정항목에  $PM_{2.5}$ 를 추가(24시간 평균  $50 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , 연평균  $25 \mu\text{g}/\text{m}^3$ )하여 관리해 왔었다. 그러나 최근 고농도 미세먼지 발생 빈도의 증가로 미세먼지 문제 해결을 위한 국민들의 요구가 높아짐에 따라 국가적 차원의 미세먼지 중장기 관리대책을 수립하고, 미세먼지로부터 민감계층의 건강피해를 줄이기 위해  $PM_{2.5}$  환경기준을 미국수준으로 강화(24시간 평균  $35 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , 연평균  $15 \mu\text{g}/\text{m}^3$ )하여 2018년 3월 27일부터 적용하고 있다. 또한 고농도 미세먼지 발생시 미세먼지 저감 및 대응을 위한 비상저감조치 등의 내용을 담은 미세먼지 저감 및 관리에 관한 특별법이 제정되어 2019년 2월 15일부터 시행하고 있기도 하다.

어떤 지역에서 대기 중 미세먼지를 저감하기 위한 효과적인 정책수립을 위해서는 우선적으로 미세먼지의 구성성분, 물리화학적 조성과 오염특성 등을 파악하고 이를 바탕으로 오염원을 찾아가는 과정이 필요하다. 이를 위해 국내외적으로 많은 도시지역과 배경지역에서 미세먼지의 화학적 조성과 생성과정 등을 이해하기 위한 조사와 연구가 활발하게 진행되고 있다(Cao et al., 2009; Cesari et al., 2018; NIER, 2009a; NIER, 2009b; Park, 2014; Saxena et al., 2017; Xu et al., 2012). 그리고 이러한 화학적 조성을 바탕으로 미세먼지에 영향을 미치는 오염원을 밝히기 위한 연구도 꾸준히 진행되고 있다. 특히 수용지역(receptor)에서 얻어진 미세먼지의 화학성분 분석자료를 PMF 모델에 적용하여 오염원을 확인함과 동시에 정량적 기여도를 추정하는 연구들이 많이 이루어지고 있다(Kim and Hopke, 2008; Lestari and Mauliadi, 2009; Mooibroek et al., 2011; Gugamsetty et al.,

2012; Yang et al., 2013; Lim, 2014; Nakatsubo et al., 2014; Park, 2014; Yao et al., 2016; Sung et al., 2017). PMF 모델은 제주지역과 같이 지역 배출원에 대한 오염원 분류표(source profiles)가 제대로 마련되어 있지 않은 지역을 대상으로 미세먼지에 대한 오염원의 정량적 기여도를 성공적으로 평가할 수 있는 것으로 알려지고 있다(Hwang et al., 2008; Lestari and Mauliadi, 2009). 그렇지만 어떠한 모델도 지역에서 나타나는 모든 현상을 구체적으로 해석할 수는 없으므로 지역에서의 특징적인 오염현상을 이해하기 위해서는 다양한 방법을 적용하여 해석할 필요가 있다. 특히 외부로부터 오염물질 유입에 의한 영향을 크게 받는 것으로 알려진 지역에서는 다양한 접근이 필요하다. 그리고 최근 고농도 미세먼지 발생이 빈번해짐에 따라 그 원인에 대한 분석자료를 바탕으로 다방면의 대응책도 강구해야만 한다. 그리하여 최근에는 고농도 발생시 화학성분의 변화를 파악하고 기상 특성과 지역 배출원 등을 고려하여 다양한 환경에서 미세먼지의 오염원을 해석하기 위한 연구도 진행되고 있다(Yu et al., 2015; Cheng et al., 2014; Ji et al., 2018).

제주지역은 뚜렷한 국지적인 오염원이 거의 없어 그동안 국가배경지역으로 인식되어 왔다. 그리고 이 곳에서 미세먼지를 비롯한 대기오염물질의 장거리 수송 과정 등을 밝히기 위한 많은 측정과 연구가 이루어져 왔다(Lee et al., 2010; Ko et al., 2015; Lee and Hu, 2016). 그러나 제주는 천혜의 자연환경과 청정 이미지로 많은 관광객과 유입인구의 증가에 따른 급격한 차량 증가와 활발한 건축 활동이 이루어지고 있다. 그리고 이로 인해 도시화가 가속화되고 있는 제주시에서도 도심 생활권을 중심으로 미세먼지에 대한 우려가 커지고 있으며, 최근에는 제주시 도심지역에서 관측된 미세먼지에 대한 연구결과가 발표되기도 했다(Ko, 2015; Kim et al., 2018). 하지만 최근 발표된 제주시 도심지역의 미세먼지에 관한 연구들은 이온과 원소성분에만 의존하고 있어서 지역 내 미세먼지의 특성을 구체적으로 평가하기에는 한계가 있다고 판단된다. 미세먼지의 특성을 보다 신뢰성 있게 평가하기 위해서는 미세먼지에 함유된 다양한 화학성분에 대한 분석을 가능한 장기간에 걸쳐 연속적으로 실시해야만 한다. 이처럼 장기간에 걸쳐 연속적으로 수집한 수많은 화학성분에 대한 자료는 오염원을 해석하는데 있어서 필수적인 요소이기도 하다.

본 연구는 제주시 도심지역에서 미세먼지의 화학적 조성에 대한 전반적인 이해와 더불어 제주지역에 영향을 미치는 미세먼지의 오염원을 체계적으로 밝히고자 하였다. 이를 위해서 미세먼지에 함유되어 있는 이온, 탄소 및 원소성분에 대한 분석을 2년간 주기적으로 실시하였다. 이로써 우리나라의 대기환경기준 설정 항목이면서 인체 위해성과 발생기원이 서로 다른  $PM_{2.5}$ 와  $PM_{10}$ 의 화학적 조성 특성을 파악하였다. 그리고 이러한 화학성분에 대한 분석자료를 바탕으로 PMF 모델을 이용하여 제주시 도심지역의 미세먼지에 주로 영향을 미치는 오염원과 이들 오염원에 대한 기여도를 추정하고 이를 국내 여러 도시지역에서 추정된 미세먼지 오염원과 비교함으로써 제주지역의 미세먼지 오염원의 특징을 살펴보았다. 또한 고농도 미세먼지 발생 사례에 대한 고찰을 통해 제주지역에서 관측된 고농도 사례시 지배적인 영향을 미치는 오염원을 파악하는 한편, 고농도 미세먼지와 함께 나타나는 특이적인 오염현상에 대한 원인을 파악하였다.

## II. 이론적 고찰

### 1. 미세먼지의 특성

입자상 물질(particulate matter, PM)이라고 함은 미국의 EPA에서는 대기 중에 존재하는 고체 입자와 액체 방울의 혼합물로 정의하고 있다. 그리고 우리나라의 대기환경보전법에서 입자상 물질은 물질이 파쇄·선별·퇴적·이적될 때, 그 밖에 기계적으로 처리되거나 연소·합성·분해될 때에 발생하는 고체상 또는 액체상의 미세한 물질이라고 정의하고 있으며, 먼지는 대기 중에 떠다니거나 흩날려 내려오는 입자상 물질로 정의하고 있다.

여기서 말하는 미세먼지는 대기 중에 떠다니고 있는 입자상 물질과 같은 의미의 일상적인 표현이다. PM<sub>10</sub>과 PM<sub>2.5</sub>를 구분할 때는 입자의 직경이 10  $\mu\text{m}$  이하의 흡입 가능한 입자를 PM<sub>10</sub>이라 하고, 2.5  $\mu\text{m}$  이하의 아주 미세한 흡입성 입자를 PM<sub>2.5</sub>라고 표현한다. 이러한 의미로써 입자의 크기가 10  $\mu\text{m}$  이하로 대기 중에 떠다니는 작은 입자상 물질을 통틀어 미세먼지로 표현한 것이라고 볼 수 있다. 또한 학술적으로는 입경이 2.5  $\mu\text{m}$  이상인 큰 입자를 조대입자로 표현하지만 여기서 말하는 조대입자는 2.5~10  $\mu\text{m}$  범위의 크기를 가진 입자를 의미한다고 할 수 있다. 한편 우리나라의 환경정책기본법에서는 이러한 학술적 표현과는 다소 다르게 PM<sub>10</sub>을 미세먼지 그리고 PM<sub>2.5</sub>는 초미세먼지로 표현하고 있어서 다소 혼란스럽기도 하다.

미세먼지는 자연적으로 발생하는 것과 인위적인 오염에 의해 배출되는 경우가 있다. 입자상 물질의 자연적 오염원은 해양, 사막, 토양, 화산, 산불 등 광범위한 형태를 이루고 있다. 그리고 인위적 오염원으로서 도시 및 산업 지역의 주요 오염원 형태로는 교통(배기가스, 포장도로 및 노면 마모, 브레이크 및 타이어 마모), 산업 활동(발전소, 정유공장 등), 건축 활동과 가정 배출(난방, 음식 조리)이 포함되는 반면, 농촌 지역에서는 바이오매스 연소 및 다양한 농업 활동 등이 주

요 오염원이 된다(Calvo et al., 2013). 이처럼 다양한 오염원으로부터 배출된 입자상 물질 중 조대입자는 주로 기계적인 분쇄과정이나 자연적인 풍화현상 등에 의해 발생되며, 미세입자는 주로 인위적인 연소과정에서 1차적으로 직접 배출되거나 대기 중으로 배출된 오염물질이 대기 중에서 응집, 응축, 가스상에서 입자로의 전환 등에 의해 2차적으로 생성된다.

다양한 오염원으로부터 배출된 미세먼지 중 직경이 10  $\mu\text{m}$  이하인 입자는 폐에 깊숙이 침투할 수 있고 일부는 혈류를 통해 체내에 이동하기 때문에 큰 문제가 된다. 이러한 입자상 물질에의 노출은 심장이나 폐질환자의 조기 사망, 천식 악화, 폐기능 감소, 기도 자극, 호흡기 증상 악화와 같은 문제와 연관성이 있으며, 특히 심장 및 폐질환자, 어린이, 노약자들은 입자상 물질에 노출 시 건강에 영향을 받을 가능성이 더 크다(<https://www.epa.gov>). 대기 중으로 배출된 미세먼지가 인체에 미치는 영향은 최근 국내외 연구사례에서도 많이 보고되고 있다. 특히 미세먼지로 인한 폐기능 장애, 호흡기 질환 또는 심혈관계 질환 환자 증가, 그리고 조기 사망 등이 주요한 건강장애 유형으로 나타나고 있다(Dominici et al., 2006; Feng and Yang, 2012; Martinelli et al., 2013; McGuinn et al., 2017). 최근 제주지역에서 채취된 PM<sub>2.5</sub> 시료를 이용한 쥐의 폐포 실험 연구에서도 PM<sub>2.5</sub>에의 노출로 인한 폐의 염증반응 가능성이 보고되기도 하였다(Moon et al., 2018). 최근 우리나라를 포함한 아시아 여러 지역에서는 미세먼지로 인한 대기질 악화가 심각한 상황이다(Park et al., 2012; Saxena et al., 2017; Yang et al., 2018). 특히 미세먼지로 인한 인체 위해성이 크다는 많은 연구가 보고되면서 피해를 최소화하기 위해 관련법을 제·개정하는 등 대책마련에 힘쓰고 있을 뿐만 아니라 다양한 환경과 오염원에 기인하고 있는 미세먼지의 생성과정과 오염원을 파악하기 위해 많은 노력을 기울이고 있다.

미세먼지는 1차 오염물질과 2차 오염물질의 복잡한 혼합물인데, 이들은 건축 활동, 비포장 도로, 굴뚝, 화재 등을 통해 직접 배출되기도 하고, 대부분의 입자는 발전소, 산업 및 자동차에서 배출되는 황산화물과 질소산화물과 같은 오염물질의 복잡한 화학반응의 결과로 대기 중에서 형성된다(<https://www.epa.gov>). 그렇기 때문에 미세먼지의 화학적 조성은 어떤 오염원이 미세먼지의 생성에 영향을 주고 있는지를 판단할 수 있는 중요한 자료가 된다. 따라서 미세먼지의 질량

농도 변화뿐만 아니라 미세먼지의 조성을 파악하는 일은 매우 중요하다. 이를 위해 국내외적으로 다양한 지역에서 미세먼지의 화학적 조성 특성을 파악하고 생성과정을 규명하기 위해 많은 연구가 이루어지고 있다(Cao et al., 2009; Lee et al., 2010; Lim et al., 2012; Park, 2014; Lee and Hu, 2016; Saxena et al., 2017; Xu et al., 2012).

미세먼지는 크게 이온, 탄소, 원소성분으로 이루어져 있으며, 이러한 미세먼지의 화학적 조성은 입자의 크기와 지역에 따라 다르게 나타나고 있다. 타이완 도심지역에서  $PM_{10}$ ,  $PM_{2.5}$ ,  $PM_{0.1}$ 에 함유된 이온성분은 각각 26.3%, 15.91%, 30.48%를 차지하였으며, 원소성분은 8.23%, 5.13%, 2.01%이었다(Gugamsetty et al., 2012). 이탈리아의 도시배경지역에서는  $PM_{10}$ 에 함유된 이온, 탄소, 원소성분이 각각 30%, 22%, 2.1%이었고,  $PM_{2.5}$ 에서는 각각 28.5%, 30%, 1.9%를 차지한다고 했다(Cesari et al., 2018). 인도 남동부 도심지역의  $PM_{2.5}$ 와  $PM_{1.0}$ 에는 이온성분이 각각 13.01%와 21.9%를 차지하는 것으로 나타났다(Deshmukh et al., 2010). 국내 7개 주요 도시에서  $PM_{2.5}$ 를 구성하는 성분의 조성비를 보면, 이온성분이 약 53%, 탄소성분은 약 40%, 원소성분은 5% 정도라고 보고되기도 했다(NIER, 2009a).

이온성분은 미세먼지에서 많은 부분을 차지하고 있는 주요 구성성분이다. 이 중  $Na^+$ 와  $Cl^-$ 는 해염입자에 의해 자연적으로 생성되고,  $SO_4^{2-}$ ,  $NO_3^-$ ,  $NH_4^+$ 와 같은 이온성분들은 대기 중으로 배출된 황산화물, 질소산화물과 같은 가스상 오염물질들이 광화학반응에 의해 변환되어 2차적으로 생성된다(NIER, 2009a). 따라서 2차적으로 생성되는 이들 세 성분을 2차 에어로졸 이온성분이라고도 한다. 이처럼 대기 중의 입자상 물질에는 1차 입자 외에도 2차 입자가 많이 포함되어 있다. 특히 입경이 작은 미세입자 중에는 2차 입자의 구성 비율이 높다고 보고되고 있다. 또한 황산염과 질산염과 같이 2차적으로 생성된 산성 에어로졸은 호흡기 질환 발병률을 증가시키는 등 인체 건강에도 유해한 영향을 미친다는 보고가 있다(Dockery et al., 1996). 제주도 해안가의 고산리에서 미세입자에 함유된 수용성 이온성분 중 비해염 기원  $SO_4^{2-}$ (nss- $SO_4^{2-}$ )와  $NO_3^-$ ,  $NH_4^+$  성분들은 대체적으로 미세입자 영역에, 토양 기원의  $Ca^{2+}$  그리고 해염 기원의  $Na^+$ ,  $Cl^-$ ,  $Mg^{2+}$ 은 상대적으로 조대입자 영역에 많이 분포하고 있는 것으로 확인되었다(Lee et al., 2010). 수원지역에서 측정된 미세입자와 조대입자에서는 2차 에어로졸 이온성분이 각각

48.4%, 12.3%를 차지하고 있으며(Oh et al., 2009), 인도 남동부 도심지역에서는 PM<sub>2.5</sub>의 9.09%, PM<sub>1.0</sub>의 16.26%가 2차 에어로졸 이온성분으로 구성되어 있다고 했다(Deshmukh et al., 2010). 이탈리아 도시배경지역에서 측정된 2차 에어로졸 이온성분은 PM<sub>2.5</sub>의 43%, PM<sub>2.5-10</sub>의 12%를 차지하는 것으로 보고된 바 있다(Cesari et al., 2018).

미세먼지 중 이온성분 다음으로 많은 비율을 차지하는 것은 탄소성분이다(NIER, 2009a). PM<sub>2.5</sub>를 구성하는 탄소입자는 유기탄소(organic carbon, OC)와 원소탄소(elemental carbon, EC)로 구분할 수 있다. OC는 자연적으로 배출되기도 하고 인위적인 연소과정을 통해 대기 중으로 직접 배출되기도 한다. 그리고 VOC 화합물 등의 가스상 물질과 1차 입자가 O<sub>3</sub> 등과 같은 산화제와의 광화학반응을 통하여 2차적으로 생성되기도 한다. 그러나 EC는 대부분 연소과정에서 대기 중으로 직접 배출되는 1차 오염물질이며, 인위적 배출원의 영향 정도를 평가하는 지표로 사용되고 있다(Turpin and Huntzicker, 1991; Lin and Tai, 2001; Szidat et al., 2009). 특히 불완전 연소에 의해 직접 배출되는 EC는 검댕(soot) 또는 검정탄소(black carbon, BC), 광흡수 탄소(light-absorbing carbon)라고 불리기도 한다(Han et al., 2013). BC는 구름응결핵으로 작용하고 빛을 잘 흡수하여 지구온난화에도 크게 기여하며, 디젤 연소의 지표물질로도 사용된다(Calvo et al., 2013). 이탈리아 도시배경지역에서 PM<sub>10</sub> 중 OC의 비율은 19.3%, EC는 2.7%이었고, PM<sub>2.5</sub> 중에서 OC는 26.9%, EC는 3.1%를 차지하는 것으로 나타났다(Cesari et al., 2018). 중국의 Beijing에서 측정된 PM<sub>2.5</sub> 질량의 24.5%가 TC(total carbon)이었고, 이 중 OC가 77.3%로 대부분을 차지하였다(Ji et al., 2016). 우리나라에서 운영되고 있는 권역별 대기오염집중측정소에서 측정한 바에 의하면, PM<sub>2.5</sub> 중에서 OC가 차지하는 비율은 9.6~15.5%이었고, EC는 2.4~4.7%이었다(Lee et al., 2015).

미세먼지를 구성하고 있는 원소성분은 Al, Si, Ca, Fe 등과 같은 지각 또는 토양의 구성성분으로 알려진 원소들과 인위적 오염원으로부터 배출되는 As, Cr, Ni, Pb 등과 같은 미량 원소로 구분할 수 있다. 이러한 원소성분들의 함량이나 비율은 발생원에 따라 차이가 나기 때문에 배출원을 밝히는데 중요한 역할을 할 수 있다(NIER, 2009a). 예를 들면, K은 바이오매스 연소, Zn, Pb, Mn 등은 자동

차, Ni과 V은 오일 연소, As와 Se은 석탄 연소를 추적하는 대표적인 지표물질로 알려져 있다(Sternbeck et al., 2002; Querol et al., 2007; Cheng et al., 2014). 한편, Na, Al, Si, S, K, Ca, Fe은 중국의 도시지역인 Hangshou에서 PM<sub>10</sub> 중에 가장 풍부한 원소로 확인되었으며, PM<sub>10</sub> 질량의 약 24%를 차지하는 것으로 보고되었다(Cao et al., 2009). 국내 도시지역인 서울과 대전에서 PM<sub>2.5</sub> 중 원소성분의 함량은 각각 7.2%와 5.8%이었고, 특히 붓철에 지각 성분(crustal material, CM)의 농도가 높은 것으로 보고되고 있다(Sung et al., 2015).

최근 국내에서는 고농도 미세먼지 사례가 빈번하여 지역 대기질에 영향을 미치고 있다. 고농도 미세먼지는 다양한 원인에 의해 발생하는데, 주로 각종 인위적인 오염원에 의해 배출된 오염물질의 이동과 축적으로 인해 나타나는 것으로 알려져 있다(Park et al., 2012; Yu et al., 2015). 이러한 고농도 미세먼지의 발생 원인을 밝히기 위해서는 고농도 사례가 나타난 시기에 미세먼지의 화학적 특성 조사를 통한 다양한 연구가 이루어져야 한다. 따라서 미세먼지의 크기와 지역적인 차이뿐만 아니라 기상 현상과 황사, 고농도 사례에 대한 화학성분의 변화와 발생특성 등에 관한 연구가 시도되어 왔다. Ko et al.(2015)은 국가배경농도측정소가 위치한 제주 고산리에서 기류의 이동경로별로 미세먼지의 조성을 비교하였는데, 기류가 중국대륙과 한반도로부터 제주지역으로 유입될 때  $nss-SO_4^{2-}$ ,  $NO_3^-$ ,  $NH_4^+$ ,  $nss-Ca^{2+}$ 가 높아졌다고 보고하였다. Park et al.(2012)은 서울지역에서 황사 사례 시에 PM<sub>10</sub> 중 지각 성분의 농도가 비황사시에 비해 10배 이상 증가하였으며, 고농도 미세먼지 사례 시에는 PM<sub>2.5</sub> 중 황산암모늄과 질산암모늄의 농도가 2~7배 증가하였고, 유기탄소와 원소탄소 그리고 미량 원소성분의 농도는 3배 이상 증가했다고 보고했다. Yu et al.(2015)이 광주지역에서 수행한 연구에서는 낮은 풍속조건에서 미세먼지의 2차 생성이 촉진되어 고농도 현상이 나타났으며, 그 원인물질로는  $SO_4^{2-}$ ,  $NO_3^-$ , 2차 생성 유기탄소 등이라고 제시하였다.

중국, 인도 등 아시아 지역에서는 석탄화력발전소와 같은 배출시설에 의한 오염물질 증가 그리고 바이오매스 연소나 축제기간 대규모 불꽃놀이 등 특정기간에 광범위한 지역에서 집중적으로 행해지는 활동으로 인한 대기질의 악화가 심각한 상황이다. 따라서 이에 대한 영향을 파악하기 위해 지역 배출원에 의한 미세먼지의 화학적 구성성분의 농도변화를 확인하기 위한 연구가 다양하게 시도되



었다. 인도의 석탄화력발전소 주변 풍하 측에서 채취된  $PM_{10}$  중에는 Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Cd, Pb, Se, Hg, As와 같은 미량 원소성분의 농도가 배경지점의 농도에 비해 현저하게 증가하였다고 했다(Jayasekher, 2009). 중국에서는 바이오매스 연소에 의해 심각한 대기오염과 연무를 유발하며, 바이오매스 연소 에피소드 기간 동안 특히  $PM_{2.5}$ ,  $K^+$ , 탄소성 입자가 급격하게 증가한다고 했다(Cheng et al., 2014). 또한 중국의 춘절(Spring Festival) 기간에 베이징에서 관측된  $PM_{2.5}$  농도를 보면 불꽃놀이가 시작되는 시점부터 빠르게 증가하였고 불꽃놀이가 종료된 후에도 70시간 동안  $75 \mu g/m^3$  이상의 농도가 지속되었다고 했다(Ji et al., 2018). 인도의 대표적인 축제인 디왈리 페스티벌에 행해지는 불꽃놀이로 인해 급격한  $PM_{10}$  농도의 상승이 기록되었고 이때 특히 Ba, K, Sr의 농도가 각각 264배, 18배, 15배 증가한 것으로 확인되기도 했다(Sarkar et al., 2010).

이처럼 미세먼지는 발생원에 따라서 다양한 화학적 특성을 지니게 되며 기상, 지리적 위치, 시간의 변화에 따라서도 차이를 보인다. 뿐만 아니라 입자의 크기, 화학적 특성 등에 따라 인체에 대한 위해가 다르게 나타난다. 특히 입자의 크기가 작을수록 인체에 더 유해하기 때문에 미세먼지에 대한 관리를 위해서는 그 지역에서 발생된 미세먼지의 특성에 대한 충분한 연구가 필요하다.

## 2. 입자 질량 재구성

대기 중 미세먼지는 복잡한 화학반응 등 그 생성과정이 다양하기 때문에, 미세먼지를 구성하는 화학성분에 대한 정확한 측정과 이해가 필수적이다. 대기 중 미세먼지 측정의 정확성과 화학적 조성을 판단하기 위해 단순히 미세먼지의 중량 농도와 채취된 여지의 성분을 분석하여 얻은 농도를 합하여 평가하는 방법도 있으나, 미세먼지는 1차 오염물질과 2차 오염물질이 서로 결합된 복잡한 혼합물이기 때문에 이러한 방법으로는 정확한 화학적 조성을 평가할 수는 없다. 따라서 미세먼지의 구성성분을 실제로 존재하는 형태로 추정하여 화학적 조성을 재해석할 필요가 있다. 미국 IMPROVE (Interagency Monitoring of Protected Visual

Environments) network에서는 PM<sub>2.5</sub>의 주요 구성성분들에 대해 측정된 농도를 근거로 이들을 재구성함으로써 미세먼지의 화학조성을 재해석하고 있다. 그리고 최근 많은 연구에서 PM<sub>2.5</sub>의 화학적 조성을 평가하기 위해 PM<sub>2.5</sub> 질량을 재산정해 왔다(Cao et al., 2009; Moon et al., 2011; Park et al., 2012; Park, 2014; Wu et al., 2017; Xu et al., 2012). Chow et al.(2015)은 기존 연구에서 제안된 질량 재구성법(mass reconstruction methods)을 정리하여 발표하기도 했다.

질량 재구성(mass reconstruction)이란 mass closure 또는 material balance라고도 하는데, 미세먼지의 질량과 화학 측정 사이의 불확실성을 파악하고 일관성을 검증하기 위해 이용되는 간단하고 유용한 도구이며, 실제로 측정된 몇 개의 화학종을 이용하여 측정되지 않은 성분을 추정하기 위해 재산정하는 방법이다. 입자상 물질은 황산암모늄(ammonium sulfate, AMSUL)과 질산암모늄(ammonium nitrate, AMNIT)과 같이 주요 무기성 이온(SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>)이 결합된 형태의 2차 에어로졸(secondary aerosol), 유기물질(organic matter, OM), EC, 지각 또는 토양 성분(crustal materials, CM), 해염(sea salt), 미량 원소성분(trace materials, TM), 그리고 기타 성분(others)으로 구성되어 있다. 따라서 입자의 질량 재구성에 있어서는 이러한 성분들을 포함하여 표현한 다양한 수식들(mass reconstruction equations)을 이용한다. 많은 연구에서 활용되고 있는 방법을 다음에 제시하였으며(Chow et al., 2015), 본 연구에서도 이를 활용하였다.

PM<sub>2.5</sub> mass

$$= \text{AMSUL} + \text{AMNIT} + \text{OM} + \text{EC} + \text{Sea salt} + \text{CM} + \text{TM} + \text{Others} \quad (1)$$

이온성분들 중 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>는 ammonium sulfate ((NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)와 ammonium bisulfate (NH<sub>4</sub>HSO<sub>4</sub>) 그리고 ammonium nitrate (NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>) 형태로 결합하여 대기 중 2차 무기 에어로졸(SIA; secondary inorganic aerosols)을 형성하는 것으로 알려져 있다. 대기 중 NH<sub>3</sub>는 sulfuric acid와 반응하여 (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>와 NH<sub>4</sub>HSO<sub>4</sub>의 생성을 촉진하고 반응 후 남은 과잉의 NH<sub>3</sub>는 nitric acid와 반응하여 NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>을 형성한다(Pathak et al., 2009; Meng et al., 2011). 황산염, 질산염, 암모늄 이온이 (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>와 NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> 형태로만 존재한다고 가정하고 다음 식을 이용하여 계산

할 수 있다.

$$\text{AMSUL} = 1.375 \times [\text{SO}_4^{2-}] \quad (2)$$

$$\text{AMNIT} = 1.29 \times [\text{NO}_3^-] \quad (3)$$

탄소성분은 입자상 물질의 주요 구성성분이며, 이 중 유기탄소는 대기 중 H, O, N, S 등과 같은 원소들과 결합하여 유기물질을 형성한다. 그러나 다양한 반응을 거쳐 생성된 유기물질은 그 종류와 특성이 다양하여 정확한 성분과 양을 평가하는 것이 어렵기 때문에 분석된 유기탄소와 유기물질과의 관계를 추정하여 적용한다. 일반적으로 유기화합물에서 측정되지 않은 H, O, N, S를 설명하기 위해 다음과 같이 유기탄소를 유기물질로 전환하기 위한 factor를 적용하여 유기물질을 계산한다.

$$OM = f \times OC \quad (4)$$

여기서  $f$  값은 계절과 장소 등에 따라 다르며, 1.2~2.6의 범위에서 연구자마다 달리 적용하고 있다. Chow et al.(2015)이 정리한 바에 따르면, 많은 연구자들이 1.4를 사용하고 있었으며, 도시 배경지역에서도 이 값을 적용하고 있었다. 본 연구에서는 유기탄소의 유기물질 전환계수로써 일반적으로 사용되고 있는 1.4를 적용하여 유기물질량을 산정하였다.

대기 중의 해염입자는 해수에 존재하는 Na, Cl, S, Mg, Ca, K 등의 성분으로 구성되어 있으며,  $\text{Na}^+$ 와  $\text{Cl}^-$ 은 해양의 미세먼지에서 추출된 주요 수용성 이온성분이다(Willison et al., 1989). 미세먼지에 함유된 해염(Sea salt)의 농도는 일반적으로 해수 중 주요 이온성분인  $\text{Na}^+$ 와  $\text{Cl}^-$ 를 이용하여 산출하며, 주로  $\text{Na}^+$ 의 질량 농도에 근거한 다음과 같은 식을 사용한다.

$$\text{Sea salt} = 2.54 \times [\text{Na}^+] \quad (5)$$

지각 또는 토양에서 기인하는 주요 원소성분들은 Si, Al, Fe, Ti, Ca, K 등이

있으며, 이들 성분들은 대부분 산소와 결합한 형태(oxides)로 존재하지만 다른 원소성분들과 결합된 형태로도 존재한다. 따라서 ICP나 XRF 등으로 분석한 원소성분들의 결과는 각 원소만의 질량이기 때문에 직접 중량농도를 비교하기 위해서는 산소와 결합된 형태의 농도로 계산할 필요가 있다. 지각 성분(CM)을 계산하는 방법으로 지각 원소들이 산화물의 형태로만 존재한다고 가정하고 이들의 함을 이용하여 계산하는 방법이 널리 이용되고 있다. 산화물의 함을 이용하는 방법은 입자상 물질 중 지각 기원 성분은 6가지 원소의 산화물 형태로 이루어졌다고 가정하여 각 산화물의 형태( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ )로 계산하는 방식이며, 다음 식으로써 지각 성분의 질량을 산정한다.

$$\text{CM} = 2.49 \times \text{Si} + 2.20 \times \text{Al} + 2.42 \times \text{Fe} + 1.94 \times \text{Ti} + 1.63 \times \text{Ca} \quad (6)$$

그렇지만 본 연구에서는 Si가 분석이 되지 않았다. 미세먼지 중 Si는  $\text{SiO}_2$ 나  $\text{AlSi}$  등의 형태로 존재하며, 특히 Al과의 상관관계가 매우 높은 것으로 알려져 있다. 이러한 상관관계에 근거한 다음의 식을 이용하여 Si 농도를 추정하였다 (Park et al., 2010).

$$\text{Si} = 2.5364 \times \text{Al} \quad (\text{PM}_{2.5} \text{에 대해서}) \quad (7)$$

$$\text{Si} = 2.8428 \times \text{Al} \quad (\text{PM}_{10} \text{에 대해서}) \quad (8)$$

그 외 지각 성분의 산정에서 제외된 다른 원소성분들의 질량은 미량 원소성분(TM)으로 포함되어 산정한다.

이와 같은 방법에 의해 추정된 농도와 실제 측정된 농도와의 비교를 통해 데이터를 검증하는 한편, 화학조성의 변화와 입자상 물질에 대한 오염특성을 파악할 수도 있다. 그러나 대기오염물질의 효율적인 제어와 관리방안을 마련하기 위해서는 오염물질의 농도를 단순한 수치계산방식으로 산정한 결과로써 오염원을 평가하는 것 이외에도 보다 신뢰성이 확보된 다른 통계적 접근방법을 활용하여 오염원을 확인하는 과정도 필요하다.

### 3. 오염원 추정을 위한 수용모델

대기오염물질은 그 생성과 변환의 정도가 시공간적으로 복잡하고 다양하기 때문에 실제 오염원에서 배출된 오염물질이 수용지역(receptor)에서 확인되지 않는 경우도 발생하며, 반대로 오염원에서 배출되지 않은 물질이 대기 중에서의 화학 반응을 통해 수용지역에서 생성되기도 한다. 따라서 대기오염관리에 있어서 오염원 위주의 규제보다는 수용지역 중심의 평가에 관심을 기울일 필요가 있다(Lee, 2015). 수용모델은 수용지역에서 오염물질의 물리·화학적 특성을 분석한 후 대기 질에 영향을 미치는 오염원을 확인하고 그 기여도를 정량적으로 제시함으로써 합리적인 대기오염 관리방안을 마련하는데 활용가능한 통계적인 기법이다. 수용모델은 질량수지모델(mass balance models), 형태인식모델(pattern recognition models), 기타모델로 구분할 수 있다. 질량수지모델에는 화학질량수지법(chemical mass balance, CMB), 농축계수법(enrichment factor, EF), 다중선형회귀분석법(multiple linear regression, MLR), 인자분석법(factor analysis, FA), 양행렬인자분석법(positive matrix factorization, PMF), UNMIX 모델 등이 있다. 형태인식모델에는 군집분석법(cluster analysis), 신경망분석법(neural network), 시계열분석법(time series analysis), 공간계열분석법(spatial series analysis) 등이 있다. 그리고 기타 수용모델에는 역궤적 분석(back trajectory analysis), CPF (conditional probability function) 분석, NPR (nonparametric regression) 분석 등이 있다 (Hwang and Kim, 2013).

다양한 수용모델 중 PMF (positive matrix factorization) 모델은 Paatero and Tapper (1993, 1994)에 의해 개발된 방법으로 인자분석의 한 종류이다. 인자분석은 입자에서 분석된 화학성분들 사이의 상관성을 확인하고 유사한 거동을 보이는 화학성분들의 그룹을 형성하여 연관된 오염원을 추정할 수 있게 하는 기법으로 광범위하게 사용되고 있다(Lee, 2015). PMF 모델은 수용지역에서 채취된 시료의 화학성분 자료에 기초하여 오염원을 분류하고 오염원 기여도를 정량화하기 위한 수학적 접근방법이며, 시료(speciated sample) 행렬을 요인 분류표(factor profiles)와 요인 기여도(factor contributions)의 두 개의 행렬로 분해하는 다변량

요인 분석 도구이다. 데이터 집합(speciated data set)은  $i, j$  차원의 데이터 행렬  $x$ 로서,  $i$ 는 시료수이고  $j$ 는 측정된 화학종을 나타낸다. 즉, 행렬  $x$ 의 행(row)은 채취된 시료이며, 열(column)은 하나의 시료에 대한 화학종들의 농도로 구성된다. PMF를 이용한 다변량 수용모델의 목적은 요인의 수( $p$ )와 각 요인의 프로파일( $f$ ) 그리고 개별 시료에 대해 각 요인에 기여하는 질량( $g$ )을 확인하기 위한 것이다. PMF 모델은 측정된 화학종의 농도와 오염원 분류표(source profiles) 사이의 화학질량수지(chemical mass balance)를 해결하기 위해 다음 식으로 정의된다 (EPA, 2014).

$$x_{ij} = \sum_{k=1}^p g_{ik} f_{kj} + e_{ij} \quad (9)$$

여기서,  $x_{ij}$ 는  $i$ 번째 시료 중  $j$ 번째 원소의 농도,  $f_{kj}$ 는 오염원  $p$ 에서 배출된  $j$ 번째 원소의 농도(즉, 오염원 분류표),  $g_{ij}$ 는  $i$ 번째 시료에 대한  $p$ 번째 오염원의 기여도,  $e_{ij}$ 는 각 시료/화학종에 대한 오차행렬이다. 모델의 결과는 오염원 분류표와 오염원 기여도가 음(-)의 값을 가질 수 없다는 제약조건 하에 얻을 수 있다. PMF 해법은 다음의 불확도( $u$ )에 근거한 목적함수(objective function)  $Q$ 를 최소화하는 것이다(EPA, 2014).

$$Q = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^m \left[ \frac{x_{ij} - \sum_{k=1}^p g_{ik} f_{kj}}{u_{ij}} \right]^2 \quad (10)$$

여기서,  $x_{ij}$ 는 측정된 농도( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ),  $u_{ij}$ 는 예측되는 불확도 값( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ),  $n$ 은 시료 수,  $m$ 은 화학종의 수,  $p$ 는 분석에 적용된 오염원의 수이다.  $Q$ 값은 반복적인 수행을 통해 최소화되는 알고리즘에 의해 구해진다.

PMF와 같은 인자분석법은 모델링의 결과를 해석하기 쉬운 구조로 변경시키기 위하여 주성분 분석과 유사하게 인자의 회전(rotation)을 수행한다. 이 때 'Fpeak'

변수가 회전 자유도(rotational freedom)를 제어할 수 있는 역할을 한다. 보통  $F_{peak}$  값은 -1.0에서 1.0까지 0.1의 단위로 변화시키면서 모델을 수행하는데,  $F_{peak}$ 에 따른  $Q$ 값이 증가하기 시작할 때의  $F_{peak}$ 를 선택하는 것이 일반적이나, 최적의  $F_{peak}$  값의 선택은 특별한 지침이 있는 것이 아니라 연구자의 시행착오에 의해 결정하게 된다(EPA, 2014).

최종적으로 수행한 모델의 결과에서 확인된 요인 분류표(factor profiles)는 오염원 분류표(source profiles)와 배출목록(discharge inventory)을 이용하여 시료에 기여될 수 있는 오염원 형태를 확인하기 위해 사용자에게 의해 해석될 필요가 있다. PMF 모델은 CMB 모델 및 대기확산 모델과 비교하면 모델링을 위해 요구되는 필수적인 입력자료가 상대적으로 간단함에도 시료에 영향을 미치는 배출원의 기여도를 비교적 정확하게 평가할 수 있다는 장점이 있다. 즉 미지의 오염원을 확인하고 그에 대한 상대적인 기여도를 추정하기 위해 모델에 적용되는 입력자료가 수용지점에서 채취된 시료에 대해 분석된 화학성분 농도자료로 비교적 간단하기 때문에 많은 연구자들에 의해 폭넓게 활용되고 있다. 그리고 PMF 모델은 인자분석보다 진보된 방법으로 주로 오염원 분류표가 알려지지 않은 지역에서 성공적으로 적용되고 있다(Lestari and Mauliadi, 2009). 그러나 모든 모델들은 그 모델 자체가 가지고 있는 가정 그리고 그에 따른 한계점이나 제약 사항이 있으므로 대기현상의 실체에 대한 완전한 모사는 불가능하다(Park, 2014). 그리고 PMF 모델링에 의해 얻어진 자료를 바탕으로 결과를 해석함에 있어서 사용자의 주관적인 견해가 포함될 수밖에 없으며, 실제로 가장 적합한 결과라고 단정 지을 수도 없다. 따라서 모델의 결과 분석을 위해서는 이미 알고 있는 배출원의 특성과 비교하거나, 수용체에 영향을 미치는 오염원의 종류, 위치 등에 대해서 사전에 잘 파악할 필요가 있다(Jeong, 2014).

앞에서도 언급했듯이, PMF 모델은 오염원 분류표가 마련되어 있지 않은 지역에서 대기 중  $PM_{10}$ 이나  $PM_{2.5}$ 의 오염원에 대한 정량적 기여도를 추정하는데 전 세계적으로 널리 사용되고 있다(Hwang et al., 2008; Lestari and Mauliadi, 2009; Mooibroek et al., 2011; Gugamsetty et al., 2012; Jeong, 2014; Nakatsubo et al., 2014; Park, 2014; Lee, 2015; Yao et al., 2016; Sung et al., 2017). 또한 PMF 분석은 인자분석보다 신뢰성이 높고 요인 프로파일에 대한 분류를 더 잘 유도할

수 있으며 오염원을 정량화할 수 있다는 장점이 있다(Qin et al., 2002).

우리나라는 지역 배출원에 대한 구체적인 오염원 분류표가 마련되어 있지 않다. 또한 수용모델을 활용하여 오염원을 파악하기 위한 연구도 미비한 실정이다. 따라서 PMF 모델과 같은 수용모델들을 활용하여 제주시 도심지역의 대기 중 미세먼지에 영향을 미치는 오염원과 그 기여도를 정량적으로 추정하기 위한 연구가 절대적으로 필요한 시점이다.



### Ⅲ. 연구방법

#### 1. 연구대상지역

##### 1.1. 지리적 특성

본 연구대상지역은 제주도 한라산을 중심으로 북쪽에 위치해 있는 제주시 연동지역에서 이루어졌다. 이 지역은 제주시내 도심 생활권이 잘 형성되어 있는 곳으로, 인구가 밀집되어 있고 유동인구도 많은 편이다. 시료채취지점(Fig. 1) 인근에는 관공서, 상업용 및 주거용 건축물이 산재해 있을 뿐만 아니라 인근 로터리를 중심으로 차량통행이 활발한 전형적인 주거 및 상업지역이다. 그리고 시료채취지점에서 북쪽으로 2.5 km 떨어진 곳에는 공항이 위치해 있고 공항의 북쪽으로는 바다에 접해 있다. 최근 몇 년간 제주지역은 지속적인 인구 유입과 더불어 급격한 차량 증가와 건설 공사가 활발히 이루어지고 있다. 채취지점 주변 역시 곳곳에 건축 공사가 지속되고 있으며, 인근 도로에서는 차량 증가로 인한 정체현상도 빈번하다. 또한 시료채취지점 동쪽으로는 제주시 동지역을 동서방향으로 연결하는 주도로인 연삼로와 연북로의 차량 정체를 해소하기 위해 이 두 도로를 남북으로 연결하는 도로 확장 공사가 진행되었다. 이 시료채취장소는 제주도 도시대기측정망 중 하나인 연동 도시대기측정소가 위치한 곳이며, 시료채취장비는 건물 옥상(지상 12 m)에 설치하였다.

##### 1.2. 기상 특성

일반적으로 지역의 기상조건은 대기오염물질의 농도분포와 오염물질의 거동에도 밀접한 관련이 있으므로 기상자료는 그 지역의 대기질을 평가하기 위한 중요한 요소이다. 본 연구에서는 2017년부터 2018년까지 2년 동안의 시료채취일에 대한 기상자료를 기상청 홈페이지에서 수집하여 활용하였다(<http://www.kma.go.kr>).



Fig. 1. Sampling site.

본 연구기간 동안에 관측된 각 기상요소에 대한 계절평균과 월별 변동 상황을 Table 1과 Fig. 2에 나타내었다. 본 연구에서는 3월~5월은 봄, 6월~8월은 여름, 9월~11월은 가을, 그리고 12월, 1월, 2월은 겨울로 구분하였다.

연구기간 동안 평균기온은 16.3℃, 상대습도 69.1%, 풍속은 3.1 m/s 이었다. 계절별 평균기온은 봄 14.8℃, 여름 26.9℃, 가을 19.5℃, 겨울 6.1℃이었고 상대습도는 각각 67.5%, 79.0%, 70.5%, 61.8%로 여름철이 가장 고온다습한 기상조건을 보이고 있었다. 보통 우리나라는 장마와 태풍의 영향으로 여름철에 강우가 집중된다. 그러나 본 연구기간 동안에는 여름철 보다 가을철, 특히 9월 혹은 10월에 강수량과 강수현상이 발생한 일수가 많은 것으로 나타났다. 계절별 평균풍속은 봄,

여름, 가을, 겨울에 각각 2.9 m/s, 2.7 m/s, 2.8 m/s, 3.9 m/s로 겨울철 풍속이 다른 계절에 비해 상당히 강한 것으로 나타났다. Fig. 3에는 전체 연구기간 동안의 계절별 풍향을 바람장미(windrose)로 나타내었다. 봄, 여름, 가을철에는 북동풍 계열의 바람이 우세하였고, 겨울철에는 특히 북서쪽에서 불어오는 강한 바람의 영향이 큰 것으로 나타났다.

Table 1. Meteorological conditions during the sampling periods

	Average	Spring	Summer	Autumn	Winter
Temp. (°C)	16.3±8.2	14.8±4.4	26.9±3.7	19.5±4.7	6.1±3.0
WS (m/s)	3.1±1.3	2.9±1.2	2.7±0.9	2.8±0.8	3.9±1.7
RH (%)	69.1±12.1	67.5±13.5	79.0±7.8	70.5±10.9	61.8±8.7
PRS (hPa)	1015.3±7.6	1014.5±4.5	1005.5±3.8	1015.2±5.9	1023.5±4.5
Solar (MJ/m <sup>2</sup> )	13.5±7.6	17.5±7.5	19.1±7.0	11.1±5.8	7.9±4.5
Precipitation (mm)	974.3	192.7	240.7	447.6	93.3
No. of days with precipitation	157	33	27	57	40

Temp.: temperature (°C), WS: wind speed (m/s), RH: relative humidity (%), PRS: pressure (hPa)

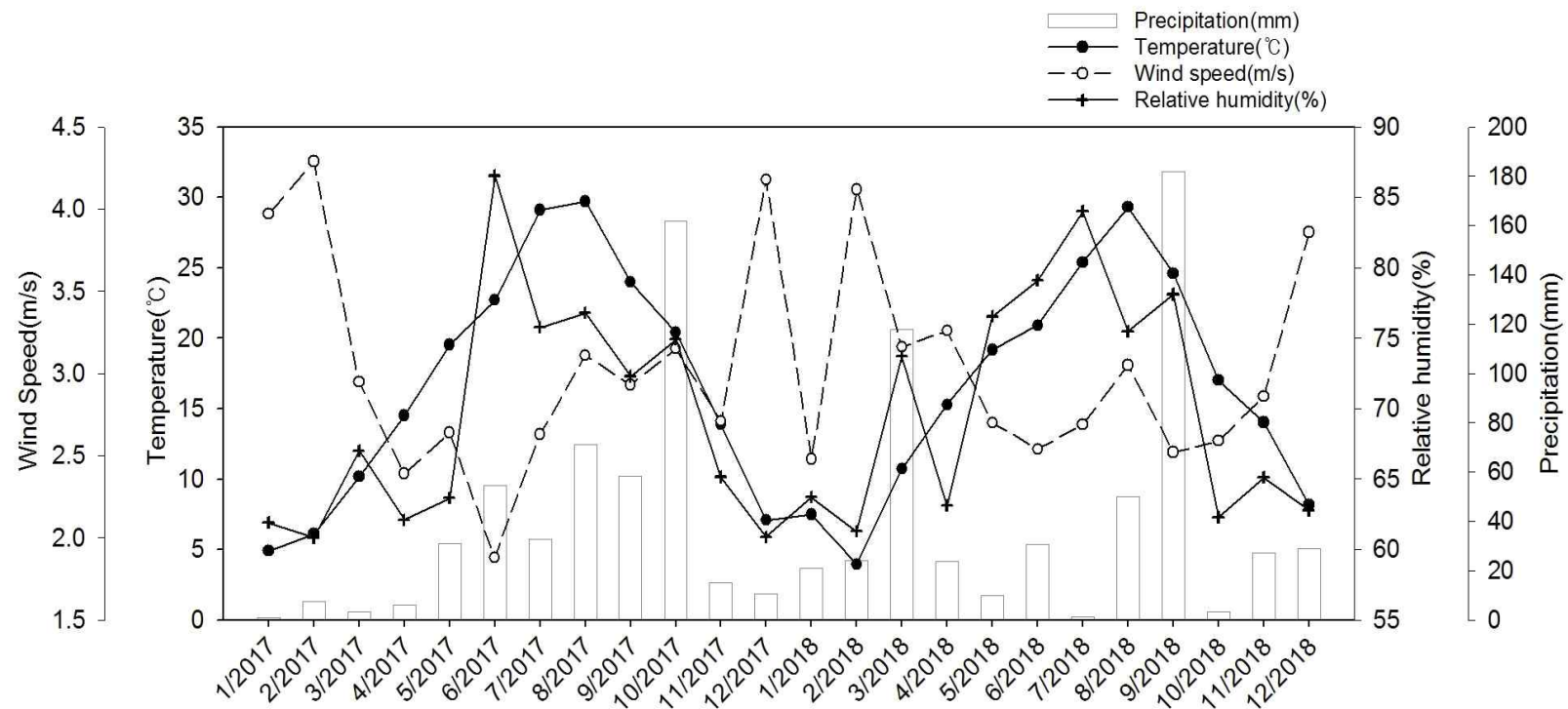


Fig. 2. Monthly variation of meteorological conditions during the sampling periods.

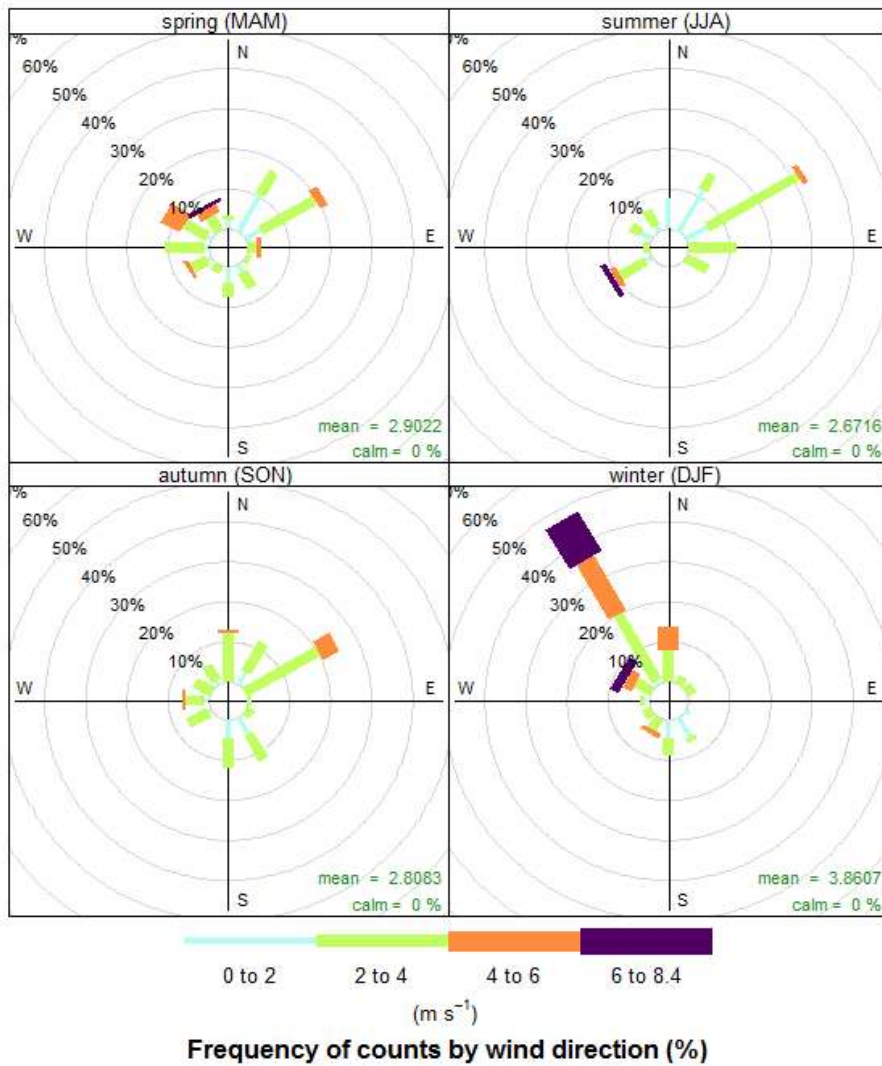
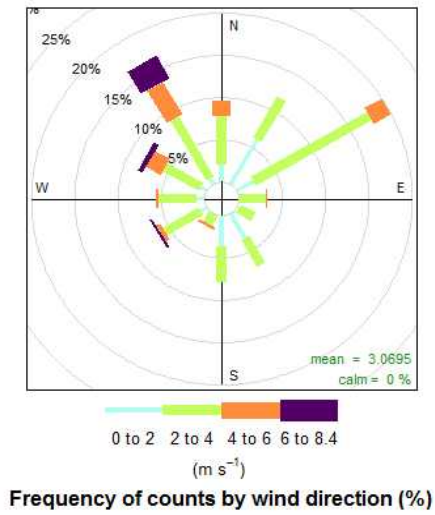


Fig. 3. Windrose during the sampling periods.

## 2. 시료채취 및 분석

### 2.1. 시료채취

PM<sub>2.5</sub>와 PM<sub>10</sub> 시료에 대해 이온과 원소성분 분석을 위한 시료채취장비는 각각 PTFE 여지(Zepluor, 47mm, Pall Co.)를 장착한 sampler 1대를 사용하였고 탄소 성분 분석을 위해서는 석영여지(QMA, 47mm, Whatman)를 장착한 sampler 1대씩 총 4대의 sequential PM<sub>2.5</sub> sampler (PMS-103과 104, APM Co.)를 사용하였다. 시료채취장치의 흡인유량은 16.7 L/min 이고 0시부터 다음날 0시까지 24시간 동안 가동하여 PM<sub>2.5</sub>와 PM<sub>10</sub> 시료를 채취하였다.

PM<sub>2.5</sub>의 시료채취기간은 2017년 1월부터 2018년 12월까지이며, 매달 10일 이상 시료채취가 이루어졌다. 그러나 각 성분의 분석을 위해 가동한 시료채취장비의 고장으로 인하여 일부 성분분석이 동시에 이루어지지 못한 날도 발생하였다. 본 연구에서는 2년 동안 모든 성분이 동시에 분석된 날만을 대상으로 하여 얻어진 총 357개 시료를 가지고 PM<sub>2.5</sub>에 대한 화학적 조성 특성과 오염원 추정 등에 대한 평가를 실시하였다. 그리고 본 연구에서는 2017년부터 2018년까지 PM<sub>2.5</sub>를 중심으로 시료채취가 이루어졌으나, 2018년에는 PM<sub>2.5</sub>와 함께 PM<sub>10</sub>에 대한 시료채취도 함께 진행하였다. 그러나 PM<sub>10</sub> 시료채취장비의 잦은 고장으로 매달 일률적인 시료채취가 이루어지지 않아(5~7월, 9~10월 미채취 또는 1~2개 시료가 채취됨) 측정데이터의 연속성에 한계가 있었다. 따라서 PM<sub>10</sub>과 PM<sub>2.5</sub>의 화학적 조성을 비교함에 있어서는 2018년 1월, 4월, 8월, 11월의 측정자료만을 이용하였다. 이 달은 10~20개 내외의 PM<sub>10</sub>과 PM<sub>2.5</sub> 시료가 동시에 연속적으로 채취되었고 봄, 여름, 가을, 겨울철을 대표할 수 있는 기간으로 비교적 계절에 따른 비교평가가 가능할 것이라 판단되었다. 연구기간 동안 매달 채취된 PM<sub>2.5</sub>와 PM<sub>10</sub>의 시료수를 정리하여 Table 2에 나타내었다. 또한 제주도내 도시대기측정소의 측정자료를 본 연구결과에 일부 활용하였다.

Table 2. Number of samples for PM<sub>2.5</sub> and PM<sub>10</sub> in this study

Month	PM <sub>2.5</sub>		PM <sub>10</sub>
	2017	2018	2018
January	15	13	13
February	16	19	-
March	10	21	-
April	14	21	12
May	16	11	-
Jun	12	7	-
July	14	7	-
August	10	17	17
September	21	20	-
October	21	13	-
November	19	14	10
December	14	12	-
Total	182	175	52

## 2.2. 분석방법

### 2.2.1. 질량농도

PM<sub>10</sub>과 PM<sub>2.5</sub>의 질량농도 측정은 PTFE 여지를 사용하였다. 시료채취 전 항온항습(20±2°C, 45±5%)이 유지된 상태에서 48시간 동안 보관한 후 1 µg까지 측정 가능한 microbalance (Mettler Toledo XP6)를 사용하여 무게를 측정하였다. 채취한 시료는 현장에서 여지보관용기에 옮겨 밀봉한 다음 실험실로 운반한 후 데시게이터에 넣고 시료채취 전과 같은 조건에서 보관한 후 무게를 측정하였으며, 시료채취 전·후의 무게차를 이용하여 PM<sub>10</sub>과 PM<sub>2.5</sub>의 질량농도를 산출하였다.

### 2.2.2. 이온성분

PM<sub>2.5</sub>와 PM<sub>10</sub> 중 수용성 이온성분(water soluble ionic species)의 분석을 위해 PTFE 여지의 1/2을 절단하여 추출용기에 넣고 에탄올 100 µL를 가하여 여지 표면을 적신 후 10 mL의 초순수를 가하여 60분간 초음파 추출을 하였다. 이 추출용액을 syringe filter (PVDF, 0.45 µm)로 여과한 후 Ion chromatography (ICS-2100, Dionex)를 이용하여 Na<sup>+</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Cl<sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, C<sub>2</sub>O<sub>4</sub><sup>2-</sup> 성분을 분석하였다. 이온성분 분석조건은 Table 3에 나타내었다.

이온 분석을 위한 표준물질은 Accustandard사에서 제조된 인증표준물질을 단계별로 희석 조제하여 사용하였으며, 각 표준물질에 대한 검정곡선(calibration curve)의 결정계수( $r^2$ )는 모두 0.999 이상을 나타내었다. 분석 자료에 대한 신뢰성을 검증하기 위해 분석 대상물질을 반복 측정한 결과에 대한 평균(average), 표준편차(standard deviation, SD), 방법검출한계(method detection limit, MDL)와 상대표준편차(relative standard deviation, RSD)에 대하여 평가하였으며 그 결과를 Table 4에 나타내었다. MDL은 검출한계에 근접한 수준의 저농도 표준물질을 7회 반복 측정하여 얻은 결과의 표준편차에 99% 신뢰도에서의 t-분포값(3.14)을 곱하여 구한 검출한계로부터 시료채취유량을 보정하여 나타내었다. 분석 대상물질에 대한 RSD 값의 범위는 2.27~5.65%로서 비교적 양호한 수준을 보였다.



Table 3. Analytical conditions of ion chromatography

	Anion	Cation
Ions	Cl <sup>-</sup> , NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Ca <sup>2+</sup> , K <sup>+</sup> , Mg <sup>2+</sup> , Na <sup>+</sup> , NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>
Column	IonPac AG 19(A analytical), AS 19(Guard)	IonPac CS 12A(A analytical), CS 16(Guard)
Eluent	20 mM KOH	20 mM Methanesulfonic Acid
Flow rate	1.0 mL/min	1.0 mL/min
Suppressor	ASRS 300 mm	CSRS 300 mm
Injection volume	100 μL	100 μL
Detector	Conductivity	Conductivity

Table 4. MDL and RSD for ion analysis

Species	Average (μg/mL)	SD (μg/mL)	MDL (μg/m <sup>3</sup> )	RSD (%)
Cl <sup>-</sup>	0.023	0.001	0.001	3.91
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0.046	0.002	0.002	4.13
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	0.104	0.004	0.005	3.75
C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	0.049	0.002	0.003	4.29
Ca <sup>2+</sup>	0.023	0.001	0.002	5.65
K <sup>+</sup>	0.022	0.001	0.001	2.27
Mg <sup>2+</sup>	0.021	0.001	0.001	2.86
Na <sup>+</sup>	0.023	0.001	0.001	3.48
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	0.053	0.002	0.002	2.83

### 2.2.3. 탄소성분

유기탄소(organic carbon, OC)과 원소탄소(element carbon, EC) 분석은 탄소분석기(Lab OC-EC Aerosol Analyzer, Sunset Lab.)를 사용하여 분석하였다. 시료 채취용 필터는 유기물질을 제거하기 위하여 650℃에서 4시간 이상 열처리를 한 후 사용하였다. 시료채취를 마친 필터는 데시케이터에서 24시간 이상 항량한 다음 1.5 cm<sup>2</sup>의 크기로 잘라내어 분석용 시료로 사용하였다. 탄소성분을 측정하기 위한 분석조건은 NIOSH (National Institute of Occupational Safety and Health) Method 5040에 따른 열광학적 투과도법(TOT, thermal optical transmittance)을 이용하였다. 이 분석조건은 2단계로 구분되며 첫 번째 단계 온도구간에서는 유기탄소를, 두 번째 단계에서는 원소탄소를 분석하고 마지막 단계에서 내부표준물질인 5% 메탄가스(He base)를 사용하여 교정한다(Table 5).

### 2.2.4. 원소성분

원소성분 분석은 마이크로파 산분해법을 이용하여 전처리한 다음 ICP-MS (7800, Agilent)를 사용하여 분석하였다. 이온성분을 분석한 후 남아있는 PTFE 여지의 1/2과 5.55% HNO<sub>3</sub> + 16.75% HCl 용액 10 mL를 분해용기(teflon vessel)에 넣고 microwave 추출장치(ETHOS One, MILESTONE)를 이용하여 분해하였다. microwave 추출장치는 1,000 W RF power를 조사하여 처음 10분 동안 200℃까지 온도를 올리고, 200℃에서 30분 동안 유지시켜 시료를 분해하였다. 이 후 약 1시간 동안 방냉한 후 마이크로파 분해를 거친 추출액에 초순수를 넣어 20 mL로 맞춘 다음 여과한 후 centrifuge tube에 넣고 ICP-MS를 이용하여 22개 원소 성분(Al, As, Ba, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, Pb, Sb, Se, Sr, Ti, V, Zn)을 분석하였다. ICP-MS의 분석조건은 Table 6에 나타내었다.

Table 5. Analytical conditions of carbon analyzer

Program activity	Carrier gas	Ramp time(s)	Program temp.(°C)
Oven Purge	He	10	ambient
1st Ramp	He	60	315
2nd Ramp	He	60	475
3rd Ramp	He	60	615
4th Ramp	He	90	870
Cool for EC	He	30	-
Stabilize Temp.	He	45	550
He/Ox 1st Ramp	He/Ox	45	625
2nd Ramp	He/Ox	45	700
3rd Ramp	He/Ox	45	775
4th Ramp	He/Ox	45	850
5th Ramp	He/Ox	120	910
External Std. Calibration & cool down	Cal. gas + He/Ox	120	ambient

Table 6. Analytical conditions of ICP-MS

Variables	Conditions
RF power	1,350 W
Plasma gas flow	18.0 L/min
Auxiliary gas flow	1.3 L/min
Nebulizer gas flow	0.9 L/min
Replicates	3 times

원소성분 분석을 위한 표준물질은 Agilent사에서 제조된 인증표준물질을 단계적으로 희석 조제하여 사용하였으며, 각 표준물질에 대한 검정곡선의 결정계수 ( $r^2$ )는 모두 0.999 이상을 나타내었다. 분석 자료에 대한 신뢰성을 검증하기 위해 분석 대상물질을 반복 측정된 결과에 대한 평균, 표준편차, 방법검출한계와 상대 표준편차에 대하여 평가하였으며 그 결과를 Table 7에 나타내었다. MDL은 검출 한계에 근접한 수준의 저농도 표준물질을 7회 반복 측정하여 얻은 결과의 표준 편차에 99% 신뢰도에서의 t-분포값(3.14)을 곱하였고 이렇게 구한 검출한계에 시료채취유량을 보정하여 나타내었다. 분석 대상물질에 대한 RSD 값의 범위는 0.95~5.45%로서 비교적 양호한 수준을 보였다.

### 3. PMF 모델의 수행

일반적으로 수용모델을 이용한 오염원의 확인 및 기여도 추정에 있어서는 모델링을 위한 자료의 준비과정, 모델을 이용한 기여도 추정, 모델링 결과에 대한 해석 등의 과정으로 진행된다. PMF 모델은 수용지점에서의 측정자료만을 이용하여 오염원의 확인 및 기여도를 추정하기 때문에 양질의 측정자료 확보가 중요하다. 모델을 수행하기 위해서는 수용지점에서 채취된 모든 시료와 분석항목들이 고려되어야 하지만 시료채취기간 동안 특정 날짜의 시료에서 농도값들이 검출되지 않은 경우, 결측치(missing values)인 경우 및 mass closure 문제가 심할 경우에는 그 특정 날짜의 시료 전체를 제외하는 것이 바람직하다(Hwang and Kim, 2013).

본 연구에서는 2017년 1월부터 2018년 12월까지 채취된 PM<sub>2.5</sub> 시료와 2018년 1월, 4월, 8월, 11월에 채취된 PM<sub>10</sub> 시료의 이온성분, 탄소성분 그리고 원소성분을 분석한 자료를 EPA PMF 5.0에 적용함으로써 미세먼지의 오염원을 추정하고 기여도를 산정하였다. PMF 모델링을 위해서는 우선 이러한 화학성분들의 분석자료에 대한 검토과정을 통해서 모델링에 입력할 시료와 항목들을 선정하는 과정이 필요하다. 특히 모델의 입력자료 중에서 이상치는 PMF 모델에서 재구성하기가 어렵기 때문에 데이터의 검증과정을 거친 후에 PMF 모델에 적용해야 한다.

Table 7. MDL and RSD for element analysis

Species	Average (ng/mL)	SD (ng/mL)	MDL (ng/m <sup>3</sup> )	RSD (%)
Al	5.351	0.165	0.691	3.08
As	5.029	0.065	0.171	1.29
Ba	5.044	0.103	0.270	2.04
Ca	10.424	0.496	1.295	4.76
Cd	4.720	0.045	0.354	0.95
Co	4.819	0.118	0.309	2.45
Cr	5.053	0.072	0.189	1.42
Cu	5.129	0.113	0.295	2.20
Fe	4.617	0.085	0.224	1.84
K	10.569	0.576	2.022	5.45
Mg	9.634	0.191	0.500	1.98
Mn	4.859	0.089	0.232	1.83
Mo	5.114	0.105	0.379	2.05
Na	10.502	0.516	1.500	4.91
Ni	5.125	0.080	0.210	1.56
Pb	4.963	0.055	0.170	1.11
Sb	5.133	0.067	0.202	1.31
Se	5.398	0.279	1.277	5.17
Sr	5.041	0.073	0.193	1.45
Ti	4.796	0.125	0.979	2.61
V	4.872	0.059	0.258	1.21
Zn	5.363	0.139	0.388	2.59

이를 위해 질량 재구성법에 의해 추정된 질량농도와 실제 측정된 농도를 비교하여  $\pm 50\%$  이상 벗어나는 시료는 일차적으로 제외하였다. 다음으로 MDL 이하의 자료와 결측값이 많이 존재하는 시료를 제외하였고,  $\text{Ca}^{2+}$ 과 Ca와 같이 이온과 원소성분이 중복 분석된 성분은 두 성분의 원자료를 검토한 후 안정적인 한 가지 성분을 선택하여 적용하였다. PMF 분석을 위해서는 측정된 농도 파일과 불확도 파일이 필요하다. 본 연구에서는 최적의 데이터 평가를 위해 매뉴얼(EPA, 2014)에 따라 다음과 같이 입력자료를 준비하고 모델을 수행하였다.

농도가 검출한계보다 큰 경우 불확도는  $\sqrt{(\text{concentration} \times \text{error fraction})^2 + (0.5 \times \text{MDL})^2}$ 으로 하였다. MDL 이하 값은 MDL의 1/2로 대체하였고 이에 대응되는 불확도는  $5/6 \times \text{MDL}$ 로 계산되었다. 그리고 결측값은 중앙값으로 대체하고 중앙값의 4배에 해당되는 높은 불확도를 주었다(EPA, 2014).

PMF 모델링을 수행할 때 가장 중요한 과정은 오염원의 수를 결정하기 위한 인자(factor)의 개수를 결정하는 단계이다. 인자가 너무 많으면 실제 존재하지 않는 오염원(ghost source)이 나타날 가능성이 있고 인자가 너무 적으면 오염원이 중복될 수 있기 때문이다. 인자수를 결정하기 위해  $Q$ 값을 이용하는 방법이 보편적으로 이용되고 있다. PMF 모델에서 권장되는 이론적  $Q$ 값은 (시료수 $\times$ 화학종수)-(인자수 $\times$ 화학종수)이며, 이를 모델에서 산출된  $Q$ 값과 비교하여 그 차이가 최소화되도록 하였다(Lee et al., 2009; Park, 2014). 본 연구에서는  $\text{PM}_{2.5}$ 에 관한 최적의 오염원 수를 결정하기 위해 인자수를 4~12개까지 조정하면서 반복적으로 수행하고 모델에서 산출된  $Q$ 값의 변화, 화학종의 잔차와 산점도 등의 결과를 비교하여 적합성을 검토하였으며 인자수를 9개로 결정하였다. 그리고  $\text{PM}_{10}$ 에 대해서는 5개의 인자 수를 결정하였다. 또한 인자들의 독립성을 확보하면서 보다 합리적인 결과를 얻기 위해 인자의 회전을 수행하였고 회전도구로  $F_{\text{peak}}$  값을 이용하였다. 인자분석에서는 인자행렬을 해석하기 쉬운 구조로 변경하기 위해 인자의 회전을 수행하게 되는데, PMF에서는 회전을 제어할 수 있는 방법 중 하나로  $F_{\text{peak}}$  매개 변수를 사용한다(Lestari and Mauliadi, 2009; Mooibroek et al., 2011; EPA, 2014). 본 연구에서는  $F_{\text{peak}}$  값을 -1부터 1까지 변화시키면서  $Q$ 값의 변화 폭이 작고 인자들의 독립성이 확보되도록 반복수행하여 최적의  $F_{\text{peak}}$  값은 -0.1로 결정하였다.

이상과 같이 PMF 모델을 수행한 결과에서는 인자별로 할당된 화학성분의 농도와 기여도를 나타낸 요인 분류표(factor profiles) 자료가 추출되어 보이며, 이러한 자료를 해석함으로써 각 요인에 대한 오염원을 결정하는 과정이 필요하다. 오염원 분류표가 별도로 마련되어 있지 않은 지역에서는 오염원을 결정하는 과정에 어려움이 있다. 특히 우리나라의 풍상측에 위치한 중국, 북한 등 국외 오염원과 오염물질 배출량의 확보가 어려울 뿐만 아니라 국내에서조차도 지역 배출원의 모든 오염물질에 대한 측정분석자료와 배출량을 정확히 파악하는 것도 사실상 불가능하다. 이를 해결하기 위해서는 그 지역에서 장기간에 걸친 신뢰성 있는 오염물질 측정자료를 확보하여 오염물질 배출특성 등 지역현황을 우선 파악하는 한편 많은 문헌을 참고하여야 한다. 본 연구에서는 PMF 모델에서 분류된 요인 분류표 자료를 가지고 오염원을 결정하기 위해 기존의 연구결과들 뿐 아니라 미국 EPA에서 작성한 오염원 분류표인 SPECIATE 4.5에 제시된 발생원별 자료 등을 참고하여 오염원을 추정하였다.

## IV. 결과 및 고찰

### 1. 미세먼지의 질량농도

#### 1.1. PM<sub>2.5</sub>의 질량농도

##### 1.1.1. PM<sub>2.5</sub> 농도현황

연구기간 동안 제주시 도심지역에서 측정된 PM<sub>2.5</sub>의 농도를 국내외 연구결과와 비교하여 Table 8에 나타내었다. 제주시 도심지역에서 최근 2년간 측정된 PM<sub>2.5</sub> 질량농도는 평균  $16.61 \pm 9.38 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 으로 우리나라 연평균 대기환경기준( $15 \mu\text{g}/\text{m}^3$ )보다 다소 높은 수준이었으나 서울, 대전, 광주 등 국내 주요 도시 그리고 백령도, 제주 고산리 등 우리나라의 배경지역에서 측정된 값보다는 낮은 수준인 것으로 나타났다(Sung et al., 2017; Ko et al., 2015). 또한 중국의 배경지역인 황하지역(Yellow River Delta National Nature Reserve, YRDNNR)에서의 농도보다 1/4 정도 낮은 것으로 나타났고(Yao et al., 2016), 네덜란드의 농촌과 도시지역의 농도와는 비슷하거나 다소 높은 수준을 보였으며(Mooibroek et al., 2011), 일본의 제철소, 열발전소, 화학시설 등이 위치한 연안 산업지역에서 측정된 값과 비슷하였다(Nakatsubo et al., 2014). 그리고 2017년도에 중국 전역에 분포되어 있는 대기질 측정소에서 관측된 PM<sub>2.5</sub>의 평균농도보다 1/2 이상 낮은 수준이었고, 미국 전역의 대기질 측정소에서 관측된 PM<sub>2.5</sub>의 평균농도보다는 2배 정도 높은 것으로 나타났다(Yang et al., 2018).

이상과 같이 제주시 도심지역 PM<sub>2.5</sub>의 평균농도는 비록 측정기간에 따른 차이는 있으나, 우리나라의 풍상측에 위치한 중국과 우리나라 주요 대도시에서 관측된 농도보다는 낮고, 일본에서도 각종 산업시설이 위치한 지역과는 비슷한 수준을 보였다.



Table 8. Comparison of PM<sub>2.5</sub> concentration in domestic and overseas

Sites	PM <sub>2.5</sub> ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	Region	Periods	Sample No.	References
Jeju, Korea	16.61±9.38	Urban	2017.1 - 2018.12	357	This study
Gosan, Korea	18.7±13.3	Background	2013.1 - 2014.1	109	Ko et al., 2015
Seoul, Korea	29.5±19.8	Urban	2013.1 - 12		Sung et al., 2017
Daejeon, Korea	28.8±17.8	Urban			
Gwangju, Korea	23.1±14.4	Urban			
Baengnyeongdo, Korea	23.3±16.8	Background			
YRDNNR, China	78.9	Background	2011.1 - 11		Yao et al., 2016
Cabauw, Netherlands	18.5±12.3	Rural	2007.8 - 2008.9	65	Mooibroek et al., 2011
Hellendoorn, Netherlands	14.0±6.9	Rural		65	
Vredepeel, Netherlands	17.5±9.2	Rural		65	
Schiedam, Netherlands	17.2±11.6	Urban		76	
Rotterdam, Netherlands	19.5±11.1	Kerbside		85	
Himeji city, Japan	15.9	Industrial	2010.7-2012.11	198	Nakatsubo et al., 2014
China	41.62±19.45		2017	1,568*	Yang et al., 2018
United State	7.94±2.50		2017	706*	

\*Number of air monitoring stations

### 1.1.2. PM<sub>2.5</sub> 농도변화

연구기간 동안 측정된 PM<sub>2.5</sub> 농도의 일별 변화를 강우 자료와 함께 Fig. 4에 나타내었다. 2017년부터 2018년까지 2년 동안 측정한 결과에 따르면, 제주시 도심지역에서는 24시간 PM<sub>2.5</sub> 대기환경기준(35  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )을 초과한 날은 전체 측정일의 5.6%에 해당하는 20회로 나타났는데, 2017년에는 13회, 2018년에는 7회가 관측되었다. 2년 동안 연중 최고농도는 모두 1월에 나타났다. 측정기간 동안 PM<sub>2.5</sub>의 농도변화를 보면 2017년보다는 2018년도에 낮은 경향을 보였다. 그리고 강수 현상이 발생한 날에는 PM<sub>2.5</sub> 농도가 대체적으로 낮아지는 것을 볼 수 있었다. 강수량이 많은 시기에는 강수에 의한 세정작용(washout effect)의 영향으로 대기 중 입자상 물질의 농도가 낮아지는 것으로 알려져 있다(Moon et al., 2011; Lim et al., 2014). Fig. 5는 polar plot 분석을 통해 측정기간 동안 풍향, 풍속에 따른 PM<sub>2.5</sub> 농도변화를 나타낸 것이다. 전반적으로 PM<sub>2.5</sub> 농도는 북서풍 계열의 바람이 불 때 비교적 높은 농도를 보였으며, 이러한 경향은 연평균 농도가 낮았던 2018년 보다는 2017년에 뚜렷해짐을 볼 수 있었다.

Table 9는 연구기간 중 PM<sub>2.5</sub>의 계절별 평균농도를 나타낸 것이다. 2017년에 PM<sub>2.5</sub>의 평균농도는  $18.56 \pm 9.73 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 으로 연평균 대기환경기준인  $15 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 를 초과하는 수준이었고, 봄철에 가장 높았다. 그러나 2018년에 PM<sub>2.5</sub>의 평균농도는  $14.58 \pm 8.56 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 으로 연평균 대기환경기준을 다소 밑도는 수치를 보였고, 겨울철 평균농도가 다소 높았다. 본 연구에서 PM<sub>2.5</sub>의 계절별 평균농도를 살펴보면, 연도별로는 차이를 보이고 있었지만 여름철의 평균농도와 봄철 평균농도는 서로 비슷한 수준을 나타내었다.

미세먼지의 농도와 계절 변동경향은 측정시기, 지리적 위치, 기상조건, 고농도 발생 횟수 등에 따라 다르게 나타난다(Lim, 2014; Park, 2014). Fig. 6은 계절별 PM<sub>2.5</sub> 질량농도의 범위를 연도별로 구분하여 상자도표(box plot)로 나타낸 것이다. 상자도표는 자료의 분포 형태, 이상치 유무 등을 쉽게 파악할 수 있도록 통계량 값을 요약하여 나타낸 것으로 자료의 해석에 유용하게 사용된다.

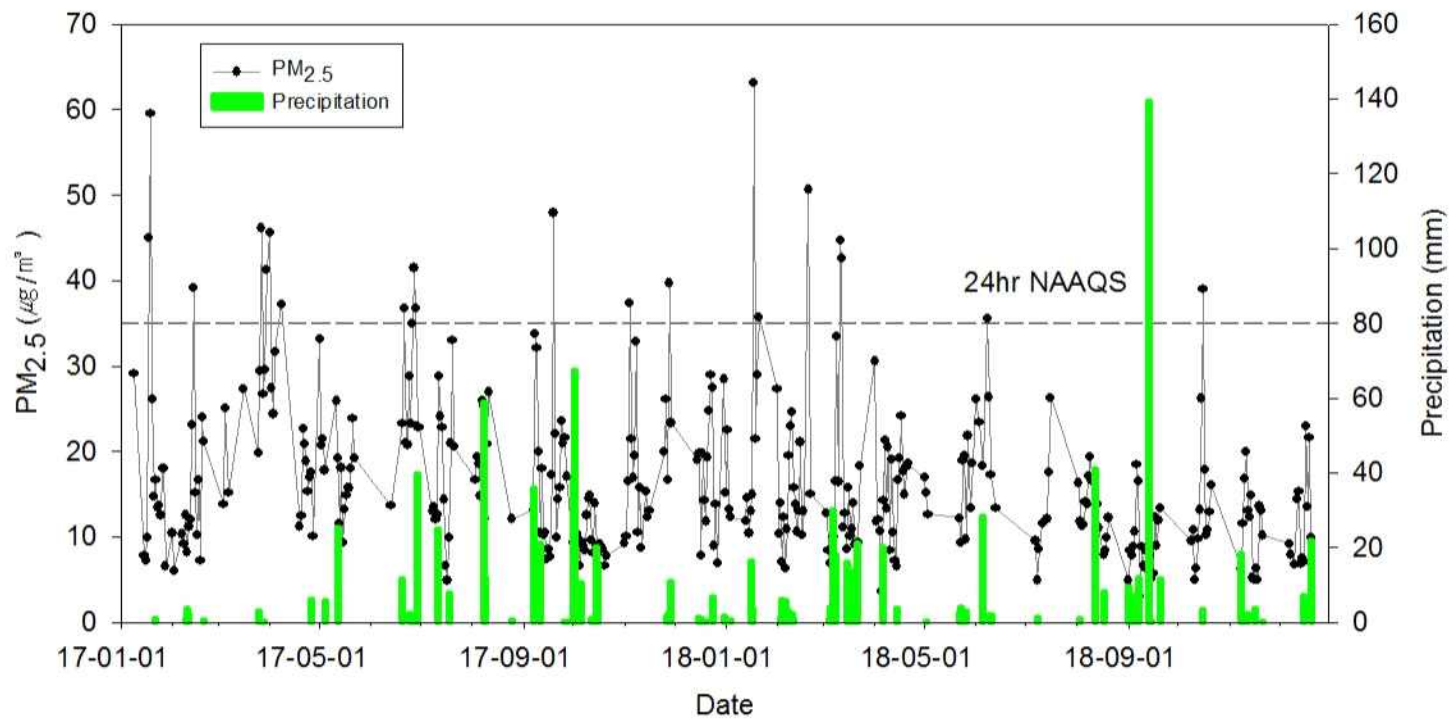


Fig. 4. Daily variation of PM<sub>2.5</sub> concentration ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) during the sampling periods.

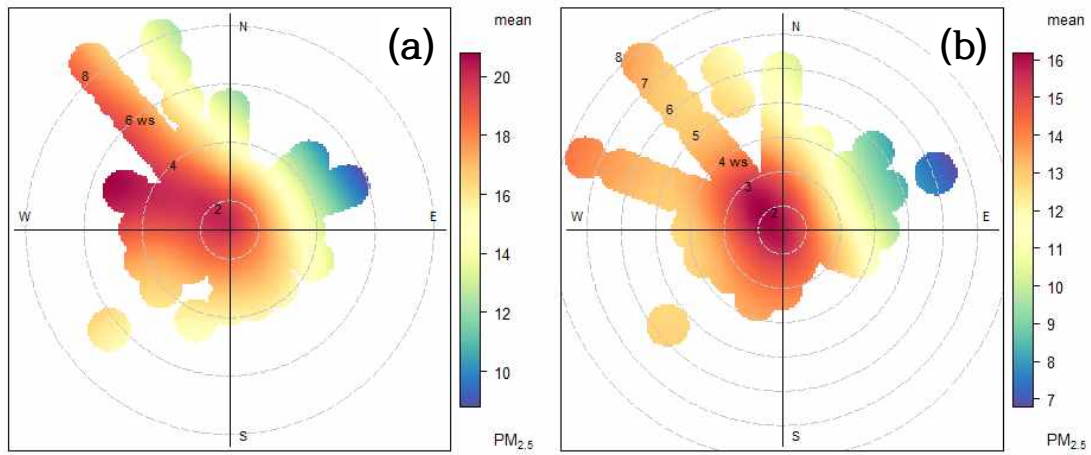


Fig. 5. Polar plots for  $PM_{2.5}$  concentration with wind direction and speed on (a) 2017 and (b) 2018 at Jeju City.

Table 9. Seasonal mean concentration ( $\mu g/m^3$ ) of  $PM_{2.5}$

	2017 (n=182)	2018 (n=175)	2017~2018 (n=357)
Spring	22.11±9.19	15.30±8.19	18.23±9.23
Summer	21.00±8.73	15.49±6.59	18.45±8.24
Autumn	15.59±8.89	11.09±6.30	13.63±8.15
Winter	17.47±10.80	16.80±11.09	17.14±10.89
Average	18.56±9.73	14.58±8.56	16.61±9.38

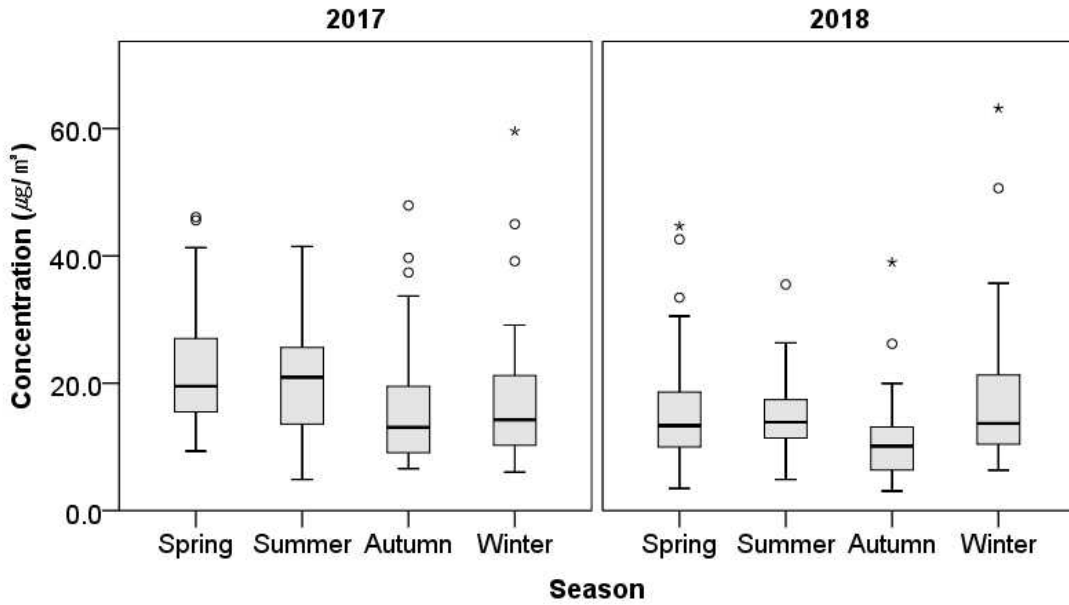
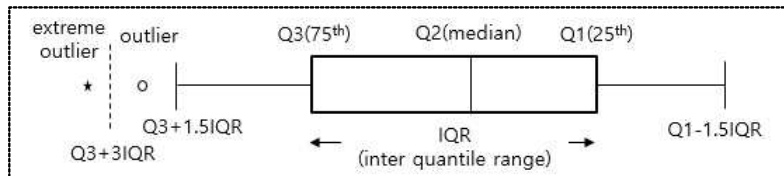


Fig. 6. Box plots of seasonal data from  $PM_{2.5}$  concentration observed at Jeju City for the sampling periods of 2 years. Median are represented by the solid line inside each box. The top and bottom of each box represent the 75<sup>th</sup> and 25<sup>th</sup> percentile values, and the circles and asterisks represent outliers and extreme values, respectively.



상자도표에서 사분위수 범위(inter quartile range)는 비교적 이상치에 의한 영향을 적게 받는 농도범위에 해당된다. 본 연구에서 나타난  $PM_{2.5}$  농도의 계절별 사분위수 범위에 해당되는 농도분포는 2017년보다 2018년에 낮게 나타났다. 특히 겨울철에는 75<sup>th</sup> 백분위수 이상의 농도범위가 가장 넓은 분포를 보였고 극단적인 이상치도 포함되어 있으며, 최댓값과 최솟값을 제외한 전체 농도범위가 가장 넓은 분포를 보였다. 본 자료에서의 이상치는 측정기간 동안 농도가 높았던 날에 해당되며, 겨울철에 이러한 결과를 보이는 것은 북서풍의 영향으로 외부로부터

오염물질의 유입이 많았기 때문에 고농도 미세먼지의 영향이 크게 나타난 것으로 판단된다(Park et al., 2012; Shin et al., 2014; Ko et al., 2015). 이러한 인과관계는 앞의 Fig. 3과 Fig. 5에서 이미 확인할 수 있었다. 반면 여름철에는 75<sup>th</sup> 백분위수 이상에 해당되는 농도의 변화폭이 가장 작았으며, 전체 농도범위도 비교적 낮은 것으로 나타났다. 그렇지만 모든 계절에 대한 PM<sub>2.5</sub> 농도의 중앙값을 보면 여름철에 가장 높았고 특히 2017년의 경우에는 사분위수 범위뿐만 아니라 전체 농도범위도 가장 넓게 나타났다. 즉 여름철에는 북서풍에 의한 외부 유입의 영향은 덜 받으나(Fig. 3) 비교적 높은 농도수준을 유지하는 것으로 판단되었다.

Fig. 7에는 연구기간 동안 측정된 PM<sub>2.5</sub>의 월별 농도범위를 나타내었다. 그림에서 보듯이 1월에 전체적인 농도범위가 넓은 것으로 나타났고, 중앙값 이상의 농도범위도 넓게 나타남으로써 이상치의 영향을 크게 받는 것으로 판단된다. 즉 이상치로 인해 중앙값보다 평균농도가 크게 높을 수 있다. 그리고 연도별로 차이는 있으나, 대체적으로 1~4월 사이에 비교적 높은 농도가 확인되었다. 연구기간 동안 PM<sub>2.5</sub>의 일평균 대기환경기준(35  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )을 초과한 날의 출현빈도는 봄철(6회)과 겨울철(6회)이 여름철(4회)과 가을철(4회)에 비해 다소 많았다. 특히 이러한 사례는 봄철과 겨울철 기간 중에서도 1~4월 사이에 관측되었고, 여름철에는 모두 6월에 나타났다. 여름철을 보면, 6월에는 이상치의 영향을 덜 받는 사분위수 범위가 비교적 넓은 분포를 보였으며, 25<sup>th</sup> 백분위수도 가장 높게 나타났다. 그리고 6월에는 전반적으로 높은 농도를 유지하는 것으로 나타났다. 본 연구에서 6월 측정기간에 해당되는 날의 기상현상을 기상청 홈페이지를 통해 확인해 본 결과, 6월 측정일에는 박무현상이 자주 관측된 것으로 나타났으며, 이러한 이유로 높은 농도를 나타낸 것으로 판단된다. PM<sub>2.5</sub> 농도는 강수, 연무, 박무 등과 같은 기상현상에 따라 차이를 보이고, PM<sub>2.5</sub> 고농도 사례의 약 83%가 연무와 박무가 관측된 날에 발생한 것으로 보고된 바도 있다(Yu et al., 2015). PM<sub>2.5</sub>의 월평균 농도는 2017년에는 10월 그리고 2018년에는 9월에 가장 낮았다. 이때는 연중 강수량뿐만 아니라 강우빈도도 많았고, 강수지속시간도 길었기 때문에 강수에 의한 미세먼지의 세정효과가 크게 반영된 것으로 판단된다. 우리나라는 여름의 장마철에 강수가 집중된다고 알려져 있으나, 본 연구기간 동안에 제주지역에서는 여름철인 6~8월 보다 9월 또는 10월에 강수현상이 집중적으로 나타났다. 그리고 3월의

PM<sub>2.5</sub> 평균농도를 보면 2017년에는 27.44±10.26  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 이었으나, 이에 비해 2018년에는 15.41±11.14  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 크게 낮게 나타났다. 3월은 통상 고농도 미세먼지의 출현빈도가 비교적 높은 시기임에도 큰 차이를 나타내었다. 2018년 3월은 2018년 시료채취기간 중 9월 다음으로 강수량이 많았을 뿐 아니라 강우빈도와 강수지속시간도 크게 관측되었는데(Fig. 2와 4), 이러한 강수현상의 영향 때문에 낮은 농도를 보인 것으로 판단된다.

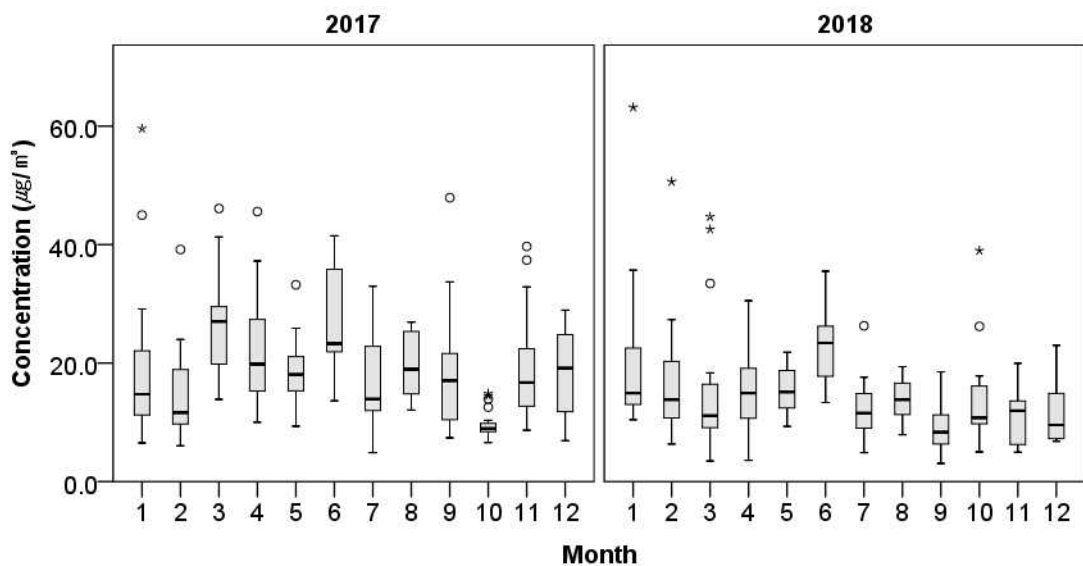


Fig. 7. Box plots of monthly data from PM<sub>2.5</sub> concentration observed at Jeju City for the sampling periods of 2 years.

## 1.2. PM<sub>10</sub>과 PM<sub>2.5</sub>의 질량농도 비교

연구기간 동안 2018년 1월(겨울), 4월(봄), 8월(여름), 11월(가을)에는 PM<sub>10</sub>과 PM<sub>2.5</sub>를 동시에 채취하였으며, 이렇게 측정된 PM<sub>10</sub>의 질량농도를 PM<sub>2.5</sub>와 비교하고자 하였다. 동시에 채취된 PM<sub>10</sub>과 PM<sub>2.5</sub>의 질량농도를 Table 10에 나타내었다. PM<sub>10</sub>의 평균농도는 33.42±21.15  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 이었고, PM<sub>2.5</sub>는 14.68±9.10  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 이었다.

PM<sub>10</sub>의 경우 황사 등 토양입자의 유입이 많다고 알려진 봄철에 농도가 가장 높고 다음으로 겨울, 여름, 가을 순으로 나타났으나, PM<sub>2.5</sub>는 겨울철에 가장 높고 다음으로 여름, 봄, 가을 순으로 나타나면서 계절 변동이 서로 다른 경향을 보였다. 또한 PM<sub>10</sub>의 농도가 높은 봄철과 PM<sub>2.5</sub>의 농도가 높은 겨울철에는 PM<sub>10</sub>과 PM<sub>2.5</sub>의 표준편차 역시 큰 것으로 나타났으며, 이 계절에 질량농도의 변동이 큼을 알 수 있었다. 이와 같이 미세먼지의 농도에 있어서 계절 변동의 차이를 보이는 것은 기상조건과 더불어 PM<sub>10</sub>과 PM<sub>2.5</sub>의 주요 발생기원이 다르기 때문인 것으로 판단된다. 특히 PM<sub>10</sub>은 토양입자의 영향이 큰 것으로 알려져 있어 봄철에 높은 농도를 보였다. 반면, PM<sub>2.5</sub>는 연소과정 등과 같은 오염원의 영향을 크게 받는다. 따라서 PM<sub>2.5</sub>는 난방 등으로 인한 오염물질의 배출과 북서풍에 의해 외부로부터 오염물질의 유입이 많은 겨울철에 높은 농도를 나타낸 것으로 판단된다.

본 연구에서 연평균 PM<sub>2.5</sub>/PM<sub>10</sub> 비는 0.47이었다. 본 연구의 시료채취장소이기도 한 연동 도시대기측정소에서 수행된 기존 연구에서 PM<sub>2.5</sub>/PM<sub>10</sub> 비는 0.65이었고(Hu and Lee, 2018), 연동 도시대기측정소에서 2016년도에 1년간 관측된 매시간 자동측정자료에서는 PM<sub>2.5</sub>/PM<sub>10</sub> 비가 0.58이었으며(Kim et al., 2019), 제주 고산리에서 측정된 PM<sub>2.5</sub>/PM<sub>10</sub> 비는 0.43이었다(Ko et al., 2015). 본 연구에서 PM<sub>2.5</sub>/PM<sub>10</sub> 비는 배경지역 보다 약간 높았으나 제주시 도심지역에서 수행된 기존 연구보다 낮은 값을 나타내었다. 이러한 결과는 2018년에 특히 PM<sub>2.5</sub> 농도가 낮은 분포를 보인 영향이 반영된 것으로 판단된다. 계절별 PM<sub>2.5</sub>/PM<sub>10</sub> 비는 겨울(0.56), 여름(0.51), 가을(0.43), 봄(0.34) 순으로, 겨울철에는 미세입자가 차지하는 비율이 높고 봄철에는 조대입자가 차지하는 비율이 높은 것으로 나타났다. 기존 연구에서 PM<sub>10</sub>과 PM<sub>2.5</sub>의 농도는 입자상 물질의 생성과정과 기상, 지역적 조건에 의해 영향을 받기 때문에 지역, 계절, 시간에 따라 PM<sub>2.5</sub>/PM<sub>10</sub> 비가 차이를 보이고 있었으며, 비교적 인위적 오염원에 의한 영향으로 미세입자의 발생량이 많은 공업지역과 차량 통행이 많은 도시지역에서 PM<sub>2.5</sub>/PM<sub>10</sub> 비가 높았고, 2차 에어로졸의 기여가 큰 영향을 미치는 여름철에 높은 값을 나타내기도 하였다(Jeon, 2010; Tecer et al., 2008). 봄철에 낮은 PM<sub>2.5</sub>/PM<sub>10</sub> 비는 주로 조대입자의 구성비율이 높은 황사 등 토양입자의 유입에 의한 영향을 받은 것으로 판단된다.



Table 10. Mass concentration ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) of  $\text{PM}_{10}$  and  $\text{PM}_{2.5}$  in 2018

	Average (n=52)	Spring (Apr., n=12)	Summer (Aug., n=17)	Autumn (Nov., n=10)	Winter (Jan., n=13)
$\text{PM}_{10}$	33.42±21.15	44.94±34.37	26.93±5.27	23.44±8.89	38.95±20.33
$\text{PM}_{2.5}$	14.68±9.10	12.67±5.82	13.50±3.35	10.45±5.61	21.35±14.62
$\text{PM}_{2.5}/\text{PM}_{10}$	0.47	0.34	0.51	0.43	0.56

Fig. 8은  $\text{PM}_{10}$ 과  $\text{PM}_{2.5}$ 의 질량농도에 대한 일변화를 나타낸 것이다. 측정기간 동안에  $\text{PM}_{10}$  농도는 봄철인 4월이 다른 계절에 비해 높은 경향을 보였다. 반면  $\text{PM}_{2.5}$  농도는 겨울철인 1월에 높은 분포를 보이고 변동폭도 큰 것으로 나타났다.  $\text{PM}_{10}$ 과  $\text{PM}_{2.5}$ 가 동시에 측정된 기간 동안에  $\text{PM}_{10}$ 과  $\text{PM}_{2.5}$ 가 고농도로 관측된 사례도 있었다.  $\text{PM}_{10}$ 이 24시간 대기환경기준( $100 \mu\text{g}/\text{m}^3$ )을 초과한 날은 4월에 1회 그리고  $\text{PM}_{2.5}$ 가 24시간 대기환경기준( $35 \mu\text{g}/\text{m}^3$ )을 초과한 날은 1월에 2회가 관측되었다. 특히  $\text{PM}_{10}$ 이 환경기준을 초과한 2018년 4월 15일에는 2015년 대기오염 경보제가 시행된 이후 제주지역에서는 처음으로 황사의 영향으로 인해  $\text{PM}_{10}$  경보가 발령되었다. 이 날의  $\text{PM}_{10}$  농도는  $142.35 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 매우 높은 반면,  $\text{PM}_{2.5}$ 는  $16.65 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 이었고,  $\text{PM}_{2.5}/\text{PM}_{10}$  비는 0.12로 매우 낮은 값을 나타내었다. 이와 같이 황사가 유입되면 미세입자보다 조대입자의 비율이 높기 때문에  $\text{PM}_{2.5}/\text{PM}_{10}$  비가 크게 낮아지는 것으로 보고되고 있다(Jeon, 2010; Kim et al., 2019). 반면에 난방 등 연소에 의한 배출이 많은 겨울철과 광화학반응에 의한 2차 에어로졸의 생성이 활발한 여름철에는  $\text{PM}_{2.5}/\text{PM}_{10}$  비가 대체적으로 높은 경향을 보임을 알 수 있었다.

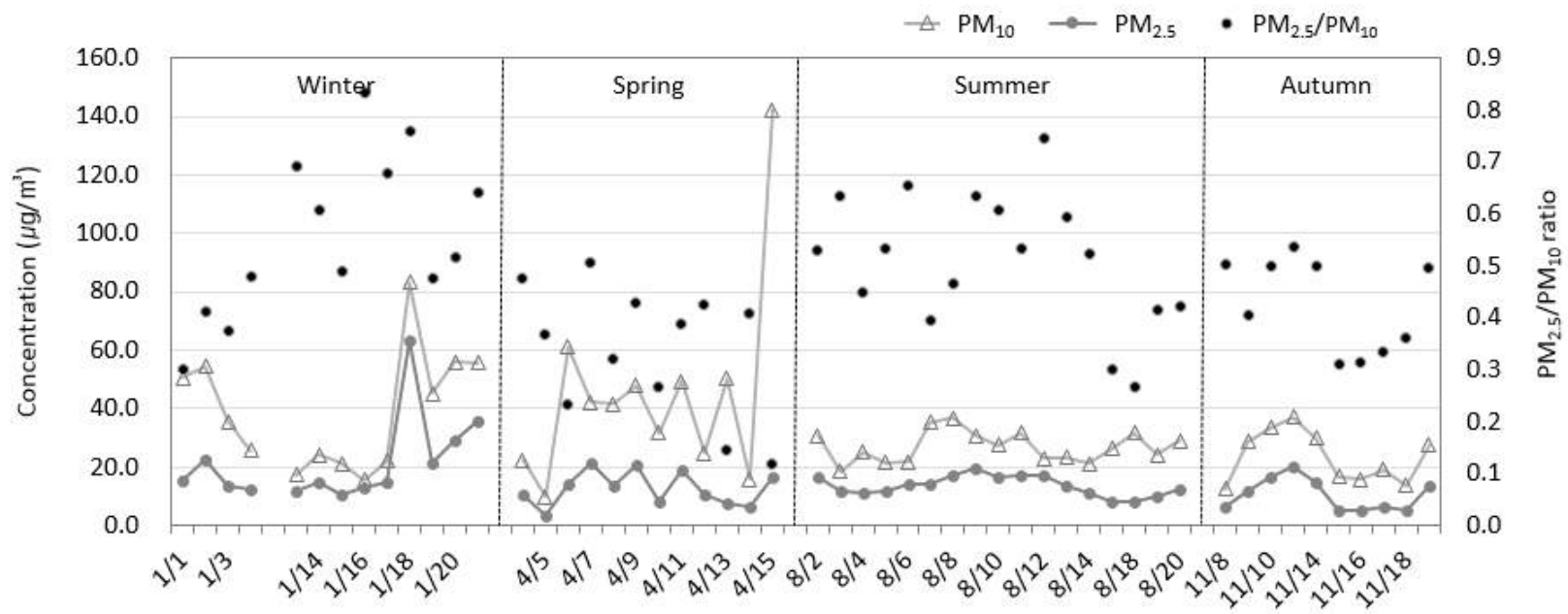


Fig. 8. Daily variation of PM<sub>10</sub> and PM<sub>2.5</sub> concentration in 2018.

## 2. 미세먼지의 화학적 조성 특성

### 2.1. PM<sub>2.5</sub>의 화학적 조성

#### 2.1.1. 이온성분

여기서는 PM<sub>2.5</sub>를 구성하고 있는 성분들 중 가장 많은 비율을 차지하는 것으로 알려진(NIER, 2009a) 이온성분의 농도 특성에 대해 살펴보고자 한다. PM<sub>2.5</sub>에 함유된 수용성 이온성분의 농도를 계절별로 정리하여 Table 11에 나타내었다. 2017년부터 2018년까지 제주시 도심지역의 PM<sub>2.5</sub>에 함유된 총이온성분의 평균농도는  $9.75 \pm 6.84 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 으로 PM<sub>2.5</sub> 질량의 56.7%를 차지하고 있었으며, 이 중 총양이온과 총음이온 성분의 평균농도는 각각  $2.61 \pm 1.75 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ,  $7.14 \pm 5.12 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 으로 나타났다. 이들 성분 중에서 2차 에어로졸(secondary aerosol)을 구성하는 주요 이온성분들인  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{NO}_3^-$ 의 평균농도는 각각  $4.98 \pm 3.39 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ,  $2.20 \pm 1.71 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ,  $1.92 \pm 2.81 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 이었으며, 그 외 성분들의 평균농도는 모두  $0.2 \mu\text{g}/\text{m}^3$  이하로 2차 에어로졸 이온성분들에 비해 크게 낮은 농도로 존재하였다. Fig 9는 연구기간 동안 측정된 각 이온성분들의 농도범위를 나타낸 것이다. PM<sub>2.5</sub>를 구성하고 있는 이온성분들 중에서 특히 2차 에어로졸 이온성분들( $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{NH}_4^+$ )과 바이오매스 연소의 지표물질로 알려진  $\text{K}^+$ , 해양 기원 성분인  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Cl}^-$ 와 같은 이온성분들은 75<sup>th</sup> 백분위수 이상의 농도범위에서 폭넓은 분포를 보였고 극단적 이상치들도 관측되었다. 본 연구에서 24시간 PM<sub>2.5</sub> 대기환경기준( $35 \mu\text{g}/\text{m}^3$ )을 초과한 날에는 특히  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{K}^+$ 에서 이상치를 보이는 경우가 대부분이었다. 이처럼 이상치를 보인 고농도 발생 사례에 대해서는 다음 절에서 구체적으로 다루기로 한다. 본 연구에서 분석된 총이온성분의 농도에 대한 각 이온성분들의 기여도를 살펴보면,  $\text{SO}_4^{2-}$  (51.1%) >  $\text{NH}_4^+$  (22.6%) >  $\text{NO}_3^-$  (19.7%) >  $\text{Na}^+$  (2.1%) >  $\text{K}^+$  (1.3%) >  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$  (1.3%) >  $\text{Cl}^-$  (1.1%) >  $\text{Ca}^{2+}$  (0.5%) >  $\text{Mg}^{2+}$  (0.3%) 순으로 나타났다. 이온성분들 중에서는 특히 2차 에어로졸 이온성분이 총이온성분의 93.4%로 대부분을 차지하고 있는 것을 볼 수 있었다(Fig. 10). 이들은 PM<sub>2.5</sub> 농도에 대한 기여가 크고, 대기 중으로 배출된  $\text{SO}_2$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{NH}_3$ 와 같은 가스상 오염물질

이 입자상으로 변환(gas-to-particle conversion)되어  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ,  $\text{NH}_4\text{HSO}_4$ ,  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  등의 형태로 존재하는 것으로 알려져 있다(Meng et al., 2011; Satsangi et al., 2013). 그리고 해염 기원 이온성분인  $\text{Na}^+$ 와  $\text{Cl}^-$ 는 3.2%, 바이오매스 연소의 지표 물질인  $\text{K}^+$ 는 1.3%를 차지하는 것으로 나타났다. 이상에서  $\text{PM}_{2.5}$  중 많은 부분을 차지하고 있는 이온성분의 비율을 볼 때, 인위적으로 배출된 오염물질의 영향이 크고 2차 에어로졸 생성이 크게 기여하는 것을 알 수 있었다.

$\text{PM}_{2.5}$  질량의 많은 부분을 차지하고 있는 총이온성분의 계절별 농도는 봄, 여름, 가을, 겨울철에 각각  $10.58 \pm 6.67 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ,  $12.30 \pm 7.33 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ,  $7.33 \pm 5.41 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ,  $9.91 \pm 7.36 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 로써 여름, 봄, 겨울, 가을 순으로 낮아지는 경향을 보였다(Table 11). 제주도 도심지역에서  $\text{PM}_{2.5}$ 에 함유된 총이온성분이 여름철에 가장 높은 것은 광화학반응이 활발한 계절적 특성 때문으로 생각된다. 여름철에는 대기 중 광화학반응이 활발하여 많은 양의 2차 에어로졸을 생성하는 것으로 알려져 있다(Pathak et al., 2009).

본 연구에서 총이온성분의 계절별 변화양상은  $\text{PM}_{2.5}$  질량농도의 변화와 유사한 형태를 보였으나, 각 이온성분 농도의 계절변화 양상은 다르게 나타남을 볼 수 있었다. 2차 에어로졸 이온성분 중 가장 높은 비율을 차지하고 있는  $\text{SO}_4^{2-}$ 의 농도는 여름철에 가장 높고 겨울철에 가장 낮은 것으로 나타났다. 이처럼 여름철에 농도가 높은 것은 대기 중  $\text{SO}_2$ 가 일사량이 많은 여름철에 빠르게 산화되면서  $\text{SO}_4^{2-}$ 의 생성을 촉진하기 때문인 것으로 판단된다(Pathak et al., 2009; Calvo et al., 2013). 본 연구에서  $\text{SO}_4^{2-}$  농도의 계절변화 양상은 제주 고산리에서 측정된  $\text{nss-SO}_4^{2-}$ 의 계절변화와도 유사한 경향을 보였다(Lee et al., 2010).

$\text{NO}_3^-$ 는  $\text{SO}_4^{2-}$ 와 달리 겨울철에 가장 높은 농도를 보이고 여름철에 낮은 농도를 나타내었다. 이러한 계절변화를 보이는 것은  $\text{NO}_3^-$ 는 특히 기온이 낮을 때  $\text{NO}_2$ 의 반응으로 생성된  $\text{HNO}_3$  가스가 대부분  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ 와 같은 입자상으로 존재하지만 기온이 높을 때는  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ 의 상평형이 대부분 기체상으로 이동하기 때문이다(Squizzato et al., 2013). 한편, 제주 고산리에서 측정된  $\text{NO}_3^-$ 의 농도는 봄철에 가장 높은 농도를 나타내었으며(Lee et al., 2010), 본 연구에서는 겨울철 다음으로 봄철에도 겨울철과 비슷한 수준으로 높은 농도를 보이기도 하였다.

Table 11. Seasonal mean concentration ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) of ionic species in  $\text{PM}_{2.5}$

	Average	Spring	Summer	Autumn	Winter
Mass	16.61±9.38	18.23±9.23	18.45±8.24	13.63±8.15	17.14±10.89
Ions	9.75±6.84	10.58±6.67	12.30±7.33	7.33±5.41	9.91±7.36
$\Sigma\text{Cation}$	2.61±1.75	2.80±1.60	3.32±1.86	2.02±1.53	2.59±1.86
$\text{Ca}^{2+}$	0.05±0.04	0.06±0.05	0.05±0.05	0.03±0.03	0.05±0.03
$\text{K}^+$	0.13±0.13	0.13±0.08	0.07±0.05	0.12±0.12	0.19±0.19
$\text{Mg}^{2+}$	0.03±0.02	0.02±0.02	0.03±0.02	0.02±0.01	0.03±0.02
$\text{Na}^+$	0.20±0.16	0.17±0.15	0.28±0.21	0.18±0.14	0.21±0.13
$\text{NH}_4^+$	2.20±1.71	2.41±1.57	2.90±1.94	1.66±1.48	2.11±1.72
$\Sigma\text{Anion}$	7.14±5.12	7.78±5.09	8.98±5.51	5.31±3.91	7.31±5.51
$\text{Cl}^-$	0.11±0.17	0.11±0.15	0.09±0.17	0.08±0.17	0.17±0.18
$\text{NO}_3^-$	1.92±2.81	2.38±3.00	1.70±3.35	1.05±1.63	2.68±3.01
$\text{SO}_4^{2-}$	4.98±3.39	5.15±2.75	7.07±4.13	4.07±3.21	4.36±2.93
$\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	0.12±0.08	0.14±0.08	0.13±0.07	0.11±0.09	0.10±0.07
Ion/Mass	56.73%	56.53%	64.96%	52.56%	55.82%

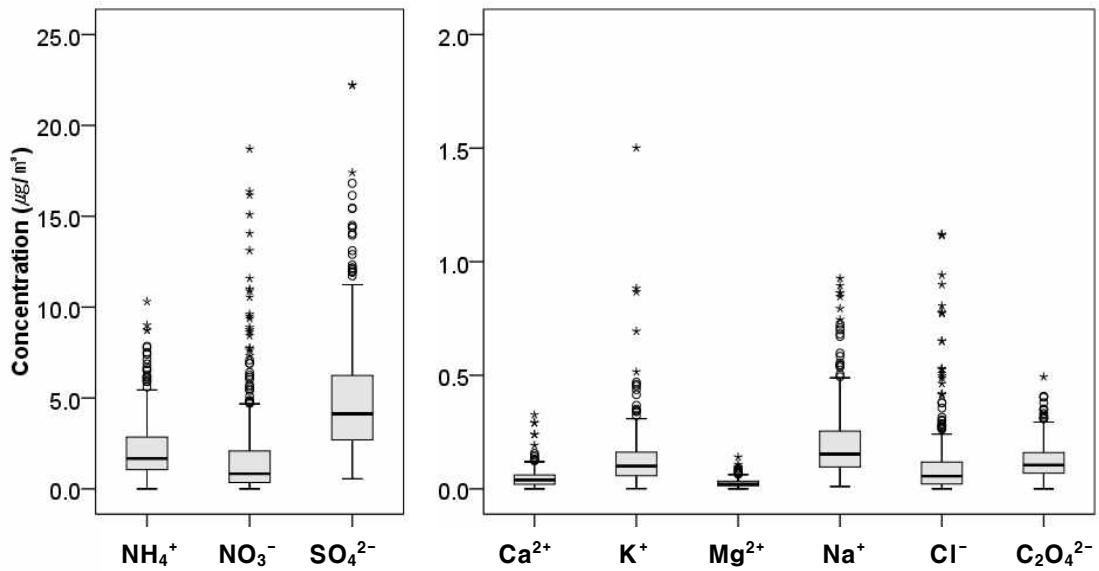


Fig. 9. Box plots of concentration data for ionic species in PM<sub>2.5</sub>.

NH<sub>4</sub><sup>+</sup>는 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>의 계절변화와 일치하는 경향을 나타내었으며, 여름철에 가장 높은 농도를 보이고 있었다. 그리고 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>와 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>의 계절별 평균농도는 PM<sub>2.5</sub> 농도와도 동일한 계절변화를 보여 PM<sub>2.5</sub>에 중요한 기여를 하는 것으로 판단된다. 대기 중 NH<sub>3</sub>는 가축 폐기물, 비료, 바이오매스 연소 등 인위적 오염원에 의한 영향이 비교적 크고, 대기 중에서 황산, 질산, 염산과 빠르게 반응하여 암모늄 입자를 형성한다고 알려져 있다(Clarisse et al., 2009).

K<sup>+</sup>는 겨울철에 높고 여름철에 가장 낮은 농도를 나타내었다. K<sup>+</sup>는 바이오매스 연소 배출의 지표물질로써(Saxena et al., 2017), 특히 겨울철 농도 상승에 영향을 준 것으로 추정된다. 중국, 인도 등 아시아 지역에서 K<sup>+</sup> 농도는 바이오매스 등의 연소 배출에 의한 영향으로 인하여 겨울철이 다른 계절에 비해 높은 경향을 보였으며(Deshmukh et al., 2010; Satsangi et al., 2013; Meng et al., 2016), 제주 한라산에서 측정된 K<sup>+</sup> 농도도 8월과 10월에 비해 1월과 5월에 크게 상승한 것으로 나타났다(Lee and Hu, 2016).

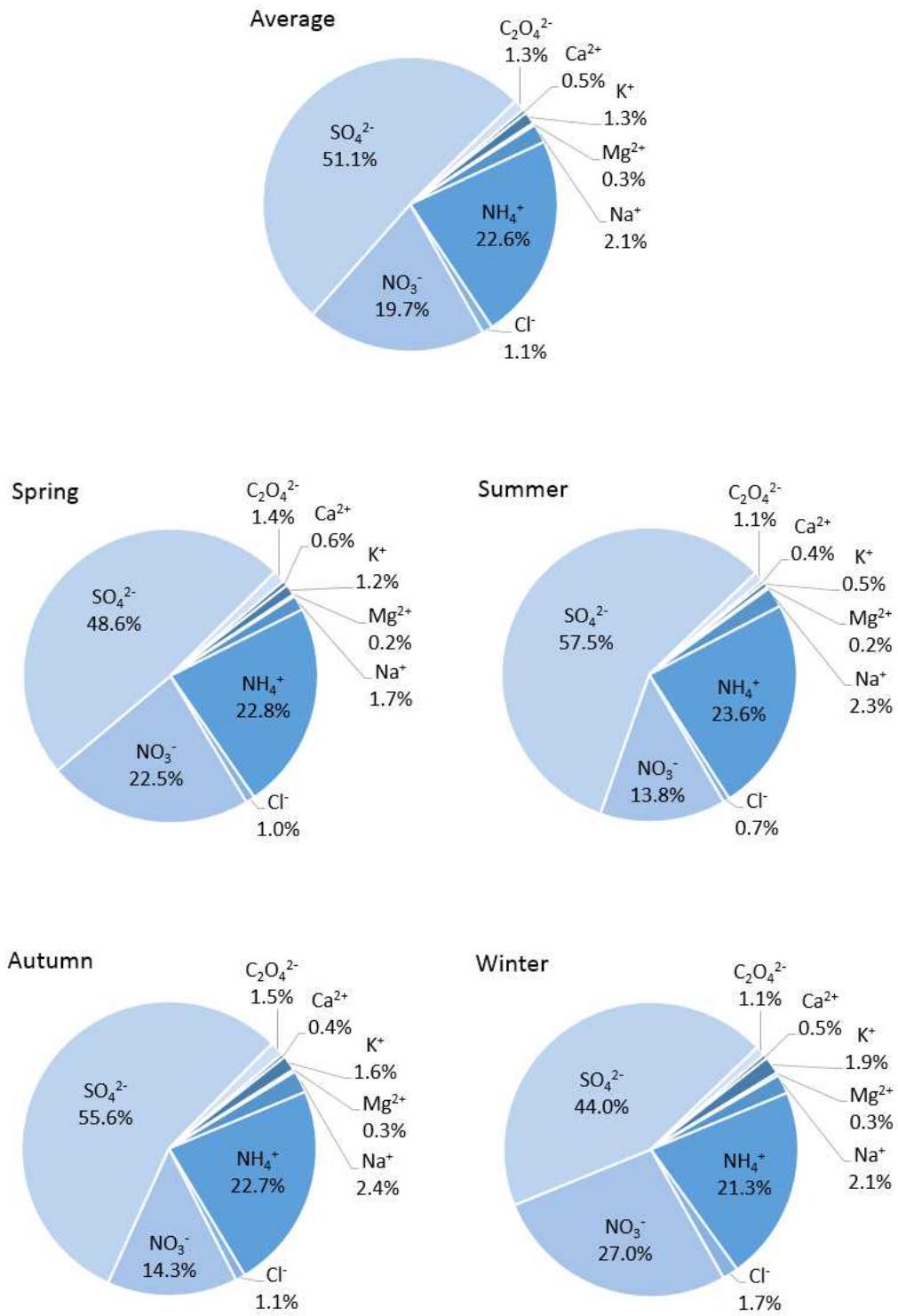


Fig. 10. Contribution ratio of each ionic species in PM<sub>2.5</sub>.

해염의 지표물질인  $\text{Na}^+$ 는 여름철에 높았으나,  $\text{Cl}^-$ 는 여름철보다 오히려 겨울철에 가장 높은 농도를 나타내었다.  $\text{Cl}^-$ 는 해염입자의 주성분이지만 연소과정에서도 배출되는 것으로 알려져 있으며(Wang et al., 2005; Calvo et al., 2013, Wu et al., 2017), 해안지역에 위치하여 해염의 영향을 많이 받는 제주지역에서 이 두 성분들 간에 계절적 차이를 보이는 것은 해염의 영향 외에도 일부 인위적 오염원의 영향을 받았기 때문으로 추정된다. 특히 연구기간 동안 제주지역은 겨울철에 강한 북서풍의 영향을 받고 있었으며, 풍상측에 위치한 중국으로부터 장거리 이동에 의해 유입되었을 가능성을 고려해 볼 수 있다. 중국의 Beijing에서  $\text{PM}_{2.5}$ 에 함유된  $\text{Cl}^-$ 의 농도는 석탄 연소의 영향으로 여름철보다 겨울철에 4배 정도 높게 나타나기도 했고(Wang et al., 2005), 중국의 연안도시인 Qingdao에서도 겨울철에는 주로 석탄 연소에 의해 발생한  $\text{Cl}^-$ 가 북서풍에 의해 유입됨으로써 해염보다 인위적인 영향이 더 크게 기여했기 때문에  $\text{Cl}^-$ 가 높은 농도를 보였다고도 했다(Wu et al., 2017).

$\text{Ca}^{2+}$ 와  $\text{Mg}^{2+}$ 의 평균농도는 계절별로 큰 차이를 보이지는 않았다. 그러나  $\text{Ca}^{2+}$ 는 봄철에 다소 높은 경향을 나타내었으며, 이는 토양이나 도로 재비산먼지 등에 의한 영향을 받는 것으로 판단된다.

$\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 는 봄철에 가장 높고 여름, 가을, 겨울로 갈수록 낮아지는 경향을 보였다.  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 는 미세입자에서 확인된 가장 풍부한 수용성 카르복실산염(carboxylate)으로 알려져 있으며, 바이오매스 연소와 자동차 배기에 의해 배출되기도 하고 자연적 또는 인위적으로 배출된 가스상 전구물질이 대기 중 광화학반응에 의해 2차 에어로졸로 변환되어 생성되기도 한다(Custódio et al., 2016; Wang et al., 2005). 중국의 Beijing에서  $\text{PM}_{2.5}$ 에 함유된  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$  농도의 계절변화 양상은 본 연구와 차이를 보였으나, 봄철에 가장 높은 농도( $0.43 \mu\text{g}/\text{m}^3$ )를 나타내었다(Wang et al., 2005).

$\text{PM}_{2.5}$ 의 많은 부분을 차지하고 있는 이온성분들의 계절변화를 살펴본 결과, 특히 2차 에어로졸 이온성분 중  $\text{SO}_4^{2-}$ 와  $\text{NH}_4^+$ 는  $\text{PM}_{2.5}$ 에 중요한 기여를 하는 이온성분임을 알 수 있었다. 그리고 각 이온성분 농도의 계절변화 양상이 다르게 나타나는 것은 이온성분들의 농도에 영향을 미치는 오염원의 배출특성이 다르기 때문으로 판단된다. 그리고 대기 중  $\text{NH}_4^+$ 의 전구물질인  $\text{NH}_3$ 의 발생과 대기 중 역할에 대한 조사연구가 필요하다고 생각된다.



Fig. 11에는 PM<sub>2.5</sub>를 구성하는 각 이온성분 농도에 대한 polar plot 분포를 나타내었다. polar plot 분포는 풍향, 풍속에 따른 오염물질의 농도분포를 표현한 것으로 지역적 규모의 오염원이 위치한 방향을 파악할 수 있다(Custódio et al., 2016). SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>의 polar plot 분포는 남서~북서 계열의 바람과 관련이 있다는 것을 보여주고 있으며, 이 방향에 위치한 오염원으로부터 유입되었을 가능성이 있다. 특히 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>는 주로 대기 중에 배출된 SO<sub>2</sub>가 장거리 이동 중에 대기변환과정을 거쳐 생성되므로 국지적인 오염원보다는 장거리 이동에 의한 영향이 큰 것으로 알려져 있다(Ko et al., 2015).

NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 분포는 북서풍의 영향을 강하게 받을 때 높은 농도를 보였다. 자동차 연료의 연소과정 등에서 배출된 NO<sub>x</sub>의 산화는 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>의 중요한 오염원으로 알려져 있다(Calvo et al., 2013). Ko et al.(2015)에 의하면, 기류가 중국대륙과 한반도를 거쳐서 제주지역으로 이동했을 때 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>의 농도가 더욱 높게 나타나는 것은 장거리 이동오염원의 영향을 받기 때문이라고 했다.

NH<sub>4</sub><sup>+</sup>는 남서와 북서계열의 바람과 관련이 있고 풍속이 낮아 대기가 정체될 수 있는 조건이 되면서 농도가 높은 것을 볼 수 있었다. 낮은 풍속에서 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>의 농도가 높은 것은 지역적인 NH<sub>3</sub> 오염원의 영향을 생각해 볼 수 있다(Custódio et al., 2016). 또한 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>에 대한 polar plot 분포와 거의 비슷한 형태를 보이는 것으로 볼 때 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>는 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>와 서로 연관성이 있음을 알 수 있다.

K<sup>+</sup>는 북서풍 계열의 영향을 강하게 받을 때 농도가 뚜렷하게 높아지는데, 이 방향으로부터 유입되는 오염물질에 의한 영향이 큰 것으로 판단된다. Na<sup>+</sup>, Cl<sup>-</sup>, Mg<sup>2+</sup>의 polar plot 분포는 서로 유사한데, 특히 풍속이 강한 북동풍이 불 때 높은 농도분포를 보이고 있었다. 이는 Na<sup>+</sup>, Cl<sup>-</sup>, Mg<sup>2+</sup>이 북동쪽 방향에서 해염에 의한 영향을 크게 받았기 때문일 것이다. Ca<sup>2+</sup>는 시료채취지점의 서쪽과 남서쪽 방향에서 비교적 강한 바람이 불어올 때 높은 농도를 보였으며, C<sub>2</sub>O<sub>4</sub><sup>2-</sup> 역시 서쪽과 남서쪽 방향과 연관성이 큰 것으로 보인다. 특히 C<sub>2</sub>O<sub>4</sub><sup>2-</sup>의 분포는 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>의 분포와도 비교적 유사한 것으로 보아 2차 에어로졸의 형성과도 관련이 있는 것으로 추정된다.

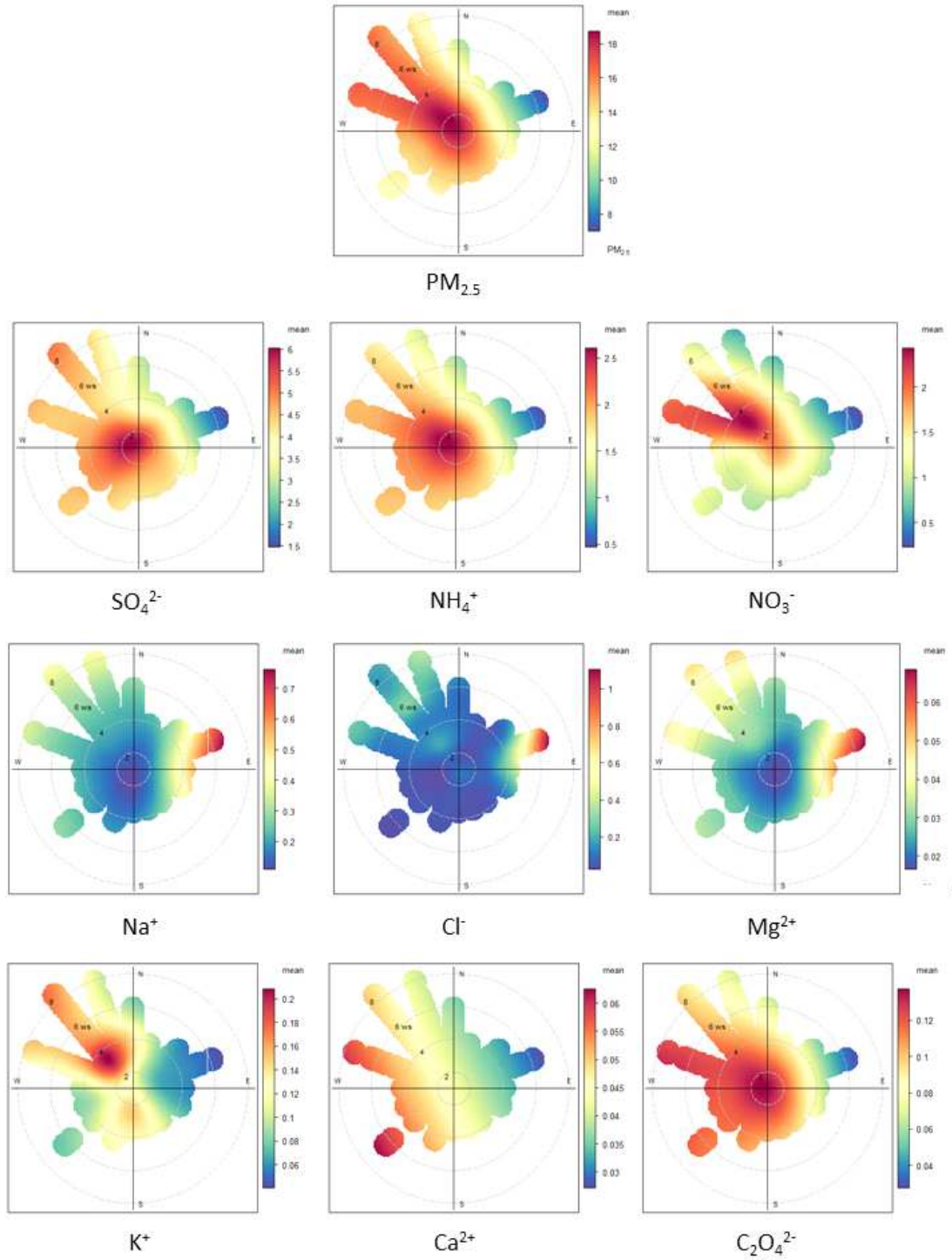


Fig. 11. Polar plots of  $PM_{2.5}$  and ionic species as a function of wind direction and speed during the sampling periods.

풍향, 풍속에 따른 이온성분들의 농도분포를 살펴본 결과, 오염기원이 유사한 이온성분들 간의 농도분포가 서로 비슷한 형태를 보였으며, 각 성분의 농도에 영향을 미치는 주 오염 방향도 추정해 볼 수는 있었다. 그러나 미세먼지 농도에 큰 영향을 미칠만한 뚜렷한 국지적인 배출원이 거의 없는 제주지역에서는 이러한 분석만으로는 명확한 오염원의 위치를 확인하는 것이 쉽지 않다. 따라서 오염원의 위치를 파악할 수 있는 모델 등을 활용한 추가적인 연구가 필요하다.

### 2.1.2. 탄소성분

연구기간 동안 제주시 도심지역  $PM_{2.5}$ 에 함유된 탄소성분의 농도를 Table 12에 나타내었다. 본 연구에서 측정된  $PM_{2.5}$  중 총탄소성분(total carbon, TC)의 평균농도는  $2.82 \pm 1.61 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 이었으며,  $PM_{2.5}$  질량의 18.0%를 차지하였다. 총탄소성분 중에서 유기탄소(organic carbon, OC)와 원소탄소(elemental carbon, EC)의 평균농도는 각각  $2.24 \pm 1.36 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ,  $0.58 \pm 0.32 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 이었으며, OC는  $PM_{2.5}$  질량의 14.2%, EC는 3.8%를 구성하고 있었다. 또한  $PM_{2.5}$ 에 함유된 총탄소성분 중에는 OC가 79.3%로 대부분을 차지하였고, EC는 20.7%를 차지하고 있었다. EC는 연소과정에서의 1차 생성이 주 발생원이지만 OC는 연소과정 뿐만 아니라 식물, 토양, 해양 기원의 1차적 발생과 광화학반응에 의해 2차적으로 생성된 2차 유기탄소(secondary organic carbon, SOC) 등 그 발생원이 다양하기 때문에 총탄소성분 중 많은 부분을 차지하는 것으로 알려져 있다(Szidat et al., 2009; Calvo et al., 2013). Fig. 12는  $PM_{2.5}$ 에 함유된 탄소성분의 전체적인 농도범위를 나타낸 것이다. OC가 EC 보다 농도범위의 변동폭이 클 뿐만 아니라, 75<sup>th</sup> 백분위수 이상의 농도범위가 넓은 분포를 보였으며, 이상치도 많이 관측되었다. 특히 OC에서는 연구기간 동안의 평균농도 보다 6배나 더 높은 극단적인 이상치가 확인되기도 하였다. 이와 같은 OC에 있어서 농도상승의 원인들에 대해서는 다음 절에서 구체적으로 살펴보고자 한다.

Table 12. Seasonal mean concentration ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) of carbon species in  $\text{PM}_{2.5}$

	Average	Spring	Summer	Autumn	Winter
Mass	16.61±9.38	18.23±9.23	18.45±8.24	13.63±8.15	17.14±10.89
TC	2.82±1.61	3.45±1.49	2.28±1.28	2.56±1.75	2.88±1.55
OC	2.24±1.36	2.76±1.23	1.83±1.08	1.99±1.54	2.29±1.29
EC	0.58±0.32	0.69±0.33	0.46±0.26	0.56±0.31	0.59±0.33
OC/EC	4.23	4.35	4.87	3.66	4.33

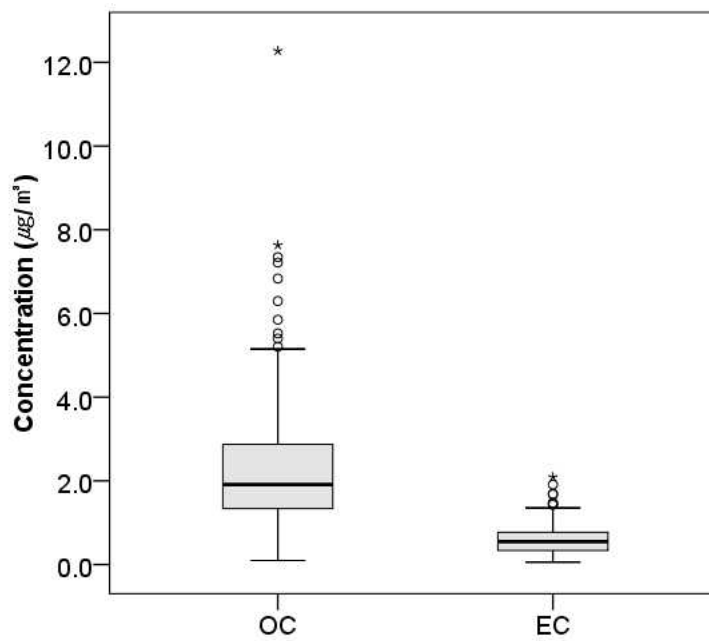


Fig. 12. Box plot of concentration data for carbon species in  $\text{PM}_{2.5}$ .

Table 13에는 연구기간 동안 측정된 탄소성분의 농도를 기존의 연구결과와 비교하여 나타내었다. 제주시 도심지역에서 측정된 OC와 EC의 농도는 국내외에서 수행된 기존 연구결과에 비하여 대체적으로 낮은 수준이었고, 특히 국내 배경지역인 백령도에서 측정된 결과보다도 낮은 수치를 나타내었다. 백령도는 주변에 인위적인 배출원이 없어 중국 등 외부에서 유입되는 장거리 이동 대기오염물질의 측정에 적합한 곳이다(Sung et al., 2017). 한편 제주지역은 지역 대기질에 큰 영향을 미칠만한 대규모 배출시설이 거의 없으며, 국내 타 지역에 비하여 대기중으로 직접 배출되는 탄소성분의 배출량이 아주 작다. 2016년 국내 대기오염물질 배출량 자료에 따르면(NIER, 2019), 제주지역 BC (black carbon)의 배출량은 296.88 ton으로 국내 배출량 16,400.79 ton의 1.8% 정도로 적은 비율을 차지하는 것으로 나타났다. 비록 측정기간과 분석방법의 차이는 있지만, 본 연구에서 측정된 OC와 EC의 농도는 제주도 서쪽 해안가의 고산리에 비해 OC는 다소 높고 EC는 낮은 수준을 보였으나, 총탄소성분의 평균농도는 거의 비슷하였다(Han et al., 2013).

Table 12에서 보면, 연구기간 동안 측정된 OC와 EC의 평균농도는 계절별로 큰 차이는 없었으나 봄철이 다소 높고 여름철에 낮은 경향을 보였다. Sung et al.(2017)에 의하면, 국내 주요 도시와 배경지역인 백령도에서 측정된 탄소성분의 농도는 대체적으로 겨울철에 높게 나타났다. 그리고 우리나라의 풍상측에 위치한 중국의 해안도시인 Qingdao에서 측정한 탄소농도는 겨울철에 높고 여름철에 낮은 것으로 나타났다(Wu et al., 2017). 또한, 중국의 Fuzhou에서 측정된 OC 농도는 여름철 보다 겨울과 봄철에 약 2배 정도 높게 관측되기도 하였으며(Xu et al., 2012), 포르투갈의 도심지역에서도 겨울철에 높은 농도를 보였다(Custódio et al., 2016). 이와 같이 국내외에서 수행된 기존 연구에서는 탄소농도가 대체적으로 겨울철에 높은 경향을 보였는데, 이는 겨울철 난방기간 동안의 석탄 연소와 바이오매스 연소 등에 의한 영향이라고 지적하고 있다. 그러나 본 연구기간 동안의 탄소농도는 겨울철보다 봄철에 높은 농도를 나타내어 기존 연구와는 다소 다른 계절 변화 양상을 보였다.

Table 13. Comparison of OC and EC concentration in PM<sub>2.5</sub>

Sites	Periods	OC( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	EC( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	OC/EC	Region	References
Yeondong, Jeju	2017.1.-2018.12.	2.24±1.36	0.58±0.32	4.23	urban	This study
Seoul, Korea	2013	4.78	1.78	2.68	urban	Sung et al.(2017)
Daejeon, Korea	2013	4.89	2.18	2.24	urban	Sung et al.(2017)
Gwangju, Korea	2013	4.72	1.66	2.84	urban	Sung et al.(2017)
Busan, Korea	2008-2013	3.31±2.03	1.49±1.09	2.99	urban	Park(2014)
Qingdao, China	2006.3.-2007.2.	12.4	2.02	6.14	urban	Wu et al.(2017)
Fuzhou, China	2007.4.-2008.1.	8.50	2.17	3.9	urban	Xu et al.(2012)
Oporto, Portugal	2013.1.-2014.1.	6.2±4.8	5.0±3.1	1.28	urban	Custódio et al(2016)
Baengnyeong, Korea	2013	3.08	0.69	4.46	rural	Sung et al.(2017)
Gosan, Jeju	2009.10.-2010.6.	2.1±1.4	0.7±0.6	3 (4.2±6.9)*	rural	Han et al.(2013)

\*Averaged ratio of 1 hour data.

연구기간 동안 측정된 PM<sub>2.5</sub>에 함유된 OC와 EC의 농도, 그리고 OC/EC 비의 일변화를 Fig. 13에 나타내었다. 측정기간 동안 제주시 도심지역 PM<sub>2.5</sub>에 함유된 탄소성분의 농도변화를 보면, 전반적으로 2018년이 2017년에 비해 OC와 EC 농도의 변동폭은 작으나 OC/EC의 변동폭은 매우 큰 것으로 나타났다. 또한, 2017년과 2018년에 OC와 EC의 평균농도는 각각 2.53±1.60 μg/m<sup>3</sup>와 0.72±0.29 μg/m<sup>3</sup>, 1.93±0.98 μg/m<sup>3</sup>와 0.44±0.28 μg/m<sup>3</sup>으로, 2018년에 낮은 경향을 보였다. 2018년에는 2017년에 비해 PM<sub>2.5</sub>의 평균농도가 감소하였으며, 이 기간에 특히 EC의 농도가 낮았고 OC/EC 비는 대체적으로 높은 값을 나타내었다. Fig. 13에서 보면, 2018년 1월(Case I)과 2018년 8월(Case II)의 시료채취기간 중 일부 시료에서는 OC/EC 비가 10 이상의 높은 값을 나타내기도 하였다. Case I에 해당되는 시료채취일 중 일부는 북풍의 영향을 받고 있었으며, 하루를 제외하고 PM<sub>2.5</sub>의 농도도 연평균 대기환경기준인 15 μg/m<sup>3</sup> 이하로 낮은 수준을 유지하였다. 이 기간이 겨울철임에도 EC가 낮게 관측된 것은 제주지역의 북쪽에서 비교적 깨끗한 공기가 유입된 영향으로 추정된다. Case II에 해당되는 시료채취일의 주풍향은 동풍이었고 PM<sub>2.5</sub>의 농도 뿐만 아니라 OC와 EC도 Case I에서 보다 낮은 농도를 나타내었다. 이때는 평균풍속이 3.6 m/s로 제주지역의 동쪽 방향으로부터 깨끗한 공기가 비교적 빠르게 유입된 영향으로 판단된다. 또한 Case I과 II의 기간 중에는 강수가 관측된 날도 있었다. 강수의 영향과 대기 중에 1차적으로 배출된 EC의 농도가 낮아질수록 OC/EC 비의 편차는 크게 증가하는 것으로 나타났다(Han et al., 2013). 그러나 사면이 해양으로 둘러싸인 제주는 외부에서 유입되는 공기가 해양을 통과하면서 희석되는 효과와 더불어 해양에서 기인하는 OC의 영향으로 인한 농도의 변화도 고려해 보아야 할 것으로 판단되며, 이러한 제주도의 지리적 특성을 고려하여 OC의 생성기원을 확인하기 위한 지속적인 관측과 연구가 이루어져야 할 필요가 있다.

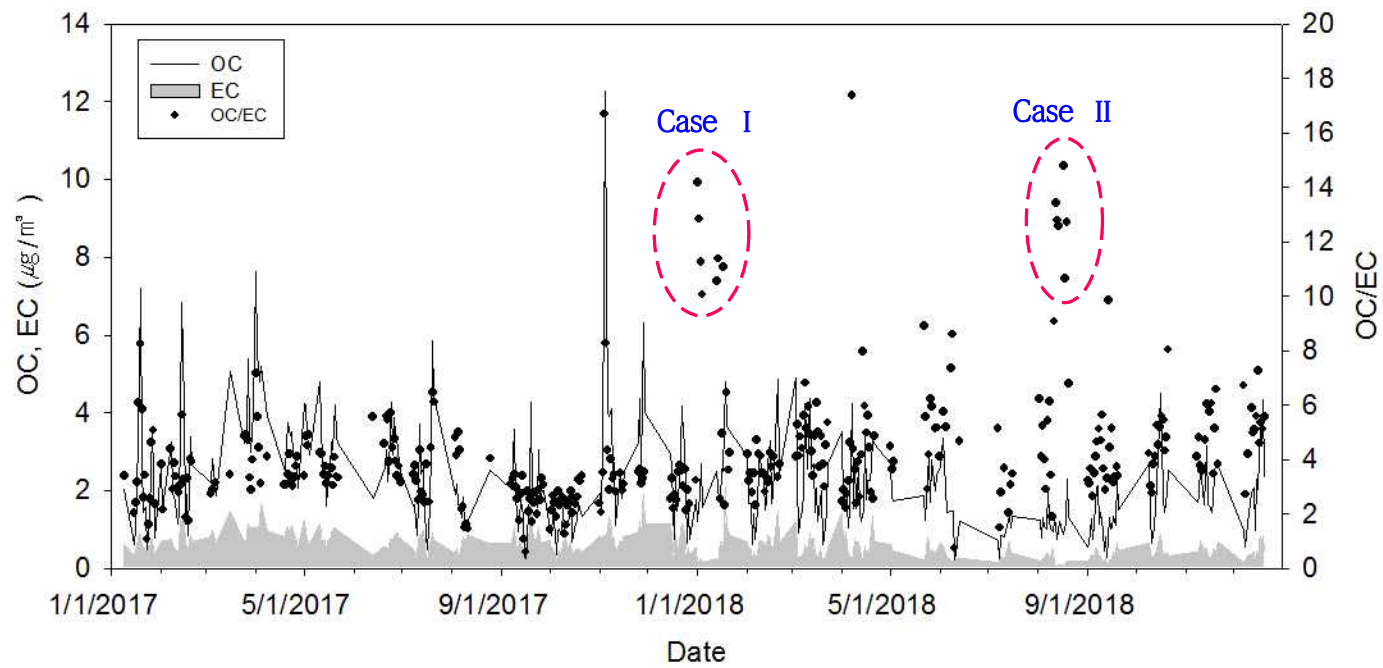


Fig. 13. Daily variation of OC, EC, and OC/EC.



보통 1차 생성 OC와 2차 생성 OC를 정량적으로 구분하기 힘들기 때문에 EC를 1차 생성 OC의 지시자로 사용하며, OC와 EC 사이의 상관성이 높게 나타나면 동일한 배출특성을 가지는 배출원에 의한 영향이 큰 것으로 유추할 수 있다 (Lim et al., 2012). 일반적으로 OC와 EC 모두 1차 오염원으로부터 기인할 때 높은 상관성을 나타내는 반면, SOC가 존재하는 조건에서는 낮은 상관성을 보인다 (Lin et al., 2009; Ji et al., 2016). Fig. 14는 연구기간 동안 측정된 OC와 EC 사이의 상관관계를 계절별로 나타낸 것이다. 측정기간 동안 OC와 EC 사이의 결정계수( $R^2$ )는 봄, 여름, 가을, 겨울철에 각각 0.58, 0.49, 0.39, 0.54로 나타남으로써 OC가 EC와는 서로 다른 배출원에서 기인했을 가능성이 크다고 할 수 있다. 이러한 결과로 볼 때, 제주시 도심지역에서는 SOC 생성에 대한 영향은 고려할 수 있지만 계절변화에 영향을 미칠만한 특징적인 오염원을 확인하는 것은 어려웠다. 본 연구결과와는 달리, 중국의 Beijing에서는 계절별로 OC와 EC 사이의 상관성이 뚜렷한 차이를 보였는데, 특히 여름철에는 장거리 이동 또는 국지적인 SOC 생성을 포함한 다양한 배출원의 영향으로 인해 낮은 상관성( $R^2=0.39$ )을 보였고, 겨울철에는 지역 난방과 자동차 배기가스에 의한 영향으로 인해 강한 상관성( $R^2=0.87$ )을 보였다고 하였다(Ji et al., 2016).

Fig. 15는  $PM_{2.5}$ 에 함유된 OC와 EC에 대한 polar plot 분포를 나타낸 것이다. 제주시 도심지역에서 측정된 탄소농도는 대체적으로 남서~북서 계열의 바람이 불 때 그리고 풍속이 비교적 약할 때에 높은 경향을 보였다. 본 연구에서 OC와 EC의 농도가 풍속이 낮을 때 증가하는 경향은 외부에서 유입된 오염물질과 국지적인 오염원으로부터 배출된 오염물질이 대기가 정체되는 기상조건에서 대기 중에 축적되어 영향이 나타났을 것으로 추정된다. 한편, OC의 경우에는 풍속이 강할 때도 농도가 증가하는 경향을 보여 EC 보다 장거리 이동에 의한 외부 유입의 영향을 많이 받는 것으로 판단된다. OC와 EC 농도는 오염원, 배출량, 그리고 바람, 강수와 같은 기상조건에 따라 크게 영향을 받는다(Lin et al., 2009). 특히 대기오염물질의 축적에 유리한 풍속이 낮은 조건 하에서 OC 농도가 높아지며(Ji et al., 2016), 풍속이 0.5 m/s에서 5 m/s 이상으로 증가할 때 OC와 EC 농도는 빠르게 감소하였고 이와 같이 바람에 따른 에어로졸 농도(wind-dependent aerosol concentration)의 변화 양상은 주로 봄철에 발견되기도 하였다(Lin et al., 2009).

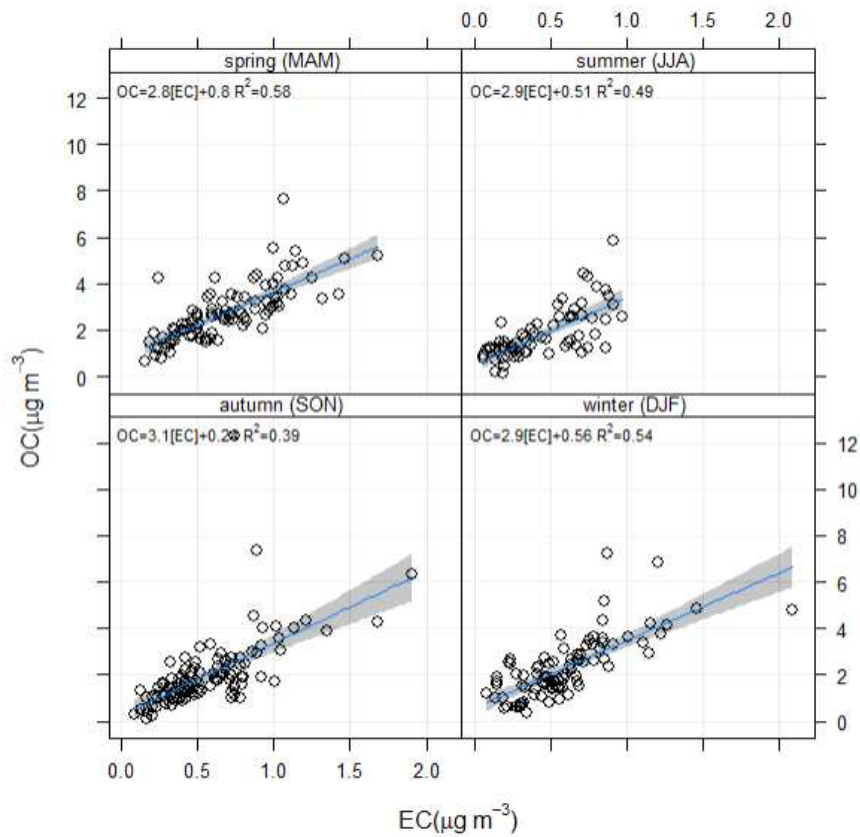


Fig. 14. Seasonal correlation between OC and EC in PM<sub>2.5</sub>. MAM, JJA, SON and DJF represent the initials of the month, which separate seasons, respectively.

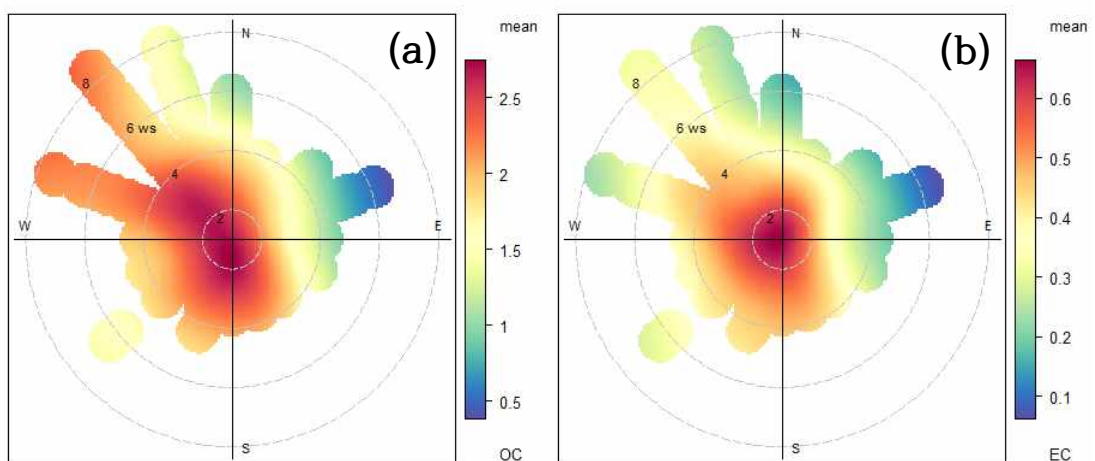


Fig. 15. Polar plots of (a) OC and (b) EC.

Fig. 16은 OC와 EC의 계절별 polar plot 분포를 나타낸 것인데, 봄철과 가을철에 OC의 농도는 비교적 강한 바람의 영향을 받고 있었다. 특히 가을철에 OC는 북풍의 영향을 받을 때 높은 농도를 보인 반면, EC는 주로 남풍의 영향을 받는 것으로 나타나 이들 간의 발생원이 서로 다를 것으로 추정된다.

PM<sub>2.5</sub>를 구성하고 있는 OC와 EC의 배출기원은 다르고, OC는 1차 배출 외에도 식물, 해양, 토양, 2차 생성 등 그 발생원이 다양하다. 지금까지 제주시 도심지역의 PM<sub>2.5</sub>에 함유된 탄소성분에 대해 살펴본 결과, 특히 EC의 농도는 국내외 다른 도심지역에 비해 훨씬 낮은 수준을 보여 제주시 도심지역에서는 1차 배출에 의한 영향이 적음을 알 수 있었다. OC의 농도는 SOC와 장거리 이동의 영향이 큰 것으로 추정되었으나, 지역적인 영향을 고려할 때 해양에 의한 영향도 배제할 수 없을 것으로 판단되었다. 그러나 이를 보다 명확하게 구분하기 위해서는 기류의 이동경로에 따른 분석 등을 통해 구체적으로 입증할 수 있는 추가적인 연구가 필요할 것 같다.

### 2.1.3. 원소성분

연구기간 동안 제주시 도심지역에서 측정된 PM<sub>2.5</sub>에 함유되어 있는 22개 원소성분의 평균농도와 농도범위를 Table 14와 Fig. 17에 나타내었다. PM<sub>2.5</sub>에 함유된 22개 원소성분 모두에 대한 총 평균농도는 979.5±414.3 ng/m<sup>3</sup>이었으며, PM<sub>2.5</sub> 질량농도의 7.0%를 차지하였다. 원소성분들 중에서도 Na, K, Fe, Al, Mg, Ca, Zn은 각각 394.1±187.7 ng/m<sup>3</sup>, 171.4±178.3 ng/m<sup>3</sup>, 115.7±85.9 ng/m<sup>3</sup>, 90.2±86.9 ng/m<sup>3</sup>, 73.8±34.7 ng/m<sup>3</sup>, 51.5±30.2 ng/m<sup>3</sup>, 30.7±21.1 ng/m<sup>3</sup>로 비교적 높은 농도를 나타내었으나, 그 외 나머지 원소들은 각각 10 ng/m<sup>3</sup> 이하로 미량 존재하였다. 특히 PM<sub>2.5</sub> 중에 비교적 높은 농도로 존재하는 Al, Fe, K, Na과 같은 원소들은 전체적인 농도범위의 변동폭이 크고, 75<sup>th</sup> 백분위수 이상의 농도범위가 넓게 나타났다. 그리고 이러한 원소성분들에서 이상치들이 많이 관측되었으며, 토양, 해양, 바이오매스 연소와 같은 오염원의 영향이 큰 기여를 한 것으로 판단된다.

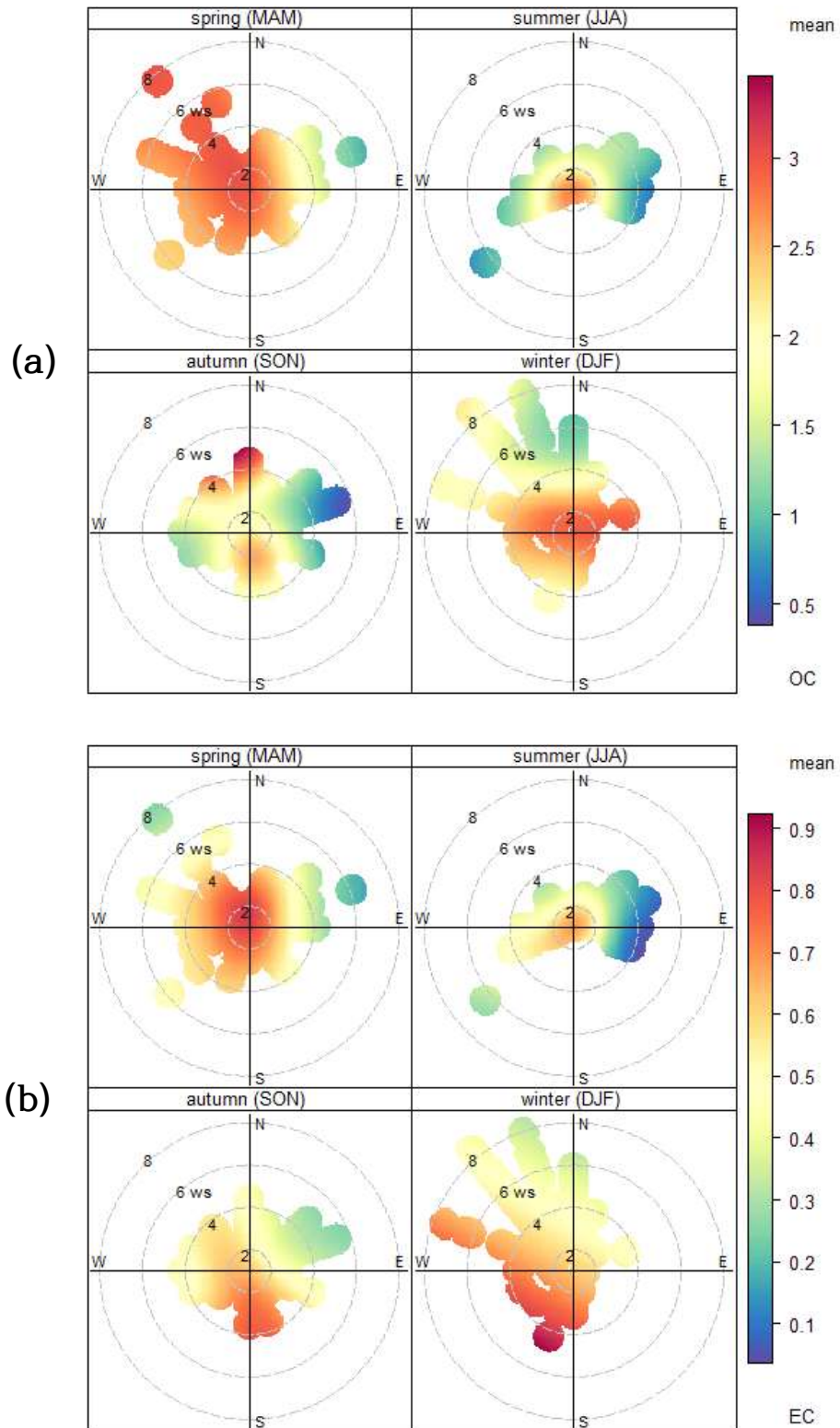


Fig. 16. Seasonal polar plots of (a) OC and (b) EC.

Table 14. Seasonal mean concentration (ng/m<sup>3</sup>) of 22 elements in PM<sub>2.5</sub>

	Average	Spring	Summer	Autumn	Winter
Elements	979.5±414.3	1,153.5±483.8	1,096.0±306.2	869.7±360.3	843.0±381.4
Al	90.2±86.9	129.0±128.9	88.4±85.2	66.0±40.5	80.5±58.0
As	1.6±1.1	1.7±1.2	1.1±0.8	1.6±1.1	1.7±1.2
Ba	4.2±4.4	5.2±3.1	4.0±2.3	3.3±1.6	4.4±7.7
Ca	51.5±30.2	59.3±24.8	70.0±37.6	48.9±24.5	32.7±23.6
Cd	0.3±0.4	0.4±0.7	0.2±0.2	0.3±0.3	0.3±0.3
Co	0.1±0.2	0.1±0.2	0.2±0.2	0.2±0.1	0.1±0.1
Cr	6.0±10.9	6.4±12.5	7.2±12.3	7.2±11.4	3.5±6.1
Cu	4.5±11.8	3.5±3.8	3.4±2.5	3.1±2.5	7.9±22.7
Fe	115.7±85.9	148.7±111.1	119.5±87.5	107.4±71.7	88.3±54.1
K	171.4±178.3	235.8±237.9	134.2±134.5	138.7±134.0	171.8±165.0
Mg	73.8±34.7	87.5±39.4	82.1±26.8	62.9±29.8	66.4±34.4
Mn	5.7±4.3	6.1±4.2	5.9±6.5	5.7±3.3	5.0±3.1
Mo	0.4±0.3	0.4±0.2	0.5±0.3	0.5±0.3	0.3±0.2
Na	394.1±187.7	406.8±170.7	513.7±194.9	361.9±178.4	330.0±168.8
Ni	5.1±8.8	3.5±1.9	7.1±8.6	7.1±13.7	2.8±3.5
Pb	9.5±11.7	11.0±18.5	6.0±6.3	8.9±6.1	11.3±10.1
Sb	1.2±2.6	1.7±4.6	0.8±0.5	1.2±1.4	1.1±1.0
Se	1.1±0.9	0.7±0.6	0.9±0.7	1.4±1.0	1.1±1.0
Sr	0.8±1.0	0.9±0.6	0.8±0.4	0.6±0.3	1.0±1.9
Ti	5.5±3.9	7.7±5.6	5.6±3.1	4.6±2.7	4.1±2.5
V	6.0±4.0	6.2±3.2	8.6±5.5	5.5±3.7	4.3±2.4
Zn	30.7±21.1	30.8±22.9	36.1±22.7	32.6±18.8	24.3±19.4

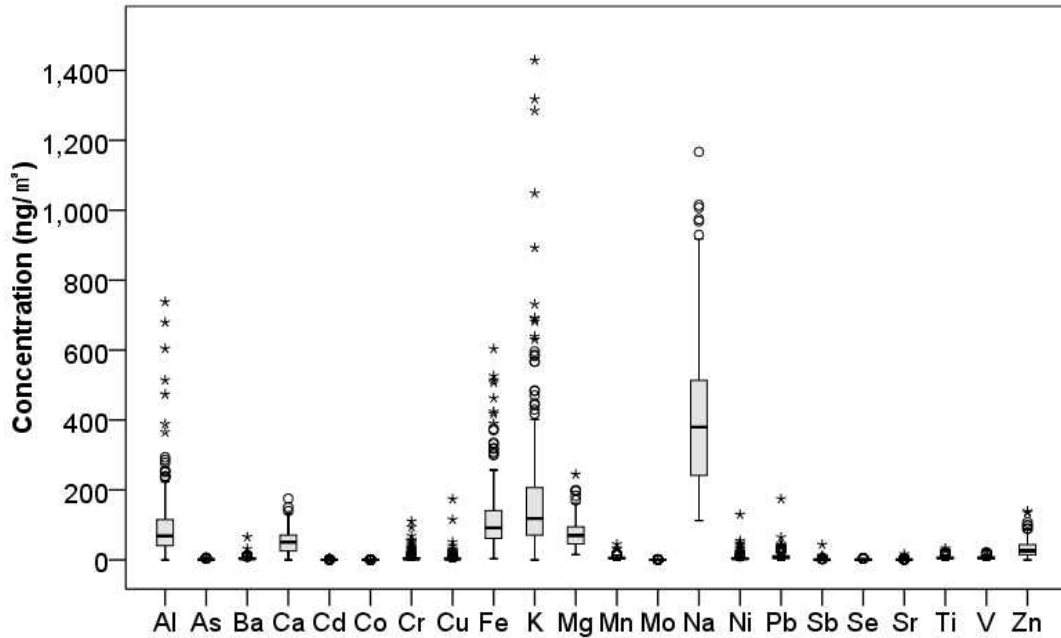


Fig. 17. Box plot of concentration data for 22 elements in PM<sub>2.5</sub>.

Fig. 18은 PM<sub>2.5</sub>에 함유된 22개 원소성분들의 총농도에 대한 비율을 나타낸 것이다. Na, Mg과 같은 해양 기원 원소가 47.77%, Fe, Al, Ca과 같은 지각 기원 원소가 32.83%로 많은 부분을 차지하고 있었다. 또한 지각 원소이면서 바이오매스 연소의 지표물질로 알려져 있는 K는 17.50%로 비교적 큰 비율을 나타내었으며, 다음으로 Zn이 3.14%를 차지하였다. 나머지 Pb, Cr, V, Mn, Ti, Ni, Cu, Ba, As, Sb, Se, Sr, Mo, Cd, Co는 각각 1.0% 이하의 낮은 비율로 함유된 것으로 나타났다.

본 연구에서는 지각 원소 중에 많은 양이 존재하는 것으로 알려진 Si 등 일부 원소들에 대한 분석결과가 반영되지 않았지만, 측정기간 동안 PM<sub>2.5</sub>에 함유되어 있는 22개 원소성분들에 대한 계절별 총 평균농도는 황사의 영향을 비교적 많이 받는 봄철(1,153.5±483.8 ng/m<sup>3</sup>)에 가장 높았고 여름(1,096.0±306.2 ng/m<sup>3</sup>), 가을(869.7±360.3 ng/m<sup>3</sup>), 겨울(843.0±381.4 ng/m<sup>3</sup>) 순으로 낮아지는 경향을 보였다. 해양 기원 원소성분인 Na은 여름철에 가장 높았으며, 지각 기원 원소성분인 Fe과 Al의 농도는 다른 계절에 비해 토양입자의 유입이 많은 봄철에 높게 나타났다. 서울, 대전, 광주 및 백령도 지역에서 측정된 지각 기원 원소성분들의 농도 역시

봄철에 높은 양상을 보였고(Sung et al., 2015; Sung et al., 2017), 제주 한라산에서도 봄철인 5월에 지각 기원 원소성분들이 뚜렷한 농도증가를 나타내었다(Lee and Hu, 2016). 본 연구에서 해염, 지각 또는 토양과 같은 자연 기원 원소성분을 제외한 인위 기원 원소들 중에서 많은 비율을 차지하고 있는 원소인 K은 봄철에 높고, Zn은 여름철이 다소 높은 농도를 나타내었다. K과 Zn은 지각에 포함되어 있기도 하지만 K의 경우 바이오매스 연소과정에서 배출되며(Cheng et al., 2014), Zn은 자동차와 관련하여 타이어 마모, 배기가스 등에서 인위적으로 배출되는 원소로도 알려져 있다(Sternbeck et al., 2002; Gugamsetty et al., 2012). Pb은 원소 성분들 중 유일하게 우리나라 대기환경기준으로 설정되어 있는 오염물질이며, 제주시 도심지역에서 측정된 Pb의 농도는 연평균 기준인  $0.5 \mu\text{g}/\text{m}^3$  보다 낮은 수준으로 겨울철과 봄철이 다소 높고 여름에 가장 낮은 경향을 보였다. Pb은 주로 자동차와 관련하여 배출되는 것으로 알려져 있으나(Sternbeck et al., 2002), 석탄 연소와 소각시설에서도 배출되는 물질이기도 하다(Calvo et al., 2013). Ni과 V은 석유와 같은 연료 연소의 지표로 널리 사용되고 있으며(Querol et al., 2007; Mooibroek et al., 2011), 여름철에 높고 겨울철에 낮은 농도를 나타내었다. Mn은 Fe과 함께 제동장치의 작동 시에 발생하는 입자에도 존재하는 것으로 알려져 있으며(Yang et al., 2013), 아스팔트 포장도로 등에서 발생된 입자물질에서 As, Pb과 같은 원소성분이 확인되기도 하였다(Canepari et al., 2008). As와 Se은 석탄 연소의 지표물질이며, Cu, Ba, Sb는 제동장치의 마모에 의해 배출되기도 한다(Sternbeck et al., 2002). 또한 Cr, Cd, Mo, Se, Co 등의 원소성분은 철강 산업, 제련 공정 등 산업 공정과 관련된다는 보고가 있다(Querol et al., 2007). 이러한 미량 원소성분들은 지역, 계절별로 농도분포가 다르게 나타나고 있으며, PM<sub>2.5</sub>에 아주 적은 양으로 존재하지만 오염원의 주요 추적자 역할을 하기 때문에 PM<sub>2.5</sub>의 발생원을 규명하는 데 중요하다. 특히 본 연구에서도 이들 원소성분들은 PMF 분석에서 추출된 각 요인들에 대한 오염원을 해석하는데 중요한 역할을 하였다. 이처럼 PM<sub>2.5</sub>에 함유된 원소성분들 중에서는 인체 노출 시 암을 유발하는 등 인체 유해성이 높은 성분들도 존재하는 것으로 알려져 있기 때문에(Li et al., 2016; Liu et al., 2017), PM<sub>2.5</sub>를 구성하는 원소성분들에 대한 농도분포 특성을 지속적으로 파악할 필요가 있다.

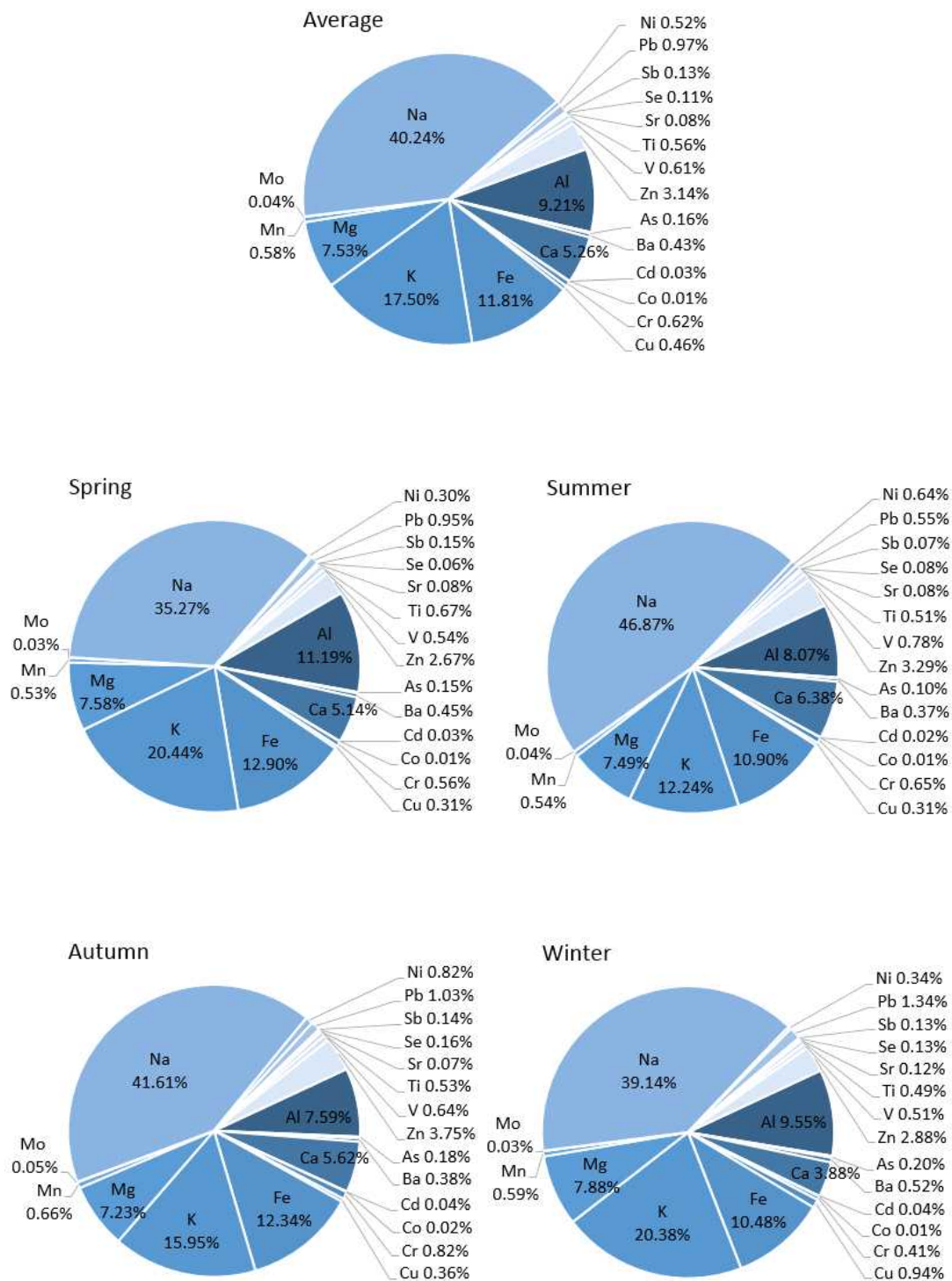


Fig. 18. Contribution ratio of 22 elements in PM<sub>2.5</sub>.



#### 2.1.4. PM<sub>2.5</sub>의 구성물질

지금까지 살펴본 PM<sub>2.5</sub>의 화학적 성분들을 근거로 앞서 2장에서 언급한 질량 재구성법을 이용하여 PM<sub>2.5</sub> 입자에 실제 존재하는 구성물질의 형태를 추정하였으며, PM<sub>2.5</sub>의 구성물질에 대한 농도를 재산정하여 Table 15에 나타내었다. 제주 시 도심지역 PM<sub>2.5</sub> 중에는 AMSUL과 AMNIT의 농도가 각각  $6.88 \pm 4.68 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ,  $2.49 \pm 3.64 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 2차 에어로졸이 가장 많은 양을 차지하고 있었다. 이로 볼 때 PM<sub>2.5</sub> 중 2차 에어로졸의 대부분은  $\text{NH}_4^+$ 와  $\text{SO}_4^{2-}$ 가 결합된 황산암모늄의 형태로 존재하는 것으로 판단된다(Wang et al., 2005; Xu et al., 2012; Custódio et al., 2016). 대기 중  $\text{NH}_3$ 는 sulfuric acid와 반응하여  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 와  $\text{NH}_4\text{HSO}_4$ 과 같은 황산암모늄의 생성을 촉진하고 반응 후 남은 과잉의  $\text{NH}_3$ 는 nitric acid와 반응하여  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  형태의 질산암모늄을 형성한다(Pathak et al., 2009; Meng et al., 2011).  $\text{NH}_4^+$ 의 농도는 대기 중  $\text{NH}_3$  농도와 밀접한 관련이 있는 것으로 알려져 있으나(Meng et al., 2011), 제주지역에서는 대기 중  $\text{NH}_3$ 에 대한 측정자료가 없어 지역 내 오염수준을 파악할 수는 없었다. 그러나 우리나라의 2016년도  $\text{NH}_3$  배출량 자료에 따르면, 제주지역 배출량(8,021.72 ton)은 국내 총배출량의 2.7%를 차지하였으며, 서울, 부산, 광주와 같은 국내 주요 대도시의 배출량보다 많은 것으로 나타났다(NIER, 2019). 특히 제주지역  $\text{NH}_3$  배출량 중 농업분야(분뇨관리, 비료 등)에서 차지하는 비율이 높아 추후 이와  $\text{NH}_4^+$ 과의 연관성에 대해서 반드시 살펴볼 필요가 있을 것이다. AMSUL과 AMNIT 다음으로 많은 양을 차지하는 것은 OM ( $3.13 \pm 1.91 \mu\text{g}/\text{m}^3$ )이었고, CM ( $1.14 \pm 0.91 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ), EC ( $0.58 \pm 0.32 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ), Sea salt ( $0.52 \pm 0.41 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ), TM ( $0.08 \pm 0.04 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ) 순으로 나타났다. 그리고 본 연구에서 확인되지 않은 수분 등을 포함한 기타(Others) 성분의 평균농도는  $2.08 \pm 2.20 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 를 차지하고 있었다. Fig. 19는 PM<sub>2.5</sub>를 구성하는 물질의 비율을 나타낸 것이다. 평균적으로 AMSUL 40.69%, OM 18.52%, AMNIT 14.75%과 같은 2차 에어로졸과 관련이 있는 성분들이 많은 비율을 차지하였으며, 다음으로 CM 6.76%, EC 3.45%, Sea salt 3.06%, TM 0.46% 순으로 나타났다. 본 연구에서 확인되지 않은 기타 성분은 PM<sub>2.5</sub> 중에 12.31% 정도 존재하였다. 즉, PM<sub>2.5</sub>에는 황산화물, 질소산화물, 암모니아, 휘발성 유기화합물 등이 화학반응을 통해서

변환된 2차 오염물질들이 주를 이루고 있고, 토양이나 해염과 같은 자연적 오염원에 의해 생성된 물질들도 함께 존재하는 것을 확인할 수 있었다. 이와 같이 PM<sub>2.5</sub>를 구성하고 있는 물질의 농도와 구성비율은 계절별로도 차이를 보이고 있었다. 제주시 도심지역에서는 AMSUL이 가장 큰 비율을 차지하고 있는데, 특히 대기 중 광화학반응에 의한 2차 에어로졸의 생성이 활발한 여름철에 그 비율이 가장 높았다. AMNIT의 농도는 겨울철에 가장 높았으며, 그 구성비율도 겨울철에 가장 높게 나타났다. OM과 EC는 봄철에 가장 높은 농도를 나타내었으며, 이들은 봄과 가을철에 비슷한 수준으로 높은 비율을 나타내었다. CM은 황사의 영향을 비교적 많이 받는 것으로 알려진 봄철에 가장 높았고, Sea salt의 농도와 구성비율은 여름철에 높은 경향을 보였다. TM은 계절별로 큰 차이를 보이지 않았다. 특히 AMSUL과 AMNIT은 서울, 부산과 같은 대도시에서도 PM<sub>2.5</sub> 질량농도의 50% 이상을 차지하였으며, AMSUL은 여름철, AMNIT은 겨울철에 높은 경향을 보여 본 연구결과와 비슷하였다(Moon et al., 2011; Park, 2014).

Table 15. The predicted concentration ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) of component material for PM<sub>2.5</sub> mass

	Average	Spring	Summer	Autumn	Winter
PM <sub>2.5</sub>	16.61±9.38	18.23±9.23	18.45±8.24	13.63±8.15	17.14±10.89
AMSUL	6.88±4.68	7.10±3.80	9.75±5.70	5.62±4.43	6.01±4.04
AMNIT	2.49±3.64	3.09±3.89	2.20±4.34	1.36±2.12	3.47±3.91
OM	3.13±1.91	3.87±1.72	2.56±1.52	2.79±2.16	3.21±1.81
EC	0.58±0.32	0.69±0.33	0.46±0.26	0.56±0.31	0.59±0.33
Sea salt	0.52±0.41	0.44±0.38	0.71±0.54	0.45±0.36	0.53±0.34
CM	1.14±0.91	1.57±1.36	1.17±0.81	0.91±0.48	0.96±0.58
TM	0.08±0.04	0.08±0.05	0.08±0.04	0.08±0.04	0.07±0.04
Others	2.08±2.20	1.68±1.87	2.30±2.15	2.03±2.30	2.39±2.38

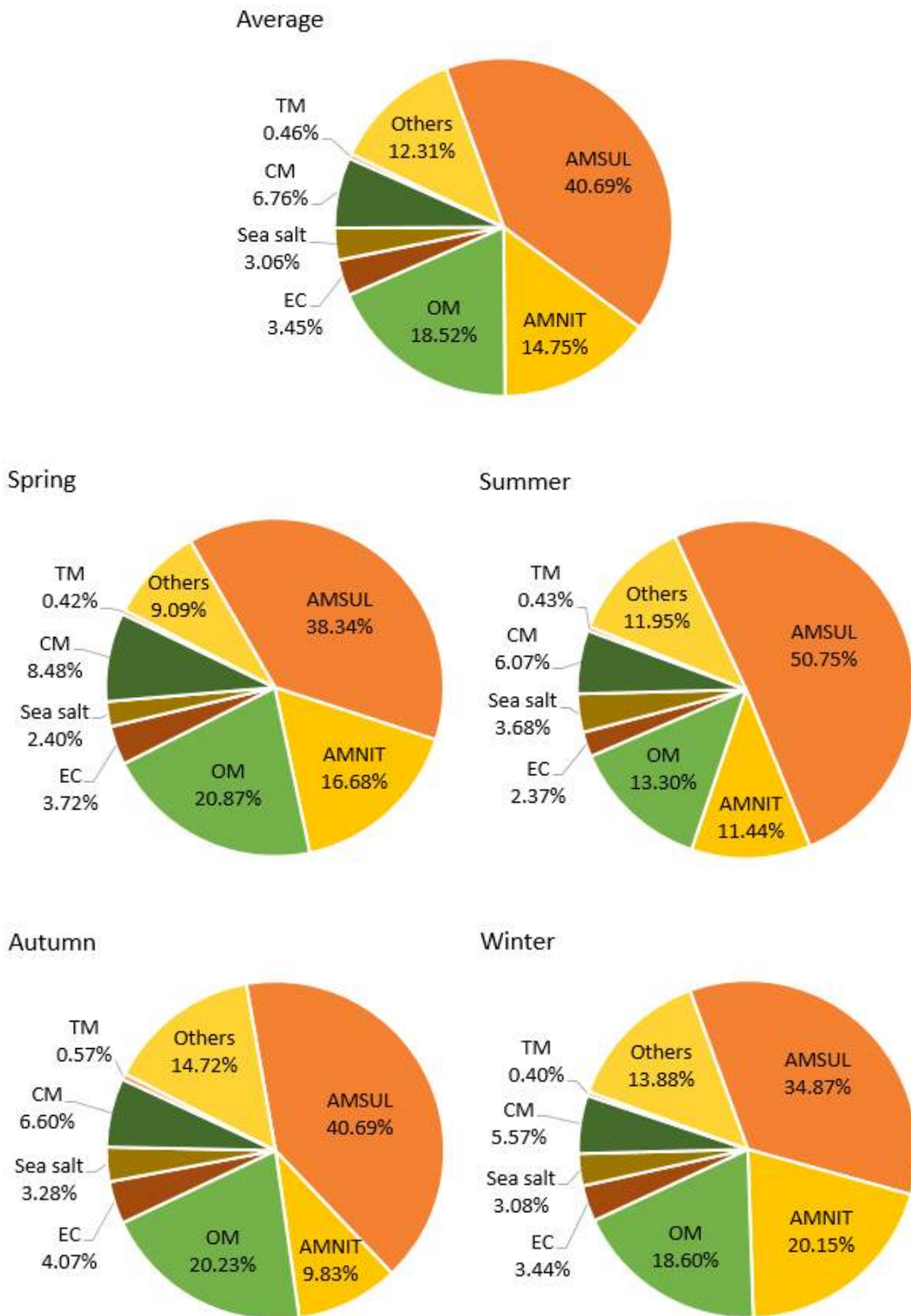


Fig. 19. Contribution ratio of component material in  $PM_{2.5}$  mass.

## 2.2. PM<sub>10</sub>의 화학적 조성

### 2.2.1. 이온성분

Table 16에는 2018년에 측정된 PM<sub>10</sub>에 함유되어 있는 이온성분에 대한 평균농도를 계절별로 정리하여 나타내었다. 측정기간 동안 제주시 도심지역 PM<sub>10</sub>에 포함된 수용성 이온성분의 평균농도는 14.31  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 이었고 PM<sub>10</sub> 질량의 45.4%를 차지하고 있었으며, 이 중 총양이온과 총음이온 성분의 평균농도는 각각  $4.07 \pm 2.07 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ,  $10.25 \pm 5.80 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 으로 나타났다. 이온성분은 PM<sub>10</sub>에 대해서도 중요한 구성 성분이지만, 본 연구에서 PM<sub>2.5</sub>에 함유된 총이온성분이 PM<sub>2.5</sub> 질량의 56.7%를 차지하고 있는 것으로 볼 때, 이온성분은 PM<sub>10</sub> 보다 PM<sub>2.5</sub>에서 더 큰 기여도를 나타내었다. 이온성분들 중에서도 특히 PM<sub>2.5</sub>에서 농도가 높았던 2차 에어로졸 이온성분들의 평균농도는 각각  $\text{SO}_4^{2-}$   $5.01 \pm 2.73 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ,  $\text{NH}_4^+$   $1.97 \pm 1.79 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ,  $\text{NO}_3^-$   $3.88 \pm 3.69 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 PM<sub>10</sub>에서도 높은 농도로 존재하였다. 또한 PM<sub>10</sub>에서는 PM<sub>2.5</sub>에서 0.2  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  이하의 낮은 농도로 존재하였던  $\text{Na}^+$ 와  $\text{Cl}^-$ 이 각각  $1.29 \pm 0.76 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 와  $1.22 \pm 1.20 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 뚜렷하게 높은 농도를 나타내어 해염입자에 의한 기여가 큰 것으로 판단된다. 그리고 PM<sub>10</sub>에 함유된  $\text{Ca}^{2+}$ 의 농도가 PM<sub>2.5</sub>에 비해 10배 이상 높은 농도를 보였으며, 그 외 이온성분들의 평균농도는 모두 0.2  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  이하의 낮은 농도로 존재하였다.

본 연구에서 PM<sub>2.5</sub>에 함유된 총이온성분들의 농도에 대한 계절변화는 PM<sub>2.5</sub> 질량농도의 변화와 유사한 형태를 보였으나, PM<sub>10</sub>에서는 다른 양상을 보여 PM<sub>10</sub>과 PM<sub>2.5</sub>에 기여하는 주요 물질이 다를 것으로 추정된다. 한편, PM<sub>10</sub>에 함유된 총이온성분의 계절별 평균농도는 겨울철에 가장 높은 농도를 나타내었다. 특히 PM<sub>10</sub>을 구성하고 있는 2차 에어로졸 이온성분들인  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{NO}_3^-$ 의 평균농도가 모두 겨울철에 높게 나타났다. 2차 에어로졸 이온성분들은 대기 중 가스상 전구물질인  $\text{SO}_2$ ,  $\text{NO}_x$ ,  $\text{NH}_3$ 가 복잡한 가스상 및 액상 화학 반응을 통해 형성되는 2차 이온성분들로서, 일반적으로 대기 중 광화학반응이 활발한 여름철에 높은 농도로 존재한다(Yao et al., 2016; Kim et al., 2018). 그러나 기온, 습도 등 기상조

건과 대기 중 복잡한 화학반응에 의한 영향을 받기 때문에 지역적으로 그리고 계절적으로 변동 특성이 다르게 나타나는 특징을 보이고 있다(Calvo et al., 2013). 연구기간 동안 동시에 채취된 PM<sub>10</sub>과 PM<sub>2.5</sub> 중 2차 에어로졸 이온성분들의 일변화와 시료채취지점이 위치하고 있는 연동 도시대기측정소에서 측정된 가스상 대기오염물질인 SO<sub>2</sub>와 NO<sub>x</sub> (NO+NO<sub>2</sub>)의 일평균농도를 Fig. 20과 21에 나타내었다. SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>의 계절별 평균농도는 여름철 보다 겨울철에 다소 높았는데, 겨울철에는 고농도 미세먼지와 함께 현저히 증가한 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>의 농도가 겨울철 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>의 평균농도 증가에 기여한 것으로 보인다. 또한 이처럼 고농도 미세먼지가 발생한 날(2018년 1월 18일)에는 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>의 농도가 증가한 반면, SO<sub>2</sub> 농도는 뚜렷한 증가는 보이지 않았다. 이때의 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>의 농도는 국지적인 영향보다는 외부로부터의 이동에 의해 영향을 받은 것으로 판단된다. 여름철에도 PM<sub>10</sub>과 PM<sub>2.5</sub>에서 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>의 농도가 높게 나타났으며, SO<sub>2</sub>의 농도도 다른 계절에 비해 비교적 높게 나타났다. 여름철에는 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>의 생성에 유리한 기상 조건으로 인해 가스상에서 입자상으로의 전환(gas-to-particle conversion)이 쉽게 이루어졌을 것으로 추정된다. NO<sub>3</sub><sup>-</sup>의 경우를 보면, 겨울철에 농도가 높고 여름철에 가장 낮아지는 경향을 보였으며, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>의 가스상 전구물질인 NO<sub>x</sub>의 농도 역시 겨울철에 높고 여름철에는 낮아지는 경향을 보였다. NO<sub>3</sub><sup>-</sup>의 생성은 가스상 전구물질의 배출, 온도와 습도 등 기상조건, 균일반응과 불균일반응 등 다양한 영향에 의해 복합적으로 일어난다. 특히 대기 중에서 생성된 질산암모늄은 20℃ 이상에서는 휘발하여 다시 질산을 형성하고, 이러한 휘발은 대기 중에서 혹은 샘플링 과정에서도 일어나기 때문에 겨울철에는 최댓값을 여름철에는 최솟값을 나타내는 특징이 있다(Calvo et al., 2013). 해양입자 성분인 Na<sup>+</sup>와 Cl<sup>-</sup>의 농도는 여름철과 봄철에 비교적 높은 농도를 나타내었으며, Ca<sup>2+</sup>는 특히 봄철에 높은 농도를 보여 토양입자에 의한 영향을 받은 것으로 판단된다. 바이오매스 연소의 지표물질로 알려져 있는 K<sup>+</sup>의 농도는 여름철에 낮고 겨울철에 높은 것으로 나타났고, 그 외 성분들은 계절별로 큰 차이를 보이지 않았다.

Table 16. Concentration ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) of ionic species in  $\text{PM}_{10}$  in 2018

	Average (n=52)	Spring (Apr., n=12)	Summer (Aug., n=17)	Autumn (Nov., n=10)	Winter (Jan., n=13)
Mass	33.42±21.15	44.94±34.37	26.93±5.27	23.44±8.89	38.95±20.33
Ions	14.31±7.81	13.60±5.62	12.55±2.26	11.89±5.75	19.14±12.79
$\Sigma\text{Cation}$	4.07±2.07	4.28±1.78	3.51±0.74	3.17±1.36	5.29±3.23
$\text{Ca}^{2+}$	0.49±0.55	0.94±0.79	0.18±0.08	0.26±0.15	0.67±0.50
$\text{K}^+$	0.15±0.09	0.17±0.08	0.08±0.03	0.14±0.05	0.23±0.12
$\text{Mg}^{2+}$	0.17±0.10	0.19±0.10	0.18±0.10	0.12±0.06	0.17±0.11
$\text{Na}^+$	1.29±0.76	1.38±0.68	1.65±0.91	1.08±0.61	0.89±0.49
$\text{NH}_4^+$	1.97±1.79	1.59±0.70	1.43±0.65	1.56±1.19	3.33±2.96
$\Sigma\text{Anion}$	10.25±5.80	9.32±3.91	9.03±1.66	8.72±4.41	13.85±9.58
$\text{Cl}^-$	1.22±1.20	1.61±1.16	1.34±1.64	0.96±0.83	0.91±0.72
$\text{NO}_3^-$	3.88±3.69	3.79±2.23	1.89±0.69	3.72±2.51	6.68±5.83
$\text{SO}_4^{2-}$	5.01±2.73	3.78±1.63	5.68±2.18	3.90±2.23	6.10±3.82
$\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	0.14±0.08	0.14±0.06	0.12±0.04	0.14±0.06	0.16±0.13
Ion/Mass	45.43%	35.68%	47.22%	49.33%	49.09%

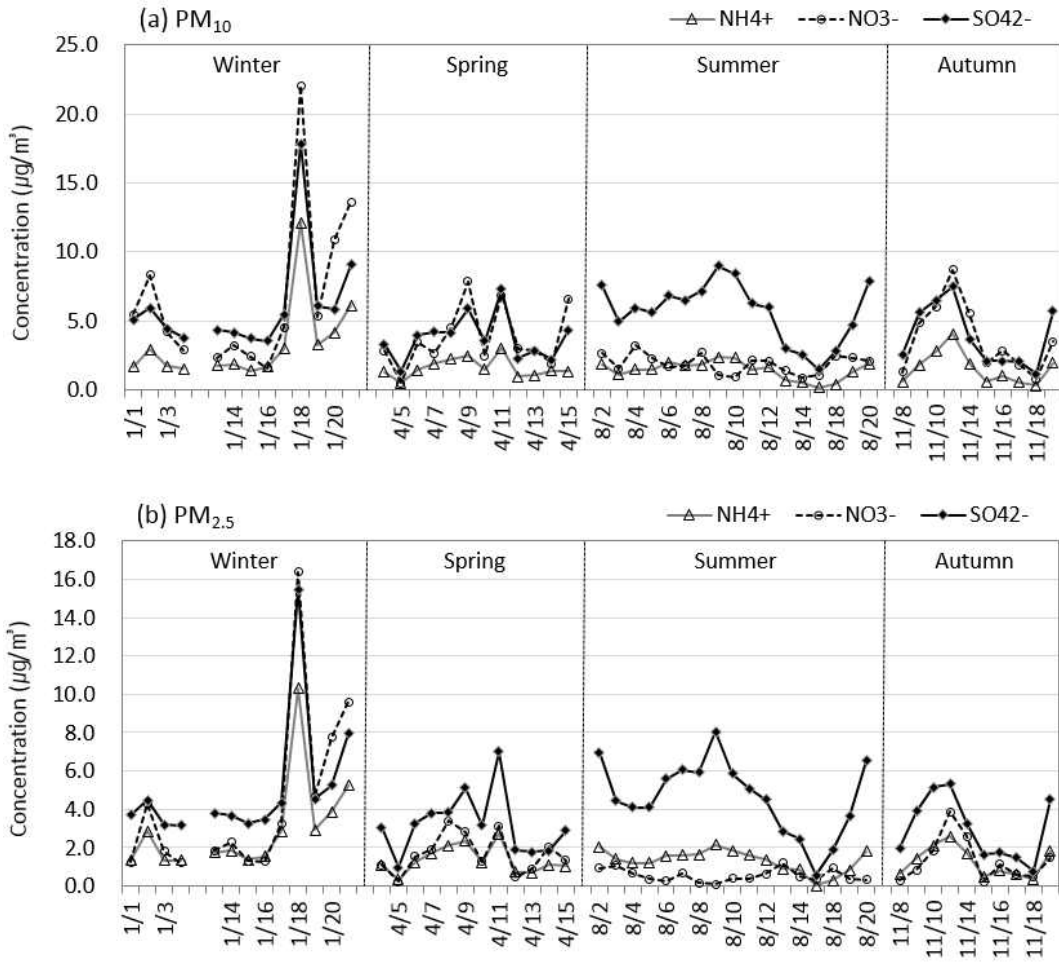


Fig. 20. Variation of  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{NO}_3^-$ , and  $\text{SO}_4^{2-}$  concentration ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) in (a)  $\text{PM}_{10}$  and (b)  $\text{PM}_{2.5}$  in 2018.

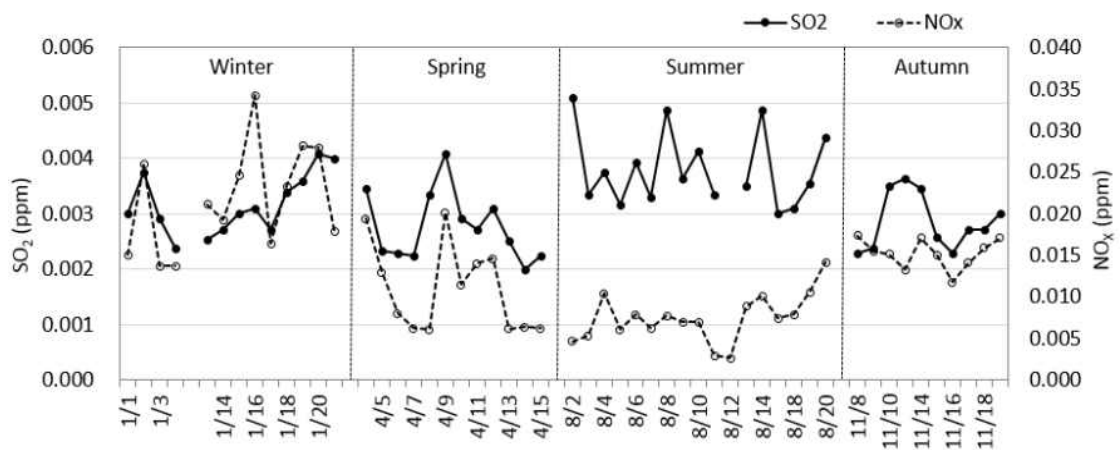


Fig. 21. Variation of  $\text{SO}_2$  and  $\text{NO}_x$  ( $\text{NO}+\text{NO}_2$ ) concentration at Yeondong air monitoring site in 2018.

### 2.2.2. 탄소성분

2018년에 동시에 측정된 제주시 도심지역 PM<sub>10</sub>에 함유된 탄소성분의 농도를 계절별로 정리하여 Table 17에 나타내었다. PM<sub>10</sub>에 포함된 총탄소성분의 평균농도는 3.32  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 이었으며, PM<sub>10</sub> 질량의 11.0%를 차지하는 것으로 나타났다. 한편, 본 연구기간 동안 PM<sub>2.5</sub> 중 총탄소성분은 PM<sub>2.5</sub> 질량의 18.0%를 차지하고 있었는데, 이로써 탄소성분은 PM<sub>10</sub> 보다 PM<sub>2.5</sub>에 기여가 큰 것으로 볼 수 있다. PM<sub>10</sub>을 구성하는 총탄소성분 중에서 OC와 EC의 평균농도는 각각 2.72 $\pm$ 1.25  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 와 0.60 $\pm$ 0.48  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 이었으며, OC는 PM<sub>10</sub> 질량의 9.1%, EC는 1.9%를 차지하였다. OC와 EC의 평균농도는 겨울철에 가장 높고 여름철에 가장 낮은 계절변화를 보였다. 특히 겨울철에 OC와 EC의 평균농도는 주로 여름철 평균농도의 2.2배와 2.8배 이상 높은 것으로 나타났다. 기존 연구에 따르면, Beijing과 Taijin에서 측정된 OC와 EC의 농도도 겨울철에 높고 여름철에 낮은 뚜렷한 계절변화를 보였으며, 난방 기간 동안 석탄소비가 많아지고 대기확산이 활발하지 않은 겨울철에 이러한 탄소성분의 농도가 증가한 것으로 보고하였다(Dan et al., 2004; Li and Bai., 2009).

Table 17. Concentration ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) of carbon species in PM<sub>10</sub> in 2018

	Average (n=52)	Spring (Apr., n=12)	Summer (Aug., n=17)	Autumn (Nov., n=10)	Winter (Jan., n=13)
Mass	33.42 $\pm$ 21.15	44.94 $\pm$ 34.37	26.93 $\pm$ 5.27	23.44 $\pm$ 8.89	38.95 $\pm$ 20.33
TC	3.32 $\pm$ 1.65	3.79 $\pm$ 1.31	1.97 $\pm$ 0.57	3.36 $\pm$ 0.92	4.62 $\pm$ 2.08
OC	2.72 $\pm$ 1.25	3.08 $\pm$ 1.19	1.65 $\pm$ 0.50	2.79 $\pm$ 0.75	3.72 $\pm$ 1.32
EC	0.60 $\pm$ 0.48	0.70 $\pm$ 0.28	0.32 $\pm$ 0.13	0.57 $\pm$ 0.20	0.90 $\pm$ 0.81
TC/Mass	11.00%	10.47%	7.39%	15.32%	12.90%



Fig. 22는 조대입자( $PM_{2.5-10}$ )와 미세입자( $PM_{2.5}$ )로 구분하여 이에 함유된 이온과 탄소성분들이 차지하는 농도의 비율을 나타낸 것이다.  $PM_{10}$ 과  $PM_{2.5}$ 의 많은 부분을 차지하고 있는 이온성분의 주요 구성성분인 2차 에어로졸 이온성분 중  $SO_4^{2-}$ 와  $NH_4^+$ 는 조대입자 보다 미세입자 중에 높은 비율로 존재하였고,  $NO_3^-$ 는 미세입자와 조대입자에 비슷한 비율로 존재하는 것을 볼 수 있었다.  $PM_{10}$ 에서 2차 이온성분 다음으로 농도가 높은  $Na^+$ 와  $Cl^-$ 는 미세입자 보다 조대입자에 높은 비율로 존재하였고,  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$  역시 조대입자에 많이 분포하고 있었다. 그리고  $K^+$ 와  $C_2O_4^{2-}$ 는 조대입자 보다 미세입자에 많은 비율로 존재하였다. 또한 OC와 EC도 미세입자에 높은 비율로 존재하는 것으로 나타났다. 본 연구와 동일한 장소인 연동 도시대기측정소에서 수행된 기존 연구에서도  $SO_4^{2-}$ ,  $NH_4^+$ ,  $K^+$ 는 미세입자 영역에 많이 분포하였고,  $Na^+$ ,  $Cl^-$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ 와 같은 성분들은 주로 조대입자 영역에 존재하는 것으로 보고되었다(Ko, 2015). 그리고 서울지역에서 측정된 탄소성분의 대부분이  $PM_{2.5}$ 에 존재하는 것으로 보고된 바 있다(Park et al., 2010).  $PM_{10}$ 과  $PM_{2.5}$ 에 함유된 이온과 탄소성분의 농도를 살펴본 결과, 2차 에어로졸과 연소와 관련된 인위 기원 성분은  $PM_{2.5}$ 에 높은 비율로 존재하였고, 토양과 해염과 관련된 자연 기원 이온성분은  $PM_{10}$ 에 기여가 높은 것을 알 수 있었다.

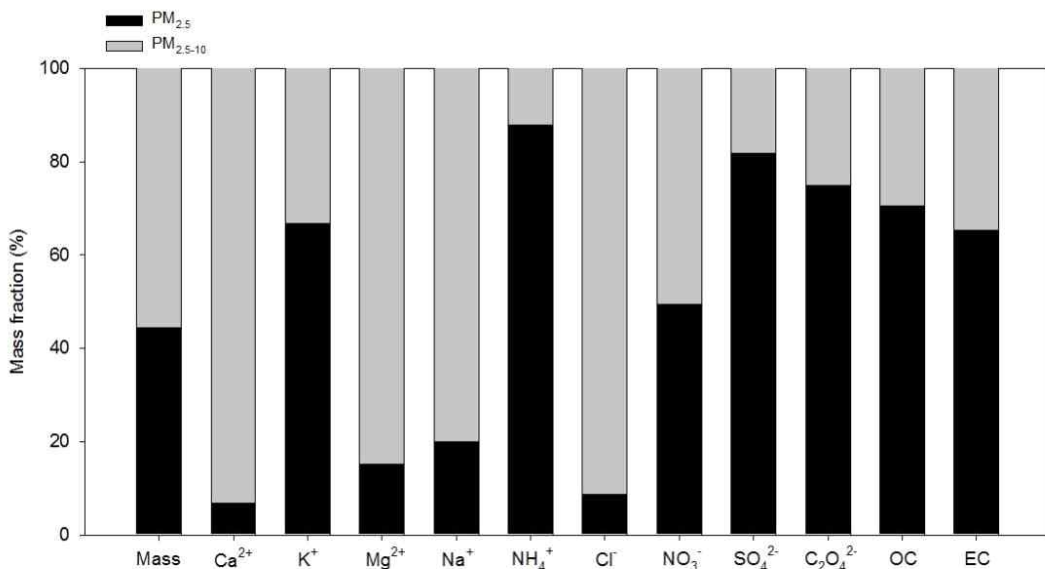


Fig. 22. Mass fraction of various chemical species in  $PM_{2.5-10}$  and  $PM_{2.5}$ .

### 2.2.3. 원소성분

2018년 1월, 4월, 8월, 11월에 동시 측정된 기간 동안에 PM<sub>10</sub>에 포함된 원소성분의 평균농도를 각각 Table 18에 나타내었다. PM<sub>10</sub> 중 총원소성분들의 평균농도는  $4.25 \pm 2.90 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 로, PM<sub>10</sub> 질량의 13.8%를 차지하였다. 한편, 본 연구에서 PM<sub>2.5</sub>에 함유된 원소성분은 PM<sub>2.5</sub> 질량의 7.0%를 차지하고 있었으며, PM<sub>10</sub>에 함유된 총원소성분은 PM<sub>2.5</sub>에 비해 2배 정도 높은 비율로 존재하는 것을 볼 수 있었다. 제주도 도심지역에서 수행된 기존 연구에서도 원소성분의 농도는 PM<sub>10</sub> 질량의 12.8%, PM<sub>2.5</sub> 질량의 6.5%를 나타내었다고 보고되었으며(Ko, 2015), PM<sub>2.5</sub> 보다는 PM<sub>10</sub>에서 원소성분의 농도가 높은 비율로 존재하는 것으로 알려져 있다(Gugamsetty et al., 2012; Liu et al., 2014). 측정기간 동안 PM<sub>10</sub>에 포함된 총원소성분의 계절별 평균농도는 봄, 여름, 가을, 겨울철에 각각  $7.49 \pm 4.00 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ,  $3.03 \pm 1.06 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ,  $2.24 \pm 0.60 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ,  $4.39 \pm 1.79 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 이었으며, 황사 등 토양입자의 유입이 많은 봄철에 가장 높은 농도를 나타내었다. 본 연구에서는 PM<sub>2.5</sub>에 함유된 원소성분 역시 봄철에 가장 높았으며, 제주 뿐만 아니라 국내 다른 지역에서 수행된 기존 연구에서도 PM<sub>10</sub>과 PM<sub>2.5</sub> 중 원소성분의 농도가 중국과 몽골로부터 황사의 유입의 영향으로 봄철에 높은 것으로 보고되고 있다(Lee, 2009; Kim, 2010; Lee and Hu, 2016).

조대입자와 미세입자 영역에서 원소성분들이 차지하는 농도의 비율은 Fig. 23에 제시하였다. Al, Ti, Ca, Fe 등과 같은 지각 기원 원소성분과 Na, Mg과 같은 해양 기원 원소성분, 그리고 지각원소이면서 바이오매스 연소의 지표물질인 K 등 비교적 자연 기원 원소성분들은 조대입자에 기여가 크고, As, Cd, Pb 등 주로 인위 기원 원소성분들은 미세입자 영역에 높은 비율로 존재하는 것으로 나타났다. 기존 연구에서도 원소성분들에 대한 PM<sub>2.5</sub>/PM<sub>10</sub> 비율을 보면, Al, Ca, Fe, Mg, Na과 같은 자연적 오염원에서 배출되는 성분들은 PM<sub>2.5</sub>/PM<sub>10</sub>가 0.35 이하의 낮은 값으로 주로 조대입자 영역에 많이 분포하는 것으로 나타났고, Se, V, Cd, Pb, As, Ni 등은 0.5 이상으로 PM<sub>2.5</sub>에 차지하는 비율이 높았다(Ko, 2015).

Table 18. Concentration (ng/m<sup>3</sup>) of elements in PM<sub>10</sub> in 2018

	Average (n=52)	Spring (Apr., n=12)	Summer (Aug., n=17)	Autumn (Nov., n=10)	Winter (Jan., n=13)
Al	664.4±888.3	1402.1±1446.8	227.1±128.8	285.3±164.5	846.9±649.3
As	1.65±1.36	1.94±1.32	0.76±0.42	1.70±0.74	2.49±1.90
Ba	13.94±9.92	21.92±14.99	6.46±1.78	13.80±2.60	16.48±7.28
Ca	211.5±181.8	431.1±230.0	104.2±30.21	91.4±32.0	241.8±111.7
Cd	0.27±0.26	0.26±0.18	0.11±0.08	0.35±0.17	0.45±0.38
Co	0.49±0.67	0.45±0.44	0.82±1.05	0.28±0.09	0.27±0.17
Cr	22.70±49.00	5.81±9.70	58.34±74.56	5.66±3.25	4.71±3.77
Cu	6.45±3.10	5.45±3.13	5.05±2.01	7.44±1.29	8.44±4.06
Fe	678.4±663.8	1083.0±1152.9	558.1±366.1	318.0±128.7	739.5±408.2
K	415.0±355.1	674.8±369.8	115.8±27.4	190.4±76.1	739.3±234.2
Mg	484.1±532.7	1131.6±790.3	252.1±109.8	197.5±65.0	410.3±210.7
Mn	17.98±15.93	26.39±25.88	15.38±11.78	11.29±5.54	18.79±11.78
Mo	0.60±0.57	0.44±0.17	0.87±0.89	0.56±0.32	0.44±0.25
Na	1620.2±1196.4	2572.1±1936.3	1588.2±843.7	1030.6±506.9	1236.8±385.1
Ni	14.84±29.90	4.22±3.93	35.89±46.18	6.51±2.48	3.51±0.95
Pb	9.19±7.89	9.28±3.43	2.82±1.33	12.55±6.40	14.84±10.90
Sb	1.58±1.95	1.06±0.66	0.81±0.54	3.35±3.75	1.72±1.03
Se	2.00±0.94	1.73±0.53	1.65±0.41	2.23±0.71	2.52±1.53
Sr	3.76±3.38	6.42±5.22	1.94±0.59	2.45±0.90	4.70±2.90
Ti	35.05±36.86	59.28±66.60	23.11±12.74	21.55±8.15	38.69±22.09
V	7.47±3.21	8.59±3.20	8.62±3.49	3.87±1.71	7.69±1.40
Zn	34.41±27.20	40.34±17.63	19.22±7.96	30.62±11.46	51.7±44.47
E/M*	13.82%	22.04%	11.47%	10.22%	12.06%

\* E/M : concentration ratio of Elements/Mass

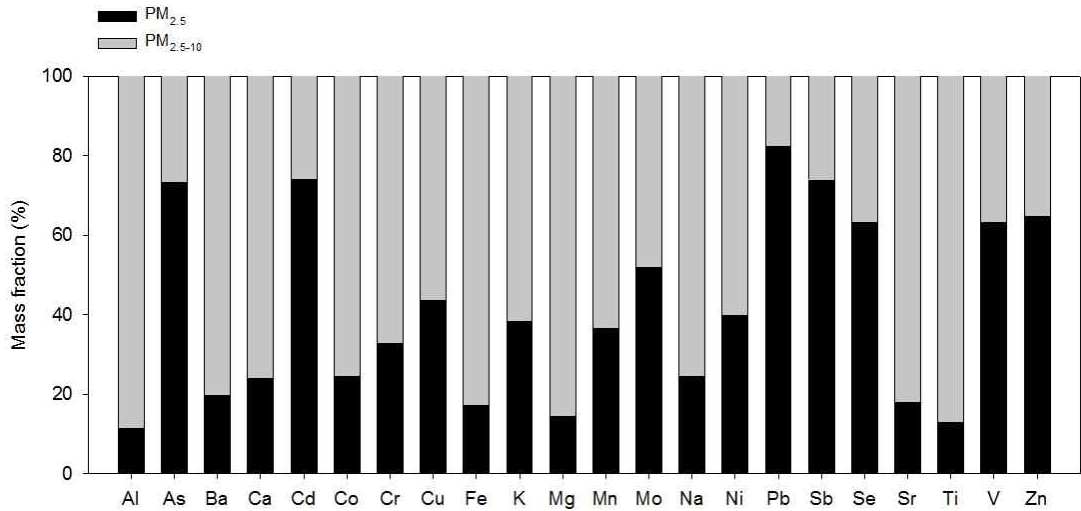


Fig. 23. Mass fraction of elements in PM<sub>2.5-10</sub> and PM<sub>2.5</sub>.

#### 2.2.4. PM<sub>10</sub>과 PM<sub>2.5</sub>의 구성물질 비교

Table 19와 20은 2018년에 동시 측정된 기간 동안 PM<sub>10</sub>과 PM<sub>2.5</sub>의 화학성분들의 농도를 실제 존재하는 형태로 재산정하여 나타낸 것이다. PM<sub>10</sub>의 구성물질에 대한 평균농도를 살펴보면, CM이 8.22±10.07 μg/m<sup>3</sup>로 가장 높고 다음으로 AMSUL 6.91±3.76 μg/m<sup>3</sup>, AMNIT 5.03±4.79 μg/m<sup>3</sup>, OM 3.80±1.75 μg/m<sup>3</sup>, Sea salt 3.27±1.92 μg/m<sup>3</sup>, EC 0.60±0.48 μg/m<sup>3</sup>, TM 0.14±0.09 μg/m<sup>3</sup> 순으로 나타났다. 한편, PM<sub>2.5</sub>의 구성물질의 평균농도는 AMSUL 5.66±3.29 μg/m<sup>3</sup>, OM 2.68±1.31 μg/m<sup>3</sup>, AMNIT 2.48±3.54 μg/m<sup>3</sup>, CM 1.02±0.76 μg/m<sup>3</sup>, Sea salt 0.65±0.48 μg/m<sup>3</sup>, EC 0.39±0.33 μg/m<sup>3</sup>, TM 0.06±0.04 μg/m<sup>3</sup> 순으로 PM<sub>10</sub>의 구성물질과는 다른 농도분포를 보였다.

Fig. 24에는 동시 측정된 PM<sub>10</sub>과 PM<sub>2.5</sub>에 대한 구성물질의 조성 비율을 나타내었다. PM<sub>10</sub> 중에는 CM의 비율이 24.6%로 가장 많았고, PM<sub>2.5</sub> 중에는 AMSUL이 38.5%로 가장 많은 비율을 차지하는 것으로 나타났다. 이는 PM<sub>10</sub>에는 토양입자, PM<sub>2.5</sub>에는 2차 에어로졸이 가장 주된 오염원일 가능성을 보여주고 있다. 또한

PM<sub>10</sub>의 구성물질 중에서 CM과 Sea salt가 PM<sub>2.5</sub> 보다 뚜렷하게 높은 비율을 보였으며, PM<sub>2.5</sub> 중에는 AMSUL과 OM이 PM<sub>10</sub> 보다 많은 비율로 존재하고 있었다. 서울지역에서 미세먼지를 구성하는 물질의 비율도 PM<sub>10</sub>에는 CM (19%), PM<sub>2.5</sub>에는 AMSUL (21%)이 가장 많이 차지하는 것으로 보고된 바 있다(Park et al., 2010).

PM<sub>10</sub>과 PM<sub>2.5</sub>에 대한 구성물질의 계절변화를 살펴보면, PM<sub>10</sub>과 PM<sub>2.5</sub>가 동시에 측정된 기간 동안 2차 에어로졸의 주요 성분인 AMSUL은 겨울철과 여름철이 비교적 높은 농도를 나타내었고, AMNIT은 겨울철에 특히 높은 농도로 존재하였다. OM과 EC 역시 외부로부터 오염물질의 유입이 많은 겨울철에 높은 농도를 보였으며, Sea salt는 여름철에 높은 경향을 보였다. CM은 토양입자의 유입이 많은 봄철에 높게 나타났으며 특히 PM<sub>10</sub>에서 높은 농도로 존재하였다.

Fig. 25에는 측정기간 동안 PM<sub>10</sub>과 PM<sub>2.5</sub>에 대한 구성물질의 일농도 변화를 나타내었다. PM<sub>10</sub>에 대한 구성물질의 일변화를 보면, CM이 차지하는 비중이 PM<sub>2.5</sub>에서 보다 대체적으로 높은 것을 볼 수 있으며, 특히 봄철인 4월 측정기간 동안 뚜렷하게 나타났다. 3~5월 사이는 우리나라에 황사 등 토양입자의 유입이 많은 시기이기도 하며, 특히 2018년 4월 15일에는 황사가 관측된 날로써 PM<sub>10</sub> 중에 CM이 많은 부분을 차지하는 것으로 나타났다. 그러나 PM<sub>2.5</sub>의 구성물질의 농도는 뚜렷한 변화를 보이지 않았다. 한편, PM<sub>2.5</sub>의 경우는 전체적으로 2차 에어로졸 성분인 AMSUL과 AMNIT의 비율이 높은 분포를 보이고 있었으며, 특히 1월의 고농도 피크 발생 시에는 이들 성분이 거의 대부분을 차지하고 있었다. PM<sub>2.5</sub>가 고농도로 나타날 때는 PM<sub>10</sub>에서도 2차 에어로졸 성분의 농도가 뚜렷한 증가를 보였으며, PM<sub>2.5</sub>/PM<sub>10</sub> 비가 0.76으로 미세입자가 차지하는 비율이 높게 나타났다. 지금까지 살펴본 바에 의하면, 토양입자에 의한 영향이 클 때는 PM<sub>10</sub>의 농도가 높아지고, 2차 에어로졸이 많이 형성되었을 경우는 PM<sub>2.5</sub>가 고농도로 발생할 수 있다. 그리하여 본 연구에서는 미세먼지의 고농도 발생 사례에 대한 화학성분의 변화에 대해 다음 절에서 좀 더 구체적으로 살펴보았다.

Table 19. Concentration ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) of component material in  $\text{PM}_{10}$  mass

	Average (n=52)	Spring (Apr., n=12)	Summer (Aug., n=17)	Autumn (Nov., n=10)	Winter (Jan., n=13)
$\text{PM}_{10}$	33.42±21.15	44.94±34.37	26.93±5.27	23.44±8.89	38.95±20.33
AMSUL	6.91±3.76	5.22±2.25	7.84±3.00	5.38±3.08	8.42±5.27
AMNIT	5.03±4.79	4.92±2.89	2.46±0.90	4.83±3.26	8.66±7.56
OM	3.80±1.75	4.31±1.67	2.31±0.69	3.90±1.05	5.21±1.85
EC	0.60±0.48	0.70±0.28	0.32±0.13	0.57±0.20	0.90±0.81
Sea salt	3.27±1.92	3.51±1.72	4.18±2.32	2.75±1.54	2.27±1.23
CM	8.22±10.07	16.45±16.66	3.67±1.62	3.61±1.89	10.12±7.20
TM	0.14±0.09	0.13±0.07	0.16±0.12	0.10±0.03	0.14±0.08

Table 20. Concentration ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) of component material in  $\text{PM}_{2.5}$  mass

	Average (n=52)	Spring (Apr., n=12)	Summer (Aug., n=17)	Autumn (Nov., n=10)	Winter (Jan., n=13)
$\text{PM}_{2.5}$	14.68±9.1	12.67±5.82	13.5±3.35	10.45±5.61	21.35±14.62
AMSUL	5.66±3.29	4.44±2.26	6.37±2.69	4.11±2.29	7.03±4.64
AMNIT	2.48±3.54	2.17±1.32	0.71±0.43	1.73±1.51	5.68±5.80
OM	2.68±1.31	2.85±1.40	1.70±0.56	2.88±0.82	3.66±1.46
EC	0.39±0.33	0.46±0.19	0.21±0.12	0.44±0.16	0.53±0.55
Sea salt	0.65±0.48	0.56±0.28	1.15±0.48	0.33±0.13	0.34±0.16
CM	1.02±0.76	1.44±1.14	1.02±0.58	0.47±0.21	1.06±0.59
TM	0.06±0.04	0.06±0.03	0.06±0.04	0.06±0.03	0.08±0.04

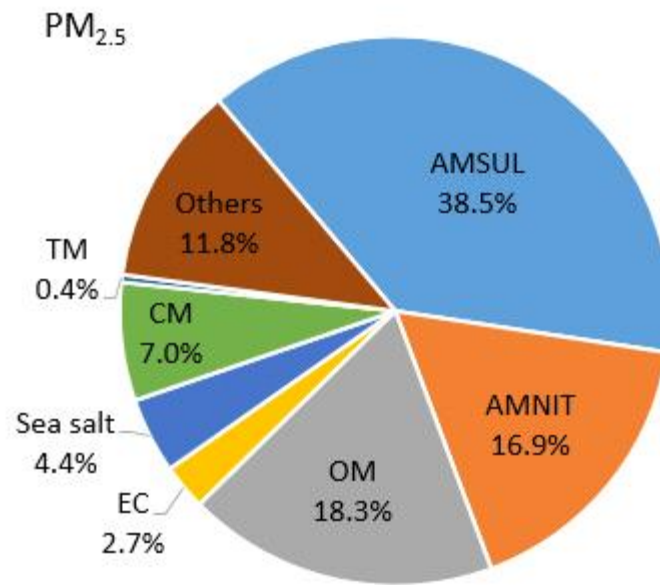
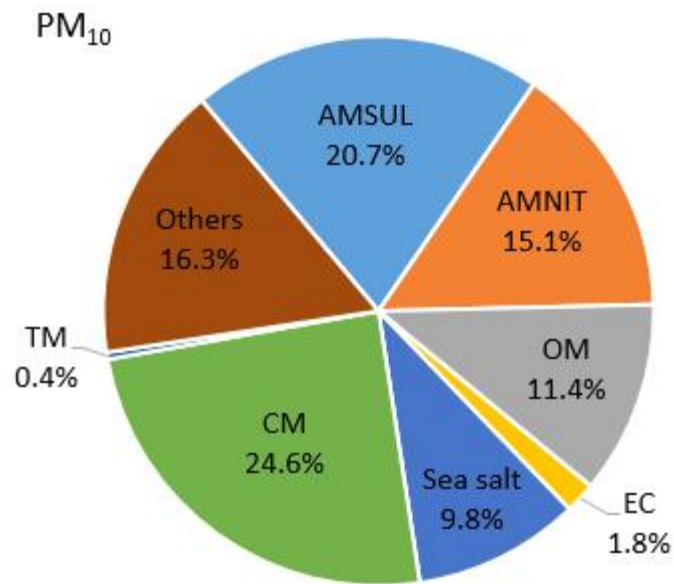


Fig. 24. Contribution ratio of component material in  $PM_{10}$  and  $PM_{2.5}$  mass.

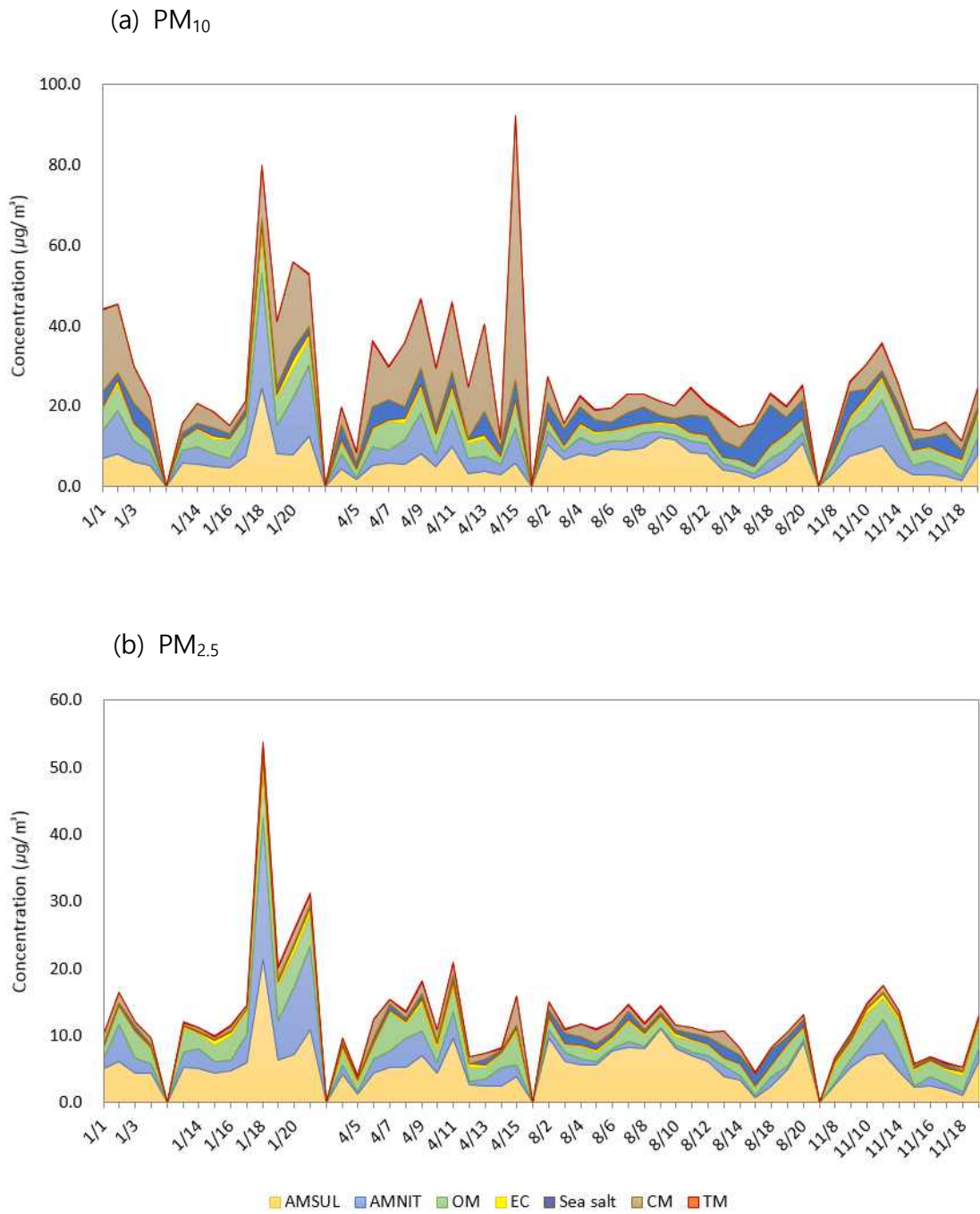


Fig. 25. Daily variation of component material in PM<sub>10</sub> and PM<sub>2.5</sub> mass.



### 3. 미세먼지의 오염원 추정

#### 3.1. 발생기원 평가지표

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

대기 중으로 배출된 가스상 오염물질인  $\text{SO}_2$ 와  $\text{NO}_2$ 는 배출원이 서로 다르며 이들은 각각  $\text{SO}_4^{2-}$ 와  $\text{NO}_3^-$ 의 전구물질이다. 따라서 많은 연구에서 미세먼지에 대한  $\text{NO}_3^-/\text{SO}_4^{2-}$  비는 서로 다른 주요 인위적 활동의 기여도를 판단하는 지표로 널리 사용되고 있다. 일반적으로  $\text{NO}_3^-/\text{SO}_4^{2-}$  비가 크면 자동차와 같은 이동오염원으로부터의 배출에 기인하는  $\text{NO}_3^-$ 의 기여가 더 크다는 것을 나타내고,  $\text{NO}_3^-/\text{SO}_4^{2-}$  비가 작으면 자동차보다는 오히려 산업 활동과 같은 고정오염원에 의한 영향이 지배적인  $\text{SO}_4^{2-}$ 의 기여가 더 크다는 것을 의미한다(Arimoto et al., 1996; Satsangi et al., 2013; Ko et al., 2015; Lee and Hu, 2016).

2017년부터 2018년까지 측정된  $\text{PM}_{2.5}$ 에 대한  $\text{NO}_3^-/\text{SO}_4^{2-}$  비를 기존 연구결과와 비교하여 Table 21에 나타내었다. 제주시 도심지역에서 측정된  $\text{PM}_{2.5}$ 에서의  $\text{NO}_3^-/\text{SO}_4^{2-}$  비는 0.42이었다. 이러한 결과는 국가배경지역인 제주도 해안가에 위치한 고산리와 한라산 중턱의 산림지역에서 측정된 값인 0.13 보다 크게 높은 값을 알 수 있다(Ko et al., 2015; Lee and Hu, 2016). 그리고 본 연구에서  $\text{NO}_3^-/\text{SO}_4^{2-}$  비는 중국에서도 특히 자동차 배출에 의한 기여가 큰 Beijing에서 측정된 0.71 보다 낮았으나, 중국의 다른 도시지역인 Fuzhou(0.41)와 Qingdao(0.48)와는 비슷한 수준이었다. 중국에서  $\text{NO}_3^-/\text{SO}_4^{2-}$  비가 0.3~0.5의 범위로 낮은 것은 황을 포함한 석탄의 광범위한 사용 때문이라고 지적하고 있다(Wu et al., 2017). 그렇지만 제주지역은  $\text{SO}_x$  배출량이 국내  $\text{SO}_x$  총배출량의 0.6% 정도로 극히 적은 지역이므로(NIER, 2019) 중국처럼 지역내  $\text{SO}_x$  배출에 의한 영향이라고만 볼 수는 없다.

본 연구에서 계절별  $\text{NO}_3^-/\text{SO}_4^{2-}$  비를 살펴보면, 겨울철에는 0.61로써 중국의 Fuzhou와 Qingdao에서 겨울철에 측정된 수치와 비슷한 수준으로 높게 나타났다.

앞서 소개한 한라산 중턱에서 측정된 결과에서도 겨울철이 다른 계절에 비해 높았다. 중국 Beijing에서의 결과와 비교해 보면, 겨울철에는 오히려 제주시 도심지역이 더 높은 값을 나타내었고, 다른 계절에는 Beijing 보다 1/2 이상 낮은 수치를 보였다. 자동차의 통행이 많은 Beijing에서 겨울철에 0.49 수준의 낮은 값을 나타낸 것은 많은 양의 SO<sub>2</sub> 배출로 인한 것이라고 보고하였다(Wang et al., 2005). 본 연구에서 겨울철에 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>/SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 비가 높은 것은 기온이 낮은 겨울철에 질산염 입자의 농도가 높아지고, 북서풍의 영향으로 외부로부터 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>/SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 비가 큰 입자가 유입되었기 때문으로 보인다. Fig. 5와 Fig. 11에서 본 바와 같이 제주지역은 북서풍의 영향이 강할 때 PM<sub>2.5</sub>의 농도와 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>의 농도가 높은 경향을 나타내었다. 또한 PM<sub>2.5</sub> 농도가 24시간 대기환경기준(35 µg/m<sup>3</sup>)을 초과하는 날(고농도 일)과 그렇지 않은 날(정상시)의 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>/SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 비는 각각 0.91과 0.39로 나타났다. 고농도 일에는 정상시에 비해 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>/SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 비가 2배 이상 높은 값을 보였으며, 정상시의 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>/SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 비도 배경지역에 비해 높은 값을 보이고 있었다. 또한 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>와 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>의 가스상 전구물질인 SO<sub>2</sub>와 NO<sub>2</sub>의 농도를 제주도내 도시대기측정망에서 측정된 결과로 살펴보았다. 제주도내 도시대기측정망 중 연동 도시대기측정소에서 고농도 일에 SO<sub>2</sub>와 NO<sub>2</sub>의 농도는 각각 3.6 ppb와 16.4 ppb이었고, 정상시에 SO<sub>2</sub>와 NO<sub>2</sub>의 농도는 2.8 ppb와 11.3 ppb로 고농도 일에는 가스상 전구물질도 다소 높은 농도를 나타내었다. 한편, 제주도내에서도 도심지역에 위치한 연동 도시대기측정소와 차량통행이 많지 않은 전원지역에 위치한 성산읍 도시대기측정소에서 2018년에 측정된 SO<sub>2</sub>와 NO<sub>2</sub>의 농도를 비교해 보았다. 두 측정소에서 연평균 SO<sub>2</sub> 농도는 성산 2.2 ppb, 연동 2.9 ppb로 비슷한 수준이지만, NO<sub>2</sub> 농도는 성산 5.5 ppb, 연동 10.8 ppb로 도심지역인 연동에서 2배 가까이 높은 농도를 나타내었다. 이러한 결과를 종합해 볼 때, 제주시 중심에 위치한 도심지역은 배경지역에 비해 자동차와 같은 이동오염원에 의한 영향이 큰 것으로 추정할 수 있다.

Table 21.  $\text{NO}_3^-/\text{SO}_4^{2-}$  concentration ratio in  $\text{PM}_{2.5}$

Sites	$\text{NO}_3^-/\text{SO}_4^{2-}$					Periods	Region	References
	Average	Spring	Summer	Autumn	Winter			
Yeondong, Jeju	0.42	0.44	0.34	0.29	0.61	2017-2018	urban	This study
Yeondong, Jeju	0.27					2013.10-2015.2	urban	Ko, 2015
Gosan, Jeju	0.13					2013	rural	Ko et al., 2015
Hallasan, Jeju	0.13	0.18 <sup>a)</sup>	0.01 <sup>b)</sup>	0.03 <sup>c)</sup>	0.30 <sup>d)</sup>	2013-2014	forest	Lee and Hu, 2016
Beijing, China	0.71	0.84	0.63	0.93	0.49	2001-2003	urban	Wang et al., 2005
Fuzhou, China	0.41	0.45	0.17	0.27	0.59	2007.4-2008.1	urban	Xu et al., 2012
Qingdao, China	0.48*	0.64*	0.21*	0.37*	0.65*	2006.3-2007.2	urban	Wu et al., 2017

a) Spring (May), b) Summer (August), c) Autumn (October), d) Winter (January)

\* Ratio of  $\text{NO}_3^-/\text{nss-SO}_4^{2-}$

### 3.1.2. OC/EC 농도비

OC/EC 비는 탄소성 에어로졸의 1차 오염원(primary sources)과 대기 중 변환과정(atmospheric transformation processes)을 구별하기 위한 지표로 이용된다. 보통 OC/EC 비가 2 또는 2.2 보다 클 경우 2차적으로 생성된 SOC가 중요하게 기여하는 것으로 판단하고 있다(Turpin and Huntzicker, 1991; Li and Bai, 2009; Wu et al., 2017). Table 12에 제시한 바와 같이, 본 연구기간 동안 PM<sub>2.5</sub>에 대한 OC/EC 비는 평균 4.23으로 나타났으며, 이로 볼 때 1차 배출원에 의한 영향이 적은 제주 도심지역에서는 OC 농도에 대한 SOC의 기여가 비교적 클 것으로 예상된다. 그리고 국내외 연구결과와 비교해 보면(Table 13), 제주시 도심지역의 OC/EC 비는 제주 고산리에서 1시간 단위로 측정된 농도자료를 이용하여 산출된 값(4.2)과 국내 장거리 이동 오염물질의 집중적인 측정을 위해 설치된 백령도 대기오염집중측정소에서 확인된 값(4.46)과는 유사하였으나 서울(2.68), 부산(2.99) 등 국내 주요 대도시에서 측정된 값보다는 높았다(Han et al., 2013; Sung et al., 2017). 또한 중국 동북부에 위치한 산둥성의 해안도시인 Qingdao (6.14) 보다 낮고 중국 남부 장시성에 위치한 도시인 Fuzhou (3.9)와는 비슷한 수준이었다(Wu et al., 2017; Xu et al., 2012). 한편, 포르투갈의 항구가 위치해 있으며 상업과 산업활동이 활발한 도시의 도로변에서 측정된 OC/EC 비는 1.28로 낮은 수치를 나타내기도 하였다(Custódio et al., 2016).

Table 12에서 보면, 계절별 OC/EC 비는 봄, 여름, 가을, 겨울철에 각각 4.35, 4.87, 3.66, 4.33으로, 여름철이 약간 높았고 가을철에는 가장 낮은 값을 나타내었다. 연구기간 동안 계절별 OC/EC 비가 모두 2 보다 큰 값을 나타내어 모든 계절에 SOC 형성에 의한 영향이 반영되었을 것으로 판단된다. 한편, 제주지역은 타 지역보다 탄소농도가 낮은 수준을 보이고 있으며(Table 13), 제주지역에서는 동풍의 영향으로 깨끗한 공기가 유입되는 여름철에는 특히 EC의 농도가 낮았기 때문에 OC/EC 비가 크고, OC와 EC의 농도가 증가하는 가을철부터 봄까지 OC/EC 비의 변화는 외부로부터 오염물질 유입에 의한 영향도 클 것으로 추정된다. Lee et al.(2015)의 연구에 의하면, 1차 배출원이 없는 지역에서는 EC의 농도가 낮기 때문에 OC/EC 비가 높은 경향을 보였으며, 백령도와 제주도에서 OC/EC 비율이 높은 것은 국내외에서 장거리 유입된 SOC의 영향이 크기 때문이라고 보고한 바 있다. 탄소성분은 그을음(soot)이 1차적으로 주된 원인이지만 OC는 1차적으로 배출되기도 하고 에어로졸과

의 응축을 통해 대기 중에서도 형성될 수 있기 때문에 OC/EC 비는 지역과 계절에 따라 크게 다르다. 또한 OC/EC 비는 대기 중 SOC의 형성에 관한 정보를 판단할 수 있을 뿐만 아니라 시료채취지점 주변의 배출원 유형을 확인할 수 있는 아주 유용한 지표가 된다(Cesari et al., 2018). 예를 들어, 디젤과 가솔린 자동차 배출에 대해 2.5~5.0, 석탄 연소에서 2.5~10.5, 바이오매스 연소에서 3.8~13.2와 같이 다양한 배출원에 대한 OC/EC 비가 보고 된 바 있으며, OC/EC의 비가 2 보다 큰 것은 2차 유기성 입자의 존재뿐만 아니라 석탄, 바이오매스 등 다양한 연소 오염원에서 배출되는 OC도 역시 큰 영향을 미치는 것으로 보고하였다(Pachauri et al., 2013). 따라서 지역 자체의 오염원 보다는 장거리 이동 등 외부에서 유입되는 기류의 영향을 많이 받는 것으로 알려진 제주지역에서는 SOC의 영향 외에도 이러한 다양한 오염원에서 배출된 오염물질이 유입됨으로 인해 OC/EC 비의 변화가 클 것으로 판단된다. 또한 2.1절에 제시하였듯이, OC는 식물, 해양, 연소 배출, 2차 생성 등 그 발생원이 다양하고, 특히 제주지역은 장거리 이동뿐만 아니라 해양의 영향도 받고 있기 때문에 지속적인 관측과 연구를 통해 이러한 영향을 명확하게 파악해 나가야 할 것이다.

### 3.1.3. 농축계수

미세먼지를 구성하고 있는 성분들의 발생기원을 추정하기 위한 방법으로 농축계수(enrichment factor, EF)를 이용하기도 한다. 섬지역인 제주는 해양의 영향을 무시할 수 없으므로 해염에 의한 상대적인 영향의 정도를 평가할 필요가 있다. 해염에 의한 영향의 정도를 추정하기 위해 해염의 주성분인  $\text{Na}^+$ 를 기준으로 다음 식에 의해 해양농축계수(marine enrichment factor,  $EF_{\text{marine}}$ )를 산출하였다.

$$EF_{\text{marine}} = \frac{(X/\text{Na}^+)_{\text{air}}}{(X/\text{Na}^+)_{\text{seawater}}} \quad (11)$$

여기서  $(X/\text{Na}^+)_{\text{air}}$ 는 미세먼지에 함유된  $\text{Na}^+$ 에 대한 특정 이온성분의 농도비이고,  $(X/\text{Na}^+)_{\text{seawater}}$ 는 해수 중  $\text{Na}^+$ 에 대한 이온성분의 농도비이다. 해수 중 주요 이온성분에 대한 농도비는 Parmar et al.(2001)에 제시된 값을 참고하였다. 해양농축계수

에 대한 평가는  $EF_{\text{marine}}$  값이 1에 가까울수록 해염기원이며, 1보다 클수록 다른 오염원에 의해 기인한 것으로 해석하고 있다(Parmar et al., 2010; Park et al., 2019).

본 연구에서  $PM_{2.5}$ 에 함유된 이온성분들에 대한  $EF_{\text{marine}}$ 를 산정하여 Table 22에 나타내었다.  $PM_{2.5}$ 에 함유된 이온성분들의  $EF_{\text{marine}}$ 를 보면  $Cl^-$ 와  $Mg^{2+}$ 는 1에 아주 가까운 값을 나타냈고,  $Ca^{2+}$ ,  $K^+$ ,  $SO_4^{2-}$ 는 1보다는 훨씬 큰 값을 나타냈다. 이로써  $Cl^-$ 와  $Mg^{2+}$ 는 주로 해염의 영향을 받고 있으며,  $Ca^{2+}$ ,  $K^+$ ,  $SO_4^{2-}$ 는 해염이 아닌 다른 오염원의 영향을 크게 받은 것으로 판단할 수 있다. 계절별로도  $Cl^-$ 와  $Mg^{2+}$ 는 1에 가까운 값을  $Ca^{2+}$ ,  $K^+$ ,  $SO_4^{2-}$ 은 1보다 큰 값을 나타냈는데,  $Ca^{2+}$ ,  $K^+$ 는 봄철,  $SO_4^{2-}$ 는 여름철에 특히 높은 값을 보여 이 계절에 토양이나 2차 에어로졸 생성 등에 의한 영향을 크게 받은 것으로 유추할 수 있다. 해안도시인 울산지역에서 고농도 사례 시 미세먼지 입경별로 산출한 결과에서도  $Cl^-$ 와  $Mg^{2+}$ 은 해염 기원 이온성분으로 추정할 바 있다(Park et al., 2019).

Table 22. Enrichment factor for ionic species contained in  $PM_{2.5}$

	Marine enrichment factor				
	Average	Spring	Summer	Autumn	Winter
$Ca^{2+}$	9.75	16.15	8.24	7.34	7.14
$K^+$	28.32	34.89	15.19	27.78	31.98
$Mg^{2+}$	1.26	1.39	1.04	1.17	1.39
$Cl^-$	0.35	0.37	0.25	0.27	0.50
$SO_4^{2-}$	166.27	195.66	226.19	149.65	110.62

Table 23은  $PM_{10}$ 에 함유된 이온성분들에 대한  $EF_{\text{marine}}$ 를 나타낸 것이다.  $PM_{10}$ 에서도  $PM_{2.5}$ 에서와 같이  $Cl^-$ 와  $Mg^{2+}$ 는 모든 계절에 EF값이 1에 가까운 값을 나타냈으며,  $Ca^{2+}$ ,  $K^+$ ,  $SO_4^{2-}$ 은 대부분 1보다 상당히 큰 값을 보임을 알 수 있었다. 그러나  $PM_{10}$ 에 함유된  $K^+$ 에 대한  $EF_{\text{marine}}$ 는  $PM_{2.5}$ 에서 보다는 상당히 낮은 값을 나타내었

으며, 특히 여름철에는 1에 가까운 값을 보였다. 따라서 PM<sub>10</sub>에 함유된 K<sup>+</sup>는 해염에 의한 영향을 무시할 수는 없을 것으로 판단된다. 또한 PM<sub>2.5</sub>와 PM<sub>10</sub>에서 Ca<sup>2+</sup>의 EF<sub>marine</sub>가 다른 계절에 비해 봄철에 비교적 높은 값을 나타낸 것으로 볼 때 주로 토양에 기인한 것으로 유추해 볼 수 있다.

Table 23. Enrichment factor for ionic species contained in PM<sub>10</sub>

	Marine enrichment factor				
	Average	Spring (Apr.)	Summer (Aug.)	Autumn (Nov.)	Winter (Jan.)
Ca <sup>2+</sup>	12.91	20.43	3.50	8.70	21.53
K <sup>+</sup>	4.40	3.99	1.69	4.38	8.33
Mg <sup>2+</sup>	1.18	1.23	0.91	1.02	1.59
Cl <sup>-</sup>	0.48	0.63	0.36	0.44	0.52
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	22.31	14.20	20.75	19.15	34.27

원소성분들 사이의 비율은 에어로졸의 발생원을 추정하는데 있어 중요한 정보를 제공한다. 많은 연구에서 원소성분의 오염원을 확인하고 인위적인 영향의 정도를 평가하기 위해 지각농축계수(crustal enrichment factor, EF<sub>crust</sub>)를 산출하였다(Cong et al., 2007; Cao et al., 2009; Gugamsetty et al., 2012; Xu et al., 2012; Sung et al., 2015; Lee and Hu, 2016; Wu et al., 2017). 지표면의 구성성분에 대한 농축계수는 지각(crustal) 또는 지각 이외(non-crustal)의 발생원에 대한 원소성분의 기원을 확인하는데 사용된다. 지각을 구성하는 원소성분에 대한 지각농축계수(EF<sub>crust</sub>)는 다음 식에 의해 계산되었다.

$$EF_{crust} = \frac{(C_{element}/C_{reference})_{air}}{(C_{element}/C_{reference})_{crust}} \quad (12)$$

여기서  $C_{\text{element}}$ 는 특정 원소의 농도이고,  $C_{\text{reference}}$ 는 기준 원소의 농도이다. 기준 원소로는 Al, Si, Fe, Ti 등을 선택할 수 있는데, 본 연구에서는 Al을 기준 원소로 사용하였다. Al은 비교적 안정적이고 인위적인 오염물질에 의한 영향을 가장 덜 받기 때문에 기준 원소로 널리 사용된다(Gugamsetty et al., 2012; Wu et al., 2017).  $EF_{\text{crust}}$ 의 계산에 사용된 지각의 구성성분은 Wedepohl(1995)이 제시한 지각성분 자료를 이용하였다.

원소성분에 대한 지각농축계수의 평가는 일반적으로  $EF_{\text{crust}}$  값이 10보다 적은 경우 지각 또는 토양의 조성을 갖고 있는 것으로 판단하고, 10보다 큰 경우는 비지각 또는 비토양 성분으로 간주하여 인위적 오염원에 의해 기인한 것으로 해석한다(Sung et al., 2015). Sung et al.(2015)과 Wu et al.(2017)의 연구에서는  $EF_{\text{crust}}$  값이 1에 가까우면 해당 원소의 기원은 토양 기원 배출원이 지배적이고, 10 이상의 큰 값을 가질수록 토양 기원이 아닌 인위적인 발생원의 영향이 큰 것으로 판단하였다. 그리고 Gugamsetty et al.(2012)은 원소성분의  $EF_{\text{crust}}$  값이 5 이하인 경우 토양과 관련이 크고, 5~100 사이의 값을 보이면 토양과 비토양 오염원으로부터 배출된다는 것을 의미하며, 100 이상의 값을 나타내면 인위적 배출에 의한 영향이 큰 것으로 해석하였다.

본 연구기간 동안 제주시 도심지역  $PM_{2.5}$ 에 함유된 원소성분들의  $EF_{\text{crust}}$ 를 구하여 Table 24와 Fig. 26에 나타내었다.  $EF_{\text{crust}}$  값이 1~5의 범위를 지닌 Al, Ti, Ca, Sr, Fe과 같은 성분은 대부분 토양 기원일 가능성이 크고,  $EF_{\text{crust}}$  값이 5~100의 범위를 나타낸 Ba, Mg, K, Mn, Co, Na과 같은 성분은 토양과 비토양 배출원에 의한 영향을 받는 것으로 판단된다. 한편 V, Cr, Cu, Mo, Ni, Pb, Zn은 100 이상의  $EF_{\text{crust}}$  값을 나타내고 있으며, As, Cd, Sb, Se과 같은 원소는 1000 이상의  $EF_{\text{crust}}$  값을 보이는 것으로 보아 이들 성분들은 모두 인위적인 배출에 의한 영향이 지배적인 것으로 유추할 수 있다. 이 중 V은 Ni과 함께 오일 연소의 주요 지표물질로 알려져 있고, Pb과 Zn은 자동차 배출과 관련이 있으며, As와 Se은 석탄 연소 배출과 관련이 있는 것으로 알려져 있다(Querol et al., 2007; Tian et al., 2010; Mooibroek et al., 2011; Xu et al., 2012). 계절별로도 Al, Ti, Ca, Sr, Fe과 같은 토양 기원 원소성분은 낮은  $EF_{\text{crust}}$  값을 나타내어 토양의 영향이 크고, 그 외 원소성분들은 모든 계절에 높은  $EF_{\text{crust}}$  값을 보여 인위적 배출의 영향이 큰 것으로 나타났다.



Table 24. Enrichment factor ( $EF_{\text{crust}}$ ) for elements contained in  $PM_{2.5}$

	Average	Spring	Summer	Autumn	Winter
Al	1	1	1	1	1
Ti	1.9	2.3	2.3	1.8	1.5
Ca	2.8	3.4	4.2	2.5	1.7
Sr	3.0	2.9	4.1	2.8	2.8
Fe	4.9	4.8	5.8	5.1	3.9
Ba	7.4	8.5	8.5	6.7	6.3
Mg	8.2	9.1	12.7	6.5	6.2
K	9.1	10.6	14.7	6.1	7.0
Mn	13.6	13.2	13.1	14.9	12.6
Co	14.8	6.7	14.1	21.6	15.5
Na	26.7	28.5	46.1	21.5	17.4
V	159.7	174.8	209.6	145.9	125.7
Cr	293.4	247.8	255.4	437.7	192.5
Cu	344.6	256.9	283.7	334.1	491.1
Mo	381.2	314.0	427.1	516.7	253.7
Ni	437.1	293.7	491.1	633.7	308.7
Pb	673.4	682.2	393.2	712.6	814.9
Zn	757.5	699.4	821.3	866.5	640.0
As	1045.3	1252.0	599.8	1086.5	1097.0
Cd	3689.6	4586.8	1701.6	3651.0	4216.2
Sb	5031.1	5664.1	3173.7	6057.7	4445.8
Se	18561.2	13912.6	13583.7	24544.3	19629.6

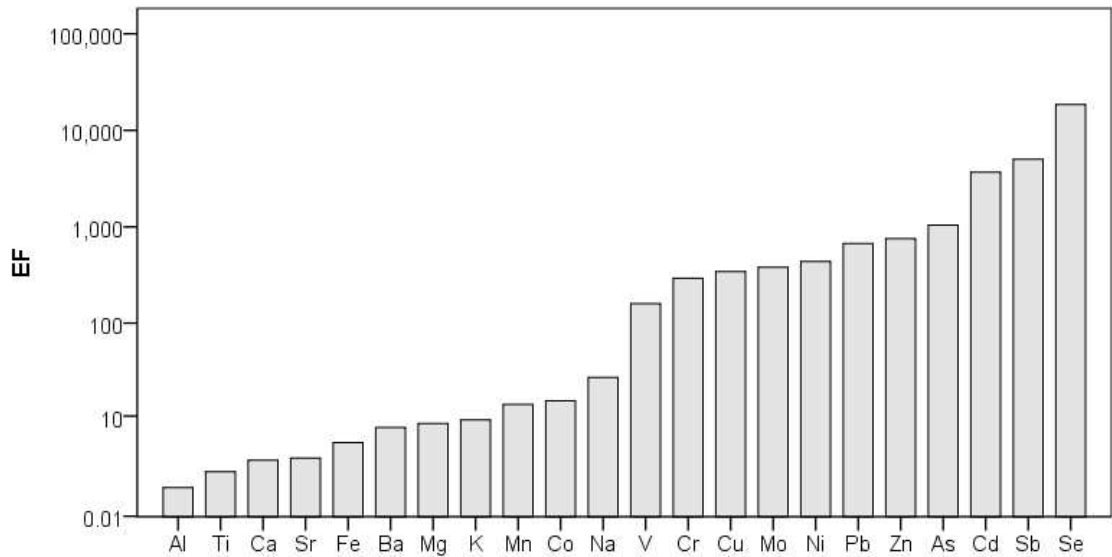


Fig. 26. Enrichment factor ( $EF_{crust}$ ) for elements contained in  $PM_{2.5}$ .

Fig. 27은 동시에 채취된  $PM_{10}$ 과  $PM_{2.5}$ 에 포함된 각 원소성분들에 대한 조대입자 영역( $PM_{2.5-10}$ )과 미세입자 영역( $PM_{2.5}$ )에의 질량분율과 함께  $EF_{crust}$ 를 나타낸 것이다. 토양 기원 원소성분들로 자연적 오염원의 영향을 크게 받는 것으로 알려진 Al, Ti, Ca, Sr, Fe 등과 같은 원소들은 비교적 낮은  $EF_{crust}$  값을 보이면서 주로 조대입자 영역에 존재하는 것으로 나타났다. 한편 인위적 오염원의 배출에 의한 영향이 큰 것으로 알려진 V, Pb, Zn, As, Cd 등과 같은 원소들은 큰  $EF_{crust}$  값을 보이면서 미세입자 영역에 많이 분포하고 있는 것으로 나타났다. Gugamsetty et al.(2012)의 연구에서도 본 연구와 동일하게 토양 기원 원소성분들은 조대입자 영역에서 높은 농도로 존재하였고 인위 기원 원소성분들은 미세입자 영역에 비교적 많은 비율로 존재한다고 했다.

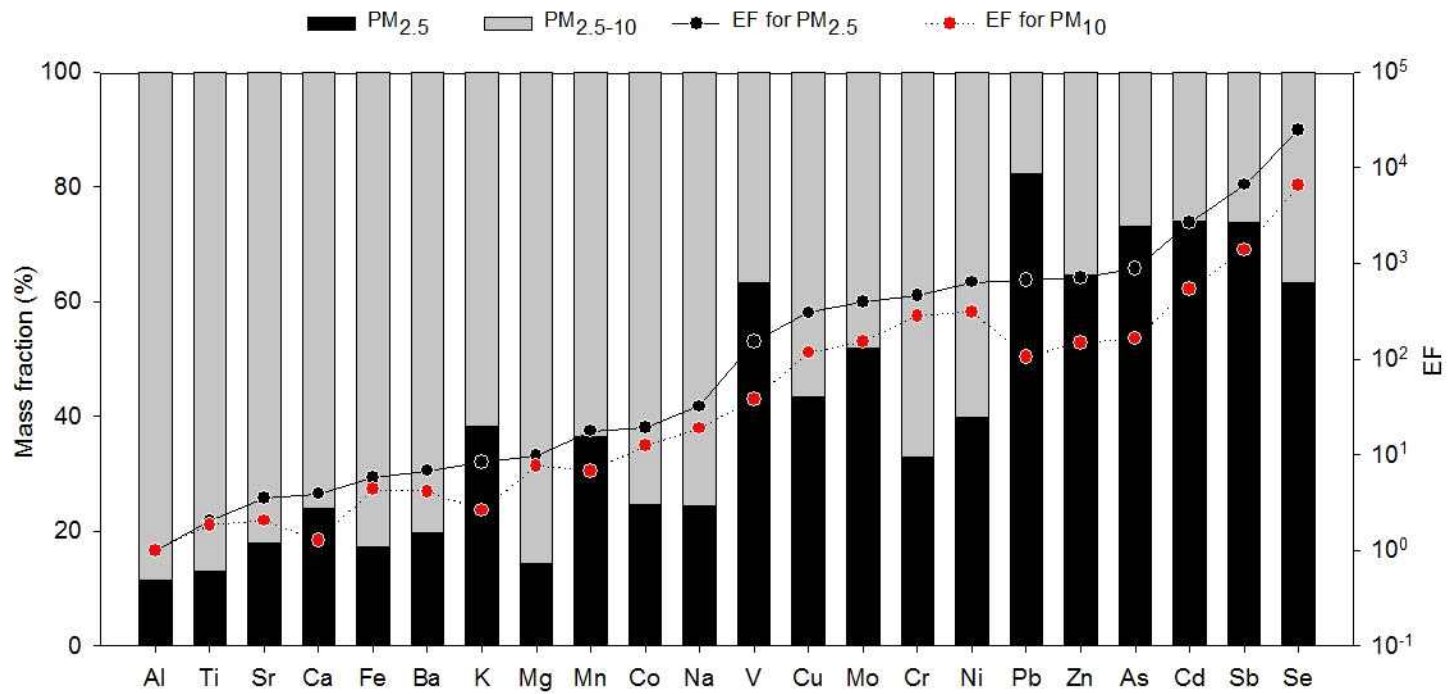


Fig. 27. Partitioning ratio between coarse and fine modes and enrichment factor for various elements contained in PM<sub>10</sub> and PM<sub>2.5</sub>.

## 3.2. 화학성분들의 상관분석

### 3.2.1. PM<sub>2.5</sub> 화학성분들의 상관성

PM<sub>2.5</sub>를 구성하는 화학성분들 사이의 상관관계를 파악하기 위하여 상관계수를 구하여 Table 25와 26에 나타내었다. 보편적으로 두 변수 간의 연관성을 파악하기 위해 피어슨 상관계수가 이용되며, 상관계수(r)가 1에 가까울수록 상관성이 높고, 0에 가까울수록 상관성이 낮으며, 상관계수가 0인 경우 두 변수 사이에 선형적 상관관계가 없음을 의미한다. 일반적으로 상관계수가 0.7 이상이면 높은 상관관계, 0.5~0.7 이면 보통 정도의 상관관계, 0.5 미만이면 낮은 상관관계라고 판단할 수 있다.

PM<sub>2.5</sub>의 질량농도는 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, C<sub>2</sub>O<sub>4</sub><sup>2-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, K<sup>+</sup>, OC, EC 등과의 상관계수가 0.605~0.900으로 나타나 양호한 상관성을 보였다. 2차 에어로졸을 구성하는 이온성분들 중에서 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>와 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>의 상관계수는 0.895로 매우 높은 상관성을 보인 반면 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>와 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>의 상관계수는 0.667로 보통 수준의 상관성을 나타내었다. 이들은 인위적인 오염원에 의해 직접 배출된 가스상 전구물질인 SO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub>, NH<sub>3</sub>가 광화학반응 등 대기 중 화학변환과정을 통해 (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, NH<sub>4</sub>HSO<sub>4</sub>, NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 같은 입자상 물질로 변환되어 생성되므로 서로 간에 유의미한 상관성을 보이는 것으로 판단된다(Satsangi et al., 2013). 해염입자와 관련된 Na<sup>+</sup>는 Mg<sup>2+</sup>와 높은 상관성(0.751)을 보였고, Cl<sup>-</sup>와는 보통의 상관성(0.560)을 나타내었다. C<sub>2</sub>O<sub>4</sub><sup>2-</sup>는 바이오매스 연소의 지표물질인 K<sup>+</sup>와 2차 에어로졸 이온성분인 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>와의 상관계수가 각각 0.515, 0.650, 0.481, 0.572로 유의미한 상관성을 나타내었다. Custódio et al.(2016)는 C<sub>2</sub>O<sub>4</sub><sup>2-</sup>가 nss-K<sup>+</sup>와 2차 이온성분들과 상관성을 보였으며, 이로써 C<sub>2</sub>O<sub>4</sub><sup>2-</sup>의 중요한 오염원이 바이오매스 연소와 2차 생성과정이라고 제시하였다.

OC와 EC 사이의 관계는 OC 입자의 오염원을 평가하는 데 매우 중요하다. OC와 EC의 상관관계는 탄소성 입자의 기원을 추론하는 데 사용될 수 있다(Lin et al., 2009; Li and Bai, 2009). Xu et al.(2012)의 연구에서 OC와 EC의 상관관계는 봄(0.90), 겨울(0.77), 가을(0.60), 여름(0.52) 순으로 감소하였으며, 이로부터 OC와 EC의 상관성이 매우 높은 봄철의 경우 배출기원이 유사한 오염원에 의해 발생하였을 것이라고 추론하였다. 한편, 본 연구에서 OC와 EC의 상관계수는 0.707로, OC는 EC와의 공통적인 배출원 외에도 다른 생성과정에 의한 영향을 받았을 것으로 판단된다.

Table 25. Correlation coefficient of ionic and carbon species in PM<sub>2.5</sub>

	PM <sub>2.5</sub>	Ca <sup>2+</sup>	K <sup>+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Na <sup>+</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	Cl <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	OC	EC
PM <sub>2.5</sub>	1											
Ca <sup>2+</sup>	.298**	1										
K <sup>+</sup>	.605**	.205**	1									
Mg <sup>2+</sup>	.107*	.279**	.369**	1								
Na <sup>+</sup>	-.147**	0.023	-0.083	.751**	1							
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	.900**	.234**	.434**	0.011	-.214**	1						
Cl <sup>-</sup>	.170**	0.037	.244**	.564**	.560**	0.081	1					
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	.672**	0.063	.481**	.140**	-0.090	.667**	.292**	1				
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	.805**	.264**	.317**	0.005	-.141**	.895**	-0.034	.314**	1			
C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	.737**	.225**	.515**	0.019	-.178**	.650**	0.068	.481**	.572**	1		
OC	.729**	.240**	.680**	-0.02	-.259**	.535**	0.055	.463**	.422**	.730**	1	
EC	.653**	.347**	.565**	-0.037	-.350**	.590**	0.062	.410**	.496**	.592**	.707**	1

\*\* . correlation coefficient is significant at the level of 0.01

\* . correlation coefficient is significant at the level of 0.05

Table 26. Correlation coefficient of elements in PM<sub>2.5</sub>

	PM <sub>2.5</sub>	Al	As	Ba	Ca	Cd	Co	Cr	Cu	Fe	K	Mg	Mn	Mo	Na	Ni	Pb	Sb	Se	Sr	Ti	V	Zn	
PM <sub>2.5</sub>	1																							
Al	.293**	1																						
As	.661**	.255**	1																					
Ba	.362**	.382**	.267**	1																				
Ca	0.018	.300**	-0.070	.175**	1																			
Cd	.433**	.147**	.422**	.314**	-0.073	1																		
Co	.160**	.191**	.113*	0.101	0.033	0.075	1																	
Cr	-0.010	0.068	-0.056	-0.019	.163**	-0.003	.477**	1																
Cu	0.077	0.102	0.044	.176**	0.071	0.062	0.052	0.032	1															
Fe	.331**	.627**	.254**	.217**	.283**	.171**	.424**	.612**	0.083	1														
K	.539**	.227**	.517**	.431**	0.045	.284**	0.016	-0.050	0.040	.195**	1													
Mg	.194**	.675**	.189**	.460**	.570**	0.077	.132*	0.042	.172**	.467**	.297**	1												
Mn	.447**	.356**	.400**	.206**	0.093	.266**	.387**	.234**	0.064	.617**	.245**	.233**	1											
Mo	.420**	.193**	.339**	.204**	.208**	.224**	.310**	.290**	0.080	.411**	0.086	.161**	.357**	1										
Na	-0.021	.199**	-0.025	.139**	.556**	-0.109*	-0.046	-0.010	0.096	0.085	.118*	.721**	-0.022	0.039	1									
Ni	-0.028	0.002	-0.061	-0.011	.107*	-0.030	.530**	.467**	-0.003	.368**	-0.095	-0.005	.245**	.166**	0.001	1								
Pb	.416**	.188**	.412**	.269**	-0.010	.441**	0.093	-0.002	0.096	.213**	.329**	0.097	.321**	.186**	-0.119*	-0.033	1							
Sb	.154**	0.077	0.098	.157**	0.021	.187**	0.017	-0.003	0.042	0.088	.135*	0.082	0.097	0.080	-0.044	0.015	.231**	1						
Se	.499**	0.056	.487**	0.093	-0.060	.307**	0.073	-0.021	-0.028	.174**	.275**	-0.064	.416**	.341**	-0.154**	-0.012	.309**	0.100	1					
Sr	.331**	.387**	.203**	.913**	.222**	.201**	.144**	0.044	.165**	.228**	.394**	.488**	.221**	.190**	.174**	-0.020	.229**	.136*	.127*	1				
Ti	.374**	.719**	.303**	.388**	.405**	.211**	.253**	.169**	.203**	.683**	.255**	.669**	.498**	.407**	.217**	0.055	.247**	0.098	0.062	.355**	1			
V	.402**	.183**	.208**	.131*	0.081	.137**	.105*	0.070	-0.016	.244**	.145**	.117*	.269**	.437**	0.004	0.078	.104*	.114*	.228**	0.067	.307**	1		
Zn	.536**	.224**	.495**	.316**	.134*	.604**	.241**	.157**	0.048	.359**	.262**	.161**	.489**	.498**	-0.029	0.098	.422**	.148**	.430**	.210**	.390**	.435**	1	

\*\* . correlation coefficient is significant at the level of 0.01

\* . correlation coefficient is significant at the level of 0.05

이는 앞서 2.1절에서 설명한 바와 같이, 장거리 이동과 국지적인 오염원에 의한 1차 배출원 외에도 SOC 생성에 의한 영향이 복합적으로 기여한 것으로 추정된다.

Table 26에서 보면, PM<sub>2.5</sub> 질량과 양(+)의 상관성을 보이는 원소성분들 중에서는 As (0.661), K (0.539), Zn (0.536)과의 상관계수가 다른 원소성분들보다 비교적 높게 나타났다. 한편, 토양 기원 원소성분으로 알려진 Al, Ti, Fe, Sr, Ca과 같은 원소들과의 상관계수는 0.283~0.719 범위에서 유의미한 상관성을 보이고 있었다. 토양 기원 원소성분이면서 해염에서도 기인하는 것으로 알려진 Ca과 Mg 사이의 상관계수가 0.570으로 보통의 상관성을 나타내었고, 해염 기원 원소성분인 Na은 Ca (0.556), Mg (0.721)과도 상관성을 보였다. 노천 소각 등 바이오매스 연소의 지표물질인 K은 원소성분들 중에서 As (0.517)와 상관성을 보였고, Zn은 Cd (0.604)과의 상관성이 비교적 높았다. Pb은 As (0.412), Cd (0.441), Zn (0.422)과 상관성을 보였고, As는 Cd (0.422), Se (0.487), Pb (0.412), Mn (0.400), Zn (0.495)과도 유의미한 상관성이 있었다. 또한 본 연구에서는 Ni과 Co, Cr 사이의 상관계수가 각각 0.530, 0.467로 유의한 상관성을 나타내었다. 그리고 Fe은 Cr, Mn과의 상관계수가 각각 0.612, 0.617로 보통의 상관성을 나타내어 이들 성분들 간에 서로 연관성이 있는 것으로 판단된다.

### 3.2.2. PM<sub>10</sub> 화학성분들의 상관성

PM<sub>10</sub>을 구성하는 화학성분들 간의 상관계수를 Table 27과 28에 나타내었다. PM<sub>10</sub> 질량농도와 Ca<sup>2+</sup>, K<sup>+</sup>, C<sub>2</sub>O<sub>4</sub><sup>2-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, OC 사이의 상관계수는 0.615~0.901로 양호한 양(+)의 상관성을 보였다. 특히 2차 에어로졸 이온성분들과의 상관성이 높게 나타난 PM<sub>2.5</sub>와는 달리 PM<sub>10</sub>에서는 Ca<sup>2+</sup>, K<sup>+</sup>와 가장 높은 상관성을 나타내었다. 또한 해염 기원 이온성분인 Na<sup>+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Cl<sup>-</sup>와의 상관성도 0.754~0.882로 PM<sub>2.5</sub>에서 보다 높은 상관성을 보여 PM<sub>10</sub> 질량농도는 해염입자와의 관련성이 더욱 큰 것으로 판단된다.

PM<sub>10</sub> 질량농도는 Al, As, Ba, Ca, Fe, K, Mn, Sr, Ti과 같은 원소성분들과의

상관계수가 0.750~0.925로 높은 상관성을 보였다. 특히 토양 기원 원소성분들로 알려진 Al, Ca, Fe, Sr, Ti 들간의 상관성도 매우 높게 나타났다. 그리고 Ni은 Co와 Cr과의 상관계수가 각각 0.931, 0.970으로 매우 높은 상관성을 보였다.

Fig. 28과 29는 PM<sub>2.5</sub>와 PM<sub>10</sub>을 구성하는 화학성분들 사이의 상관성을 그래프로 표현한 것이다. PM<sub>2.5</sub>는 2차 에어로졸 생성과 관련된 이온성분들과 탄소성분을 비롯한 연소와 관련된 성분들과의 상관성이 비교적 높은 것으로 나타났다. 그 중에서도 특히 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>은 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>와의 상관성이 높을 뿐만 아니라 PM<sub>2.5</sub>와도 상관성이 높아 이 두 성분이 서로 결합된 형태의 2차 에어로졸이 PM<sub>2.5</sub>에 많은 기여를 하는 것으로 판단된다. 한편, PM<sub>10</sub> 질량농도는 2차 에어로졸과 관련된 성분들보다 Ca<sup>2+</sup>와의 상관성이 높은 것으로 나타났다. 그리고 PM<sub>2.5</sub>와 PM<sub>10</sub>을 구성하는 이온성분들 중 Na<sup>+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Cl<sup>-</sup> 간에도 좋은 상관성을 보이고 있어 해염의 영향도 유추해 볼 수 있다.

PM<sub>2.5</sub>와 PM<sub>10</sub>을 구성하는 원소성분들 중에서는 석탄연소, 바이오매스 연소, 자동차, 오일 연소의 지표물질로 알려진 인위 기원 원소성분들과 토양 기원 원소성분들이 상관성을 나타내었다. 특히 PM<sub>2.5</sub>에서는 인위 기원 원소성분들이 토양 기원 원소성분들보다 높은 상관성을 보였으나 PM<sub>10</sub>에서는 토양 기원 원소성분들과의 상관성이 뚜렷하게 나타났다. 그리고 PM<sub>2.5</sub>와 PM<sub>10</sub>을 구성하는 원소성분들 중에서 해염 기원 성분과 산업 배출과 관련된 성분들 간에도 좋은 상관성을 보이고 있었으며, 이들 오염원에 의한 영향 가능성도 있는 것으로 보인다. 즉, PM<sub>2.5</sub>에서는 2차 에어로졸 이온성분들과 탄소성분과의 상관성이 높고, PM<sub>10</sub>에서는 원소성분들과의 상관성이 높아 입경에 따라 상관분석 결과의 뚜렷한 차이를 보이고 있었다.

화학성분들 간의 상관분석을 통해 PM<sub>2.5</sub>는 2차 에어로졸과 연소와의 관련성이 크고, PM<sub>10</sub>은 토양과의 관련성이 큰 것으로 유추할 수 있었다. 이처럼 서로 양의 상관관계를 보이고 있는 성분들을 살펴보면, 상관계수 크기의 차이는 있으나 대체적으로 오염원의 지표물질로 알려져 있는 성분들 간에 유의미한 상관성을 보이고 있어 배출기원에 대한 유추가 가능하였다. 그러나 보다 구체적인 오염원을 제시하고 그 오염원에 대한 정량적인 기여도를 산출할 필요가 있다.



Table 27. Correlation coefficient of ionic and carbon species in PM<sub>10</sub>

	PM <sub>10</sub>	Ca <sup>2+</sup>	K <sup>+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Na <sup>+</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	Cl <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	OC	EC
PM <sub>10</sub>	1											
Ca <sup>2+</sup>	.901**	1										
K <sup>+</sup>	.702**	.629**	1									
Mg <sup>2+</sup>	.481**	.504**	.297*	1								
Na <sup>+</sup>	0.157	0.076	-0.053	.813**	1							
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	.455**	0.272	.743**	-0.054	-.314*	1						
Cl <sup>-</sup>	0.185	0.150	0.067	.754**	.882**	-.289*	1					
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	.615**	.506**	.843**	0.174	-0.171	.914**	-0.144	1				
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	.404**	0.143	.504**	-0.074	-0.211	.861**	-.363**	.693**	1			
C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	.630**	.408**	.750**	0.081	-0.134	.876**	-0.168	.859**	.782**	1		
OC	.646**	.645**	.890**	0.189	-0.214	.661**	-0.108	.782**	.410**	.704**	1	
EC	.538**	.526**	.746**	0.131	-.291*	.817**	-0.222	.879**	.576**	.754**	.768**	1

\*\* . correlation coefficient is significant at the level of 0.01

\* . correlation coefficient is significant at the level of 0.05

Table 28. Correlation coefficient of elements in PM<sub>10</sub>

	PM <sub>10</sub>	Al	As	Ba	Ca	Cd	Co	Cr	Cu	Fe	K	Mg	Mn	Mo	Na	Ni	Pb	Sb	Se	Sr	Ti	V	Zn	
PM <sub>10</sub>	1																							
Al	.907**	1																						
As	.762**	.628**	1																					
Ba	.849**	.943**	.676**	1																				
Ca	.832**	.900**	.520**	.850**	1																			
Cd	.530**	.359**	.784**	.522**	.300*	1																		
Co	0.225	0.193	-0.029	0.079	0.108	-0.143	1																	
Cr	-0.099	-0.164	-.275*	-.285*	-0.221	-.306*	.890**	1																
Cu	.417**	.328*	.615**	.501**	0.180	.794**	0.215	0.051	1															
Fe	.866**	.920**	.531**	.823**	.775**	0.251	.513**	0.198	.360**	1														
K	.750**	.749**	.679**	.747**	.847**	.531**	-0.051	-.322*	.357**	.598**	1													
Mg	.383**	.402**	0.169	.347*	.716**	-0.003	-0.002	-0.151	-0.196	.275*	.624**	1												
Mn	.843**	.866**	.554**	.803**	.753**	.341*	.412**	0.078	.403**	.900**	.602**	.286*	1											
Mo	0.037	-0.047	-0.011	-0.112	-0.139	-0.033	.597**	.715**	0.157	0.250	-0.166	-0.101	0.083	1										
Na	0.107	0.051	-0.095	-0.040	.377**	-0.246	0.047	0.055	-.396**	-0.002	.304*	.859**	-0.012	-0.031	1									
Ni	-0.103	-0.164	-0.263	-0.269	-0.219	-.286*	.931**	.970**	0.093	0.190	-.321*	-0.156	0.097	.629**	0.030	1								
Pb	.541**	.415**	.793**	.564**	.373**	.930**	-0.134	-.327*	.743**	.289*	.616**	0.110	.376**	-0.061	-0.176	-.302*	1							
Sb	-0.002	0.020	0.134	0.163	-0.072	.443**	-0.111	-0.133	.435**	-0.040	0	-0.165	-0.007	-0.086	-0.261	-0.131	.457**	1						
Se	.382**	0.168	.661**	.285*	0.100	.766**	-0.118	-0.213	.621**	0.090	.310*	-0.131	0.174	0.009	-0.249	-0.190	.680**	0.149	1					
Sr	.925**	.974**	.652**	.931**	.922**	.415**	0.179	-0.172	.358**	.877**	.801**	.461**	.847**	-0.064	0.138	-0.172	.484**	0.022	0.232	1				
Ti	.830**	.935**	.588**	.879**	.736**	.330*	0.224	-0.106	.368**	.898**	.557**	0.158	.825**	-0.011	-0.161	-0.102	.345*	0.042	0.154	.863**	1			
V	.392**	.312*	0.151	0.229	.360**	0.117	0.039	-0.105	0.050	.308*	.283*	0.227	.334*	-0.035	0.068	-0.058	0.036	-0.195	0.036	0.272	.321*	1		
Zn	.520**	.315*	.747**	.420**	.381**	.823**	-0.099	-0.207	.640**	0.224	.605**	0.237	.298*	-0.040	0.056	-0.210	.785**	0.192	.707**	.396**	0.248	0.130	1	

\*\* . correlation coefficient is significant at the level of 0.01

\* . correlation coefficient is significant at the level of 0.05

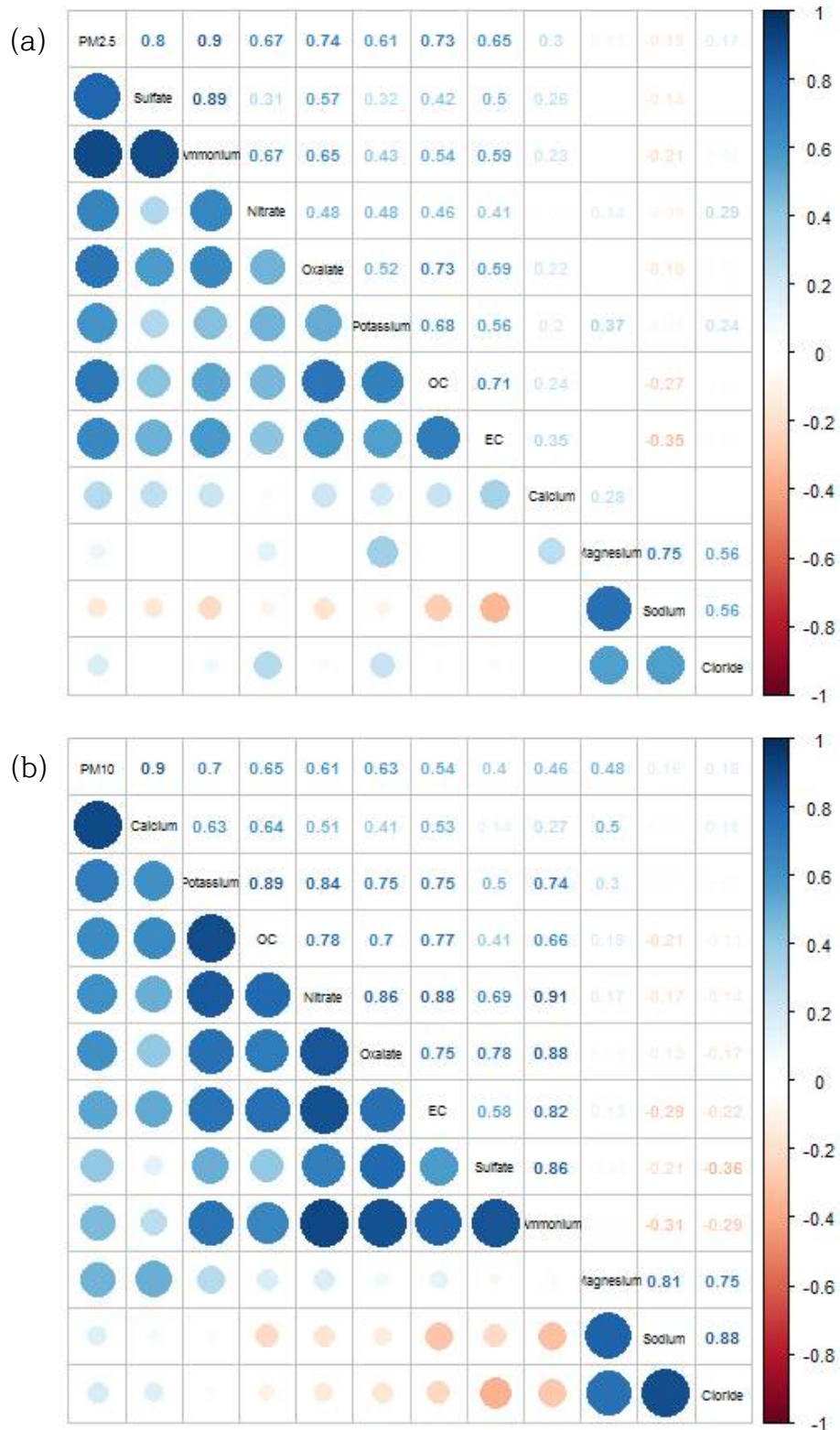


Fig. 28. Correlation plots for ionic and carbon species in (a) PM<sub>2.5</sub> and (b) PM<sub>10</sub>.

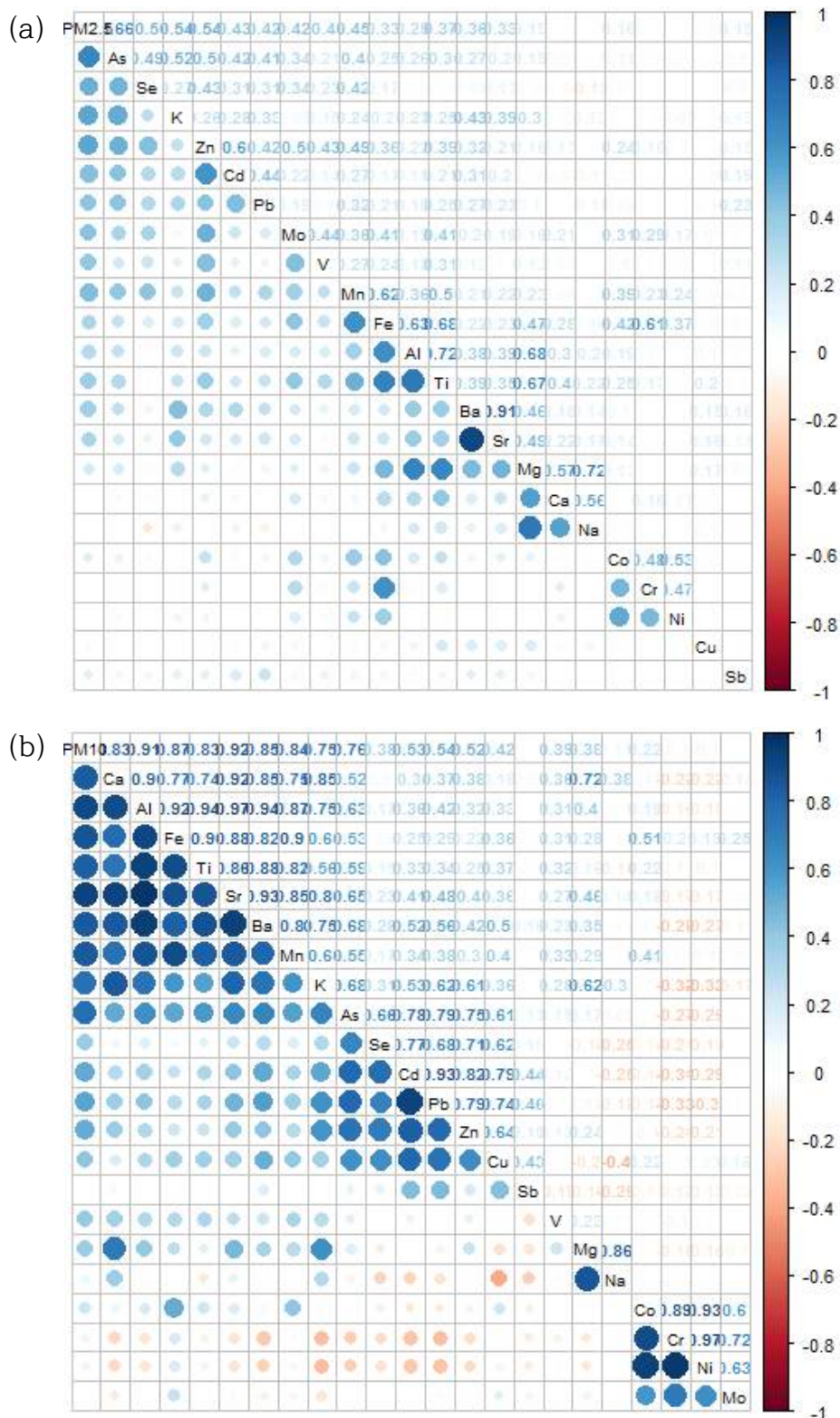


Fig. 29. Correlation plots for elements in (a) PM<sub>2.5</sub> and (b) PM<sub>10</sub>.

### 3.3. PMF 모델을 이용한 오염원 추정

#### 3.3.1. 모델의 신뢰도

PMF 모델링 결과에 대한 신뢰도는 보통 실제 측정된 미세먼지의 농도와 PMF에서 산출된 결과와의 회귀분석을 통해서 평가하는데(Mooibroek et al., 2011; Yao et al., 2016), 실제로 측정한 미세먼지의 농도와 PMF 모델링을 통해 예측된 미세먼지의 농도 사이의 결정계수( $r^2$ )를 널리 이용한다. 두 농도 값에 대한 산포도와 모델링 된 값이 실제 농도 값을 얼마나 잘 설명하는가를 나타내는 결정계수를 Fig. 30에 나타내었다. 본 연구에서 PMF 모델을 수행한 결과로부터 얻은 결정계수( $r^2$ )는  $PM_{2.5}$ 와  $PM_{10}$  둘 다 0.919로 양호한 값을 나타내었다. 이것은 모델링을 통해 예측된 값이 실측값을 약 91.9%를 설명한다는 것을 의미하며, 본 연구기간 동안에 얻어진  $PM_{2.5}$ 와  $PM_{10}$  농도 및 그 성분 분석 자료를 근거로 PMF 모델링을 통해 오염원을 추출한 결과는 비교적 신뢰할 수 있는 것으로 판단된다.

#### 3.3.2. $PM_{2.5}$ 오염원 및 기여도

연구기간 동안 분석된  $PM_{2.5}$  질량농도와 이를 구성하는 이온, 탄소, 원소성분 농도의 측정자료를 바탕으로 제주도 도심지역의  $PM_{2.5}$ 에 주로 영향을 미치는 오염원을 추정해 보았다. 대부분의 오염원 분류표에서는 이온, 탄소, 지각원소성분들이 공통적으로 큰 분율을 차지하게 되므로 상대적으로 미량으로 함유되어 있는 원소성분들이 특징적인 오염원을 구분하는데 결정적인 역할을 하게 된다(Lim, 2014). Table 29에는 다양한 배출 오염원과 그에 연관된 지표성분들을 나타내었으며(Calvo et al., 2013), Table 30에는 Chow(1995)가 정리한 오염원 분류표를 제시하였다.

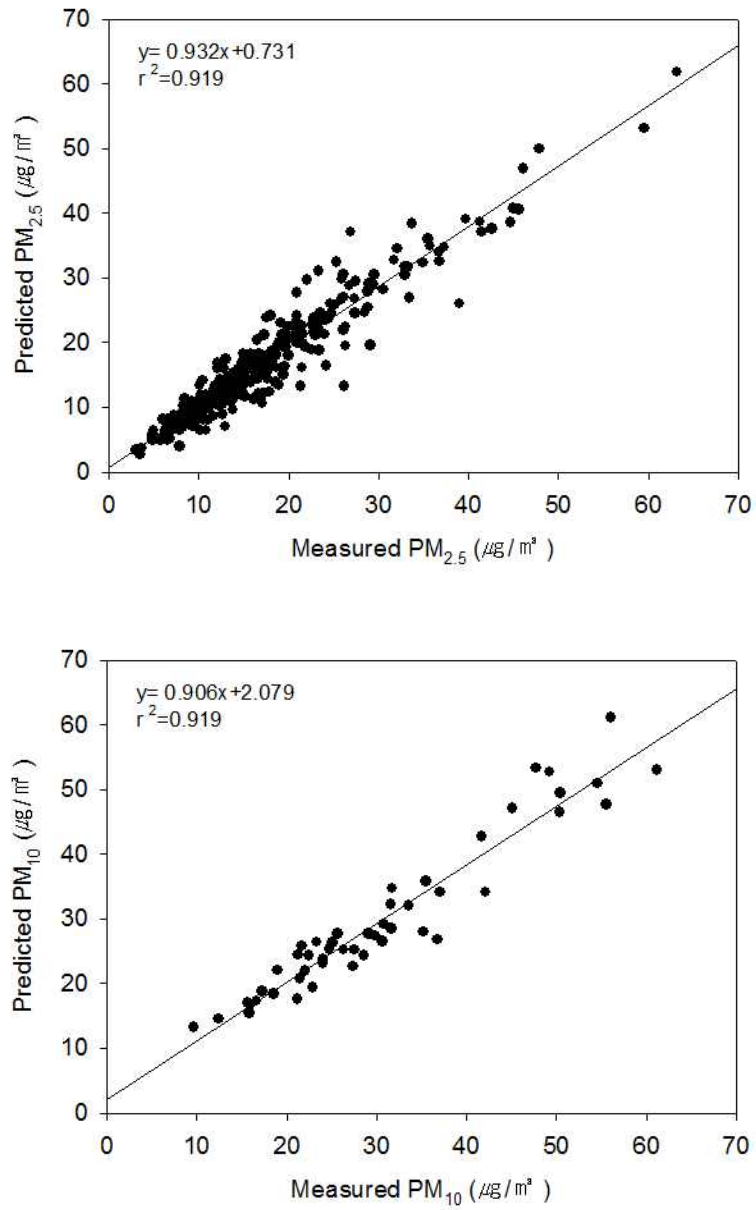


Fig. 30. The relationship between the measured and predicted concentrations of  $\text{PM}_{2.5}$  and  $\text{PM}_{10}$ .

Table 29. Inorganic marker elements associated with various emission sources or processes (Calvo et al., 2013)

Secondary aerosols		$\text{SO}_4^{2-}$ , $\text{NO}_3^-$ , $\text{NH}_4^+$
Sea salt		Cl, Na, $\text{Na}^+$ , $\text{Cl}^-$ , Br, I, Mg and $\text{Mg}^{2+}$
Crustal or geological tracers		Elements associated with feldspars, quartz, micas and their weathering products (mostly clay minerals), i.e. Si, Al, K, Na, Ca, Fe and associated trace elements such as Ba, Sr, Rb, and Li. In addition, there will be accessory silicates (notably zircon, titanite and epidote), and representatives from the minority non-silicate mineral groups, namely carbonates, sulphates, oxides, hydroxides and phosphates.
Technogenic tracers	Steel industry	Cr, Ni and Mo
	Copper metallurgy	Cu and As
	Ceramic industries	Ce, Zr and Pb
	Heavy industry (refinery, coal mine, power stations)	Ti, V, Cr, Co, Ni, Zn, As and Sb
	Petrochemical industry	Ni and V
	Oil burning	V, Ni, Mn, Fe, Cr, As, S and $\text{SO}_4^{2-}$
	Coal burning	Al, Sc, Se, Co, As, Ti, Th, S, Pb and Sb
	Iron and steel industries	Mn, Cr, Fe, Zn, W and Rb
	Non-ferrous metal industries	Zn, Cu, As, Sb, Pb and Al
	Cement industry	Ca
	Refuse incineration	K, Zn, Pb and Sb
	Biomass burning	K and Br
	Firework combustion	K, Pb, Ba, Sb and Sr
	Vehicle tailpipe	Platinum group elements, Ce, Mo and Zn
	Automobile gasoline	Ce, La, Pt, $\text{SO}_4^{2-}$ and $\text{NO}_3^-$
	Automobile diesel	S, $\text{SO}_4^{2-}$ and $\text{NO}_3^-$
	Mechanical abrasion of tyres	Zn
	Mechanical abrasion of brakes	Ba, Cu and Sb

Table 30. Chemicals from particles in different emissions sources (Chow, 1995)

Source type	Dominant particle Size	Chemical Abundances in Percent Mass			
		<0.1%	0.1 to 1%	1 to 10	>10%
Paved Road Dust	Coarse (2.5 to 10 $\mu\text{m}$ )	Cr, Sr, Pb, Zr	$\text{SO}_4^{2-}$ , $\text{Na}^+$ , $\text{K}^+$ , P, S, Cl, Mn, Zn, Ba, Ti	EC, Al, K, Ca, Fe	OC, Si
Unpaved Road Dust	Coarse	$\text{NO}_3^-$ , $\text{NH}_4^+$ , P, Zn, Sr, Ba	$\text{SO}_4^{2-}$ , $\text{Na}^+$ , $\text{K}^+$ , P, S, Cl, Mn, Ba	OC, Al, K, Ca, Fe	Si
Construction	Coarse	Cr, Mn, Zn, Sr, Ba	$\text{SO}_4^{2-}$ , $\text{K}^+$ , S, Ti	OC, Al, K, Ca, Fe	Si
Agriculture Soil	Coarse	$\text{NO}_3^-$ , $\text{NH}_4^+$ , Cr, Zn, Sr	$\text{SO}_4^{2-}$ , $\text{Na}^+$ , $\text{K}^+$ , S, Cl, Mn, Ba, Ti	OC, Al, K, Ca, Fe	Si
Natural Soil	Coarse	Cr, Mn, Sr, Zn, Ba	$\text{Cl}^-$ , $\text{Na}^+$ , EC, P, S, Cl, Ti	OC, Al, Mg, K, Ca, Fe	Si
Motor Vehicle	Fine (0 to 2.5 $\mu\text{m}$ )	Cr, Ni, Y, Sr, Ba	Si, Cl, Al, Si, P, Ca, Mn, Fe, Zn, Br, Pb	$\text{Cl}^-$ , $\text{NO}_3^-$ , $\text{SO}_4^{2-}$ , $\text{NH}_4^+$ , S	OC, EC
Vegetative Burning	Fine	Ca, Mn, Fe, Zn, Br, Rb, Pb	$\text{NO}_3^-$ , $\text{SO}_4^{2-}$ , $\text{NH}_4^+$ , $\text{Na}^+$ , S	$\text{Cl}^-$ , $\text{K}^+$ , Cl, K	OC, EC
Residual Oil combustion	Fine	$\text{K}^+$ , OC, Cl, Ti, Cr, Co, Ga, Se	$\text{NH}_4^+$ , $\text{Na}^+$ , Zn, Fe, Si	V, OC, EC, Ni	S, $\text{SO}_4^{2-}$
Incinerator	Fine	V, Mn, Cu, Ag, Sn	$\text{K}^+$ , Al, Ti, Zn, Hg	$\text{NO}_3^-$ , $\text{Na}^+$ , EC, Si, S, Ca, Fe, Br, La, Pb	$\text{SO}_4^{2-}$ , $\text{NH}_4^+$ , OC, Cl
Coal-Fired Boiler	Fine	Cl, Cr, Mn, Ga, As, Se, Br, Rb, Zr	$\text{NH}_4^+$ , P, K, Ti, V, Ni, Zn, Sr, Ba, Pb	$\text{SO}_4^{2-}$ , OC, EC, Al, S, Ca, Fe	Si
Oil Fired Power Plant	Fine	V, Ni, Se, As, Br, Ba	Al, Si, P, K, Zn	$\text{NH}_4^+$ , OC, EC, Na, Ca, Pb	S, $\text{SO}_4^{2-}$
Smelter Fine	Fine	V, Mn, Sb, Cr, Ti	Cd, Zn, Mg, Na, Ca, K, Se	Fe, Cu, As, Pb	Si
Antimony Roaster	Fine	V, Cl, Ni, Mn	$\text{SO}_4^{2-}$ , Sb, Pb	S	None reported
Marine	Fine and Coarse	Ti, V, Ni, Sr, Zr, Pd, Ag, Sn, Sb, Pb	Al, Si, K, Ca, Fe, Cu, Zn, Ba, La	$\text{NO}_3^-$ , $\text{SO}_4^{2-}$ , OC, EC	$\text{Cl}^-$ , $\text{Na}^+$ , Na, Cl



제주시 도심지역의 PM<sub>2.5</sub>에 영향을 미치는 오염원을 추정하기 위해 PMF를 이용하여 모델링을 수행한 결과에서 확인된 요인 분류표(factor profiles)를 Fig. 31에 나타내었다. PM<sub>2.5</sub>에 대해서는 총 9개 요인(factor)으로 분류되었으며, 각각의 요인에 해당되는 오염원을 산업(Industry), 2차 질산염(Secondary nitrate), 2차 황산염(Secondary sulfate), 토양(Soil), 석탄 연소 및 자동차(Coal combustion and Vehicle), 해염(Fresh sea salt), 바이오매스 연소 및 자동차(Biomass burning and Vehicle), 해염(Aged sea salt), 오일연소(Oil combustion)로 추정하였다.

첫 번째 요인(factor 1)은 Cr, Fe, Ni의 기여가 높은 것으로 나타났으며, 이들은 산업(Industry) 활동과 연관성이 있는 것으로 추정된다. 본 연구에서 Cr은 Fe, Ni과의 상관계수가 각각 0.612, 0.467로 유의미한 상관성( $p < 0.01$ )을 나타내고 있었다. Fe, Pb, Zn과 같은 원소들과 혼합되어 Ni, Cr, Co, Sc의 부하가 크면 산업적인 배출원과 밀접하다고 알려진 바 있고(Yang et al., 2013), Cr, Fe, Ni 등의 금속원소가 높은 비율로 존재하는 오염원을 금속제조시설과 같은 산업 오염원으로 분류하기도 했다(Gugamsetty et al., 2012).

두 번째 요인(factor 2)은 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>와 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>의 기여도가 높게 나타났다. 그리고 세 번째 요인(factor 3)은 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>과 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>의 기여도가 높게 나타났다. 대기 중에 배출된 SO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub>는 산화되어 NH<sub>3</sub>와 반응하면 (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>와 같은 황산염, 질산염 형태의 2차 생성 에어로졸로 PM<sub>2.5</sub>에 존재할 수 있다. 본 연구에서 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>는 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>와의 상관계수가 0.895로 매우 높은 상관성을 보였고, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>와도 0.667로 보통의 상관성을 나타낸 것으로 볼 때 이러한 성분들이 서로 결합하여 2차 에어로졸 형태로 존재할 가능성을 시사하고 있다. 많은 연구에서 이러한 2차 황산염(secondary sulfate)과 2차 질산염(secondary nitrate) 오염원이 확인되었고 PM<sub>2.5</sub> 오염원의 중요한 비중을 차지하고 있었다(Kim and Hopke, 2008; Lestari and Mauliadi, 2009; Gugamsetty et al., 2012; Mooibroek et al., 2011; Yang et al., 2013; Yao et al., 2016; Sung et al., 2017).

네 번째 요인(factor 4)은 Al, Fe, Ca, Ti, Sr, Ba과 같은 성분이 크게 기여하는 것으로 나타났고 이를 토양(Soil) 관련 오염원으로 추정할 수 있다. 앞서 이들 성분은 EF<sub>crust</sub>가 10 이하로 나타났으며, Al, Fe, Ca, Ti 사이의 상관계수는 0.283~0.719 ( $p < 0.01$ )로 유의미한 상관성을 보였다.

다섯 번째 요인(factor 5)은 As, Cd, Mn, Pb, Se, Mo, Zn과 같은 성분의 기여도가 높은 것으로 나타났고 이는 석탄 연소 및 자동차(Coal combustion and Vehicle)와 관련이 있는 것으로 추정된다. As, Se은 석탄 연소의 주요 추적자로 알려져 있으며, 석탄화력발전소 주변에서 Ni, Pb, Cd, Se, As 등이 높게 나타나는 것으로 보고된 바도 있다(Jayasekher, 2009). 본 연구에서는 차량 브레이크 마모의 지표물질인 Zn의 기여도가 높고, 가솔린 차량의 촉매제와 관련된 Fe도 일부 할당되었다(Zhao and Hopke, 2004; Jeong and Hwang, 2015). 본 연구에서 이들 성분들 사이에는 모두 유의미한 양의 상관성( $p < 0.01$ )을 보이고 있었고, 특히 As와 Se 사이의 상관계수는 0.487, Zn과 As, Cd, Mn, Mo, Pb은 0.422~0.604, Fe과 Mn은 0.617로 보통의 상관성을 나타내었다. Yao et al.(2016)은 Zn, Pb, Mn 등의 부하가 높은 오염원을 자동차 배출로 분류하고 있다. 이 중 Zn과 Pb는 자동차의 금속 제동장치(brake wear)와도 관련되며(Sternbeck et al., 2002), Mn과 Fe은 제동장치의 작동 시에 발생하는 입자에도 존재하는 것으로 알려져 있다(Yang et al., 2013). 또한 아스팔트 포장도로 등에서 발생된 입자물질에서 As, Pb과 같은 원소성분이 확인되기도 하였다(Canepari et al., 2008).

여섯 번째 요인(factor 6)은  $\text{Cl}^-$ 의 기여도가 높게 나타났으며, 이를 해염(Fresh sea salt)으로 분류하였다. 해염의 주성분은  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  등으로 알려져 있는데, 본 요인에서도 이러한 성분들의 농도가 일부 할당되었다. 앞서 이온성분의 농축계수 평가에서도  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ 는 해염 기원 성분으로 확인되었다. 섬 또는 해안지역에서 이루어진 오염원 분포에 대한 많은 연구에서 해염과 관련된 오염원이 뚜렷하게 확인된 바 있다(Kim and Hopke, 2008; Lestari and Mauliadi, 2009; Mooibroek et al., 2011; Gugamsetty et al., 2012; Nakatsubo et al., 2014; Sung et al., 2017).

일곱 번째 요인(factor 7)은  $\text{K}^+$ 과 OC, EC, Cd, Pb, Sb의 기여도가 높게 나타났고 이를 바이오매스 연소 및 자동차 배출(Biomass burning and Vehicle)과 관련된 것으로 추정할 수 있다. 앞서 설명한 바와 같이  $\text{K}^+$ 는 OC, EC와의 상관계수가 각각 0.680, 0.565 이었고 OC는 EC와 0.707로 비교적 양호한 상관성( $p < 0.01$ )을 보이고 있음에 따라 이들 성분은 유사한 오염원에서 기인할 가능성이 있다.

$K^+$ 는 바이오매스 연소의 대표적인 지표물질로 알려져 있으며 OC와 EC는 연소 과정에서 배출되는 성분이다. Cheng et al.(2014)은 바이오매스 연소 에피소드 기간 동안  $PM_{2.5}$  증가와 함께  $K^+$ , OC, EC가 상승하는 것을 확인하였다. 한편 기존 연구에서 EC와 OC가 높게 기여하는 오염원을 자동차 배출로도 분류하고 있으며, 특히 가솔린 자동차에서는 OC가 EC 보다 높게 배출되며, EC는 주로 디젤 자동차에서 많이 배출된다고 보고되고 있다(Kim et al., 2004; Lee et al., 2005). 하지만, Shah et al.(2004)은 디젤 자동차의 경우에도 운행속도가 느리거나 정지운행을 반복하는 경우에는 OC의 농도가 EC 보다 높고, 일정속도(40 km/hr 이상)로 운행할 때는 EC가 OC 보다 높게 배출된다고 하였다. 한편, Jeong and Hwang(2015)의 연구에서는 이러한 성분이 높게 나타나는 오염원을 디젤 자동차로 분류하면서도 가정용 난방 등을 위해 사용되는 경유와 등유의 연소에 의한 오염원과 디젤 자동차 오염원 간의 중복 출현 가능성을 제시하기도 하였다. 그리고 Sb와 같은 미량원소 성분은 자동차 운행 시 브레이크 마모에 의해 배출되는 주요 지표물질이기도 하다(Calvo et al., 2013).

여덟 번째 요인(factor 8)에서는  $Na^+$ 과  $Mg^{2+}$ 의 기여도가 높게 나타났다. 이 두 성분들 사이에는 0.751로 높은 상관성을 보이고 있었다. 이 요인 프로파일에서  $Cl^-$ 의 기여가 나타나지 않은 것은 산성가스에 의해  $Cl^-$ 가 치환(변환)되었기 때문으로 판단된다(Kim and Hopke, 2008). 해염입자 성분인 NaCl은 가스상 황산( $H_2SO_4$ )과의 반응에 의해  $Na_2SO_4$ 로 변환되고  $Cl^-$ 은 기체화됨으로써 입자에서는  $Cl^-$ 이 고갈되기 때문에 낮은 기여를 나타내게 된다(Seinfeld and Pandis, 1998). 그러므로 이 요인은 해염(Aged sea salt) 입자와 관련이 깊은 것으로 판단하였다.

아홉 번째 요인(factor 9)은 Ni, V의 기여도가 높은 것으로 나타났다. 본 연구에서는 이 두 성분 간의 상관성은 보이지 않았지만, 많은 연구에서 Ni과 V의 기여도가 높게 나타나는 요인에 해당하는 오염원으로 오일 연소(Oil combustion)를 주목하고 있으며, 이들 성분들은 선박, 발전소, 석유화학 공정 등에서 연소에 의해 주로 배출되는 것으로 알려져 있다(Querol et al., 2007; Kim and Hopke, 2008; Mooibroek et al., 2011; Lim, 2014).

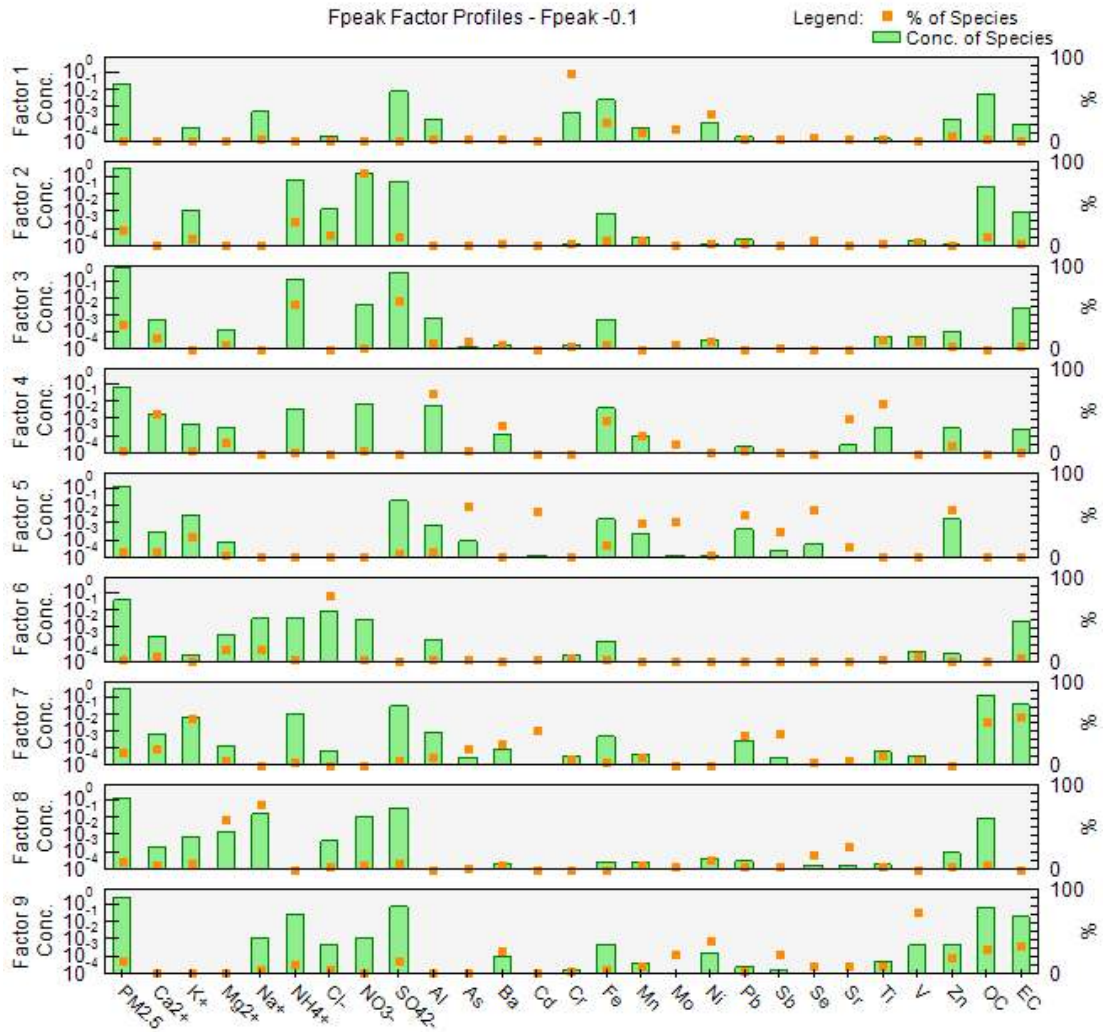


Fig. 31. Factor profiles resolved from PM<sub>2.5</sub> in the Jeju City.

이와 같이 PMF 모델링을 통해 추출된 요인들에 해당하는 오염원에 대한 평균 기여도와 농도를 Table 31에 나타내었다. 표에서 보면, PM<sub>2.5</sub>에 영향을 미치는 오염원의 기여도는 2차 황산염 28.9%, 오일 연소 14.1%, 2차 질산염 18.1%, 바이오매스 연소 및 자동차 배출 16.0%, 석탄 연소 및 자동차 7.1%, 토양 3.9%, 해염 10.6%, 산업 관련 오염원이 1.2%를 차지하고 있었다. Kim et al.(2018)이 본 연구와 동일한 지점에서 수행한 연구에서 이온과 원소성분 20종을 바탕으로 산출한 오염원의 기여도를 보면, 바이오매스 연소 및 자동차 배출 31.0%, 2차 황산염 및 오일 연소 30.4%, 2차 질산염 16.7%, 해염 10.1%, 토양 7.9%, 산업 관련 오염원 3.7% 이었다. 이전의 연구와는 달리 본 연구에서는 탄소성분과 일부 원소성분을 추가로 반영함으로써 보다 다양한 오염원에 대한 해석이 가능하였다.

### 3.3.3. PM<sub>10</sub> 오염원 및 기여도

연구기간 동안 분석된 PM<sub>10</sub>의 질량농도와 이를 구성하는 이온, 탄소, 원소성분에 대한 농도를 바탕으로 PM<sub>10</sub>에 영향을 미치는 주요 오염원을 추정하였다. Fig. 32는 PMF 분석을 통해 추정된 PM<sub>10</sub>의 오염원을 나타낸 것이다. PM<sub>10</sub>에 대해서는 총 5개의 요인(factor)이 추출되었다.

첫 번째 요인(factor 1)은 Ca<sup>2+</sup>, Al, Fe, Sr과 같은 성분의 기여도가 높은 것으로 나타났다. 본 연구에서 PM<sub>10</sub> 질량농도는 이러한 토양 기원 성분들과 높은 상관성(0.832~0.925)을 나타내었다. 이 연구결과에는 연구기간 동안에 시료채취지점 인근에서 진행된 도로확장 공사로 인한 비산먼지의 영향도 일부 기여했을 것으로 판단된다.

두 번째 요인(factor 2)에서는 특히 Cl<sup>-</sup>, Na<sup>+</sup>, Mg<sup>2+</sup>의 기여도가 큰 것으로 나타났다. PM<sub>10</sub>의 구성성분들 중에서는 이들과 같은 해염 기원 성분들 간의 상관성이 높은 것으로 나타났다.

세 번째 요인(factor 3)은 K<sup>+</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, As, Ba, Cd, Cu, Pb, Sb, Se, Zn, OC, EC와 같은 성분의 기여도가 높았다. 이들 성분들은 PM<sub>10</sub> 질량농도와 보통의 상관성을 보였다. 세 번째 요인에서는 바이오매스 연소(Biomass burning), 2차

질산염(Secondary nitrate), 석탄 연소(Coal combustion), 그리고 자동차(Vehicle) 등과 관련된 지표물질들과 관련이 깊은 것으로 보인다.

네 번째 요인(factor 4)은 Cr, Ni, Co, Mo 등과 같은 성분들의 기여도가 높음으로 나타났다. 이들은 특히 철강산업(steel industry)과 같은 산업시설(Industry)과 관련이 있는 것으로 추정된다. 본 연구에서는 PM<sub>10</sub>을 구성하는 원소성분들 중에서 특히 Ni, Co, Cr 사이의 매우 높은 상관성을 보였다.

마지막으로 다섯 번째 요인(factor 5)은 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, SO<sub>4</sub><sup>-</sup>, V의 기여도가 높음으로 나타났으며 본 연구에서는 이를 2차 황산염과 오일 연소(Secondary sulfate and oil combustion)로 구분하였다.

PM<sub>10</sub>에 영향을 미치는 오염원의 기여도를 산출해 본 결과(Table 31), 2차 황산염 및 오일 연소 20.2%, 2차 질산염, 바이오매스 연소, 석탄 연소, 자동차 관련 오염원이 복합적으로 존재하는 오염원이 29.0%, 토양 30.5%, 해염 15.0%, 산업 5.2%로 나타났다. 본 연구에서는 PM<sub>10</sub>에 대한 측정기간이 짧아 비교적 적은 양의 시료를 적용하여 PMF 분석을 실시하였으나, PM<sub>2.5</sub>에서 추정된 오염원들이 PM<sub>10</sub>에서도 확인되는 것을 알 수 있었다. 그렇지만 PM<sub>10</sub>에서는 오염원들이 세분화되지 못하고 복합적으로 출현하는 형태를 보였고, 오염원에 대한 기여도에서도 차이가 나타났다.

제주시 도심지역에서 관측된 PM<sub>2.5</sub>와 PM<sub>10</sub>에 영향을 미치는 오염원 그리고 그 기여도를 PMF 모델을 이용하여 산출해 본 결과, PM<sub>2.5</sub>에서는 황산염과 질산염 등 2차 생성 에어로졸, 연료의 연소 그리고 자동차 관련 등 인위적 오염원이 약 85.5%를 차지하였고, 해염, 토양과 같은 자연적 오염원은 14.5% 정도 기여하고 있었다. 그러나 PM<sub>10</sub>에서는 PM<sub>2.5</sub>에 비해 토양 오염원이 30.5%로 가장 많은 비율을 차지하였고, 해염이 차지하는 비율도 증가하였다. 그렇지만 2차 에어로졸과 인위적 활동과 관련된 오염원은 54.4%로 PM<sub>2.5</sub>에 비해 상대적으로 적은 비율을 차지하는 것으로 나타났다.

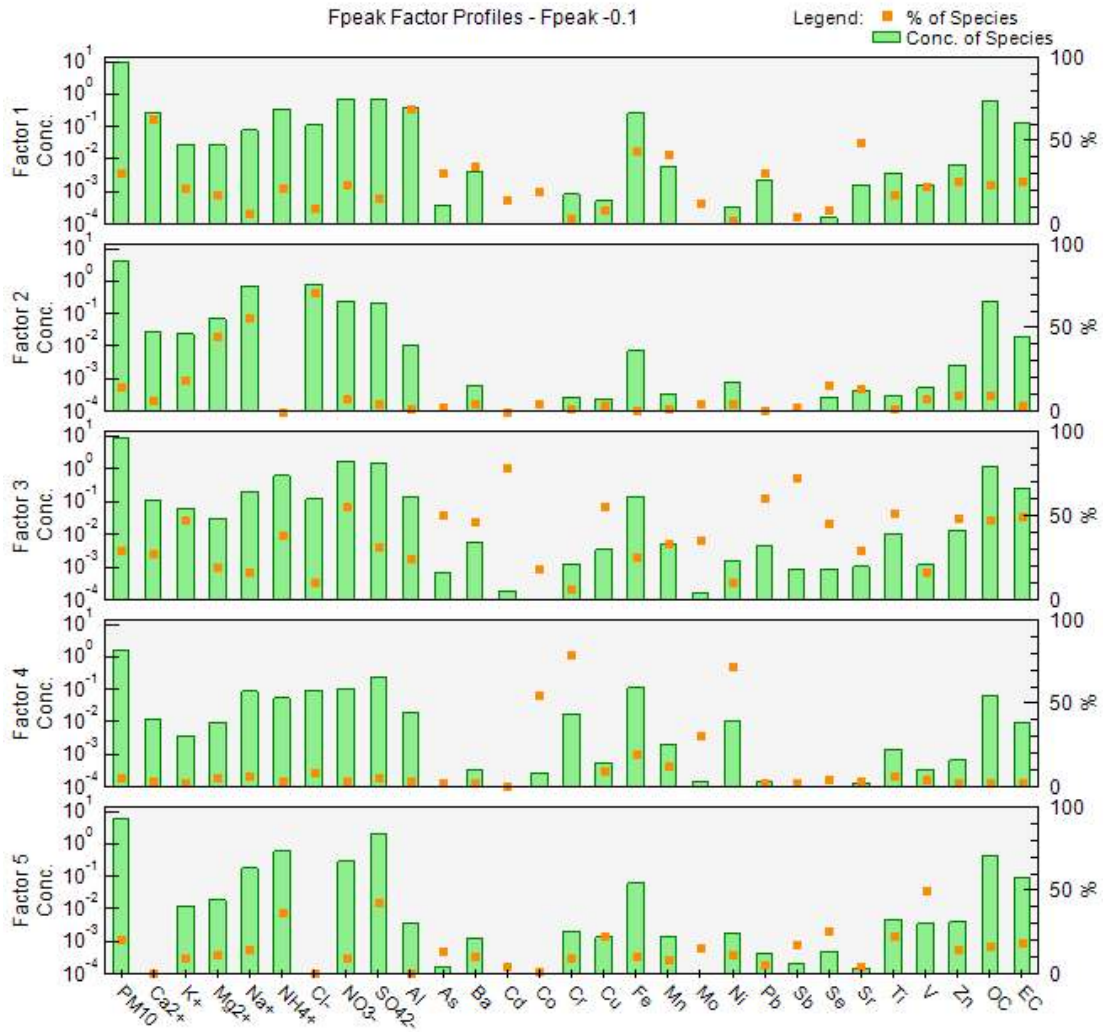


Fig. 32. Factor profiles resolved from PM<sub>10</sub> in the Jeju City.

Table 31. Average source concentration and contribution for PM<sub>2.5</sub> and PM<sub>10</sub>.

		PM <sub>2.5</sub>	PM <sub>10</sub>
Sampling periods		2017-2018	2018 (Jan., Apr., Aug., Nov.)
Input data matrix		344×27	49×29
Number of sources		9	5
Source concentration (μg/m <sup>3</sup> ) (Contribution)	Secondary sulfate	4.64 (28.9%)	6.01 (20.2%)
	Oil combustion	2.26 (14.1%)	
	Secondary nitrate	2.90 (18.1%)	
	Biomass burning and Vehicle	2.57 (16.0%)	8.64 (29.0%)
	Coal combustion and Vehicle	1.14 (7.1%)	
	Soil	0.62 (3.9%)	9.10 (30.5%)
	Fresh sea salt	0.35 (2.2%)	
	Aged sea salt	1.35 (8.4%)	4.48 (15.0%)
	Industry	0.20 (1.2%)	1.56 (5.2%)
	Total	16.04 (100%)	29.80 (100%)



### 3.3.4. 도시지역 오염원 기여도의 비교 평가

본 연구에서는 제주시에 대한 오염원의 특징을 살펴보고자 PMF 모델을 이용하여 제주도심지역에 대해 추정된 오염원과 국내 다른 도시지역에서 추정된 오염원을 비교하였다. Table 32와 Table 33은 국내 여러 도시지역에서 추정된  $PM_{2.5}$ 와  $PM_{10}$ 에 대한 오염원들을 정리한 것이다. 국내 여러 도시지역에서  $PM_{2.5}$ 에 영향을 미치고 있다고 제시된 오염원들을 모두 열거해 보면, 2차 황산염, 2차 질산염, 바이오매스 연소, 오일 연소, 석탄 연소, 자동차 배출, 브레이크 및 타이어 마모, 산업(주로 금속관련), 폐기물 소각, 해염, 토양, 도로 배출(제설제 등을 포함한 도로 재비산 먼지) 등과 같다. 같은 도시에서도 시료채취 기간과 채취지점에 따라 추정되는 오염원에 있어서는 차이를 보이기도 하였지만 2차 황산염, 2차 질산염, 바이오매스 연소, 산업, 토양 등의 오염원은 제주시를 포함하여 거의 모든 도시에서 공통적으로 제시되고 있었다. 따라서 이들 오염원들은 전국적으로 미세먼지에 영향을 미치는 것으로 판단된다. 또한, 제주시를 포함하여 전국 대부분의 도시들에서 자동차와 관련된 오염원이 공통적으로 추출되고 있었다. 해염에 연관된 오염원은 내륙에 위치한 도시에서보다 해안에 인접한 도시에서 주로 추출되고 있었다. 한편, 본 연구대상지역인 제주시의 경우 지역 내에 석탄화력발전소나 대규모 산업단지가 없음에도 석탄 연소와 연관된 오염원과 산업시설과 관련된 오염원이 추출되었다. 이처럼, 제주지역 내에는 미세먼지 농도에 큰 영향을 미칠만한 뚜렷한 오염원이 없음에도 국내 다른 도시에서 확인되는 오염원들이 추출되는 것을 볼 수 있었다.

국내에서 PMF 모델을 이용하여  $PM_{2.5}$ 의 오염원을 추정한 연구는 많이 있지만,  $PM_{10}$ 에 대한 연구는 그렇지 못하다. 국내 도시지역에서  $PM_{10}$ 의 오염원을 추정한 연구들을 살펴보면, 대부분  $PM_{2.5}$ 에서 확인된 오염원들이 공통적으로 추출되는 것을 볼 수 있었다. 그러나  $PM_{10}$ 에 대해서는  $PM_{2.5}$ 에서처럼 인위적인 오염원들이 세분화하여 추출되지 않았는데, 여기에는  $PM_{10}$ 의 시료가 충분하지 못한 이유도 작용했을 것으로 생각된다.

Table 32. Comparison of PM<sub>2.5</sub> sources predicted by PMF analysis for various urbanized area in Korea

Site	sampling period	Source*												Reference
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	
Jeju City	2017-2018	Yes	Yes	Yes	Yes	Yes	Yes	-	Yes	-	Yes	Yes	-	This study
Seoul	2008.5-2010.12	Yes	Yes	Yes	Yes	Yes	Yes	-	-	Yes	Yes	Yes	-	Jeon et al.(2015)
Seoul	2010	Yes	Yes	Yes	Yes	Yes	Yes	-	-	Yes	-	Yes	-	Moon et al.(2011)
Seoul	2013	Yes	Yes	Yes	Yes	Yes	Yes	-	Yes	-	-	Yes	Yes	Sung et al.(2017)
Seoul	2013-2014	Yes	Yes	Yes	Yes	Yes	Yes	Yes	Yes	Yes	Yes	-	Yes	Park et al.(2019)
Daejeon	2013	Yes	Yes	Yes	Yes	Yes	Yes	-	Yes	-	-	Yes	Yes	Sung et al.(2017)
Gwangju	2013	Yes	Yes	Yes	Yes	Yes	Yes	-	Yes	-	-	Yes	Yes	Sung et al.(2017)
Gyeongsan	2010.9-2012.12	Yes	Yes	Yes	-	-	Yes	-	Yes	Yes	-	Yes	-	Jeong and Hwang(2015)
Busan	2008.5-2013.6	Yes	Yes	Yes	Yes	Yes	Yes	-	Yes	-	Yes	Yes	-	Park(2014)
Busan	2013	Yes	Yes	-	Yes <sup>a)</sup>	-	Yes	-	Yes	-	-	Yes	-	Jeong et al.(2017)
Incheon	2009.6-2010.5	Yes	Yes	Yes	-	Yes	Yes	-	Yes	-	Yes	Yes	-	Choi et al.(2013)
Yongin	2007.5-2008.4	Yes	Yes	Yes	Yes	Yes	Yes	-	Yes	-	Yes	Yes	-	Lee(2009)
Mokpo	2017.3-2018.5	Yes	Yes	Yes	Yes	-	Yes	-	Yes	-	-	Yes	-	Oh et al.(2019)
Suncheon	2017.3-2018.5	Yes	Yes	Yes	Yes	-	Yes	-	Yes	-	-	Yes	-	Oh et al.(2019)
Chuncheon	2006.3-2009.8	Yes	Yes	Yes	-	Yes	-	-	Yes <sup>b)</sup>	-	-	Yes	-	Kim(2010)

\*: 1; Secondary sulfate, 2; Secondary nitrate, 3; Biomass burning, 4; Oil combustion/<sup>a)</sup>Ship emission, 5; Coal combustion, 6; Vehicle, 7; Break and tire wear, 8; Industry/<sup>b)</sup>Smelter, 9; Incineration, 10; Sea salt, 11; Soil, 12; Roadway emission

Table 33. Comparison of PM<sub>10</sub> sources predicted by PMF analysis for various urbanized area in Korea

Site	sampling period	Source*										Reference	
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10		
Jeju	2018.1,4,8,11	Yes	Yes	Yes	Yes	Yes	Yes	Yes	Yes	Yes	Yes	-	This study
Hwasung	2007.4-2007.5	Yes	Yes	Yes	Yes	-	Yes	Yes	Yes	Yes	Yes	-	Lee et al.(2009)
Paju	2007.4-2007.5	Yes	Yes	Yes	Yes	-	Yes	Yes	Yes	Yes	Yes	-	Lee et al.(2009)
Icheon	2007.4-2007.5	Yes	Yes	Yes	Yes	-	Yes	Yes	Yes	Yes	Yes	-	Lee et al.(2009)
Yongin	2007.5-2008.4	Yes	Yes	Yes	Yes	Yes	Yes	Yes	Yes	Yes	Yes	-	Lee(2009)
Seoul	2006.8-2007.11	Yes	Yes	Yes	-	-	Yes	Yes	Yes	Yes	Yes	Yes	Yi and Hwang(2014)

\* : 1; Secondary sulfate, 2; Secondary nitrate, 3; Biomass burning, 4; Oil combustion, 5; Coal combustion, 6; Vehicle, 7; Industry, 8; Sea salt, 9; Soil and Road dust, 10; Road salt.

지금까지 국내 타 도시지역과 비교하여 살펴본 결과, 해안에 인접한 도시에서는 해염 오염원, 미세먼지 채취지점 가까운 인근에 소각장이나 고속도로가 위치해 있는 지역에서는 폐기물 소각과 도로배출 오염원과 같은 특징적인 오염원이 추출되고 있는 것으로 볼 때, PMF를 통해 추정된 오염원들은 지역적인 특징을 비교적 잘 반영해 주는 것으로 판단되었다.

본 연구에서는 앞서 정리한 국내 도시지역에 대한 오염원의 기여도를 비교해 봄으로써 미세먼지에 영향을 미치는 오염원의 평균적인 기여도와 지역별 차이를 파악해 보고자 하였다. 그러나 각 도시지역에 대한 PMF 분석 결과를 보면, 본 연구에서와 같이 하나의 요인에서 둘 이상의 오염원이 추출되기도 하여 단일 오염원에 대한 기여도를 파악할 수 없는 경우도 나타난다. 또한 동일한 도시에 대하여도 채취 지점이나 기간에 따라 오염원의 형태와 기여도에서 차이를 보이기도 하였다. 그리하여 각 도시에 대해서 추정된 오염원들의 기여도를 서로 비교하기 위해 Table 34에 제시한 바와 같이 유사한 오염원에 대해서는 유형별로 재그룹화하여 기여도를 합산하고, 동일한 도시지역에 대해서 둘 이상의 연구결과가 있으면 오염원을 재그룹화하고 해당 기여도를 평균하였다.

이와 같은 방법으로 산출된 국내 도시지역에 대한 미세먼지의 주요 오염원에 대한 기여도를 도식화하여 Fig. 33과 34에 나타내었다. 국내 도시지역에서 PM<sub>2.5</sub>에 영향을 미치는 오염원에 대한 주요 그룹을 보면, 지역별로 다소 차이는 있으나 전국적으로 연소 및 자동차 오염원의 기여도가 42.3%(24.1~55.0%)로 가장 높게 나타났으며, 제주시에서는 37.2%로써 부산과 춘천보다는 높았으나 서울, 목포, 순천, 광주 등 대부분의 도시지역보다는 낮은 기여도를 나타냈다. 연소 및 자동차 오염원의 기여도는 대체적으로 인근에 산업시설이나 공업시설 등이 위치한 지역과 고속도로가 위치해 있어 차량통행이 많은 지역에서 높은 기여도를 나타내는 것을 볼 수 있다. 전국적으로 보면 2차 에어로졸 오염원의 비중도 큰 것으로 나타났다. 2차 에어로졸 오염원의 기여도는 전국적으로 평균 37.7%(20.3~48.6%)이었으며, 용인, 서울, 대전, 광주 등과 같은 내륙 도시에 비해 제주시에서는 47.0%로 높게 나타났다. 또한, 그림에서 지역적으로 보면 제주를 비롯한 부산, 목포 등 우리나라 남부지역에 위치한 도시들에서 2차 에어로졸 오염원의 기여가

비교적 높은 것으로 나타났다. 토양 및 도로먼지 오염원은 전국적으로 평균 11.0%(3.9~21.0%)의 기여도를 보였는데, 제주시에서의 기여도는 3.9%로 가장 낮았고, 서울, 대전, 광주 등 채취지점 인근에 고속도로가 위치해 있는 지역에서는 주로 도로 배출에 의한 영향이 큰 것으로 나타났다. 토양 기원 성분의 농도는 미세입자 보다 조대입자에서 높은 것으로 알려져 있으나(Gugamsetty et al., 2012), PM<sub>2.5</sub>에 대한 토양 오염원의 기여도가 10% 이상의 비교적 큰 비율을 차지하는 지역도 있었다. 산업 오염원은 평균 6.7%(1.2~13.5%)로 PM<sub>2.5</sub>에 기여하는 것으로 나타났는데, 지역 내에 대형 산업시설이 없는 제주시에서는 가장 낮은 기여도(1.2%)를 보이고 있었다. 산업 오염원의 기여도는 채취지점 인근에 산업시설이나 공업시설 등의 대기배출시설이 위치해 있는 지역에서 비교적 큰 기여도를 보이는 것으로 나타났다. 해염 오염원은 평균 2.4%(0~10.6%)의 기여도를 보였는데, 사면이 해양으로 둘러싸여 있는 제주지역의 기여도가 가장 높게 나타났다. 해안에 위치한 도시에서도 해염 오염원이 추출되지 않은 경우도 있었으나, 제주시를 비롯한 부산, 인천 등 해안지역 도시에서는 해염 오염원의 기여가 상시적인 것으로 나타났다.

PM<sub>10</sub>에 영향을 미치는 주요 오염원 그룹의 형태를 살펴보면, 2차 에어로졸, 연소 및 자동차 오염원의 기여도가 51.5%(48.1~62.7%)를 차지하는 것으로 나타났다. PM<sub>10</sub>에서는 PM<sub>2.5</sub>에서 처럼 오염원이 구체적이고 상세하게 분류되지 않았기 때문에 2차 에어로졸과 연소 및 자동차 오염원으로 묶어서 재분류하였다. 앞에서 살펴본 바와 같이 PM<sub>2.5</sub>에 영향을 미치는 2차 에어로졸 오염원의 기여도는 37.7%이었고, 연소 및 자동차 오염원의 기여도는 42.3%로써 이 둘의 기여도가 총 80.0%였음을 고려하면 PM<sub>10</sub>에 대한 이들 오염원의 기여도는 PM<sub>2.5</sub>에 비해 크게 낮은 것을 알 수 있다. 제주시에서 PM<sub>10</sub>에 대한 2차 에어로졸과 연소 및 자동차 오염원의 기여도는 다른 도시와는 큰 차이를 보이지 않았으나, 주변에 산업시설이 산재해 있고 고속도로가 위치한 용인지역에서의 기여도보다는 낮은 것으로 나타났다(Lee, 2009). PM<sub>10</sub>에 대해 두 번째로 높은 기여도를 보인 오염원은 토양 및 도로먼지 오염원이었는데, 이 기여도는 전국적으로 평균 29.7%(21.2~40.7%)로 나타났다. 제주시에서도 이와 비슷한 수준의 기여도를 보였다. 한편, 서

울지역에서는 토양 및 도로먼지 오염원의 기여도가 40.7%로 높게 나타났는데, 구체적으로 보면 토양의 기여도는 17.2%로 낮았으나 도로 제비산 먼지의 높은 기여도(17.7%)와 겨울철에 제설제의 사용으로 인한 도로의 염 배출에 의한 기여도(5.8%)가 포함되면서 전체적으로 높은 기여도를 나타내었다(Yi and Hwang, 2014). 산업 오염원은 평균 10.2%(4.9~18.4%)이었으며, 제주시와 서울지역에서 가장 낮은 기여도를 보였다. 이천과 파주에서는 비철금속 혹은 구리생산 공정 등의 영향으로 인해 다른 지역보다 높은 기여도를 나타내었다(Lee et al., 2009). 마지막으로 PM<sub>10</sub>에 영향을 미치는 공통적인 오염원으로서 추출된 것은 해염이었다. 해염의 기여도는 평균 8.3%(5.2~15.0%)인 것으로 나타났으며, 제주시에서 가장 높은 기여도를 나타내었다.

PMF 분석을 이용하여 도시지역에서 미세먼지에 영향을 미치는 오염원의 기여도를 추정된 연구결과들을 종합해 보면, 전국적으로 PM<sub>2.5</sub>에 가장 큰 영향을 미치는 오염원의 대부분은 2차 에어로졸과 연소 및 자동차 오염원이 80.0%이었으며, 그 중에서도 연소 및 자동차 오염원이 42.3%로 가장 큰 기여도를 보였다. 반면, PM<sub>10</sub>에 대해서는 2차 에어로졸과 연소 및 자동차 오염원의 기여도가 51.5%이었고, 토양 및 도로먼지 오염원이 29.7%를 나타내었다. 따라서 입자의 크기에 따라 주요 오염원의 기여도가 차이를 보임을 알 수 있었다. 그리고 오염원의 기여도는 측정기간이나 지역적 특성에 따라서도 차이를 보임을 알 수 있었다.

미세먼지 농도에 큰 영향을 미칠만한 대규모 배출시설이 존재하지 않는 제주시의 PM<sub>2.5</sub>에 대해서는 2차 에어로졸의 기여도가 연소 및 자동차 관련 오염원보다 높은 경향을 보이면서 인위적 오염원이 약 85.5%를 차지하였고 자연적 오염원이 14.5% 정도의 기여도를 보인 반면, PM<sub>10</sub>에서는 토양 오염원이 30.5%로 가장 큰 기여도를 보였고 2차 에어로졸과 인위 활동관련 오염원의 기여도는 54.4%로 PM<sub>2.5</sub>에 비해 상대적으로 낮은 기여도를 보이는 특징이 있었다.

Table 34. Reclassification of the possible sources predicted by PMF analysis for urbanized area in Korea

Sources based on PMF model	Reclassification of sources	
	PM <sub>2.5</sub>	PM <sub>10</sub>
Secondary sulfate	Secondary aerosol	
Secondary nitrate		
Biomass burning		
Oil combustion / Ship emission		Secondary aerosol + Combustion + Vehicle
Coal combustion	Combustion and vehicle	
Vehicle		
Break and tire wear		
Incineration		
Industry / Smelter	Industry	Industry
Sea salt	Sea salt	Sea salt
Soil	Soil and road dust	Soil and road dust
Road dust / Roadway emission		

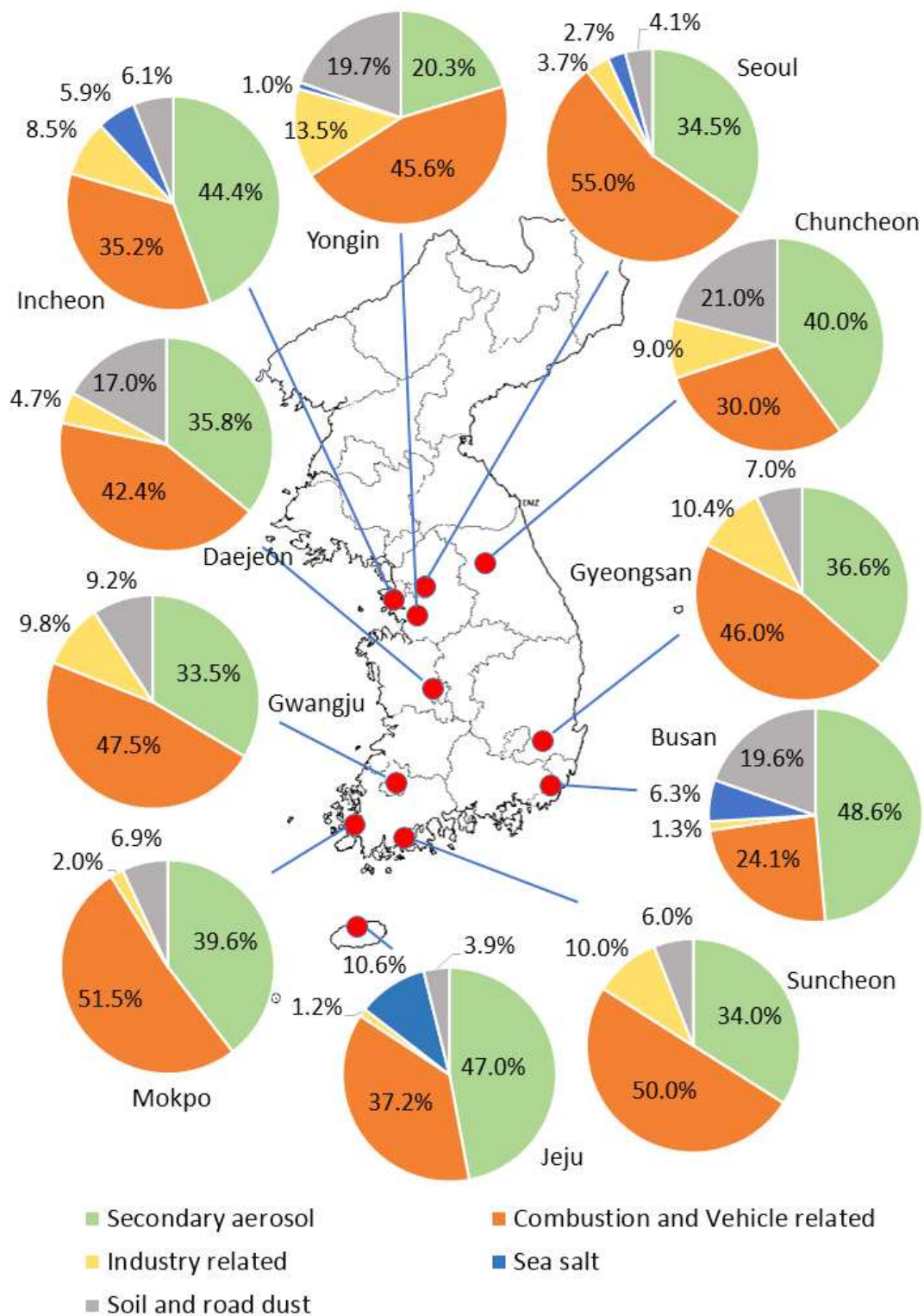


Fig. 33. Contribution of the possible sources for PM<sub>2.5</sub> at the urbanized area in Korea.



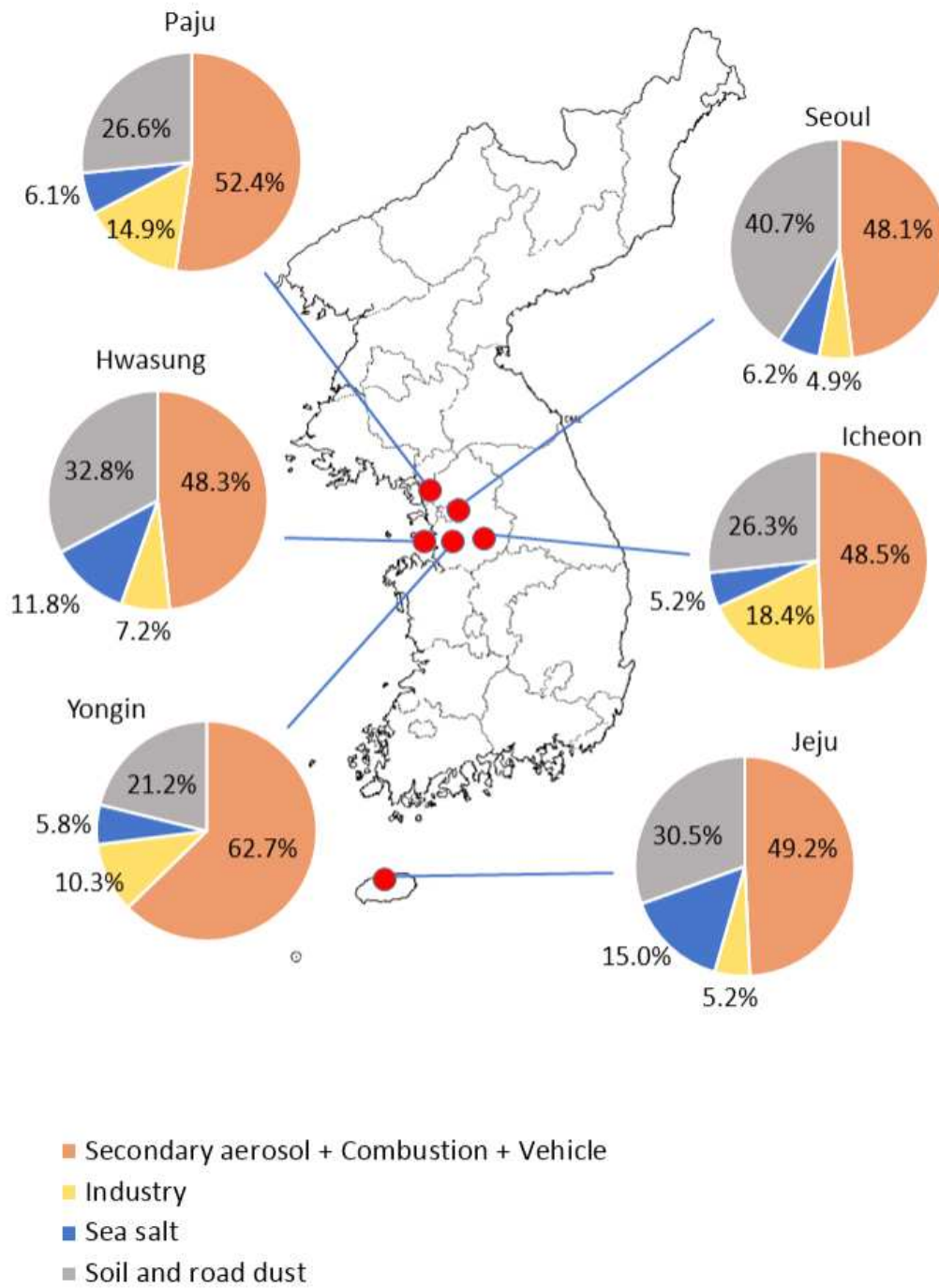


Fig. 34. Contribution of the possible sources for PM<sub>10</sub> at the urbanized area in Korea.

### 3.4. 고농도 미세먼지 사례에 대한 오염원 규명

#### 3.4.1. PM<sub>2.5</sub> 고농도 사례 분석

본 연구기간(2017년부터 2018년까지) 동안에 측정된 PM<sub>2.5</sub> 농도가 24시간 PM<sub>2.5</sub> 대기환경기준(35  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )을 초과한 날은 모두 20일인 것으로 관측되었다. 그리고 PM<sub>2.5</sub>와 함께 PM<sub>10</sub>을 동시 채취한 2018년에 측정된 PM<sub>10</sub> 농도가 24시간 PM<sub>10</sub> 대기환경기준(100  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )을 초과한 날은 단 하루였다. 그리고 미세먼지를 구성하고 있는 이온, 탄소, 원소성분들의 농도를 살펴보면 극단적인 이상치들이 관측되기도 하였다. 그리하여 미세먼지 농도가 고농도로 나타난 날들에 대해 미세먼지의 화학성분에 대한 농도변화를 살펴보았다. 이를 위해 먼저 연구기간 동안 제주지역에서 황사가 관측된 날은 황사일(Asian dust), PM<sub>2.5</sub> 농도가 24시간 대기환경기준을 초과하는 날을 고농도 발생일(Episode), 그리고 그 외 나머지 날들을 평상시(Ordinary)로 구분하여 각각에 해당하는 PM<sub>2.5</sub>에 대한 주요 성분들의 평균농도를 Table 35에 나타내었다. 연구기간 동안 황사일의 PM<sub>2.5</sub> 평균농도는 14.03  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ , 고농도 발생일에 대한 PM<sub>2.5</sub> 평균농도는 43.26  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 이었으며, 평상시에 대한 농도는 15.04  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 로, 황사일의 PM<sub>2.5</sub> 농도는 평상시 농도보다 다소 낮았으나 고농도 발생일에는 평상시에 비해 2.9배가 높았다. 그리고 황사일, 고농도 발생일, 평상시 동안의 평균풍속은 각각 4.2, 2.6, 3.1 m/s이었다. 황사일에는 바람이 비교적 강하게 불었으며, 고농도 발생일 동안에는 평상시 평균풍속보다 낮은 것으로 나타났다. 이로써 보면 풍속이 낮으면 대기오염물질의 확산이 원활히 이루어지지 않아 오염물질이 축적되면서 고농도를 나타낼 수 있는 한 원인으로 작용할 수 있다. Table 35에서 보면 황사일에는 특히 PM<sub>2.5</sub>에서 CM의 농도가 평상시보다 2.7배나 증가하였고, 고농도 발생일에는 표에서 보듯이 모든 성분들의 농도가 평상시보다 높아짐을 알 수 있다. 이 중  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ , 그리고 OC의 농도가 고농도 발생일에는 평상시에 비해 큰 증가율(2.4~6.0배)을 보였으며, 특히  $\text{NO}_3^-$  농도는 6배나 높게 나타났다. 또한 OC/EC 비는 황사일, 고농도 발생일, 평상시에 각각 4.55, 5.43, 4.16으로, 고농도 발생일에는 평상시 보다 1.3배

높은 값을 나타내었다. 미세먼지의 고농도 원인은 국지적 및 광역적 오염원에 기인하며 기체에서 입자로의 변환과정 뿐만 아니라 인위적 오염원 등으로부터 1차적으로 배출되는 높은 농도의 입자상 물질과 기타 각종 오염물질에 의해 영향을 받는다. 특히 PM<sub>2.5</sub> 중 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>와 같은 2차 에어로졸 이온성분과 유기물질은 PM<sub>2.5</sub> 고농도 발생에 있어서 중요한 원인물질이며(Squizzato et al., 2013; Yu et al., 2015), 이는 본 연구에서도 확인할 수 있었다.

Table 35. Concentration ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) of chemical compositions in PM<sub>2.5</sub> during Asian dust, episode and ordinary periods from 2017 to 2018 in Jeju City

	Asian dust (n=3)	Episode (n=20)	Ordinary (n=334)
PM <sub>2.5</sub>	14.03	43.26	15.04
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	1.01	6.45	1.96
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	1.06	9.02	1.51
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	2.71	11.64	4.61
OC	2.47	4.98	2.07
EC	0.57	1.04	0.56
CM	3.04	1.34	1.11
TM	0.06	0.13	0.07

PMF 분석에서는 각 시료에 대한 오염원별 기여도(%)와 기여농도( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) 자료가 산출되며, 이러한 자료에 대한 해석을 통해 오염특성을 확인해 볼 수도 있다. PM<sub>2.5</sub> 고농도 발생일에 주로 영향을 미치는 오염원을 확인해 보기 위해, PMF 분석을 통해 산출된 오염원별 농도자료를 이용하여 계산한 PM<sub>2.5</sub> 고농도 발생일과

평상시에 대한 오염원별 평균기여농도를 Fig. 35에 나타내었다. 고농도 발생일에는 평상시 보다 특히 2차 질산염 오염원에 대한 기여농도가 6.8배로 가장 높은 증가율을 보였다. 그리고 석탄 연소 및 자동차 오염원은 3.0배, 2차 황산염 오염원은 2.7배, 바이오매스 연소 및 자동차 오염원은 2.2배 증가한 것으로 나타났다. PM<sub>2.5</sub>의 주요 오염원에 대한 기여도를 보면(Table 31), 2차 황산염이 차지하는 비율이 가장 높았다. 그러나 이러한 결과로 볼 때 고농도 미세먼지 발생일에는 인위적 오염원의 기여가 증가하였으며, 특히 질산염 입자에 대한 기여가 클 것으로 판단되었다.

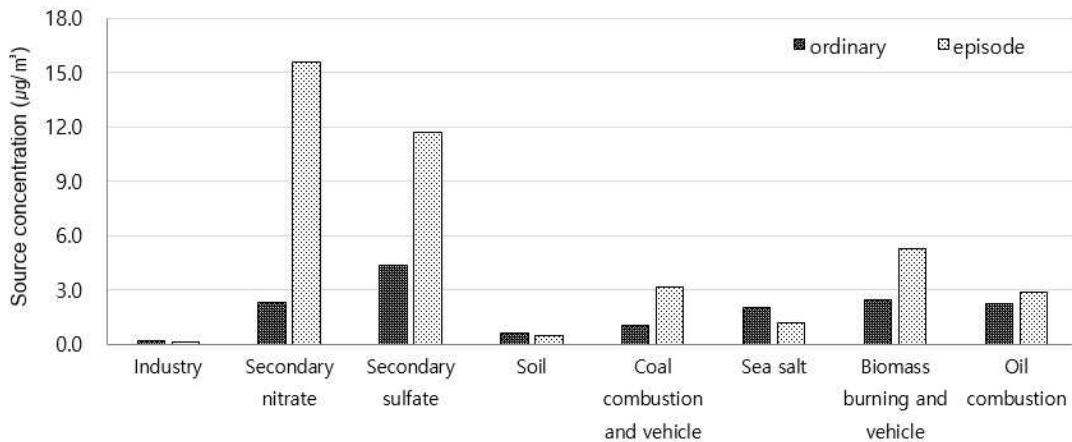


Fig. 35. Comparison of source concentration during episode and ordinary periods.

2017년과 2018년에는 모두 1월에 연중 최고 농도가 관측되었다. 2017년에 최고 농도는 1월 19일에 관측되었고 이 날의 PM<sub>2.5</sub> 농도는 59.58 µg/m<sup>3</sup>이었다. 그리고 2018년에 최고 농도가 관측된 날은 1월 18일이었고, 이때의 PM<sub>2.5</sub> 농도는 63.17 µg/m<sup>3</sup>이었다. 2018년 1월 18일에는 제주지역에 PM<sub>2.5</sub> 주의보가 발령된 날이기도 하다. 최고 농도가 관측된 날에 대해 기류의 이동경로를 NOAA에서 제공하는 HYSPLIT 모델을 이용하여 역궤적 분석을 통해 확인해 보았다(Fig. 36).

이 그림에서 살펴보면 중국에서도 미세먼지 농도가 가장 높은 지역으로 알려진 Beijing, Tianjin, Hebei가 위치한 중국 동북부 지역을 거쳐 나온 기류가 제주지역으로 유입된 것으로 확인되었다(Yang et al., 2018). 그리고 이들 지역은 제주지역의 북서방향의 풍상측에 위치해 있으며, 제주지역에서는 주로 북서풍의 영향으로 높은 농도를 보였다(Fig. 5). 그리고 기존 연구에서 역궤적 분석을 통해 제주지역으로 유입되는 공기의 이동경로를 추적한 결과에 따르면(Ko et al., 2015; Kim et al., 2019), 제주지역에서는 중국대륙에서 북서방향으로 유입된 기류의 빈도가 가장 많은 것으로 나타나고 있다. 또한 제주시에서 고농도 미세먼지가 발생한 시기에 제주시 도시대기측정소의 매시간 기류의 유입경로를 분석해 보면, 중국 동부와 동북부 지역을 통과한 기류가 제주지역으로 유입될 때 PM<sub>2.5</sub>의 농도가 크게 증가하는 경향을 보였다(Kim et al., 2019). 이로써 보면, 제주지역에서 관측되고 있는 고농도 미세먼지는 중국 등 외부로부터의 유입에 의한 영향이 큰 것으로 볼 수 있다.

연구기간 동안 연중 최고 농도가 관측된 2017년 1월 19일과 2018년 1월 18일에 제주지역에 영향을 미친 오염원을 파악해 보기 위해, PMF 분석에서 산출된 오염원별 기여도를 Fig. 37에 나타내었다. 그림에서 보듯이 고농도 미세먼지 발생일에 영향을 미치는 오염원을 보면, 2차 황산염과 2차 질산염 오염원이 70%에 가까운 높은 기여도를 보이고 있었다. 그런데 특이하게도 2017년 1월 19일에는 2차 황산염이 2차 질산염 오염원 보다 다소 높은 기여도를 나타낸 반면, 2018년 1월 18일의 고농도 사례일에서는 2차 질산염 오염원이 46.0%로 2차 황산염 오염원의 2배에 달하는 높은 기여도를 보였다. 이때는 질산염 입자의 배출의 증가로 인하여 고농도 미세먼지 발생에 영향을 미친 것으로 판단되며, 이러한 발생원인에 대해서는 추후 연구가 더 필요할 것 같다.

연구기간 동안 PM<sub>2.5</sub>가 연중 최고 농도로 관측된 사례일에는 2차 황산염과 2차 질산염 같은 2차 에어로졸과 관련된 오염원의 영향이 지배적인 것으로 나타났으며, 기류의 이동경로를 볼 때 이러한 오염물질은 외부에서 2차적으로 생성되어 제주시로 유입되었을 가능성이 큰 것으로 판단된다.

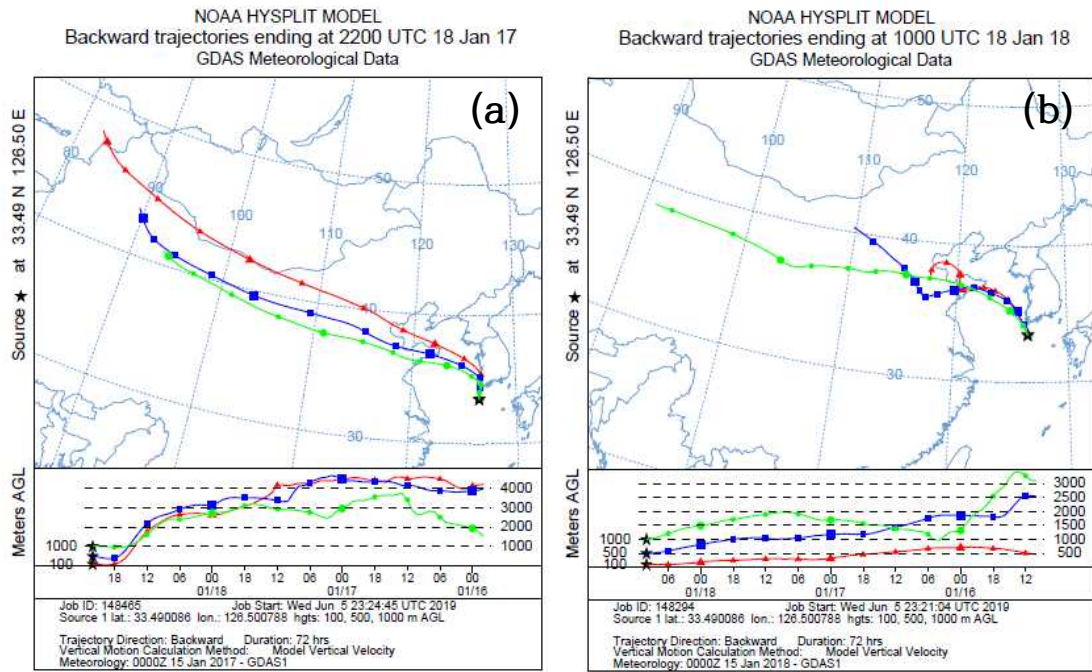


Fig. 36. Transport pathway of air mass arriving at Jeju City on (a) January 19, 2017 and (b) January 18, 2018. Red, blue, green lines on air mass trajectories indicate heights of 100, 500, and 1000 m above ground level, respectively.

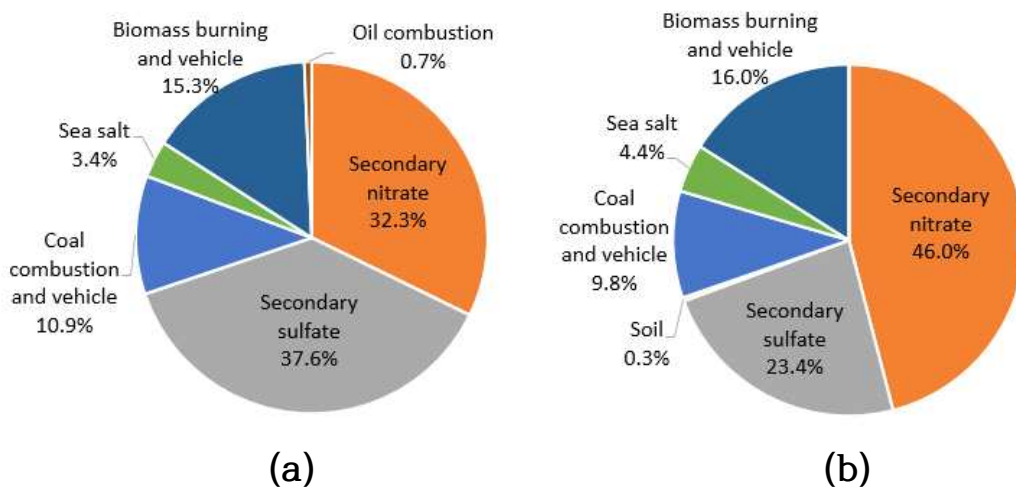


Fig. 37. Contribution of sources for  $PM_{2.5}$  on (a) January 19, 2017 and (b) January 18, 2018.

지금까지는 PMF 모델을 이용하여 미세먼지에 영향을 미치는 오염원을 확인해 보았다. 그러나 통계적 원리에 기초한 PMF 모델에서는 특정 화학성분이 고농도로 나타나는 이벤트적인 현상에 대해서는 해석이 어려울 수 있다. 하지만 외부로부터 오염물질 유입에 의한 영향이 큰 것으로 나타나는 제주지역에서는 이와 같은 특이적인 이벤트 현상에 대한 해석이 필요하다. 그리하여 이러한 이벤트 사례에 대해 특정 오염원의 지표성분(source indicator)에 대한 농도변화를 파악함으로써 고농도 미세먼지 발생과 함께 제주지역에 영향을 미치는 오염현상을 구체적으로 파악해 보고자 하였다.

본 연구에서는 PMF 분석에서 추출된 요인 중에서  $K^+$ , OC, EC 그리고 일부 원소성분들의 기여도가 큰 경우에 대해서 바이오매스 연소와 자동차 관련 오염원으로 분류하였고, 이 오염원이  $PM_{2.5}$ 에 대해 16.0% 정도 기여하는 것으로 나타났다. 비록 바이오매스 연소가 독립적인 오염원으로 분류되지는 않았으나 제주지역 대기질에 적지 않은 영향을 미치는 오염원인 것으로 판단되었다. 앞의 2.1절에서 바이오매스 연소의 지표물질로 알려진  $K^+$ 의 농도범위를 보면 고농도의 이상치를 포함하고 있었다. 그리고 Fig. 13에서 연구기간 동안  $PM_{2.5}$ 에 함유된 탄소농도의 일변화를 보면, 특히 2017년 11월 4일에 EC 농도는 연구기간 동안 가을철의 평균농도 보다 1.3배 정도 높은 수치를 보였으나 OC는 6.2배나 높은  $12.27 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 의 최고 농도로 관측되기도 하였다. 2017년 11월 4일은 OC의 농도 증가와 함께  $K^+$ 와 K의 농도가 연구기간 동안 가을철 평균농도( $K^+$   $0.12 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , K  $0.14 \mu\text{g}/\text{m}^3$ )의 7.3배와 6.3배 증가한 것을 확인하였고, 이 날의  $PM_{2.5}$  농도는  $37.39 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 24시간 대기환경기준을 다소 초과하였다. 바이오매스 연소 이벤트 기간에  $PM_{2.5}$  농도의 증가와 함께  $K^+$  뿐만 아니라 OC, EC가 높아졌다고 보고된 바 있다(Cheng et al., 2014). 그리고 본 연구에서 OC와 EC의 계절별 polar plot을 보면(Fig. 16), 가을철 OC의 농도는 풍속이 비교적 강한 북풍의 영향 때문에 높아진 것으로 나타났다. 본 연구의 시료채취지점 북쪽에는 공항이 위치해 있기는 하지만 바다와 접해 있는 제주시 지역에서는 이러한 성분의 급격한 농도 상승에 영향을 미칠 만한 뚜렷한 배출원이 확인되지 않았다. 그리하여 이 날에 제주지역으로 유입되는 기류의 유입경로를 확인해 본 결과(Fig. 38), 중국 랴오닝성과 북한 서쪽지역을 통과하는 기류가 한반도의 서해안을 거쳐서 제주지역으로 이동해

온 것으로 나타났다. 특히 중국에서는 작물 수확 후 농경지에서 볏짚, 옥수수대 등을 태우는 짚 연소(straw burning)가 바이오매스 연소의 가장 큰 원인이며, 이들의 연소는 대기 중  $\text{CH}_4$ ,  $\text{SO}_2$ , OC 등의 오염물질 배출에 기여가 큰 것으로 확인되었다(Zhou et al., 2017). 또한 중국 북동부 지역에 위치한 헤이룽장성, 지린성 및 랴오닝성은 중국 쌀 생산의 중심지역이기도 하며(Moon et al., 2016), 주로 짚과 장작 연소로 인한 대량의 바이오매스 연소 배출에 의한 연간  $\text{PM}_{2.5}$ 의 배출량이 높은 지역이라는 보고가 있다(Zhou et al., 2017). 이러한 정황으로 볼 때, 2017년 11월 4일은 바이오매스 연소에 의해 배출된 오염물질이 이 기류를 타고 외부에서 유입되었을 가능성이 큰 것으로 판단되었다.

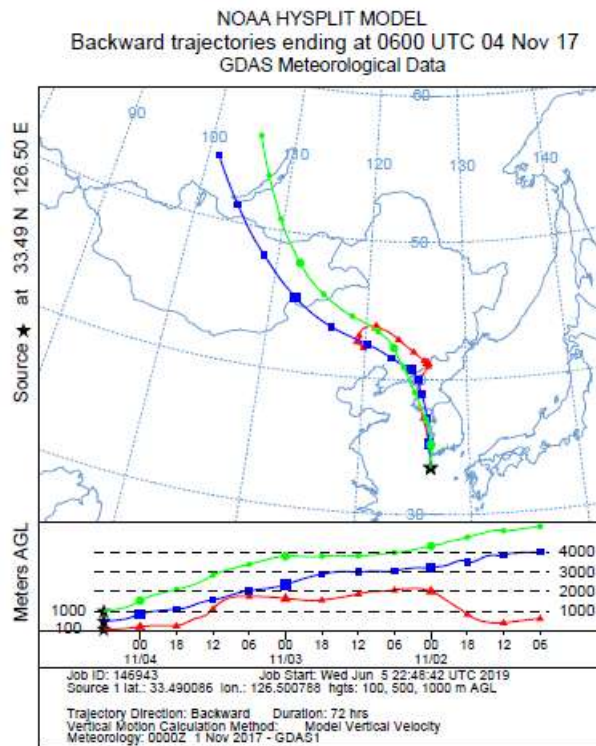


Fig. 38. Transport pathway of air mass arriving at the Jeju City on November 4, 2017.



Fig. 39와 40에 나타낸 바와 같이, 본 연구기간 동안 2017년 2월 14일과 2018년 2월 20일에는 Ba, Sr, K, K<sup>+</sup>의 고농도가 동시에 관측되었다. 이 중 2017년 2월 14일은 제주지역에 PM<sub>2.5</sub> 주의보가 4시간 동안 발령되었고, 2018년 2월 20일은 주의보가 발령되지는 않았으나 PM<sub>2.5</sub> 농도는 50.64  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 높았다. 이 두 날의 PM<sub>2.5</sub> 평균농도는 44.90  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 연구기간 동안 겨울철 평균농도보다 5.8배 높은 수준이었다. 또한 이때는 Ba 평균농도가 연구기간 동안 겨울철의 평균농도보다 11배 정도 높은 48.46  $\text{ng}/\text{m}^3$ 을 나타내었고, Sr은 12.6배 높은 12.44  $\text{ng}/\text{m}^3$ , K는 5.5배 높은 0.94  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ , K<sup>+</sup>은 5.8배 높은 1.10  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 관측되었다. 중국에서는 설날인 춘절과 정월대보름인 원소절 기간에 전통적으로 불꽃놀이가 행해진다. Beijing에서 2015년 춘절기간 동안 측정된 바에 따르면, 불꽃놀이가 시작되는 시점(33  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )부터 PM<sub>2.5</sub> 농도가 빠르게 증가하기 시작하여 6시간 후 400  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 까지 치솟았으며, 불꽃놀이가 종료된 후에도 70시간 동안 중국의 24시간 PM<sub>2.5</sub> 대기환경기준인 75  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  이상으로 높게 지속된 것으로 보고하였다(Ji et al., 2018). 또한 춘절기간에 황하지역(Yellow River Delta National Nature Reserve, YRDNNR)에서 Ba과 K의 기여도 증가는 불꽃놀이의 영향이라고 지적하였으며(Yao et al., 2016), 불꽃놀이 기간 동안 Ba은 264배, K은 18배, Sr은 15배 증가하였음을 보여주었다(Sarkar et al., 2010). 본 연구에서 측정된 결과를 보면, 제주 시에서는 2017년 2월 11일(원소절)과 2018년 2월 16일(춘절)의 3~4일 뒤인 2017년 2월 14일과 2018년 2월 20일에 이러한 성분들의 피크를 보이고 있었다. 또한 Fig. 41에서 보듯이, 이 날의 기류는 중국의 산둥반도를 중심으로 남부와 북부 지역에서 우리나라의 서해안을 타고 제주지역으로 유입된 것으로 나타났다. 이러한 기류의 이동으로 볼 때, 중국에서 원소절과 춘절의 등불축제 기간에 집중적으로 행해진 불꽃놀이의 영향으로 인해 제주지역에서 고농도 미세먼지가 관측된 것으로 판단된다.

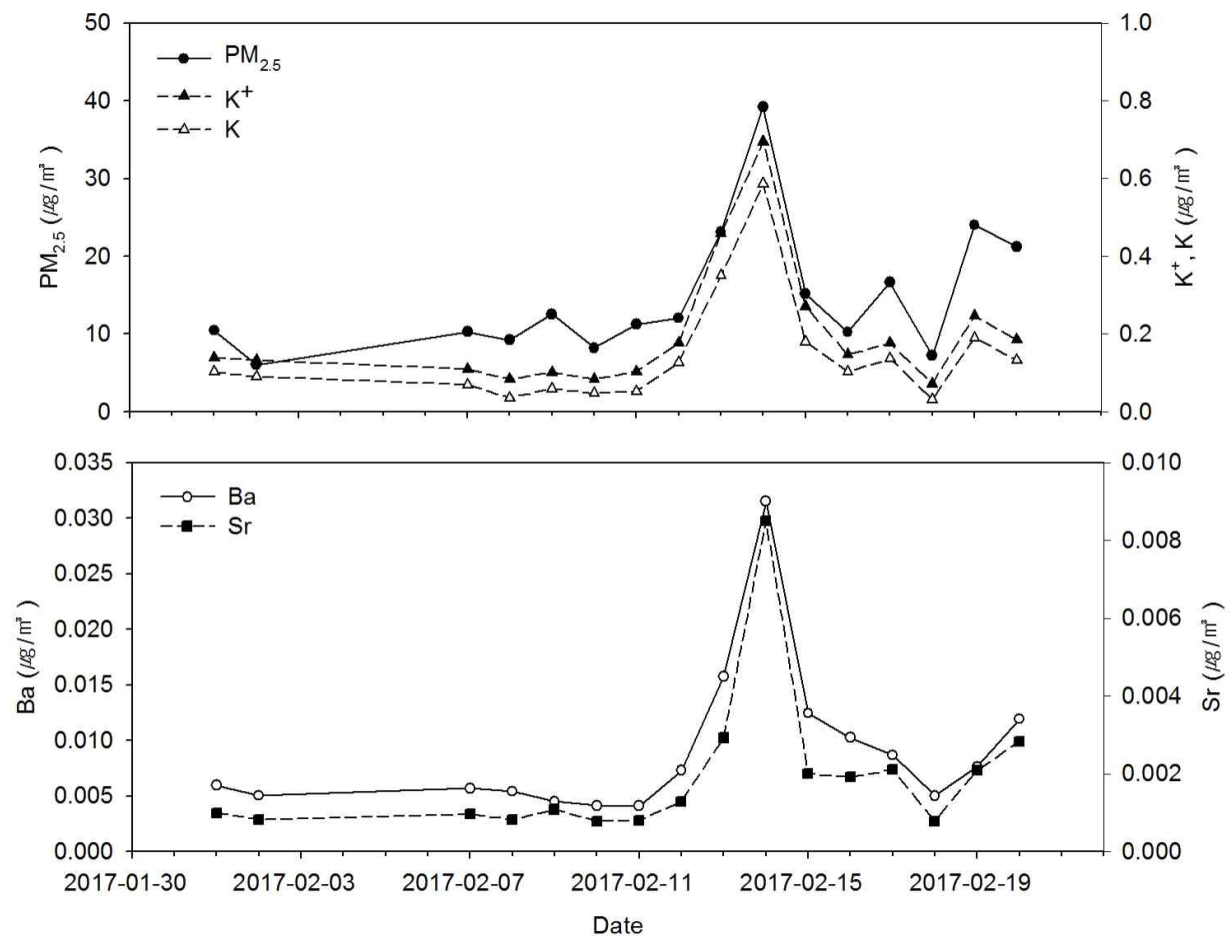


Fig. 39. Daily variation of Ba, Sr, K, K<sup>+</sup>, and PM<sub>2.5</sub> concentration on Feb. 2017.

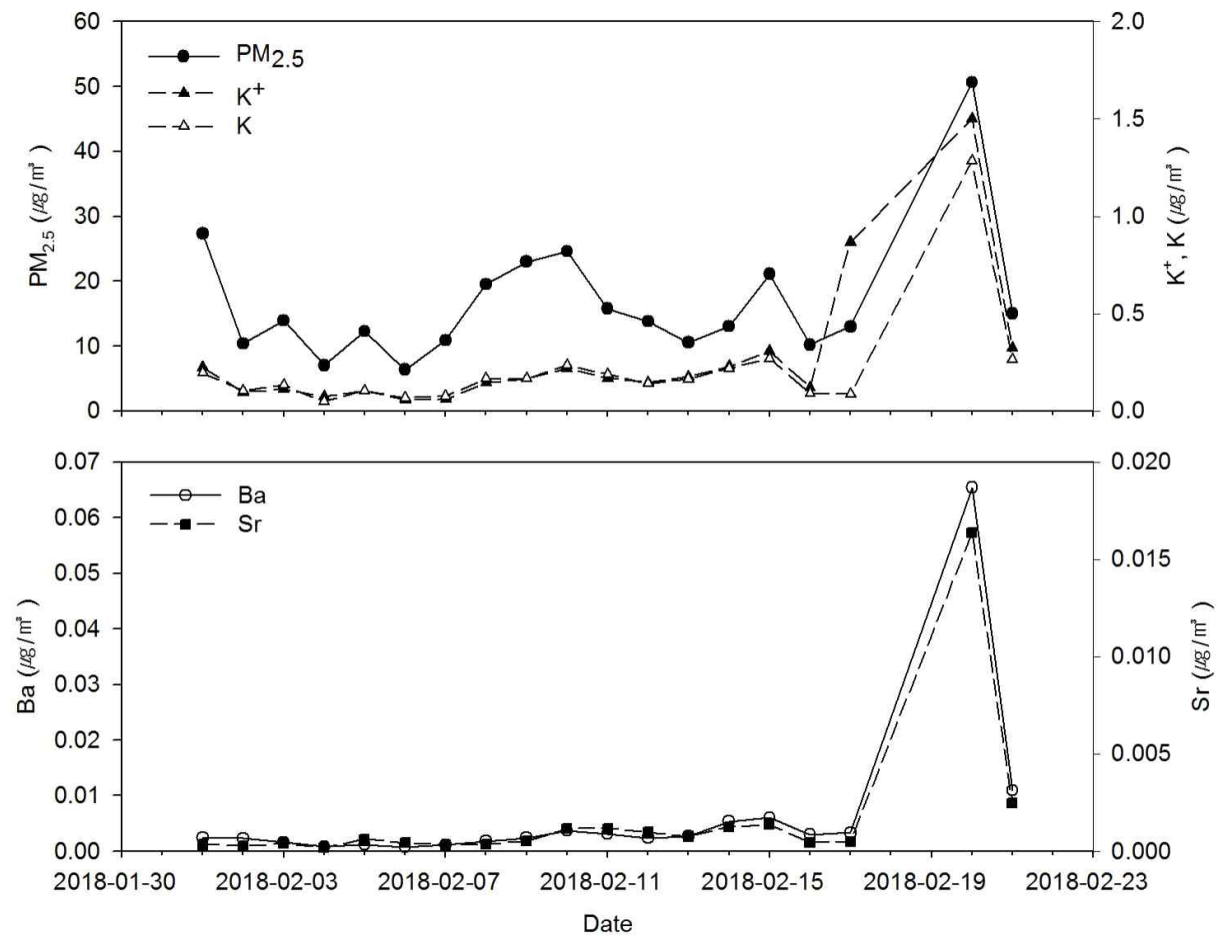


Fig. 40. Daily variation of Ba, Sr, K, K<sup>+</sup>, and PM<sub>2.5</sub> concentration on Feb. 2018.

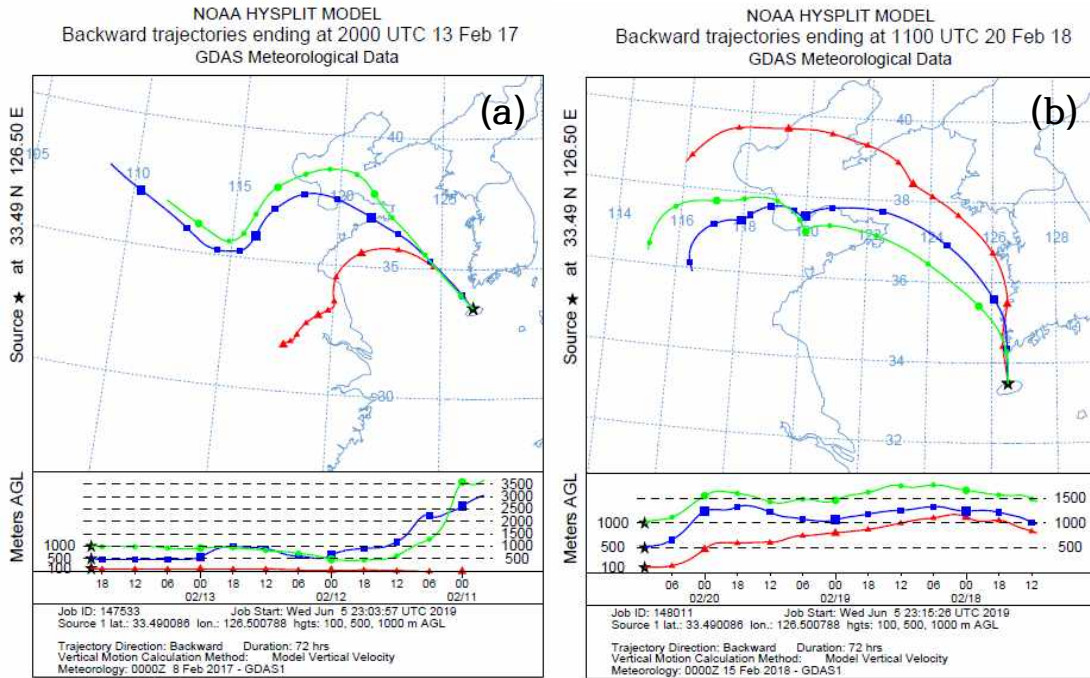


Fig. 41. Transport pathway of air mass arriving at the Jeju City on (a) February 14, 2017 and (b) February 20, 2018, respectively.

### 3.4.2. PM<sub>10</sub> 고농도 사례 분석

Table 36은 Table 35와 동일한 방법으로 황사일, PM<sub>2.5</sub> 고농도 발생일, 평상시에 대한 PM<sub>10</sub>의 질량농도와 주요 화학성분의 평균농도를 정리하여 나타낸 것이다. 황사일의 PM<sub>10</sub> 평균농도는 101.76  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ , PM<sub>2.5</sub> 고농도 발생일에 측정된 PM<sub>10</sub> 평균농도는 69.35  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 이었으며, 평상시의 평균농도는 29.07  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 이었다. 황사일에 대한 PM<sub>10</sub> 농도는 평상시 농도보다 3.2배 높았으며, PM<sub>2.5</sub> 고농도 발생일의 PM<sub>10</sub> 농도는 평상시에 비하여 2.4배 높은 것으로 나타났다. 특히 황사일에 CM의 농도는 PM<sub>2.5</sub>의 경우 평상시보다 2.7배 증가했던 것에 비해, PM<sub>10</sub>의 경우 평상시보다 6.1배나 높게 나타나면서 토양입자 유입의 영향이 두드러지게 나타났다. 황사가 출현하는 시기에는 CM이 PM<sub>10</sub> 고농도에 크게 기여하는 물질로 확인

되었다(Park et al., 2012). 한편, PM<sub>2.5</sub> 고농도 발생일에 PM<sub>10</sub>에 대한 모든 화학 성분의 농도는 평상시보다 높았다.

Table 36. Concentration ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) of chemical compositions in PM<sub>10</sub> during Asian dust, episode and ordinary periods from 2017 to 2018 in Jeju City

	Asian dust (n=2)	Episode (n=2)	Ordinary (n=48)
PM <sub>10</sub>	101.76	69.35	29.07
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	1.38	9.12	1.69
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	5.03	17.85	3.25
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	4.14	13.46	4.69
OC	3.74	5.52	2.56
EC	0.68	2.12	0.54
CM	40.84	12.86	6.67
TM	0.22	0.26	0.13

본 연구기간 동안 2018년에 PM<sub>10</sub> 농도가 24시간 PM<sub>10</sub> 대기환경기준인 100  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 를 초과한 날은 2018년 4월 15일로서 단 하루였다. 1.2절에서도 언급하였듯이, 이 날은 2015년 대기오염경보제가 시행된 이후 제주지역에서는 처음으로 황사의 영향으로 인하여 PM<sub>10</sub> 경보가 발령되었다. 이때 연동 도시대기측정소에서 1시간 단위로 관측된 PM<sub>10</sub> 농도는 최고 412  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 까지 치솟았다. 그리고 이 날은 PM<sub>2.5</sub>도 동시에 채취되어 비교가 가능하였다. 앞서 Fig. 8에 나타낸 바와 같이, 이때의 PM<sub>10</sub> 농도는 142.35  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 이었으며 본 연구에서 2018년 4월의 평균농도 보다 3.2배 높은 것으로 조사되었다. 그리고 Fig. 25에서 이미 살펴본 바와 같이, 이 날은

특히 PM<sub>10</sub>의 질량농도 뿐만 아니라 이에 함유된 CM의 농도가 크게 증가한 것을 볼 수 있었으나, PM<sub>2.5</sub>의 질량농도와 구성물질의 조성은 평상시와 비교하여 큰 차이를 보이지 않았다. 또한 황사에 의한 토양입자 유입의 영향으로 PM<sub>2.5</sub>/PM<sub>10</sub> 비가 0.12로 매우 낮은 수치를 나타내었다(Fig. 8). 이와 같이 황사일에 채취된 PM<sub>10</sub>과 PM<sub>2.5</sub>의 화학성분들의 농도를 비교하여 Fig. 42에 나타내었다. 황사로 인해 유입된 토양입자의 영향으로 Ca<sup>2+</sup>, Al, Ba, Ca, Fe, Sr, Ti과 같은 성분들의 농도가 PM<sub>2.5</sub>에 비해 PM<sub>10</sub>에서 매우 높은 농도로 존재하였고, PM<sub>2.5</sub>와 PM<sub>10</sub>에 함유된 이러한 성분들의 농도는 10.1~23.7배의 차이를 보였다. 특히 이들은 비교적 EF<sub>crust</sub> 값이 낮고(Fig. 27) PM<sub>10</sub>과의 상관성이 높은 토양 기원 성분으로(Table 27과 28), 2018년 4월의 평균농도 보다 2.4~4.1배 증가하였다. 이 날에 제주지역으로 유입된 기류의 이동경로를 파악해 보기 위해 역궤적 분석을 수행한 결과를 Fig. 43에 나타내었다. 그림에서 보듯이 몽골과 중국동지의 사막지역을 통과한 기류가 서해안을 타고 제주로 유입되고 있는 것으로 볼 때, 이 날에는 사막 지역에서 발원한 토양입자에 의한 영향을 받은 것으로 판단된다. 제주지역에서는 2016년에 황사가 3회 관측된 바 있으며, 이때 역시 몽골지역에서 기류가 유입될 때 뚜렷한 PM<sub>10</sub> 농도 증가를 나타내기도 했다(Kim et al., 2019). 한편, Na<sup>+</sup>와 Cl<sup>-</sup>과 같은 해염 기원 성분의 농도도 PM<sub>10</sub>에 훨씬 높은 농도로 존재하였으며, 2018년 4월 평균농도 보다 1.5배 정도 증가한 수치를 나타내었다. 이는 제주지역으로 유입되는 기류가 서해안을 빠르게 통과해 오면서 해염의 영향을 직접적으로 받음으로 인해 나타난 결과로 판단된다.

정리하면, 제주지역에서 고농도 미세먼지 발생 시에는 2차 황산염과 2차 질산염 같은 2차 에어로졸 생성과 관련된 오염원이 지배적인 영향을 미치고 있었다. 그리고 고농도 미세먼지와 함께 특정 성분에서 고농도를 보이는 특이적인 오염현상에 대해 구체적으로 그 이유를 밝힘으로써 PMF 분석으로는 추정되지 않은 오염원도 확인할 수 있었다.

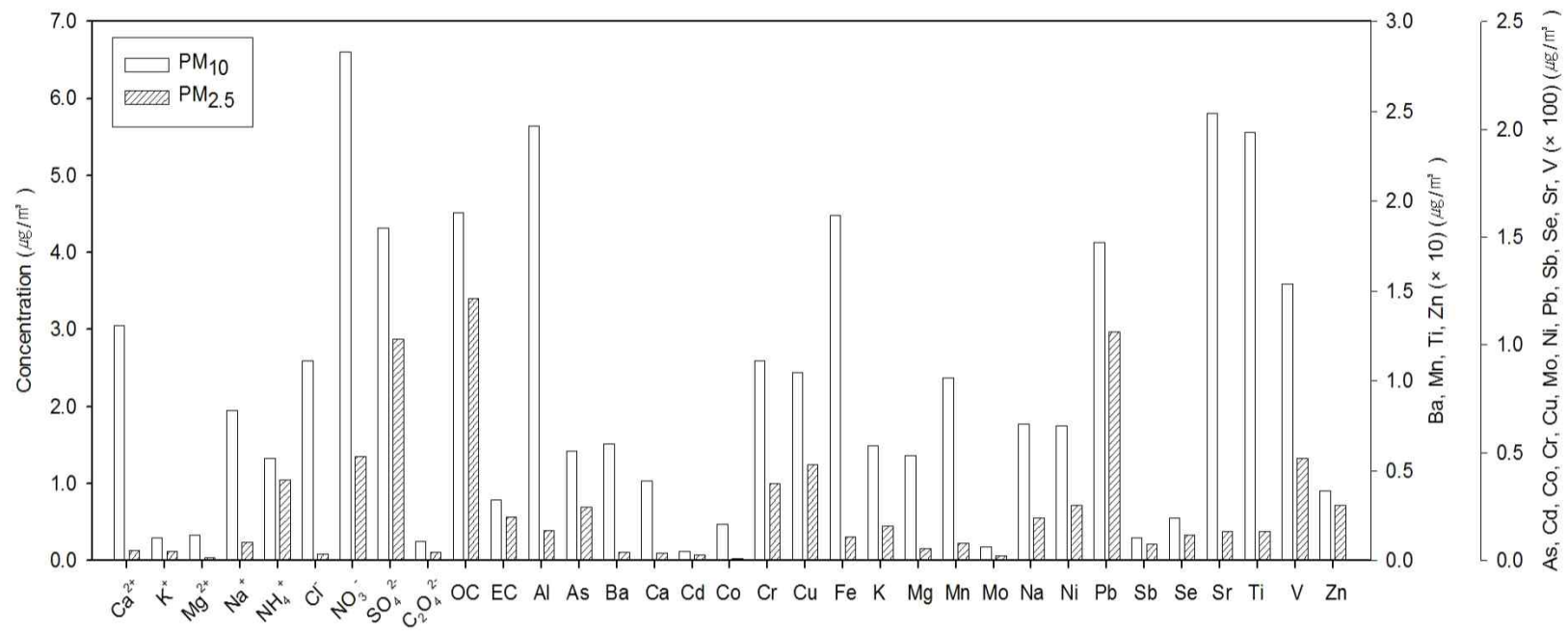


Fig. 42. Concentration of chemical species contained in PM<sub>10</sub> and PM<sub>2.5</sub> on Asian dust day.

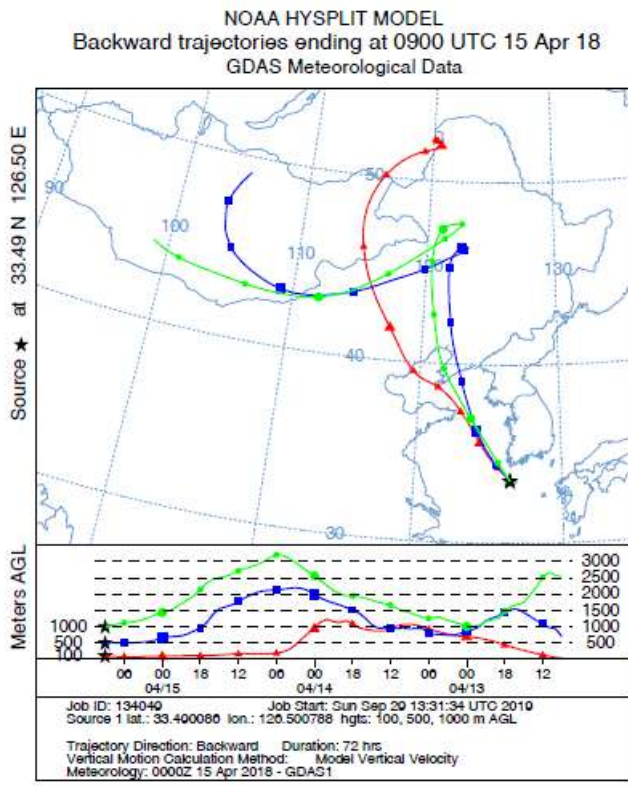


Fig. 43. Transport pathway of air mass arriving at the Jeju City on April 15, 2018.



## V. 결론

본 연구는 제주시 도심지역 대기 중 미세먼지의 화학적 조성에 대한 전반적인 이해와 더불어 미세먼지에 영향을 미치는 오염원을 규명하기 위해 수행되었으며, 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. 제주시 도심지역에서 2017년부터 2018년까지 2년 동안의  $PM_{2.5}$  질량농도는 평균  $16.61 \pm 9.38 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 이었고, 북서풍의 영향을 받을 때 높은 농도를 나타내었다. 2018년에  $PM_{2.5}$ 와 함께 동시 채취된  $PM_{10}$ 의 평균농도는  $33.42 \pm 21.15 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 이었으며,  $PM_{2.5}/PM_{10}$  비는 0.47로 나타났다.
2. 미세먼지에 함유된 이온성분은 각각  $PM_{2.5}$ 와  $PM_{10}$  질량의 56.7%와 45.4%를 차지하고 있었으며, 이들 이온성분의 대부분은 2차 에어로졸 이온성분( $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ )이 차지하고 있었다. 탄소성분은  $PM_{2.5}$ 와  $PM_{10}$  질량의 각각 18.0%와 11.0%를 차지하였고,  $PM_{2.5}$ 에서 높은 비율을 보였다. 그리고 탄소성분의 2/3 정도는 OC가 차지하였다. 미세먼지에 함유된 원소성분은 토양과 해염 기원 성분들이 많은 부분을 차지하고 있었으며, 원소성분은  $PM_{2.5}$  질량의 7.0% 그리고  $PM_{10}$  질량의 13.8%를 점유하고 있었다.  $PM_{2.5}$ 와  $PM_{10}$ 에 함유된 화학성분의 조성을 보면,  $PM_{2.5}$ 에는 2차 에어로졸 성분과 탄소성분의 비율이 높았고,  $PM_{10}$ 에는 토양과 해염과 관련된 자연 기원 성분들의 기여가 큰 것으로 나타났다.
3.  $PM_{2.5}$ 와  $PM_{10}$ 을 이루는 구성물질의 비율을 보면,  $PM_{2.5}$  중에는 AMSUL의 비율이 40.7%로 가장 높았고,  $PM_{10}$  중에는 CM이 24.6%로 가장 큰 비율을 차지하였다.  $PM_{2.5}$ 가 고농도로 나타날 때는 AMSUL과 AMNIT 형태의 2차 에어로졸 성분의 농도가 뚜렷한 증가를 보였고,  $PM_{10}$ 이 특히 고농도로 나타난 경우에는 CM의 농도가 크게 증가하였다.
4. 발생기원을 추정하기 위한 지표로써,  $\text{NO}_3^-/\text{SO}_4^{2-}$  농도비를 통해 제주시 도심지역의 미세먼지에서는 배경지역에 비해 이동오염원에 의한 영향이 큼을 알 수 있었다. 농축계수를 통해서 Cl와  $\text{Mg}^{2+}$ 는 해염 기원이고, Al, Ti, Ca, Sr, Fe과

같은 성분은 토양 기원일 가능성이 큰 것으로 나타났다.

5. 입자의 크기에 따라 화학성분들간 상관분석 결과의 뚜렷한 차이를 보이고 있었으며,  $PM_{2.5}$ 는 2차 에어로졸과 연소와의 관련성이 크고,  $PM_{10}$ 은 토양과의 관련성이 큰 것으로 나타났다.
6. PMF 분석을 통해 제주시 도심지역의 미세먼지에는 2차 황산염, 2차 질산염, 오일 연소, 바이오매스 연소, 자동차, 석탄 연소, 토양, 해염, 산업 관련 등의 9가지 오염원이 영향을 미치는 것을 알 수 있었다. 그 중에서도  $PM_{2.5}$ 의 경우 2차 황산염의 기여도(28.9%)가 가장 높았고,  $PM_{10}$ 에서는 토양 오염원이 가장 큰 기여도(30.5%)를 나타내었다.
7. 국내 여러 도시지역에서 PMF 분석을 통해 추출된 오염원들은 시료채취지점 주변의 지역적 특징을 비교적 잘 반영해 주는 것으로 판단되었다. 그리고 타 지역과 비교하면, 1차 배출에 의한 영향이 비교적 적은 제주시에서는 연소 및 자동차 관련 오염원보다 2차 에어로졸의 기여도가 높은 것을 알 수 있었다.
8.  $PM_{2.5}$  중  $NH_4^+$ ,  $NO_3^-$ ,  $SO_4^{2-}$ 와 같은 2차 이온성분과 유기물질은  $PM_{2.5}$  고농도 발생에 있어서 중요한 원인물질이며, 토양성분은 특히 황사시의  $PM_{10}$  고농도에 기여가 큰 물질이었다. 제주지역에서 고농도 미세먼지 발생 시에는 2차 에어로졸 오염원이 지배적인 영향을 미치고 있었다. 그리고 고농도 미세먼지와 함께 특정 성분에서 고농도를 보이는 특이적인 오염현상의 원인에 대해 구체적으로 밝힘으로써 PMF 분석으로는 추정되지 않은 오염원도 확인할 수 있었다.

제주지역은 지역내 대기질에 큰 영향을 미칠만한 뚜렷한 배출원이 거의 없음에도 다양한 오염원들이 확인되고 있으며, 매년 고농도 미세먼지가 관측되고 있음에 따라 본 연구를 토대로 지역 대기질에 영향을 미치는 미세먼지의 오염특성을 보다 구체적으로 해석하기 위해서는 장기적이고 지속적인 관측과 다각도의 연구가 이루어져야 한다. 또한 고농도 미세먼지와 함께 증가한 황산염, 질산염과 같은 산성 에어로졸은 인체에도 위해한 것으로 알려져 있기 때문에, 고농도 사례에 영향을 미치는 오염원들에 대한 원인물질들의 국지적인 영향과 광역적인 영향을 명확하게 파악하기 위해서는 고농도 발생 사례에 대한 보다 집중적인 관측과 연구가 이루어져야 할 필요가 있다.

## VI. 참고문헌

- Arimoto, R., Duce, R.A., Savoie, D.L., Prospero, J.M., Talbot, R., Cullen, J.D., Tomza, U., Lewis, N.F., and Ray, B.J., “Relationships among Aerosol Constituents from Asia and the North Pacific during PEM-West A”, *Journal of Geophysical Research*, 101, 2011~2023(1996).
- Calvo, A.I., Alves, C., Castro, A., Pont, V., Vicente, A.M., and Fraile, R., “Research on aerosol sources and chemical composition”, *Atmospheric Research*, 120~121, 1~28(2013).
- Canepari, S., Perrino, C., Olivieri, F., and Astolfi, M.L., “Characterisation of the Traffic Sources of PM through Size-segregated Sampling, Sequential Leaching and ICP Analysis”, *Atmospheric Environment*, 42, 8161~8817(2008).
- Cao, J., Shen, Z., Chow, J.C., Qi, G., and Watson, J.G., “Seasonal variations and sources of mass and chemical composition for PM<sub>10</sub> aerosol in Hangzhou, China”, *Particuology*, 7, 161~168(2009).
- Cesari, D., De Benedetto, G.E., Bonasoni, P., Busetto, M., Dinoli, A., Merico, E., Chirizzi, D., Cristofanelli, P., Donato, A., Grasso, F.M., Marinoni, A., Pennetta, A., and Contini, D., “Seasonal variability of PM<sub>2.5</sub> and PM<sub>10</sub> composition and sources in an urban background site in Southern Italy”, *Science of the Total Environment*, 612, 202~213(2018).
- Cheng, Z., Wang, S., Fu, X., Watson, J.G., Jiang, J., Fu, Q., Chen, C., Xu, B., Yu, J., Chow, J.C., and Hao, J., “Impact of biomass burning on haze pollution in the Yangtze River delta, China: a case study in summer 2011”, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 14, 4573~4585(2014).
- Choi, J.K., Heo, J.B., Ban, S.J., Yi, S.M., and Zoh, K.D., “Source apportionment of PM<sub>2.5</sub> at the coastal area in Korea”, *Science of the Total Environment*, 447, 370~380(2013).

- Chow, J.C., Lowenthal, D.H., Chen, L.-W.A., Wang, X., and Watson, J.G., “Mass reconstruction methods for PM<sub>2.5</sub>: a review”, *Air Qual Atmos Health*, 8:243~263(2015).
- Clarisse, L., Clerbaux, C., Dentener, F., Hurtmans, D., and Coheur, P.F., “Global ammonia distribution derived from infrared satellite observations”, *Nature Geoscience*, 2, 478~483(2009).
- 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, 1180~1187(2007).
- Custódio, D., Cerqueira, M., Alves, C., Nunes, T., Pio, C., Esteves, V., Frosini, D., Lucarelli, F., and Querol, X., “A one-year record of carbonaceous components and major ions in aerosols from an urban kerbside location in Oporto, Portugal”, *Science of the Total Environment*, 562, 822~833(2016).
- Dan, M., Zhuang, G., Li, X., Tao, H., and Zhuang, Y., “Characteristics of carbonaceous species and their sources in PM<sub>2.5</sub> in Beijing”, *Atmospheric Environment*, 38, 3443~3452(2004).
- Deshmukh, D.K., Deb, M.K., Tsai, Y.I., and Mkoma S.L., “Atmospheric ionic species in PM<sub>2.5</sub> and PM<sub>1</sub> aerosols in the ambient air of eastern central India”, *Journal of Atmospheric Chemistry*, 66, 81~100(2010).
- Dockery, D.W., Cunningham, J., Damokosh, A.I., Neas, L.M., Spengler, J.D., Koutrakis, P., Ware, J.H., Raizenne, M., and Speizer, F.E., “Health effects of acid aerosols on North American children: Respiratory Symptoms”, *Environmental Health Perspectives*, 104, 500~505(1996).
- Dominici, F., Peng, R.D., Bell, M.L., Pham, L., McDermott, A., Zeger, S.L., and Samet, J.M., “Fine particulate air pollution and hospital admission for cardiovascular and respiratory diseases”, *American Medical Association*, 295(10), 1127~1134(2006).
- EPA, “EPA Positive Matrix Factorization (PMF) 5.0 Fundamentals and User Guide”, (2014).

- EPA, <http://www.epa.gov>, (Jan. 2019).
- Feng J. and Yang, W., “Effects of Particulate Air Pollution on Cardiovascular Health: A Population Health Risk Assessment”, *PLoS ONE* 7(3): e33385 (2012).
- Feng, Y., Chen, Y., Guo, H., Zhi, G., Xiong, S., Li, J., Sheng, G., and Fu, J., “Characteristics of organic and elemental carbon in PM<sub>2.5</sub> samples in Shanghai, China”, *Atmospheric Research*, 92, 434~442(2009).
- Gugamsetty B., Wei H., Liu C.N., Awasthi A., Hsu S.C., Tsai C.J., Roam G.D., Wu Y.C., and Chen C.F., “Source Characterization and Apportionment of PM<sub>10</sub>, PM<sub>2.5</sub> and PM<sub>0.1</sub> by Using Positive Matrix Factorization”, *Aerosol and Air Quality Research*, 12, 476~491(2012).
- Han, J.H., Bahng, B., Lee, M.H., Yoon, S.C., Kim, S.W., Chang, L.S., and Kang, K.S., “Semi-continuous Measurements of PM<sub>2.5</sub> OC and EC at Gosan: Seasonal Variations and Characteristics of High-concentration Episodes”, *Journal of Korean Society for Atmospheric Environment*, 29(3), 237~250(2013).
- Hu, C.G. and Lee, K.H., “Chemical composition of Fine Particulate Matter in the Downtown Area of Jeju City”, *Journal of Environmental Science International*, 27(7), 597~610(2018).
- Hwang, I.J., Kim, D.S., and Hopke, P.K., “Estimation of Source Apportionment of Ambient PM<sub>2.5</sub> at Western Coastal IMPROVE Site in USA”, *Journal of Korean Society for Atmospheric Environment*, 24(1), 30~42(2008).
- Hwang, I.J. and Kim, D.S., “Research Trends of Receptor Models in Korea and Foreign Countries and Improvement Directions for Air Quality Management”, *Journal of Korean Society for Atmospheric Environment*, 29(4), 459~476(2013).
- Jayasekher, T., “Aerosols near by a coal fired thermal power plant: Chemical composition and toxic evaluation”, *Chemosphere*, 75, 1525~1530(2009).
- Jeon, B.I., “Characteristics of Spacio-Temporal Variation for PM<sub>10</sub> and PM<sub>2.5</sub>

- Concentration in Busan”, *Journal of the Environmental Sciences*, 19(8), 1013~1023(2010).
- Jeon, H., Ahn, J., Kim, H., Oh, J., Sung, M., Moon, K., Gong, B., and Park, J., “A Study on the Contribution of Each PM<sub>2.5</sub> Source in Seoul using Receptor Models”, *Journal of the Korean Society of Urban Environment*, 15(1), 7~16(2015).
- Jeong, J.H., Shon, Z.H., Kang, M.S., Song, S.K., Kim, Y.K., Park, J.S., and Kim, H.J., “Comparison of source apportionment of PM<sub>2.5</sub> using receptor models in the main hub port city of East Asia: Busan”, *Atmospheric Environment*, 148, 115~127(2017).
- Jeong, Y.J. and Hwang I.J., “Source Apportionment of PM<sub>2.5</sub> in Gyeongsan Using the PMF Model”, *Journal of Korean Society for Atmospheric Environment*, 31(6), 508~519(2015).
- Ji, D., Zhang, J., He, J., Wang, X., Pang, B., Liu, Z., Wang, L., and Wang, Y., “Characteristics of atmospheric organic and elemental carbon aerosols in urban Beijing, China”, *Atmospheric Environment*, 125, 293~306(2016).
- Ji, D., Cui, Y., Li, L., He, J., Wang, L., Zhang, H., Wang, W., Zhou, L., Maehaut, W., Wen, T., and Wang, Y., “Characterization and source identification of fine particulate matter in urban Beijing during the 2015 Spring Festival”, *Science of the Total Environment*, 628~629, 430~440(2018).
- Kim, E., Hopke P.K., and Edgerton, E.S., “Improving source identification of Atlanta aerosol using temperature resolved carbon fractions in positive matrix factorization”, *Atmospheric Environment*, 38, 3349~3362(2004).
- Kim, E. and Hopke P.K., “Source characterization of ambient fine particles at multiple sites in the Seattle area”, *Atmospheric Environment*, 42, 6047~6056(2008).
- Kim, S.R., “Atmospheric Fine Particles (PM<sub>2.5</sub>) in Chuncheon: Characteristics and Source identification”, Master’s degree thesis, *Kangwon National University*, (2010).

- Kim, S.M., Kim, K.S., Hyun, S.S., Kim, J.H., Kim, M.C., Kim, B.J., and Lee, K.H., “Chemical Composition and Source Apportionment of PM<sub>2.5</sub> in Jeju City in 2017”, *Journal of the Korean Society for Environmental Analysis*, 21(2), 61~70(2018).
- Ko, H.J., Lim, E.H., Song, J.M., Kim, W.H., 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”, *Journal of Korean Society for Atmospheric Environment*, 31(1), 15~27(2015).
- Ko, T.W., “Chemical composition of PM<sub>10</sub> and PM<sub>2.5</sub> at the downtown of Jeju City, Korea”, Master’s degree thesis, *Jeju National University*, (2015).
- Lee, H.S., Kang, C.M., Kang, B.W., and Lee, S.K., “A Study on the PM<sub>2.5</sub> Source Characteristics Affecting the Seoul Area Using a Chemical Mass Balance Receptor Model”, *Korean Society for Atmospheric Environment*, 21(3), 329~341(2005).
- Lee, H.W., “Identification of Atmospheric PM<sub>10</sub> and PM<sub>2.5</sub> Sources and Estimation of their Contributions to Yongin-Suwon Bordering Area by using PMF”, Master’s degree thesis, *Kyung Hee University*, (2009).
- Lee, K.B., “Estimation of Unknown Component and Assessment of Source for PM<sub>10</sub> and PM<sub>2.5</sub> in Seoul area”, Doctor’s degree thesis, *The University of Seoul*, (2015).
- Lee, K.H. and Hu, C.G., “Ionic and Elemental Compositions of PM<sub>2.5</sub> at the 1,100m-Highland of Mt. Hallasan in Jeju Island”, *Journal of Environmental Science International*, 25(6), 865~875(2016).
- Lee, S.B., Kang, C.H., Jung, D.S., Ko, H.J., Kim, H.B., Oh, Y.S., and Kang, H.L., “Composition and pollution characteristics of TSP, PM<sub>2.5</sub> atmospheric aerosols at Gosan site, Jeju Island”, *Analytical Science & Technology*, 23(4), 371~382(2010).
- Lee, T.J., Huh, J.B., Yi, S.M., Kim, S.D., and Kim, D.S., “Estimation of PM<sub>10</sub>

- Source Contributions on Three cities in the Metropolitan Area by Using PMF Model”, *Journal of Korean Society for Atmospheric Environment*, 25(4), 275~288(2009).
- Lee, Y.J., Park, M.K., Jung, S.A., Kim, S.J., Jo, M.R., Song, I.H., Lyu, Y.S., Lim, Y.J., Kim, J.H., Jung, H.J., Lee, S.U., Choi, W.J., Ahn, J.Y., Lee, M.H., Kang, H.J., Park, S.M., Seo, S.J., Jung, D.H., Hyun, J.K., Park, J.S., Hwang, T.K., Hong, Y.D., Hong, J.H., and Shin, H.J., “Characteristics of Particulate Carbon in the Ambient Air in the Korean Peninsula”, *Journal of Korean Society for Atmospheric Environment*, 31(4), 330~344(2015).
- Lestari P. and Mauliadi Y.D., “Source apportionment of particulate matter at urban mixed site in Indonesia using PMF”, *Atmospheric Environment*, 43, 1760~1770(2009).
- Li, K., Liang, T., and Wang, L., “Risk assessment of atmospheric heavy metals exposure in Baotou, a typical industrial city in northern China”, *Environ Geochem Health*, 38, 843~853(2016).
- Li, W. and Bai, Z., “Characteristics of organic and elemental carbon in atmospheric fine particles in Tianjin, China”, *Particuology*, 7, 432~437(2009).
- Lim, D.Y., “PM<sub>2.5</sub> Characterization and Source Estimation by Using Long-term Air Monitoring Data”, Doctor’s degree thesis, *Kyung Hee University*, (2014).
- Lim, J.H., Ahn J.Y., Seo, S.J., Seo, Y.K., Hong, Y.D., and Han, J.S., “Source Identification and Apportionment of PM<sub>2.5</sub> Baengnyeong Island, Korea in 2015”, *Journal of the Korean Society of Urban Environment*, 16(4), 461~471(2016).
- Lim, S., Lee, M., Lee, G., Kim, S., Yoon, S., and Kang, K., “Ionic and carbonaceous compositions of PM<sub>10</sub>, PM<sub>2.5</sub> and PM<sub>1.0</sub> at Gosan ABC Superstation and their ratios as source signature”, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 12, 2007~2024(2012).
- Lin, J.J. and Tai, H.S., “Concentrations and distributions of carbonaceous species in ambient particles in kaohsiung city, Taiwan”. *Atmospheric*



*Environment*, 35, 2627~2636(2001).

- Lin, P., Hu, M., Deng, Z., Slanina, J., Han, S., Kondo, Y., Takegawa, N., Miyazaki, Y., Zhao, Y., and Sugimoto, N., “Seasonal and diurnal variations of organic carbon in PM<sub>2.5</sub> in Beijing and the estimation of secondary organic carbon”, *Journal of Geophysical Research*, 114, D00G11, doi:10.1029/2008JD010902(2009).
- 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, PM<sub>10</sub> and PM<sub>2.5</sub> at a Roadside Site in Beijing and Their Influence on Atmospheric Visibility”, *Aerosol and Air Quality Research*, 14, 954~969(2014).
- Liu, P., Lei, Y., Ren, H., Gao, J., Xu, H., Shen, Z., Zhang, Q., Zheng, C., Liu, H., Zhang, R., and Pan, H., “Seasonal Variation and Health Risk Assessment of Heavy Metals in PM<sub>2.5</sub> during Winter and Summer over Xi’an, China”, *Atmosphere*, 8, 91; doi:10.3390/atmos8050091(2017).
- Martinelli, N., Olivieri, O., and Girelli, D., “Air particulate matter and cardiovascular disease: a narrative review”, *European Journal of Internal Medicine*, 24, 295~302(2013).
- 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., and Devlin, R.B., “Fine particulate matter and cardiovascular disease: Comparison of assessment methods for long-term exposure”, *Environmental Research*, 159, 16~23(2017).
- Meng, Z.Y., Lin, W.L., Jiang, X.M., Yan, P., Wang, Y., Zhang, Y.M., Jia, X.F., and Yu, X.L., “Characteristics of atmospheric ammonia over Beijing, China”, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 11, 6139~6151(2011).
- Meng, C.C., Wang, L.T., Zhang, F.F., Wei, Z., Ma, S.M., Ma, X., and Yang, J., “Characteristics of Concentrations and water-soluble inorganic ions in PM<sub>2.5</sub> in Handan City, Hebei province, China”, *Atmospheric Research*, 171, 133~146(2016).

- Mooibroek, D., Schaap, M., Weijers, E.P., and Hoogerbrugge, R., “Source Apportionment and Spatial Variability of PM<sub>2.5</sub> Using Measurements at Five Sites in the Netherlands”, *Atmospheric Environment*, 45, 4180~4191(2011).
- Moon, D., Park, S.J., Kim, S., Kim, J., Kim, M., Kim, K., Kim, Y.S., and Kim, J., “Altered proinflammatory cytokines and M1 polarization induced by PM<sub>2.5</sub> in alveolar macrophages”, *Applied Ecology and Environmental Research*, 16(6), 7699~7712(2018).
- Moon, H.P., Park, S.T., Cho, S.Y., Park, R.K., and Oh, Y.J., “Current Status and Prospect of Rice Production in North-East Region, China”, *J. North Agri. Res.*, 39(1), 34~64(2016).
- Moon, K.J., Park, S.M., Park, J.S., Song, I.H., Jang, S.K., Kim, J.C., and Lee, S.J., “Chemical Characteristics and Source Apportionment of PM<sub>2.5</sub> in Seoul Metropolitan Area in 2010”, *Journal of Korean Society for Atmospheric Environment*, 27(6), 711~722(2011).
- Nakatsubo, R., Tsunetomo, D., Horie, Y., Hiraki, T., Saitoh, K., Yoda, Y., and Shima, M., “Estimate of Regional and Broad-based Sources for PM<sub>2.5</sub> Collected in an Industrial Area of Japan”, *Asian Journal of Atmospheric Environment*, 8-3, 126~139(2014).
- NASTRO, “Particulate Matter Science for Policy Makers: A NARSTO Assessment”, (2004).
- National Oceanic and Atmospheric Administration, <https://ready.arl.noaa.gov/HYSPLIT.php>, (Jun. 2019).
- NIER, “Study on the Characteristic of Physical and Chemical Properties of PM<sub>2.5</sub>”, (2009a).
- NIER, “The Characteristics of particle composition at the Baengnyeong Island”, (2009b).
- NIER, “National Air Pollutants Emission 2016”, (2019).
- Oh, G., Lee, S., Park, H., Kim, K., Seo, Y., Yun, S., Lee, H., Choi, G., and Park, J., “Chemical Composition and Source Apportionment of the Ambient

- PM-2.5 in Mokpo and Suncheon city”, *Journal of Korean Society of Urban Environment*, 19(2), 137~148(2019).
- Oh, M.S., Lee, T.J., and Kim, D.S., “Characteristics of Ionic Components in Size-resolved Particulate Matters in Suwon Area”, *Journal of Korean Society for Atmospheric Environment*, 25(1), 46~56(2009).
- Pachauri, T., Satsangi, A., Singla, V., Lakhani, A., and Kumari, M.K., “Characteristics and Sources of Carbonaceous Aerosols in PM<sub>2.5</sub> during Wintertime in Agra, India”, *Aerosol and Air Quality Research*, 13, 977~991(2013).
- Park, J.S., Kim, C.H., Lee, J.J., Kim, J.H., Hwang, U.H., and Kim, S.D., “A Study on The Chemical Mass Composition of Particle Matter in Seoul”, *Journal of Korean Society of Urban Environment*, 10(3), 293~303(2010).
- Park, K.H., “A Study on the Chemical Composition and Health Risk Assessment of Airborne Fine Particles in Busan”, Doctor’s degree thesis, *Ulsan University*, (2014).
- Park, M.B., Lee, T.J., Lee, E.S., and Kim, D.S., “Enhancing source identification of hourly PM<sub>2.5</sub> data in Seoul based on a dataset segmentation scheme by positive matrix factorization (PMF)”, *Atmospheric Pollution Reserch*, 10, 1042~1059(2019).
- Park, M.K., Kim, S.J., Song, S.A., Kwon, H.O., and Choi, S.D., “Size Distributions of Airborne Particulate Matter Associated Ions and Their Pollution Sources in Ulsan, Korea”, *Journal of the Korean Society for Environmental Analysis*, 22(1), 1~9(2019).
- Park, S.M., Moon, K.J., Park, J.S., Kim, H.J., Ahn, J.Y., and Kim, J.S., “Chemical Characteristics of Ambient Aerosol during Asian Dusts and High Episodes at Seoul Intensive Monitoring Site in 2009”, *Journal of Korean Society for Atmospheric Environment*, 28(3), 282~293(2012).
- Parmar, R.S., Satsangi, G.S., Kumari, M., Lakhani, A., Srivastava, S.S., and Prakash, S., “Study of size distribution of atmospheric aerosol at Agra”, *Atmospheric Environment*, 35, 693~702(2001).

- Pathak, R.K., Wu, W.S., and Wang, T., “Summertime PM<sub>2.5</sub> ionic species in four major cities of China: nitrate formation in an ammonia deficient atmosphere”, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 9, 1711~1722(2009).
- Qin, Y., Oduyemi, K., and Chan, L.Y., “Comparative testing of PMF and CFA models”, *Chemometrics and intelligent laboratory systems*, 61, 75~87(2002).
- 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).
- Sarkar, S., Khillare, P.S., Jyethi, D.S., Hasan, A., and Parween, M., “Chemical speciation of respirable suspended particulate matter during a major firework festival in India”, *Journal of Hazardous Materials*, 184, 321~330(2010).
- Satsangi, A., Pachauri, T., Singla, V., Lakhani, A., and Kumari, K.M., “Water Soluble Ionic Species in Atmospheric Aerosols: Concentrations and Sources at Agra in the Indo-Gangetic Plain (IGP)”, *Aerosol and Air Quality Research*, 13, 1877~1889(2013).
- Saxena, M., Sharma, A., Sen, A., Saxena, P., Saraswati, Mandal, T.K., Sharma, S.K., and Sharma, C., “Water soluble inorganic species of PM<sub>10</sub> and PM<sub>2.5</sub> at an urban site of Delhi, India: Seasonal variability and sources”, *Atmospheric Research*, 184, 112~125(2017).
- Seinfeld, J.H. and Pandis, S.N., “Atmospheric Chemistry and Physics: from Air Pollution to Climate Change, Second Edition”, *John Wiley & Sons. Inc.*, (2006).
- Shah, S.D., Cocker, III, D.R., Miller, J.W., and Norbeck, J.M., “Emission rates of particulate matter and elemental and organic carbon from in-use diesel engines”, *Environ. Sci. Technol.*, 38(9), 2544~2550(2004).

- Shin, H.J., Lim, Y.J., Kim, J.H., Jung, H.J., Park, S.M., Park, J.S., Song, I.H., Seo, S.J., Hong, Y.D., and Han, J.S., “The Characteristics of Long Term High PM Episode Occurred in Feb. 2014”, *Journal of the Korean Society of Urban Environment*, 14(3), 223~232(2014).
- Squizzato, S., Masiol, M., Brunelli, A., Pistollato, S., Tarabotti, E., Rampazzo, G., and Pavoni, B., “Factors determining the formation of secondary inorganic aerosol: a case study in the Po Vally (Italy)”, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 13, 1927~1939(2013).
- Sternbeck, J., Sjödin, Å., and Andréasson, K., “Metal emissions from road traffic and the influence of resuspension—results from two tunnel studies”, *Atmospheric Environment*, 36, 4735~4744(2002).
- Sung, M.Y., Moon, K.J., Park, J.S., Kim, H.J., Jeon, H.E., Choi, J.S., Ahn, J.Y., and Hong, Y.D., “Chemical Composition and Source Apportionment using the PMF model of the Ambient PM<sub>2.5</sub> in 2013 over Korea”, *Journal of the Korean Society of Urban Environment*, 17(2), 145~156(2017).
- 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<sub>2.5</sub> in Seoul and Daejeon”, *Journal of the Korean Society for Environmental Analysis*, 18(1), 49~58(2015).
- Szidat, S., Ruff, M., Perron, N., Wacker, L., Synal, H.A., Hallquist, M., Shannigrahi, A.S., Yttri, K.E., Dye, C., and Simpson, D., “Fossil and non-fossil sources of organic carbon (OC) and elemental carbon (EC) in Göteborg, Sweden”. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 9, 1521~1535(2009).
- Tian, H.Z., Wang, Y., Xue, Z.G., Cheng, K., Qu, Y.P., Chai, F.H., and Hao, J.M., “Trend and characteristics of atmospheric emissions of Hg, As, and Se from coal combustion in China, 1980–2007”, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 10, 11905~11919(2010).
- Turpin, B.J. and Huntzicker, J.J., “Secondary formation of organic aerosol in the Los Angeles Basin: A descriptive analysis of organic and elemental

- carbon concentrations”, *Atmospheric Environment*, 25, 207~215(1991).
- Wang, Y., Zhuang, G., Tang, A., Yuan, H., Sun, Y., Chen, S., and Zheng, A., “The ion chemistry and the source of PM<sub>2.5</sub> aerosol in Beijing”, *Atmospheric Environment*, 39, 3771~3784(2005).
- Wedepohl, K.H., “The Composition of the continental crust”, *Geochemica et Cosmochimica Acta*, 59(7), 1217~1232(1995).
- Wu, R., Zhou, X., Wang, L., Wang, Z., Zhou, Y., Zhang, J. and Wang, W., “PM<sub>2.5</sub> Characteristics in Qingdao and across Coastal Cities in China”, *Atmosphere*, 8, 77(2017).
- Xu, L., Chen, X., Chen, J., Zhang, F., He, C., Zhao, J., and Yin, L., “Seasonal variations and chemical compositions of PM<sub>2.5</sub> aerosol in the urban area of Fuzhou, China”, *Atmospheric Research*, 104-105, 264~272(2012).
- Yang, L., Cheng, S., Wang, X., Nie, W., Xu, P., Gao, X., Yuan, C., and Wang, W., “Source identification and health impact of PM<sub>2.5</sub> in a heavily polluted urban atmosphere in China”, *Atmospheric Environment*, 75, 265~269(2013).
- Yang, X., Jiang, L., Zhao, W., Xiong, Q., Zhao, W., and Yan, X., “Comparison of Ground-Based PM<sub>2.5</sub> and PM<sub>10</sub> Concentrations in China, India, and the U.S.”, *Environmental Research and Public Health*, 15(7), 1382; doi:10.3390/ijerph15071382(2018).
- Yao L., Yang, L., Yuan, Q., Yan, C., Dong, C., Meng, C., Sui, X., Yang, F., Lu, Y., and Wang, W., “Sources apportionment of PM<sub>2.5</sub> in a background site in the North China Plain”, *Science of the Total Environment*, 541, 590~598(2016).
- Yi, S.M. and Hwang, I.J., “Source Identification and Estimation of Source Apportionment for Ambient PM<sub>10</sub> in Seoul, Korea”, *Asian Journal of Atmospheric Environment*, 8-3, 115~125(2014).
- Yu, G.H., Cho, S.Y., Bae, M.S., Lee, K.H., and Park, S.S., “Investigation PM<sub>2.5</sub> Pollution Episodes in Gwangju”, *Journal of Korean Society for Atmospheric Environment*, 31(3), 269~286(2015).

Zhao, W. and Hopke, P.K., “Source apportionment for ambient particles in the San Gorgonio wilderness”, *Atmospheric Environment*, 38, 5901~5910(2004).

Zhou, Y., Xing, X., Lang, J., Chen, D., Cheng, S., Wei, L., Wei, X., and Liu, C., “A comprehensive biomass burning emission inventory with high spatial and temporal resolution in China”, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 17, 2839~2864(2017).

## 감사의 글

석사를 졸업한 후 10년이 넘도록 직장과 집을 오가며 정신없이 달려온 시간... 내가 다시 무언가를 할 수 있을까하는 걱정이 앞섰지만, 나를 위한 새로운 도전으로 다시 공부를 시작한지도 어느덧 5년이 지났습니다. 목표달성을 위해 한걸음 내딛는 저를 볼 때마다 암 투병으로 힘드신 와중에도 논문은 쓰고 있느냐, 열심히 해서 빨리 박사학위 받으라고 늘 말씀하셨던 아버지께 “올해는 꼭 할게요” 말씀드렸는데 살아생전 학위논문을 보여드리지 못한 것이 가장 큰 아쉬움으로 남습니다. 지금 옆에 계셨으면 가장 뿌듯해 하셨을 아버지께 먼저 이 논문을 바칩니다.

힘들었던 한순간 한순간에 옆에서 많은 분들이 힘이 되어주신 덕분에 이렇게 논문을 완성하게 되었습니다. 박사과정을 시작하며 헤매고 있던 저를 처음부터 끝까지 이끌어주고 지도해 주신 이기호 교수님께 깊은 감사를 드립니다. 그리고 논문을 쓰면서 고민했던 부분에 대한 해결책과 함께 이 논문이 완성되기까지 많은 조언을 해주신 허철구 교수님, 힘들어도 좀만 더 고생해서 마무리 잘하라고 늘 격려해 주시고 웃음을 안겨주셨던 감상규 교수님과 조은일 교수님, 김진근 교수님, 고재학 교수님께도 감사드립니다. 무엇보다 업무에 바쁘신데도 심사를 위해 한걸음에 달려와 주시고 아낌없는 격려와 조언을 해주신 김형철 과장님과 김길성 과장님께 감사의 말씀을 전합니다. 그리고 PMF 모델을 공부하면서 궁금했던 부분에 대해 늘 자세하게 설명해 주신 박기형 박사님께도 감사드립니다.

그동안 일과 공부를 할 수 있도록 배려해 주시고 아낌없이 응원해주신 오상실 원장님을 비롯한 각 과장님과 직원분들께도 이 글을 빌어 깊은 감사를 드립니다.

항상 옆에서 애들도 챙겨주시고 그동안 많이 힘드셨을 텐데 오히려 딸을 걱정해 준 엄마, 그리고 며느리를 딸처럼 아껴주시는 어머니, 아버지께 항상 감사드리고 건강히 오래오래 사세요. 그리고 옆에 있어서 늘 든든한 친정 식구와 시댁 식구들께도 감사드립니다.

마지막으로 아내를 항상 걱정해주고 마음 편히 공부할 수 있도록 힘이 되어준 나의 서방님, 박사과정하는 동안 훌쩍 커버린 삼총사 동현, 수현, 정은아 늘 고맙고 사랑해~ 드디어 엄마가 해냈다! 이제 또 다른 시작을 위해 다시 달려보련다.