

2017년 제주도 대기 중 PM_{2.5}의 화학적 조성과 오염원 추정

김수미¹ · 김길성¹ · 현성수¹ · 김정하¹ · 김명찬¹ · 김봉진¹ · 이기호^{2,†}

¹제주특별자치도보건환경연구원 대기환경과, ²제주대학교 환경공학과

Chemical Composition and Source Apportionment of PM_{2.5} in Jeju City in 2017

Su-Mi Kim¹, Kil-Seong Kim¹, Sung-Su Hyun¹, Jeong-Ha Kim¹,
Myeong-Chan Kim¹, Bong-Jin Kim¹, and Ki-Ho Lee^{2,†}

¹Air Environmental Division, Jeju Special Self-Governing Province Research Institute of Health & Environment, Jeju, 63142, Korea

²Department of Environmental Engineering, Jeju National University, Jeju, 63243, Korea

Received April 12, 2018/Revised May 18, 2018/Accepted May 23, 2018

In this study, to characterize chemical compositions and identify the sources of PM_{2.5} in the urban area of Jeju, Korea, PM_{2.5}-bound concentrations of 8 ionic species and 12 elements were measured from samples collected at the downtown area from January to December 2017. Positive matrix factorization (PMF) was applied to these PM_{2.5} data-sets to identify the diverse sources in Jeju City. The average PM_{2.5} mass concentration for the study period was 18.31±9.72 µg/m³. The contributions of water-soluble ionic species, elements and unknown components to PM_{2.5} mass were 55.8%, 2.1%, and 42.0%, respectively. PMF analysis showed that a total of six source types were identified to be important. These sources are the industry related source, secondary sulfate and oil combustion, soil, biomass burning and vehicles, secondary nitrate, and sea salt.

Key words: PM_{2.5}, Jeju, Water-soluble ionic species, Elements, PMF

1. 서 론

우리나라를 비롯한 동아시아지역은 인구의 지속적인 증가와 더불어 급격한 도시화와 산업화로 인하여 대기 오염이 급속하게 진행되고 있으며, 특히 편서풍대에 위치한 우리나라는 중국으로부터 대기오염물질과 황사를 비롯한 미세먼지가 유입되면서 미세먼지에 대한 관심이 커지고 있다.

대기 중 입자상 물질은 가시도 저하^{1,2)} 뿐만 아니라, 호흡기 및 심혈관계 질환을 유발하여 입원율과 사망률을 증가시키는^{3,4)} 등 부정적인 영향을 미친다. 특히 PM₁₀보다 PM_{2.5}에 장기간 노출 시 심혈관 질환 등 건강상 위해성이 더 큰 것으로 보고되고 있다.^{5,6)} 이와 같은 미세먼지의 악영향으로부터 국민을 보호하기 위해 우

리나라에서는 환경정책기본법상 2015년부터 대기환경기준에 PM_{2.5} 항목을 추가(24시간 평균 50 µg/m³, 연평균 25 µg/m³)하여 관리해 왔었다. 그러나 최근 고농도 미세먼지 발생빈도 증가로 미세먼지 문제 해결을 위한 국민들의 요구가 높아짐에 따라 국가적 차원의 미세먼지 중장기 관리대책을 수립하고, 미세먼지로부터 민감계층의 건강피해를 줄이기 위해 PM_{2.5} 환경기준을 선진국 수준으로 강화(24시간 평균 35 µg/m³, 연평균 15 µg/m³)하여 2018년 3월 27일부터 시행하고 있다.

효과적인 대기질 관리 정책수립을 위해서는 우선적으로 입자상물질의 물리화학적 조성, 오염특성 등을 파악하고 그에 대한 발생원을 규명하는 작업이 필요하다. 도시환경에서 입자상물질의 자연적 오염원은 주로 해염, 토양먼지 등을 포함하고, 주요 인위적인 오염원은 교통,

[†]To whom correspondence should be addressed.

연료 연소, 산업활동과 건설 공사 등을 들 수 있다.⁷⁾ 이러한 다양한 오염원으로 인해 도시 대기 중 입자상물질은 황산염, 질산염, 탄소성 물질, 해염, 미량 금속, 지각 원소와 수분 등과 같은 화학성분들의 복잡한 혼합물로 구성된다.^{7,8)} 이러한 입자상물질의 복잡한 생성과정과 다양한 오염원을 규명하기 위해 국내외 많은 도시지역과 배경지역 등에서 연구가 활발히 진행되고 있다.⁹⁻¹³⁾

제주도는 최근 급격한 차량 증가와 각종 개발사업이 활발히 이루어지면서 도시화가 가속화되고 있다. 따라서 제주 지역에서 입자상 물질의 농도와 조성에는 외부의 영향 뿐만 아니라 내부오염원도 상당한 기여를 할 것으로 판단된다. 특히 제주도 북부지역의 중심부에 위치하고 있으며 최근 급격한 인구나 차량 증가 현상이 나타나고 있는 도심지인 연동지역에서 미세먼지에 관한 실태와 그 오염원을 확인하는 것은 제주도 지역의 도시 대기질 관리 방안을 마련하는데 중요하다고 할 수 있다.

본 연구에서는 제주시 도심지역에 대한 $PM_{2.5}$ 의 화학적 조성 특성을 알아보기 위해, 2017년 1월부터 12월까지 1년 동안 $PM_{2.5}$ 시료를 채취하여 수용성 이온과 원소 성분을 분석하였다. 그리고 이들 분석자료를 바탕으로 PMF 모델을 이용하여 제주지역 미세먼지에 영향을 미치는 오염원을 확인해 보고자 하였다.

2. 재료 및 방법

2.1. 측정지점

본 연구는 제주지역에서 인구가 밀집되어 있고 차량

운행이 활발한 제주시 연동에서 이루어졌다(Fig. 1). 시료채취지점 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. 이 시료채취장소는 제주도 도시대기측정망 중 하나인 연동대기오염측정소가 위치한 곳이며, 시료채취장비는 건물 옥상(지상 12 m)에 설치하였다.

2.2. 시료채취 및 분석

$PM_{2.5}$ 시료채취에는 sequential $PM_{2.5}$ sampler (PMS-103, APM Co.)를 사용하였으며, 이온과 원소 성분의 분석을 위해 PTFE 여지(47 mm, Pall Co.)를 장착하였다. 시료채취는 24시간 동안 이루어졌고, 이 때의 흡인유량은 16.7 L/min을 유지하였다. 2017년 1월부터 12월까지 매달 시료채취가 이루어졌으며 모두 152개의 시료를 수집하였다.

$PM_{2.5}$ 질량 측정을 위해 PTFE 여지를 시료채취 전·후 항온, 항습($20 \pm 2^\circ\text{C}$, $45 \pm 5\%$)이 유지된 상태에서 24시간 동안 보관한 후 1 μg 까지 측정 가능한 microbalance(Mettler Toledo XP6)를 사용하여 무게를 측정하였고, 시료채취 전·후의 무게 차를 이용하여 $PM_{2.5}$ 의 질량농도를 산출하였다. $PM_{2.5}$ 중 수용성 이온성분의 분석은 PTFE 여지의 1/2을 절단하여 추출용기에 넣고 에탄올 100 μL 를 가하여 여지 표면을 적신 후 10 mL의 초순수를 넣어 60분간 초음파 추출을 하였다. 이 추출용

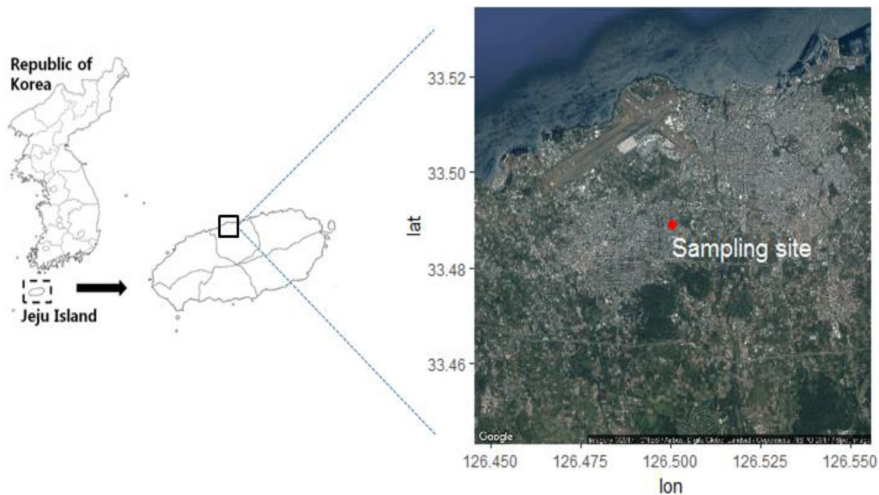


Fig. 1. Sampling site.

Table 1. Analytical conditions of IC

	Anion	Cation
Ions	Cl ⁻ , NO ₃ ⁻ , SO ₄ ²⁻	Ca ²⁺ , K ⁺ , Mg ²⁺ , Na ⁺ , NH ₄ ⁺
Column	IonPac AG19-4 mm (Analytical), AS19-4 mm (Guard)	IonPac CS12A (Analytical), CS16 (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

액을 syringe filter(PVDF, 0.45 µm)로 여과한 후 Ion chromatography(ICS-2000, Dionex)를 이용하여 Na⁺, NH₄⁺, K⁺, Mg²⁺, Ca²⁺, Cl⁻, SO₄²⁻, NO₃⁻ 성분을 분석하였고 분석조건은 Table 1과 같다. 검정곡선 작성결과 모든 성분의 R²값이 0.999 이상으로 나타났으며, 검출한계(detection limit)는 0.004~0.012 µg/mL 수준을 나타내었다.

원소성분 분석은 이온성분 분석 후 남은 PTFE 여지의 1/2과 혼합용액(5.55% HNO₃ + 16.75% HCl) 10 mL를 분해용기(Teflon vessel)에 넣고 microwave 추출장치(ETHOS One, MILESTONE)를 이용하여 분해(200°C, 30min)하였다. 추출액에 초순수를 넣어 최종액량을 20 mL로 맞춘 다음 여과한 후 ICP-MS(7800, Agilent)를 이용하여 12개 금속원소(Al, As, Ca, Cd, Cr, Fe, Mn, Ni, Pb, Ti, V, Zn)를 분석하였으며 ICP-MS 분석조건은 Table 2에 나타내었다. 검정곡선 작성결과 모든 성분의 R²값이 0.999 이상이었으며, 검출한계는 0.2~1.5 ng/mL의 범위를 나타내었다.

2.3. PMF 모델

제주도 지역을 포함하여 측정지점 주변 배출원에 대한 구체적인 오염원 분류표가 마련되어 있지 않은 상황에서는 PMF와 같이 수용점에서 채취된 미세입자의 성분 농도자료로 오염원을 추정할 수 있는 수용모델을 활용하는 것이 바람직하다. 본 연구에서는 2017년 1월부터 12월까지 채취된 PM_{2.5} 시료의 이온과 금속원소성분

을 분석한 자료를 EPA PMF 5.0에 적용하여 제주지역 도시 대기질에 영향을 미치는 미세입자의 오염원을 파악하고 기여도를 평가하였다.

PMF 모델링을 위해서는 우선 분석자료에 대한 검토 과정을 통해서 모델링에 입력할 시료와 항목들을 선정하는 과정이 필요하다. 검출한계(method detection limit, MDL) 이하의 자료와 결측값(missing value)이 많이 존재하는 시료를 제외하였고, Ca²⁺과 Ca와 같이 이온과 원소성분이 중복 분석된 성분은 두 성분의 원자료를 검토 후 안정적인 한 가지 성분을 선택하여 적용하였다.

PMF 5.0 사용자 매뉴얼¹⁴⁾에서는 오염원을 확인하기 위해서 100개 이상의 시료에 대한 성분 분석자료를 적용할 것을 권장하고 있으며, PMF 분석을 위해서는 측정된 농도 파일과 불확도 파일이 필요하다. 본 연구에서는 최적의 데이터 평가를 위해 매뉴얼¹⁴⁾에 따라 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.¹⁴⁾ 다음으로 오염원을 확인하고 정량화하기 위한 최적의 오염원 수를 결정하기 위해 인자수를 4~10개까지 조정하며 반복적으로 수행하고 산출된 결과를 비교하였으며 인자수를 6개로 결정하였다. 또한 인자들의 독립성을 확보하면서 보다 합리적인 결과를 얻기 위해 인자의 회전을 수행하였고 회전도구로 Fpeak 값을 이용하였다. 인자분석에서는 인자행렬을 해석하기 쉬운 구조로 변경시키기 위한 방법으로 인자의 회전을 수행하며 PMF에서는 회전을 제어할 수 있는 방법 중 하나로 Fpeak 매개 변수를 사용한다.^{9,11,14)} 본 연구에서는 Fpeak 값을 -1부터 1까지 변화시키면서 반복수행하였으며 최적의 Fpeak 값

Table 2. Analytical conditions of ICP-MS

Variables	Conditions
RF power	1350 W
Plasma gas flow rate	18.0 L/min
Auxiliary gas flow rate	1.3 L/min
Nebulizer gas flow rate	0.9 L/min
Replicates	3 times

Table 3. Weather conditions during the sampling period

	Sampling days (n)	Temp. (°C)	R.H. (%)	W.S. (m/s)	Precipitation (mm)/ number of rainy day
Spring	31	14.4	62.9	2.7	9.2 / 9
Summer	32	27.1	80.3	2.6	157.9 / 15
Autumn	52	19.6	70.8	2.9	196.8 / 27
Winter	37	5.8	61.1	4.2	19.3 / 17

*Temp.: Temperature, R.H.: Relative Humidity, W.S.: Wind Speed

Table 4. Seasonal average concentrations ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) of $\text{PM}_{2.5}$ mass and chemical species in $\text{PM}_{2.5}$ collected at the downtown in Jeju city

	$\text{PM}_{2.5}$	Ionic species		Elements	Unknown
		Anion	Cation		
Annual	18.31±9.72	7.70±5.10	3.04±1.83	0.34±0.15	7.23±3.50
(Mass fraction)	(100%)	(39.71%)	(16.15%)	(2.14%)	(42.0%)
Spring	21.91±9.74	9.33±5.37	3.51±1.74	0.43±0.15	8.64±3.47
Summer	20.96±9.03	9.51±4.76	3.79±1.73	0.37±0.11	7.29±3.53
Autumn	15.25±8.21	6.14±4.59	2.59±1.83	0.34±0.15	6.18±2.59
Winter	17.31±10.91	6.95±5.14	2.62±1.76	0.25±0.12	7.48±4.21

은 -0.1 로 결정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. $\text{PM}_{2.5}$ 질량농도

$\text{PM}_{2.5}$ 질량농도를 측정하는 기간에 해당하는 제주시 지역의 기상관측자료를 정리하여 Table 3에 나타냈다. 제주시 평균기온은 16.8°C , 습도는 69.0%, 평균풍속은 3.1 m/s이었고 풍향은 북서풍 계열이 우세하였다. 측정 기간 동안 강수량은 여름철보다 오히려 가을철이 많았을 뿐 아니라 강수가 관측된 날도 많았다. 특히 $\text{PM}_{2.5}$ 를 측정하는 동안에 내린 강수량의 42%가 10월에 집중되었고 10월에 관측을 실시한 21일 동안에 강수일은 14일이었다.

본 연구기간 동안 측정된 $\text{PM}_{2.5}$ 질량농도와 그에 함유된 수용성 이온 및 원소성분들에 대한 계절별 농도와 이들 성분들의 $\text{PM}_{2.5}$ 질량농도에 대한 구성비를 Table 4에 나타냈다. Table 4에서 보면, 제주시 도심지역의 $\text{PM}_{2.5}$ 질량농도는 연평균 $18.31 \pm 9.72 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 으로 최근 개정된 연평균 기준인 $15.0 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 보다 다소 높은 수준이었다. 이와 같은 제주시 도심지역에서의 $\text{PM}_{2.5}$ 농도는 국내 주요 도시(서울, 대전, 광주)와 배경지역(백령도)에서 측정된 값보다는 낮은 수준인 것으로 나타났고¹³⁾, 제주도 배경농도 측정지점인 고산에서 측정된 $\text{PM}_{2.5}$ 농도 ($18.7 \mu\text{g}/\text{m}^3$)와는 비슷한 수준이었다.¹⁵⁾ 2017년 제주시 도심지역에서는 최근 개정된 24시간 $\text{PM}_{2.5}$ 대기환경기

준인 $35.0 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 을 초과한 날이 전체 관측일의 5.9%인 9회로 관측되었다(Fig. 2). 그리고 $\text{PM}_{2.5}$ 농도를 풍향별로 살펴보면 북서풍 계열의 바람이 불어올 때 비교적 높은 농도를 보였다(Fig. 3). 또한 최고 농도가 관측된 날의 기류 흐름을 추적해 본 결과(Fig. 4) 중국 북부와 동부를 거쳐 나온 기류가 제주지역으로 유입된 것으로 확인되었다.

2017년 계절별 $\text{PM}_{2.5}$ 평균 농도는 봄(3~5월), 여름(6~8월), 가을(9~11월), 겨울(1~2월, 12월)에 각각 21.91 ± 9.74 , 20.96 ± 9.03 , 15.25 ± 8.21 , $17.31 \pm 10.91 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 이었으며, 봄철과 여름철이 다른 계절보다 높게 나타났고 가을철에 가장 낮은 농도를 보였다(Table 4). 본 측정기간 동안에 있어서 여름철에 비해 가을철에 오히려 낮은 농도가 나타난 것은 가을철에 강수가 2일 이상 지속된 날이 많았을 뿐 아니라 강수량도 많아서 washout에 의한 미세먼지의 세정효과가 반영된 것으로 판단된다. 또한 2017년에는 제주도 지역에 가을황사가 한 차례도 관측되지 않았으며, 9월 이후 제주권역에서 $\text{PM}_{2.5}$ 주의보가 발령된 사례도 없었다.

3.2. $\text{PM}_{2.5}$ 의 조성

Table 4에서 보듯이 제주시 도심지역에서 채취된 $\text{PM}_{2.5}$ 에는 이온성분이 55.86%, 그리고 원소성분은 2.14%를 차지하고 있었으며, 본 연구에서 화학분석을 통해 확인하지 못한 성분(unknown)의 비율도 42.0%인 것으로 파악되었다.

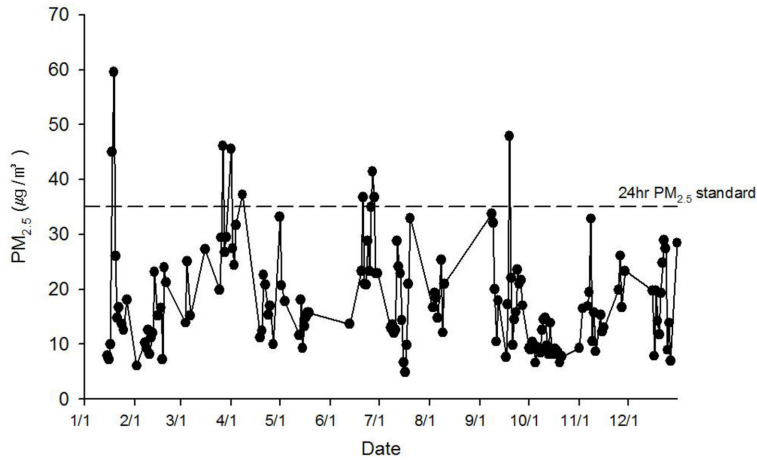


Fig. 2. Daily variation of PM_{2.5} mass concentration during the sampling period.

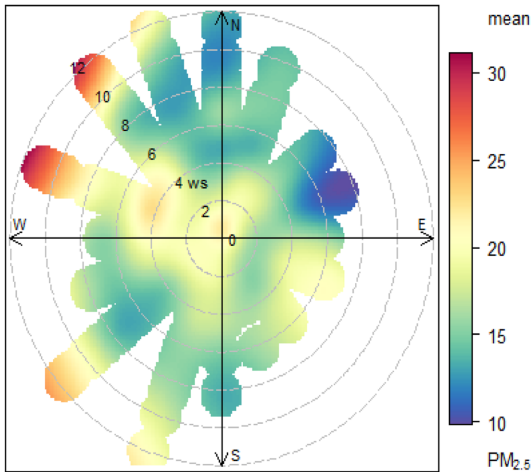


Fig. 3. Polar plot for PM_{2.5} mass concentration in 2017 at the downtown area in Jeju City.

Fig. 5(a)에서 보면, PM_{2.5}에 함유된 이온성분 중에서는 음이온이 71.71%, 양이온이 28.29%를 차지하고 있었으며, 2차 에어로졸을 형성하는 성분들(SO₄²⁻, NH₄⁺, NO₃⁻)이 수용성 이온성분 농도의 95% 이상으로 대부분을 차지하는 것으로 나타났다. 그리고 해염입자와 관련된 성분(Na⁺과 Cl⁻)이 차지하는 비율은 2.5% 수준이었다. 제주도 서쪽 해안가에 근접한 고산에서 측정된 PM_{2.5}에서도 Na⁺는 2.7%로 비교적 적은 양으로 존재하였으며, 이러한 해염성분들은 조대입자 영역에 훨씬 많은 양이 분포하고 있는 것으로 알려져 있다.¹⁵⁾ Table 4에서 보면, 이온성분의 연평균 농도는 10.74 µg/m³이었

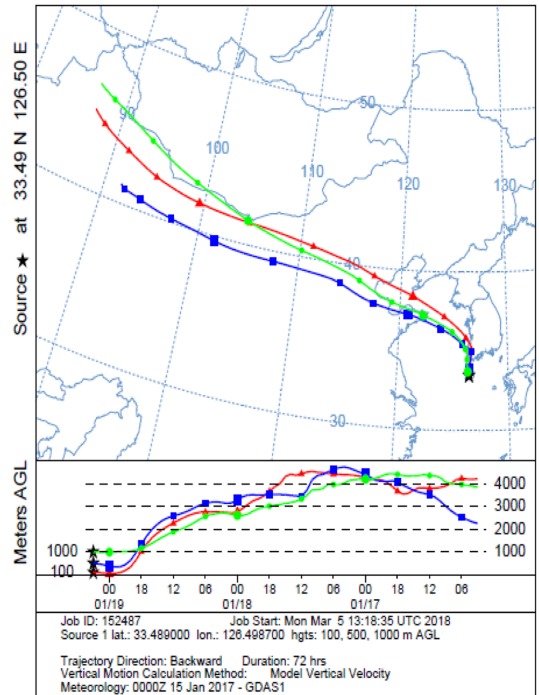


Fig. 4. Transport pathway of air mass arriving at Jeju city on January 19, 2017. Red, blue, and green lines on air mass trajectories indicate heights of 100, 500, and 1000 m above ground level, respectively.¹⁶⁾

고, 계절별로는 여름>봄>겨울>가을 순으로 높게 나타났으며 이는 PM_{2.5} 질량농도의 계절 변화와도 대체로 일치하는 경향이였다. 또한 이온농도 수준을 보면 봄철과 여름철 그리고 가을철과 겨울철은 서로 비슷한 수준을

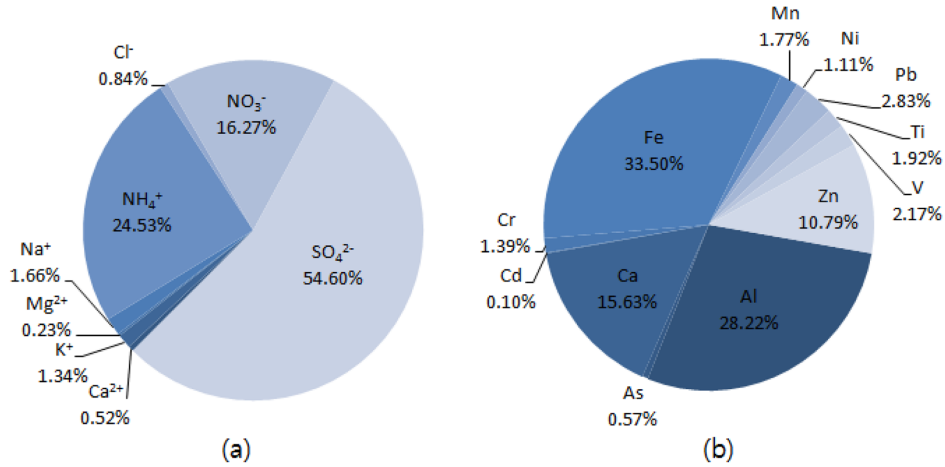


Fig. 5. Composition ratios of ionic species and elements in PM_{2.5} during the sampling period.

나타냈다. 음이온과 양이온의 농도는 각각 7.70 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, 3.04 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 이었으며, 이러한 결과는 우리나라의 주요 도시(서울, 대전, 광주) 및 배경지역(백령도)에서 측정된 기존 연구 결과보다는 대체로 낮은 수준인 것으로 나타났다.¹³⁾ 수용성 이온성분 중 많은 비율을 차지하고 있는 2차 에어로졸 성분의 계절별 농도 분포(Fig. 6)를 보면 SO₄²⁻는 여름(8.29 $\mu\text{g}/\text{m}^3$)에 가장 높았고, NH₄⁺는 봄(3.15 $\mu\text{g}/\text{m}^3$)과 여름(3.45 $\mu\text{g}/\text{m}^3$), 그리고 NO₃⁻는 봄(3.05 $\mu\text{g}/\text{m}^3$)에 높은 농도를 보였다. 이러한 성분들은 대부분 대기 중으로 배출된 SO₂, NO₂, NH₃ 등이 가스상에서 입자상으로 변환(gas-to-particle conversion)되면서 생성되는데 기온, 습도 등 기상조건과 대기 중 화학반응 등에 의한 영향을 받기 때문에⁷⁾ 지역적으로 그리고 계절적으로 변동 특성이 다르게 나타나는 특징을 보이고 있으며, PM_{2.5}에 대한 기여가 큰 성분들로 알려져 있다.^{1,12,13)} 2차 에어로졸 성분들 중에서 가장 많은 양으로 존재하는 SO₄²⁻는 여름에 가장 높은 농도수준을 보였는데, 그 이유는 대기 중 SO₂는 일사량이 많은 여름철에 빠르게 산화되면서 SO₄²⁻의 생성을 촉진하기 때문인 것으로 판단된다.⁷⁾ 그리고 NO₃⁻와 NH₄⁺ 역시 자연적 또는 인위적으로 배출된 가스상의 NO_x, NH₃가 대기 중에서 산화되면서 생성된다고 알려져 있다.⁷⁾ 제주도 고산에서 PM_{2.5}에 대해 산화환원 질소산화물(nitrogen oxidation ratio, NOR) 결과에서 다른 계절에 비해 봄(0.13)과 겨울(0.10)에 높게 나타났는데¹⁵⁾ 이는 본 연구에서 보인 NO₃⁻ 농도의 계절변화와의 유사한 것을 알 수 있었다.

Fig. 5(b)에서 보면, 원소성분 중에서는 Fe, Al, Ca과 같은 토양 기원 성분이 77.35%로 많은 부분을 차지하고 있었고, 다음으로 Zn이 10.79%로 상당히 높은 비율을 나타냈으며, 나머지 Pb, V, Ti, Mn, Cr, Ni, As, Cd 등은 각각 3.0% 이하의 낮은 비율로 함유된 것으로 나타났다. 측정기간 동안 분석된 원소성분의 연평균 농도는 0.34 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 이었으며 계절별 농도도 큰 차이를 보이지 않았다(Table 4). 본 연구에서는 지각원소 중에 많은 양으로 존재하는 것으로 알려진 Si 등 일부 성분들에 대한 분석결과가 반영되지 않았지만, 원소의 농도는 황사의 영향을 비교적 많이 받는 것으로 알려진 봄철에 높고 겨울철에는 낮은 경향을 보였다. 그리고 Fig. 6에 나타난 바와 같이, 토양 기원 성분의 농도는 다른 계절에 비해 토양먼지의 유입이 많은 봄철에 높게 나타나는 특징을 나타내었다. 서울, 대전, 광주 및 백령도 지역에 대한 기존 연구에서도 봄철에 지각기원 원소성분의 평균농도가 높게 나타나는 양상을 보였다.^{13,17)} 본 연구에서 토양 기원 성분 다음으로 큰 비중을 차지하는 원소는 Zn이었으며, 이의 농도는 여름철에 높고 겨울철에 낮은 경향을 나타내었다. Zn은 자동차와 관련하여 타이어 마모, 배기가스 등에서 배출되는 원소로도 알려져 있다.^{10,19)} 그 외 미량 원소성분들은 PM_{2.5}에 아주 적은 양으로 존재하지만 PM_{2.5}의 발생원을 규명하는데 중요한 성분들로 알려져 있으며, 향후 이들에 대한 지속적인 검토가 필요하다.

3.3. PM_{2.5} 오염원 추정

본 연구에서는 PM_{2.5} 질량농도와 이온성분(8종), 원소

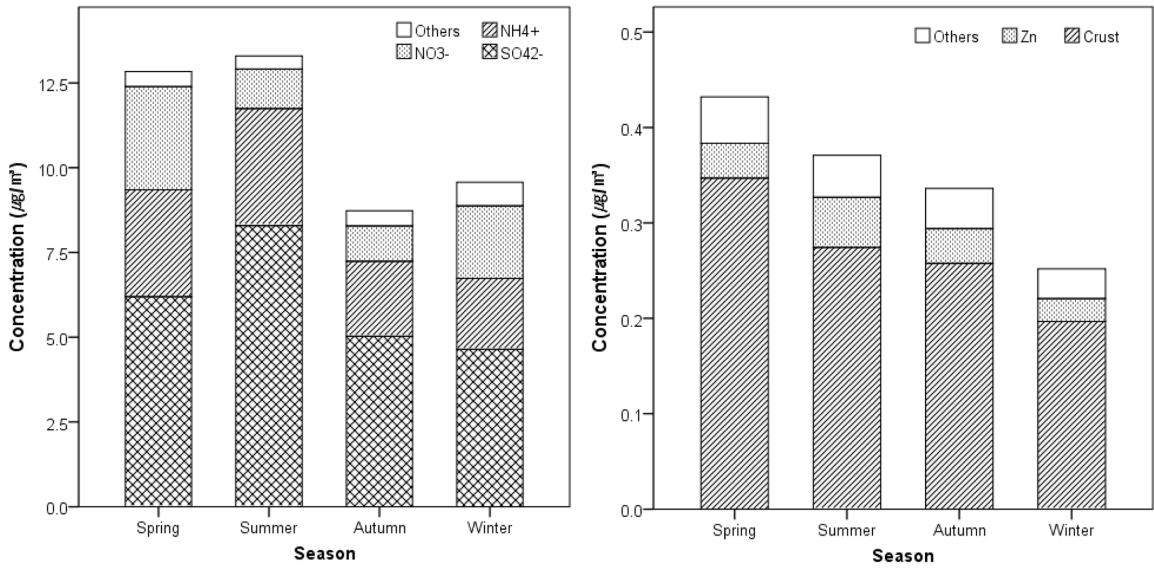


Fig. 6. Comparison of seasonal concentrations of major ionic species and elements in PM_{2.5}.

성분(12종)에 대한 152개 농도측정자료를 바탕으로 PM_{2.5}의 오염원을 추정하고자 하였다. PMF 모델에서 분류된 인자별 성분자료는 기존의 연구결과를 참고하였으며, 미국 EPA 오염원 분류표인 SPECIATE 4.5에서 제시한 발생원별 자료도 참고하였다. 제주도 도심지역의 PM_{2.5}에 영향을 미치는 오염원을 PMF를 이용하여 분석한 결과(Fig. 7), 6개 오염원을 확인할 수 있었는데, 산업(industrial), 2차 황산염과 오일연소(secondary sulfate and oil combustion), 토양(soil), 바이오매스 연소 및 자동차(biomass burning and vehicles), 2차 질산염(secondary nitrate), 해염 입자(sea salt)로 추정할 수 있었다.

첫 번째 오염원은 Cr, Fe, Ni의 기여도가 높은 것으로 나타났으며, 이들은 산업(industry) 활동과 관련된 오염원과 연관성이 있는 것으로 추정된다. Fe, Pb, Zn과 같은 원소들과 혼합되어 Ni, Cr, Co, Sc의 부하가 크면 산업적인 배출원과 밀접하다고 알려진 바 있고¹⁸⁾, Cr, Fe, Ni 등의 금속원소가 높은 비율로 존재하는 오염원을 금속제조시설과 같은 산업 오염원으로 분류되기도 했다.¹⁰⁾ 두 번째 오염원에는 NH₄⁺, SO₄²⁻, Ni, V의 비율이 높으므로, 이를 2차 황산염(secondary sulfate)과 오일 연소(oil combustion)로 추정하였다. Ni와 V는 석유와 같은 연료 연소의 지표로 널리 사용되고 있다.¹¹⁾ 세 번째 오염원은 토양 기원 성분의 기여도가 크게 나타남으로 인해 토양(soil) 관련 오염원으로 추정하였다. 네 번째 오

염원은 K⁺와 Mn, Pb, Zn의 기여도가 높은 것으로 볼 때 바이오매스 연소(biomass burning)와 자동차 관련 배출(vehicles)에 의한 오염원으로 추정할 수 있었다. K는 식물체 연소의 대표적인 지표물질로 알려져 있으며, Zn, Pb, Mn 등의 부하가 높은 오염원을 자동차 배출로 분류하고 있다.¹²⁾ 이 중 Zn과 Pb는 자동차의 금속 제동장치(brake wear)와 관련되며¹⁹⁾, Mn과 Fe는 제동장치의 작동 시에 발생하는 입자에도 존재하는 것으로 알려져 있다.¹⁸⁾ 또한 아스팔트 포장도로 등에서 발생한 입자물질에서 As, Pb와 같은 원소성분이 확인되기도 하였다.²⁰⁾ 다섯 번째 오염원은 NO₃⁻, NH₄⁺와 같은 성분이 주요 물질로 제시되고 있으므로 이는 2차 질산염(secondary nitrate)으로 추정된다. 대기 중에 배출된 SO₂, NOx는 산화되어 NH₃와 반응하면 (NH₄)₂SO₄, NH₄NO₃와 같은 황산염, 질산염 형태의 이차 입자로 PM_{2.5}에 존재할 수 있다. 많은 연구에서 이러한 2차 황산염, 질산염 오염원이 확인되었고 PM_{2.5} 오염원의 중요한 비중을 차지하고 있었다.⁹⁻¹³⁾ 여섯 번째 오염원은 주요 기여물질이 Na⁺, Mg²⁺, Cl⁻로서 이들은 모두 해염(sea salt) 입자와 관련이 깊은 성분들이다. 제주와 같이 섬(해안)지역에서 이루어진 오염원 분포에 대한 연구에서 이러한 해염 오염원이 뚜렷하게 확인된 바 있다.^{9-11,13)}

Table 5에는 PMF 모델링을 통해 확인한 오염원에 대한 평균 기여도와 농도를 나타냈다. 모델을 수행한 결과,

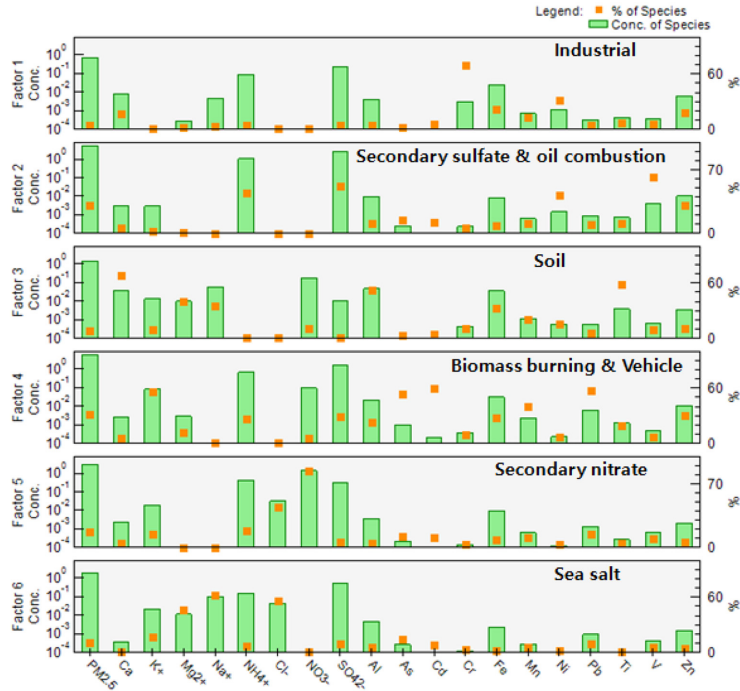


Fig. 7. Source profiles resolved from $PM_{2.5}$ in the study area.

Table 5. Average source concentration and contribution for $PM_{2.5}$

Identified sources	Concentration ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	Contribution (%)
Industry	0.66	3.7
Secondary sulfate and Oil combustion	5.36	30.4
Soil	1.40	7.9
Biomass burning and Vehicles	5.47	31.0
Secondary nitrate	2.94	16.7
Sea salt	1.79	10.1
Total	17.61	100.0

계산된 $PM_{2.5}$ 평균농도는 $17.61 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 나타났다. 본 연구 대상지역인 제주도 도심지역의 $PM_{2.5}$ 농도에 영향을 미치는 오염원은 총 6개로 추정되었으며, 각 오염원의 기여도는 산업 관련 오염원 3.7%, 2차 황산염 및 오일연소 30.4%, 토양 관련 오염원 7.9%, 바이오매스 연소 및 자동차 배출 31.0%, 2차 질산염 16.7%, 해염의 영향이 10.1%를 차지하고 있는 것으로 조사되었다. 이상과 같이 PMF 모델을 이용하여 제주시의 도심지역에서 관측된 $PM_{2.5}$ 의 오염원과 기여도를 산출해 본 결과, 황산염과 질산염 등 2차 생성 에어로졸, 연료의 연소 그리고 자동차에 관련된 오염원이 약 78.1%로 많은 부분을 차지하고 있는 것으로 나타났다.

PMF 모델링의 신뢰도는 보통 실제 측정된 $PM_{2.5}$ 농도와 PMF에서 산출된 결과와의 회귀분석을 통해서 평가한다.^{11,12)} 본 연구에서 PMF 모델링 결과 얻은 결정계수(r^2)는 0.861로 양호한 값을 나타냈고, 기울기는 0.826이었다(Fig. 8). 이로써 판단할 때, 본 관측기간 동안에 얻어진 $PM_{2.5}$ 농도 및 그 성분분석 자료를 근거로 PMF를 이용하여 오염원을 추출한 결과는 비교적 신뢰할 수 있는 것으로 생각된다. 그렇지만 앞으로 보다 신뢰성 있는 결과를 얻기 위해서는 여러 장소에서 장기적으로 관측된 미세먼지 시료가 필요한 물론이고 미세먼지에 함유된 다양한 화학종에 대한 분석 결과를 가능한 많이 확보할 필요가 있다.

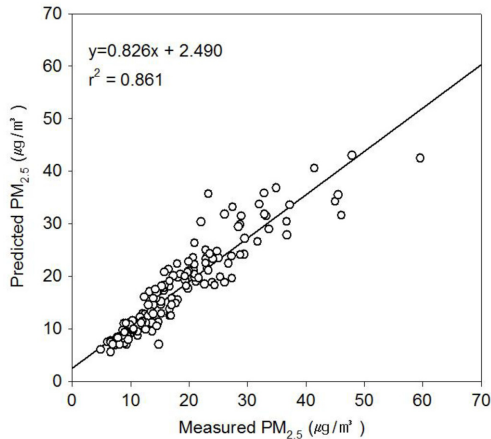


Fig. 8. The relationship between the measured and predicted concentrations of PM_{2.5} in this study.

4. 결 론

본 연구는 제주도에에서 최근에 도시화가 심화되고 있는 지역에 대한 대기 중 PM_{2.5}의 화학적 조성을 분석하여 그 조성특성을 파악하고 PM_{2.5}의 오염원을 찾아보고자 수행되었다.

2017년 1월부터 12월까지 채취된 PM_{2.5} 시료에 대하여 중량법으로 측정된 질량농도는 연평균 18.31±9.72 µg/m³이었으며, 최근 개정된 PM_{2.5} 연평균 대기환경기준 15.0 µg/m³보다는 다소 높은 수준을 보였다. PM_{2.5} 농도는 북서풍 계열의 기류가 유입되는 경우에 비교적 농도가 높게 나타나고 있었다.

제주시 도심지역의 PM_{2.5}에는 이온성분이 10.74 µg/m³, 원소성분은 0.34 µg/m³로 나타났고, 미확인 성분은 PM_{2.5} 질량의 42.0% 수준으로 나타났다. 이온성분은 봄철과 여름철에 높은 농도를 보였으며, 이온성분들 중에서 많은 비율을 차지하고 있는 2차 에어로졸 성분 중 SO₄²⁻는 여름에 가장 높았으며, NH₄⁺는 봄과 여름, NO₃는 봄에 높은 농도를 나타냈다. PM_{2.5}의 원소성분들 중에서는 토양 기원 원소의 비율이 높은 것으로 파악되었으며, 원소성분들의 계절별 농도는 큰 차이를 보이지는 않았으나 대체로 토양먼지의 유입이 많은 봄철이 높고 겨울철에 가장 낮은 수준을 보였다.

PMF 모델을 이용하여 PM_{2.5}의 오염원을 추정해 본 결과, 2017년에 측정된 PM_{2.5}에서는 모두 6개의 오염원을 확인할 수 있었는데, 이 중 2차 생성 에어로졸, 연료의 연소 그리고 자동차에 관련된 오염원의 기여도가 약

78.1%를 차지하는 것으로 나타났다.

앞으로 제주도에에서 효과적인 미세먼지 관리방안을 마련하기 위해서는 도시지역을 중심으로 보다 장기적인 측정분석자료를 확보하여 이를 주기적으로 평가함으로써 지역 내 미세먼지의 조성특성과 그 오염원을 보다 명확하게 파악하는 연구가 한층 필요하다고 생각된다.

감사의 글

이 연구는 국립환경과학원 “환경분야 시험·검사의 국제적 적합성 기반구축 사업”의 예산 중 일부를 지원받아 수행되었습니다.

참고문헌

1. Y. J. Liu, T. T. Zhang, Q. Y. Liu, R. J. Zhang, Z. Q. Sun, and M. G. Zhang, “Seasonal Variation of Physical and Chemical Properties in TSP, PM₁₀ and PM_{2.5} at a Roadside Site in Beijing and Their Influence on Atmospheric Visibility”, *Aerosol and Air Quality Research*, **2014**, 14, 954-969.
2. NASTRO, “Particulate Matter Science for Policy Makers: A NARSTO Assessment”, **2004**, 325-341.
3. F. Dominici, R. D. Peng, M. L. Bell, L. Pham, A. McDermott, S. L. Zeger, and J. M. S-met, “Fine particulate air pollution and hospital admission for cardiovascular and respiratory diseases”, *Journal of the American Medical Association*, **2006**, 295, 1127-1134.
4. N. Martinelli, O. Olivieri, and D. Girelli, “Air particulate matter and cardiovascular disease: a narrative review”, *European Journal of Internal Medicine*, **2013**, 24, 295-302.
5. J. Feng and W. Yang, “Effects of Particulate Air Pollution on Cardiovascular Health: A Population Health Risk Assessment”, *PLoS ONE*, **2012**, 7, e33385.
6. L. A. McGuinn, C. Ward-Caviness, L. M. Neas, A. Schneider, Q. Di, A. Chudnovsky, J. Schwartz, P. Koutrakis, A. G. Russell, V. Garcia, W. E. Kraus, E. R. Hauser, W. Cascio, D. Diaz-Sanchez, and R. B. Devlin, “Fine particulate matter and cardiovascular disease: Comparison of assessment methods for long-term exposure”, *Environmental Research*, **2017**, 159, 16-23.
7. A. I. Calvo, C. Alves, A. Castro, V. Pont, A. M. Vicente, and R. Fraile, “Research on aerosol sources and chemical composition”, *Atmospheric Research*, **2013**, 120-121, 1-28.
8. J. H. Seinfeld, and S. N. Pandis, “Atmospheric Chemistry and Physics: from Air Pollution to Climate Change”,

- 2016, 3rd Edition, John Wiley & Sons. Inc., 47-54.
9. P. Lestari and Y. D. Mauliadi, "Source apportionment of particulate matter at urban mixed site in Indonesia using PMF", *Atmospheric Environment*, **2009**, 43, 1760-1770.
 10. B. Gugamsetty, H. Wei, C. N. Liu, A. Awasthi, S. C. Hsu, C. J. Tsai, G. D. Roam, Y. C. Wu, and C. F. Chen, "Source Characterization and Apportionment of PM₁₀, PM_{2.5} and PM_{0.1} by Using Positive Matrix Factorization", *Aerosol and Air Quality Research*, **2012**, 12, 476-491.
 11. D. Mooibroek, M. Schaap, E. P. Weijers, and R. Hoogerbrugge, "Source Apportionment and Spatial Variability of PM_{2.5} Using Measurements at Five Sites in the Netherlands", *Atmospheric Environment*, **2011**, 45, 4180-4191.
 12. L. Yao, L. Yang, Q. Yuan, C. Yan, C. Dong, C. Meng, X. Sui, F. Yang, Y. Lu, and W. Wang, "Sources apportionment of PM_{2.5} in a background site in the North China Plain", *Science of the Total Environment*, **2016**, 541, 590-598.
 13. 성민영, 문광주, 박진수, 김현재, 전하은, 최진수, 안준영, 홍유덕, "2013년 우리나라 PM_{2.5}의 화학특성 및 PMF 모델을 이용한 배출기원 추정에 관한 연구", *한국도시환경학회지*, **2017**, 17, 145-156.
 14. EPA, "EPA Positive Matrix Factorization (PMF) 5.0 Fundamentals and User Guide", **2014**.
 15. 고희정, 임은하, 송정민, 김원형, 강창희, 이해영, 이철규, "국내 배경지역 대기 미세먼지의 기류 이동경로별 조성 변화: 2013년 측정", *한국대기환경학회지*, **2015**, 31, 15-27.
 16. National Oceanic and Atmospheric Administration, <https://ready.arl.noaa.gov/HYSPLIT.php>, March 2018.
 17. 성민영, 박진수, 김현재, 전하은, 홍유덕, 홍지형, "서울과 대전지역 PM_{2.5} 중 원소성분의 농도 특성", *한국환경분석학회지*, **2015**, 18, 49-58.
 18. L. Yang, S. Cheng, X. Wang, W. Nie, P. Xu, X. Gao, C. Yuan, and W. Wang, "Source identification and health impact of PM_{2.5} in a heavily polluted urban atmosphere in China", *Atmospheric Environment*, **2013**, 75, 265-269.
 19. J. Sternbeck, Å. Sjödin, and K. Andréasson, "Metal emissions from road traffic and the influence of resuspension-results from two tunnel studies", *Atmospheric Environment*, **2002**, 36, 4735-4744.
 20. S. Canepari, C. Perrino, F. Olivieri, and M. L. Astolfi, "Characterisation of the Traffic Sources of PM through Size-segregated Sampling, Sequential Leaching and ICP Analysis", *Atmospheric Environment*, **2008**, 42, 8161-8817.