

ORIGINAL ARTICLE

제주시 미세먼지(PM_{2.5})에 함유된 원소의 조성특성 및 오염원

이기호 · 허철구*

제주대학교 환경공학과

Elemental Composition and Source Identification of PM_{2.5} in Jeju City

Ki-Ho Lee, Chul-Goo Hu*

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

Abstract

From November 2013 to December 2016, ambient fine particulate matter (PM_{2.5}) was sampled in the downtown area of Jeju City, South Korea, which has seen rapid urbanization. The atmospheric concentrations of elements were measured in the PM_{2.5} samples. This study focused on Cd, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb, As, Sb, Sn, V, and Zn. The concentrations of Al, Na, K, Fe, Ca, Mg, Sr, and La were also obtained for reference. The objectives of this study were to examine the contributions of these elements to PM_{2.5} concentrations in downtown Jeju City, and to investigate the inter-element relationships and the elemental sources by using enrichment factors and principal components analysis (PCA). A composition analysis showed that the 19 elements constituted 6.65 % of the PM_{2.5} mass, and Na, K, Al, Fe, Ca, Mg, and Zn constituted 98 % of the total ion mass. Seasonal trend analysis for the sampling period indicated that the concentrations of the elements increased from November to April. However, no substantial seasonal variations were found in the concentrations of the elements. The composition ratios of some elements (Cu/Zn, Cu/Cd, Cu/Pb, V/Ni, and V/La) were found to be out of range when compared to the literature from other urban areas. The ratios between the elements and the PCA results showed that local contaminant sources in Jeju City rarely influence the composition of PM_{2.5}. This suggests that the major sources of PM_{2.5} in Jeju City may include long-range transport of fine particulate matter produced in other areas.

Key words : PM_{2.5}, Element, Enrichment factors, Jeju City

1. 서론

전 세계적으로 대기 중 에어로졸의 조성에는 자연적 배출원과 인위적 배출원들이 기여하고 있으며, 이들 에어로졸은 건강, 기후, 그리고 환경적으로도 영향을 미치기 때문에 그에 대한 관심이 필요하다. 몇몇 먼

역학적 연구들에서 보면 대체로 질병과 사망률에 있어서 증가하는 대기 오염과 연관이 있는데, 특히 대기 중 에어로졸과 관련성을 주목하고 있다(Pope and Dockery, 2006; Pey et al., 2010; WHO, 2011).

오염에 의한 원소들은 종종 미세한 입자에 농축되므로 이런 원소들은 부유하면서 비교적 오랜 기간 동안

Received 4 April, 2018; Revised 4 May, 2018;
Accepted 24 May, 2018

*Corresponding author: Chul-Goo Hu, Department of Environmental Engineering, Jeju National University, Jeju 63243, Korea
Phone: +82-64-754-3443
E-mail: huchulgo@jejunu.ac.kr

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

공기 중에 남아 있게 된다. 이러한 미세입자에 함유된 원소들은 입자의 독성에 기여하기도 한다(Prahalad et al., 1999). 에어로졸의 건강에 대한 영향은 입자의 크기와 조성을 포함한 다양한 인자들에 의해서 좌우되며, 에어로졸의 성분들이 다르면 다양한 인체 영향을 나타낼 수 있다(Raizenne et al., 1996; Cohen et al., 2005). 특히 2.5 μm 이하의 미세입자는 독성물질을 보다 쉽게 흡수하고 이를 호흡을 통해 폐에 침적시켜 각종 호흡기 및 심혈관 질환을 초래할 수 있기 때문에 (Makkonen et al., 2010) $\text{PM}_{2.5}$ 에 있어서 미량 원소들에 관한 정보를 파악하는 것이 무엇보다도 중요하다고 할 수 있다. 각종 오염원에서 배출된 물질들이 이동하는 동안에 산화되면서 미세입자를 형성하므로 대기 중의 입자상 물질은 대기오염물질의 장거리 수송 정도와 영향을 결정하는 중요한 인자이며, 그 조성을 통해 오염의 원인 및 특성을 파악할 수 있다.

일반적으로 도시 대기에서는 자동차 배기가스가 아닌 재비산되는 입자들이 대기 입자의 주요 발생원이 될 수 있으며(Schauer et al., 2006; Thorpe and Harrison, 2008), 이러한 도로먼지의 재비산으로 인해 주민들은 중금속(heavy metals)이나 광물질(mineral matter)에 노출될 수가 있다. 또한 도시 대기에서는 Cu, Zn, Sb, Mo, Ba 그리고 Sr은 산업지역 대기환경에서의 농도와 비슷하게 또는 더 높게 나타나기도 하며(Querol et al., 2007), Mn, Cu, Zn, Sn, Sb, Pb, Bi와 같은 미량원소들은 도시의 영향이 크다고 보고되기도 했다(Pey et al., 2010). 그리고 도시지역에서 Cu, Zn, Sn 그리고 Sb와 같은 원소들은 대부분이 도로교통의 대표적 추적자(tracer)로써 역할을 하며, Mn, Pb, Bi는 야금공정과 같은 산업적 배출과 관련이 있다고 했다(Amato et al., 2009b). 그리고 V, Cr, Ni, As, Cd, Ba도 도시의 기여도가 큰 원소들로 알려져 있는데, 이들 원소들의 기원은 연료유 연소(fuel-oil combustion), 야금공정(metallurgical processes), 도로교통 등과 같이 다양하다(Querol et al., 2007; Amato et al., 2009b). $\text{PM}_{2.5}$ 에서 미량원소들의 농도로써 Cu/Sb, Cu/Zn, Cu/Cd 그리고 Cu/Pb을 산정하면 해당 지역에서 도로교통에 의한 배출의 중요성을 입증할 수도 있다. 도로교통 시료에 대한 몇몇 연구에 의하면 (Weckwerth, 2001; Sternbeck et al., 2002; Schauer et

al., 2006), Cu/Sb 3~5, Cu/Zn 0.1~1.8, Cu/Cd 200~600 그리고 Cu/Pb 1.2~3.5 범위의 비율을 나타내면 이들 원소들의 주요 오염원은 도로교통(브레이크 패드, 타이어 마모 생성물 등)이라고 추정할 수 있다. 그리고 V/Ni 비가 2~4 범위를 나타내면 연료유 연소에서 기인한 것으로 생각할 수 있다(Lee et al., 2000; Viana et al., 2009). 한편 Moreno et al.(2006)에 의하면, 북부 아프리카에서 아프리카 먼지폭풍이 일어나는 지역에 대한 토양 시료에서는 V/Ni 비가 2.3~8.4 (대부분은 3.5~5.8) 범위를 보였으며, V/La 비는 1.5~3.2 범위를 보인다고 했다. 이와 같이 대표적인 원소들의 비율로써 자연적으로 유입된 먼지(African dust와 같이)와 도시의 영향을 구별하기도 했다.

그동안 우리나라에서는 주로 대도시 또는 배경농도지역을 대상으로 미세먼지에 대한 연구가 많이 이루어져 왔다. 특히 우리나라의 청정한 지역으로 알려진 제주도에서도 미세먼지의 배경농도 및 장거리 수송을 해석하기 위한 연구들이 많이 이루어져 왔다(Han et al., 2004; Kim et al., 2009; Moon et al., 2013). 그렇지만 제주도민들의 주요 생활권에 대한 미세먼지의 조사연구는 거의 이루어지지 않았다. 특히, 제주시를 비롯한 시 지역은 최근 관광객의 급증과 인구집중에 따른 차량의 증가 등의 도시화 과정이 급속히 진행됨에 따라, 도심을 중심으로 주요 생활권에 대한 미세먼지의 조성, 변동, 오염원 등에 대한 궁극적이 지역사회에서 중요한 관심사가 되어 왔다.

다행스럽게도 제주시의 도심지역을 중심으로 미세먼지의 화학적 조성에 관한 자료를 확보하고자 하는 시도가 있었다. 다만 이 조사는 여러 가지 현실적 연구여건의 미비로 인해 주기적으로 관측이 실시되지 않았지만, 미세먼지의 농도 뿐 아니라 그에 함유된 원소들에 대해서도 분석이 이루어졌다.

이에 본 연구에서는 제주도 도심에서의 미세먼지 관측조사를 통해 얻어진 19가지 원소들에 대한 분석 자료를 근거로 제주도 미세먼지에 함유된 원소성분들의 조성특성을 이해함과 동시에 원소들사이의 농도비, 원소들에 대한 농축계수 그리고 원소들 사이의 상관관계에 대한 분석을 통해 미세먼지의 오염원을 추정하였다.

2. 연구 방법

2.1. 시료의 채취

본 연구에서 미세먼지를 채취한 지점의 위치를 Fig. 1에 나타내었다. 미세먼지는 제주시의 대표적인 도심 지역의 한 곳인 연동지역에서 채취하였으며, 채취지점의 인근으로는 차량의 왕래가 빈번할 뿐 아니라 주변에는 도청, 도의회, 교육청 등 각종 관공서와 사무용 건물들, 그리고 소규모 공동주택이 산재해 있다.

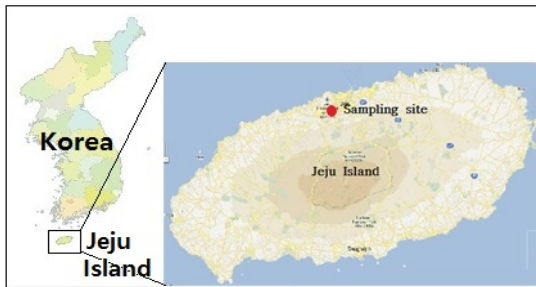


Fig. 1. The location of sampling site of PM_{2.5} in Jeju City.

미세먼지의 채취는 제주도의 도시대기오염측정소의 한 곳인 연동측정소(126°30'00"E, 33°29'19"N)에

서 실시하였으며, 미세먼지의 채취에는 sequential air sampler (PMS-104, APM Co., Korea)를 활용하였다. 이 sampler의 흡인유량은 16.7 L/min이고, 시료는 매 월마다 2주 동안 연속하여 실시했는데, 모든 시료는 오전 10시에 시작하여 주중에는 48시간 그리고 주말에는 72시간 동안 채취하였다. 미세먼지의 포집에는 PTFE 여지 (Pall Co., Zeflour™, 47 mm, 2.0 μm, USA)를 사용하였다.

본 연구에 활용된 PM_{2.5} 시료들의 채취시기와 시료의 수에 대해서는 Table 1에 제시하였다. 월별 시료의 수가 균일하지 못하고 특히 여름철에 결측이 많았다.

2.2. 시료의 분석

먼저 시료를 채취하기 전후 여지는 35% 상대습도, 21.5°C로 유지되는 항온항습실내에서 24시간 이상 정치시킨 후에 이를 1 μg의 감도를 지닌 microbalance (Mettler Toledo-xp6, Switzerland)로 무게를 측정하였다. 시료가 포집된 여지는 포집 전후의 무게 차이를 이용하여 포집먼지의 질량으로 하였다. 여지의 무게를 측정함에 있어서 정전기 방지 키트 (universal anti-static kit, Mettler Toledo)를 이용하였다.

무게 측정이 이루어진 여지는 절반으로 나누고 그

Table 1. Summary for sampling campaign of PM_{2.5} at Jeju City

Sampling period	Number of Samples	Sampling time of each sample (hr)
Nov., 2013	4	48
Dec., 2013	6	48 or 72
Jan., 2014	6	48 or 72
Feb., 2014	5	48 or 72
Mar., 2014	5	48 or 72
Apr., 2014	5	48 or 72
May, 2014	2	48
Oct., 2014	6	48 or 72
Nov., 2014	4	48 or 72
Dec., 2014	6	48 or 72
Jan., 2015	3	48 or 72
Feb., 2015	5	48
Jul., 2015	6	48 or 72
Oct., 2015	6	48 or 72
Apr., 2016	14	24
Jul., 2016	7	24

한쪽 부분을 원소의 분석에 이용하였다. 여지에 질산과 염산을 첨가한 후 microwave 전처리장치 (CEM-MARS6)에서 약 1시간 분해하고 여과한 후 inductively coupled plasma mass spectrometer (ICP/MS; Agilent, 7700S)로 분석을 실시하였다.

2.3. 해염의 보정

본 연구에서는 해양으로부터 기인하는 Na 농도 ($[Na]_{\text{marine}}$)를 총 Na 농도에서 다음 식 (1)을 이용하여 계산하였다.

$$[Na]_{\text{marine}} = [Na]_{\text{total}} - \{([Na]/[Al])_{\text{soil}} \times [Al]_{\text{total}}\} \quad (1)$$

여기서 $([Na]/[Al])_{\text{soil}}=0.11$ 로 적용하였는데, 이 값은 중국의 16 곳에서 측정된 토양 시료에서 얻어진 것이다(Kang et al., 2011).

비해염 원소 (nss-X)의 농도는 바닷물에 있어서 X/Na의 질량비로부터 다음 식 (2)와 같이 계산하였다 (Chester, 2000).

$$[nss-X] = [X]_{\text{total}} - \{([X]/[Na])_{\text{sea water}} \times [Na]_{\text{marine}}\} \quad (2)$$

여기서 $[Na]_{\text{marine}}$ 은 식 (1)에서 얻어진 값을 말한다. 본 연구에서는 Ca, K, Mg, Na, Sr에 대해서 비해염 농도를 계산하였다.

2.4. 주성분분석

본 연구에서는 수용모델의 하나인 주성분분석 (Principal Component Analysis, PCA)를 이용하여 $PM_{2.5}$ 에 함유된 원소들의 오염원 추정 (preliminary source identification)을 하고자 했다. 이 PCA에는 오염원 프로파일 (source profile)에 대한 정보가 필요가 없는 장점이 있다. PCA 분석에 따른 모든 계산은 SPSS14.0 (SPSS Inc., 1989-2005) 소프트웨어를 사용하여 수행하였다. 본 연구에서 주성분의 수는 Kaiser criterion (고유값 1.0 이상을 가지는 인자)에 의존하였고, 주성분의 해석은 요인부하값 (factor loading)의 절대값이 0.5 이상인 변수들에 근거하였다 (Błaszczak, 2018).

3. 결과 및 고찰

3.1. 원소의 농도 및 변동

제주시에서 관측된 $PM_{2.5}$ 에 함유된 원소들에 대한 측정분석 결과를 다른 지역의 결과들과 비교하여 Table 2에 나타냈다. 측정대상이 된 19개 원소 성분들은 $PM_{2.5}$ 질량의 6.65%를 차지하는 것으로 나타났으며, 그 중에서도 K, Na, Al, Fe, Ca, Mg, Zn이 98%를 차지하였다. 즉 측정대상 원소들 중에서도 이들 7가지 원소들의 기여도가 대부분을 차지한 것을 알 수 있다. 이들 7가지 원소 성분들 중에서 Na와 K가 전체 측정 기간 동안에 높은 농도 수준을 보였다. 그리고 제주시에 측정된 이들 대부분 원소들의 농도는 전체 측정 기간 동안에 큰 변동(최소 농도의 100~1000배)을 나타냈다. 이는 대기에서 에어로졸의 부하 (loading)가 하루 단위로 크게 변하고 있음을 나타내는 결과라고 생각된다.

제주시에서 관측된 $PM_{2.5}$ 에 함유된 원소들을 절대 농도를 기준으로 임의적으로 분류해 보면, 크게 4개 그룹으로 나눌 수 있었다. 즉, $<10^0 \text{ ng/m}^3$ 수준인 그룹에는 Cr, V, As, Cd, Sb 등이 포함되었고, 다음으로 $<10^1 \text{ ng/m}^3$ 수준인 그룹으로 Mn, Ni, Cu, Pb, Sn 등을 들 수 있었다. 그리고 $<10^2 \text{ ng/m}^3$ 수준의 그룹에는 Mg, Fe, Zn이 포함되었으며, 끝으로, $<10^3 \text{ ng/m}^3$ 수준의 그룹에는 Al, Na, K, Ca 등이 포함되었다.

Table 2에서 보면, 제주시에 측정된 $PM_{2.5}$ 에서 각 원소들의 농도는 인천광역시 남구에서 측정된 $PM_{2.5}$ 에서의 각 원소들의 농도와 비슷한 수준을 나타냈으며 (Heo, 2005), 동중국해 (East China Sea)에서 측정된 각 원소들의 농도보다는 대부분 크게 낮은 것으로 나타났다 (Zhao et al., 2015). 그렇지만 우리나라의 대표적인 배경농도 측정지점인 제주도 고산에서 2014년에 측정된 농도와 비교하면, 제주시에 측정된 원소들의 농도가 Cr과 Cd를 제외하고는 모두 높은 값을 나타냈다. 이처럼 제주시와 가까운 고산과의 측정값에서도 상당한 차이를 보이므로 향후 고산과 제주시에 대한 비교연구도 필요하다고 판단된다. 그리고 식 (2)로 계산된 Na, K, Ca, Mg, Sr에 대한 비해염 기원 농도 (non-sea-salt, nss)를 Table 2에 함께 나타냈는데, 이들 원소의 총 농도에 대한 해염의 기여도를 살펴보면,

Table 2. Comparison of atmospheric elements concentrations (ng/m³) in PM_{2.5}

Element	This study			Gosan ¹⁾	Incheon ²⁾	East China Sea ³⁾	East China Sea ³⁾
	Mean	SD	Mass fraction (%)				
Al	176.89	305.74	0.877	110.9	236	3,752.0	410.4
Ca (nss-Ca)	156.35 (144.14)	239.92 (234.58)	0.779	33.8	179	1,960.4	737
K (nss-K)	347.58 (324.80)	313.21 (310.11)	1.724	83.5	320		
Mg (nss-Mg)	72.23 (31.34)	93.75 (77.24)	0.358	43.0	62	890.1	407.1
Na (nss-Na)	340.75 (19.46)	273.21 (33.63)	1.690	196.7		677.8	630.8
Sr (nss-Sr)	1.035 (0.77)	1.384 (1.29)	0.005	0.4			
Mn	7.20	6.95	0.036	3.9	8	10.9	21.58
Cd	0.30	0.25	0.001	0.7	24		
Cr	1.47	2.92	0.007	1.7	3		
Cu	5.07	6.00	0.025	0.9		13.3	24.94
Fe	169.48	212.67	0.841	84.0	163	1,623.3	426.8
Ni	4.09	9.37	0.020	1.6	3	9.8	7.06
Pb	9.92	8.68	0.049	5.2	69	13.4	14.69
Zn	38.05	40.49	0.189	12.3	191	66.7	499.7
V	3.72	3.23	0.018	3.1	4	11.4	2.72
Sb	1.19	1.14	0.006				
As	1.43	1.67	0.007		5	8.7	31.04
Sn	2.46	5.45	0.019				
La	0.12	0.16	0.001				

¹⁾ Song et al., 2016

²⁾ Heo, 2005

³⁾ Zhao et al., 2015

Na는 거의 대부분이 해염기원이며, Ca, K, Sr에 있어서 해염의 평균 기여도는 각각 7%, 8%, 23%의 수준을 나타냈으며, Mg에서는 해염의 기여도가 57% 정도인 것으로 나타났다. 따라서 제주도 미세먼지에 포함된 대부분의 원소들은 해양의 기여보다는 다른 발생원의 영향이 큰 것으로 나타났다.

본 연구기간 동안 제주시에 채취된 PM_{2.5}에 함유된 일부 원소들의 시간적 변동 패턴을 Fig. 2와 Fig. 3에 나타냈다. Al, Ca, Mg, Fe, Sr과 같이 토양기원으로 알려진 원소들(soil-derived elements)의 농도 변동은

상당히 클 뿐 아니라 그 변동패턴도 아주 비슷한 것으로 나타났다. 반면 Mn, Cd, Ni, Pb, Zn, V와 같이 인위적 오염원에 기인하는 원소들의 농도 변동은 일부 시료를 제외하고는 앞서 언급한 원소들에 비해 상대적으로 적은 것으로 나타났다. 그리고 Fig. 2와 Fig. 3에서 보면, 비록 본 연구에서 시료채취가 월별로 일정한 시간 간격을 두고 측정되는 못하였지만, 제주시에 PM_{2.5}에 함유된 원소들은 대부분 11월에서 4월 사이에 농도가 크게 높아지는 것으로 나타났다. 특히 조대입자와 관련이 큰 원소들은 11월에서 4월 사이에

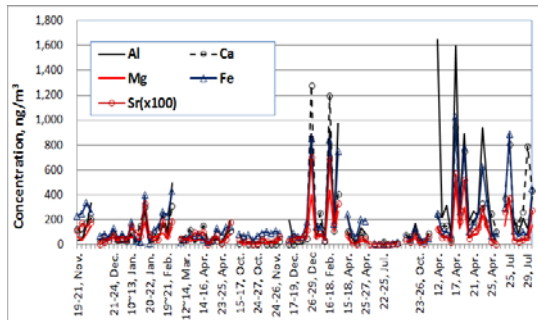


Fig. 2. Temporal variations of soil-derived element concentrations at Jeju City.

농도가 전반적으로 크게 상승하는 것을 볼 수 있었다. 그리고 미세먼자와 관련이 있는 원소들에서도 11월에서 4월 사이에 대체적인 농도 증가를 보이는 것으로 판단된다. 특히, Ni의 경우 2014년 5월과 2015년 2월 그리고 Zn의 경우 2015년 4월의 시료에서 일시적인 큰 폭의 농도증가가 관찰되기도 했다(Fig. 3). 제주도가 포함된 동북아시아 지역에서 대기 중 원소 농도에 있어서의 시간적 변화와 연관된 요소로는 황사의 수송, 발생원으로부터의 바람, 그리고 강우와 같은 날씨 상태인 것으로 알려져 있다(Kang et al., 2011). 그리고 본 관측조사에서는 미량원소들의 농도변동에 있어서 계절적인 특성도 분명하게 관찰되지는 않았다. 이는 PM_{2.5}에 포함된 이들 원소들의 대기 중 농도가 온도와 같은 주변 대기 상태의 계절변동에 대해서는 그다지 민감하게 대응하지 않는 것으로 생각할 수 있다. 그렇지만 Cd, V, Pb, Ni, Zn 등과 같은 원소들의 일일 농도변동이 거의 유사한 경향을 보이는 것으로 볼 때 주변 대기 중 농도수준이 유사한 과정에 의해서 제어되고 있거나 혹은 몇몇 원소들은 동일한 발생원에 기인하기 때문이라고 생각할 수 있다.

3.2. 농축계수

토양에 기인한 배출원 강도와 토양 이외의 배출원의 강도를 평가하기 위한 방법으로써 지각농축계수법이 널리 사용된다(Hao et al., 2007). 이 방법은 PM_{2.5} 성분들과 지각을 구성하는 토양의 평균 조성과의 비교를 통해서 미량의 원소들이 토양을 기준으로 할 때 에어로졸에 농축되는 것을 밝히는데 도움이 된다. 또한 이러한 정보는 다른 원소들에 대한 오염의 정도를

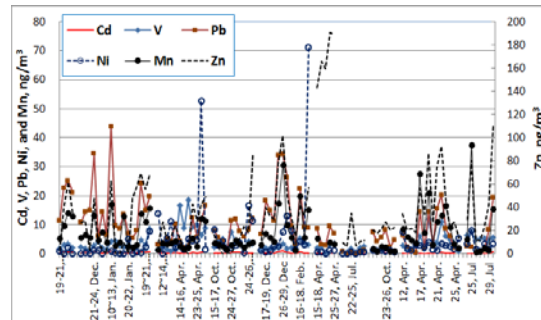


Fig. 3. Temporal variations of anthropogenic element concentrations at Jeju City.

밝히는데도 아주 유용하다. 이런 목적으로 어떤 대상 원소 X에 대한 농축계수(Enrichment Factor, EF)는 지각에 함유된 각종 원소들과 비교하여 다음의 식 (3)으로 산출하게 되는데, 본 연구에서는 지각에 함유된 각종 원소들에 대한 정보는 Wedepohl (1995)에 따른 Upper Crustal Composition (UCC) 값들을 사용하였다.

$$EF_{crust,X} = (X/Al)_{aerosol} / (X/Al)_{crust} \quad (3)$$

여기서 $(X/Al)_{aerosol}$ 과 $(X/Al)_{crust}$ 는 각각 에어로졸과 지각토양에 함유된 어떤 원소 X의 기준원소 Al에 대한 농도 비를 말한다. 본 연구에서는 농축계수를 계산함에 있어서 기본적으로는 비해염 농도(non-sea-salt)를 사용하였는데, 그 이유는 이전의 연구들에 의하면 제주지역에서는 토양먼지(soil dust)와 인위기원 배출에 의한 물질들이 입자의 조성에 상당한 영향을 미치는 것으로 알려진 바 있기 때문이다(Han et al., 2005; Kang et al., 2013). 만일 $EF_{crust,X}$ 값이 1에 가까운 원소들은 지각을 구성하는 토양에서 유래된 성분을 강하게 의미하는 것이며, 반면 큰 $EF_{crust,X}$ 값을 나타내는 원소들은 주로 인위기원의 원소로써, 그 원소 성분의 상당한 비율이 지각이 아닌(non-crustal) 배출원에서 기인한 것이라고 할 수 있다. 제주시에서 채취된 PM_{2.5}에 함유된 각종 원소들의 농축계수를 계산하여 Fig. 4에 나타냈다. Fig. 4에서 전체 측정기간에 걸쳐 평균적으로 보면, EF 값이 2 이하인 원소는 Al, Sr, Mg 그리고 $2 < EF \leq 10$ 인 원소에는

Ca, La, Fe이 해당되었다. 나머지 대상 원소들은 EF 값이 10 이상인 것으로 나타났는데, 특히 본 조사에서는 Mn, K, Cr은 지각토양에서 예상되는 농도의 20~60배 정도로 농축되어 있고, V, Ni, Cu, Pb, As, Zn, Sn, Cd, Sb는 200~10,000배 정도로 큰 농축계수를 나타냈다. Kang et al.(2011)은 EF<2를 보인 원소들은 지각토양에서 유래한 것으로 판단하여 이러한 원소들을 SOMs (Soil-Originated Metals)라고 하였고, 2<EF≤10의 범위를 지닌 원소들은 토양면지와 인위 배출원의 영향이 혼재하여 나타난 것으로 판단하여 이들을 MSMs (Mixed Sourced Metals)라고 분류하였다, 또한 EF>10으로 높은 농축을 보이는 원소들은 주된 배출원이 지각을 구성하는 토양이 아닌 다양한 배출원들이 대기 부하에 기여한다고 판단하여 이들을 AOMs (Anthropogenic-Originated Metals)라고 분류하기도 했다.

Fig. 4에서 보면, 제주시에서 관측된 PM_{2.5} 입자에는 V, Ni, Cu, Pb, As, Zn, Sn, Cd, Sb 등이 심하게 농축되어 있는데, 이들 중 V와 Ni은 기름 연소(fuel-oil combustion)에서 유래되는 원소로 잘 알려져 있으며 (Song et al., 2001), As는 석탄연소(coal combustion)에서 유래되는 것으로 알려져 있다(Okuda et al., 2004). 그리고 Sb, Cd, Sn, Zn, Pb, Cu와 같은 원소들은 도로 교통과 산업적인 배출과 깊은 관련이 있는 것으로 알려져 있다. 그리고 Cr, Cu, Zn 또는 Zr과 같은 원소들은 항구지역에서 국지적인 배출의 영향으로 인해 높은 농축계수를 가질 수 있다고 보고된 바도 있으므로 항구를 지닌 제주시의 경우에도 이에 대한 깊은 검토가 필요하다고 보인다(Pey et al., 2009).

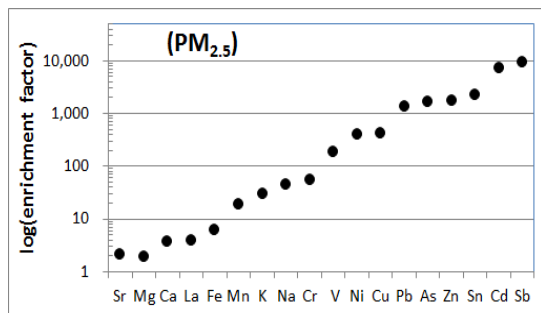


Fig. 4. Enrichment factors of selected elements relative to Al for the PM_{2.5} collected at Jeju City.

3.3. 미세먼지의 오염원

3.3.1. 미량원소들의 비율

도시 대기에 있어서 도로 먼지(urban road dust)에 대한 화학적 표식(chemical signature)으로 Ca와 Fe 그리고 Sb, Cu, Zn, Sn와 같은 미량원소들이 제시된 바 있다(Amato et al., 2009; Pey et al., 2010). 도시지역에서 이들 Sb, Cu, Zn, Sn 원소들은 도로 교통(road traffic)의 대표적인 추적자(tracer)이고 Mn, Pb는 산업적 배출과도 관련이 깊으며, 그 외 V, Cr, Ni, As, Cd와 같은 원소들은 도시의 기여가 클 뿐 아니라 그 발생원도 기름 연소(fuel-oil combustion), 야금과정, 도로 교통 등 다양한 것으로 알려져 있다(Querol et al., 2007; Amato et al., 2009). 따라서 Mn, Cu, Zn, Sn, Sb, Pb 등과 같은 대부분의 미량 원소들은 도시지역에서 그 농도가 분명하게 높게 나타나는 경향이 있다고 알려져 있다(Pey et al., 2010). 이에 본 연구에서는 도시의 기여도가 큰 것으로 알려진 대표적인 원소들의 비(ratio)를 산출하여 Table 3에 제시하였다. 제주시에서 측정된 이들 원소들의 비(Cu/Sb, Cu/Zn, Cu/Cd, Cu/Pb)를 다른 연구결과들과 비교하면(Pey et al., 2010), 제주시 관측 결과에서 Cu/Sb의 경우를 제외한 나머지 Cu/Zn, Cu/Cd, Cu/Pb의 비율들은 주요 배출원이 도로교통인 도시지역에서 얻어진 타 결과들과는 다른 범위의 값을 나타내는 것을 볼 수 있다. 그렇지만 As/V 비는 석유 연소에 대한 석탄 연소의 기여를 나타내는 지표로써 중국대륙으로부터의 장거리 수송에 관련된 지표로도 종종 활용되기도 하는데, 중국의 풍하 지역에 위치한 제주시에서 관측된 As/V 비율은 제주도 고산과 일본지역에서 이전에 측정된 As/V의 비율의 범위에 있음을 알 수 있다(Moon et al., 2008; Amato et al., 2009; Kang et al. 2013; Yonemochi et al., 2013).

그리고 기름 연소와 관련된 것으로 잘 알려진 V/Ni 비율을 보면, 제주시에서는 0.9 정도로 작은 값을 나타냈지만, 기름 연소와 관련된 이전의 연구에서 이 비는 2~4 수준을 보였으며(Lee et al., 2000; Viana et al., 2009), 일본과 제주도 고산에서 황사시기에는 0.4~2.5의 수준인 것으로 보고되고 있다(Kim et al., 2003; Mori et al., 2003; Song et al., 2016). 또한 V/La 비율을 보면 제주시에서는 약 30 정도의 값을 나타냈으나,

Table 3. Comparison of average values of various ratios obtained for urban contributions between Jeju city and other areas

Item	This study		Other studies	
	PM _{2.5}	Traffic ^{a)} or Urban air ^{d)}		
		Min.	Max.	
Cu/Sb	4.3	3	5	
Cu/Zn	0.1	0.1	1.8	
Cu/Cd	17.0	200	600	
Cu/Pb	0.5	1.2	3.5	
As/V	0.4	0.1 ^{d)}	1.2 ^{d)}	
		<i>Oil burning^{b)}</i>	<i>Asian dust^{c)}</i>	
V/Ni	0.9	2-4	0.4-2.5	
V/La	29.8	1.6-21	2.3-4.2	

^{a)} Pey et al.(2010)

^{b)} Lee et al.(2000), Viana et al.(2009)

^{c)} Mori et al.(2003), Kim et al.(2003), Song et al.(2016)

^{d)} Kang et al.(2013), Amato et al.(2009), Moon et al.(2008), Yonemochi et al.(2013)

일본과 제주도 고산에서 황사시기에는 2.3~4.2 수준인 것으로 나타나고 있다(Kim et al., 2003; Mori et al., 2003; Song et al., 2016). 이러한 결과들을 종합해 보면, 제주시에서 관측된 PM_{2.5}에 함유된 이들 원소들의 조성비는 황사시기의 조성비 또는 기름 연소 등에 의한 조성비와도 상당한 차이가 있음을 알 수 있다. 따라서 동북아시아 지역에 속한 제주시에서 얻어진 PM_{2.5}의 원소조성은 통상적인 도시 자체의 기여도가 큰 도시에서 얻어진 원소의 조성비와는 다소 차이가 있을 뿐 아니라 황사 시에 나타내는 원소의 조성비와도 차이가 있는 것을 알 수 있다. 따라서 제주시 미세먼지의 조성은 도시 자체의 발생원의 영향보다는 장거리 수송과 같이 제주시 외부로부터의 영향이 반영되어 있다고 생각된다. 그렇지만 이에 대해서는 보다 광범위한 데이터를 확보하여 보다 정량적이고 세심한 검토가 필요하다고 생각된다.

3.3.2. 주성분 분석

본 조사에서 분석대상으로 한 19가지의 원소들에 대한 주성분 분석을 실시하여 얻어진 결과를 Table 4에 나타냈다. 표에서 보듯이 모두 6개의 주성분이 추출되었는데, 추출된 제1주성분은 전체의 37.7%를 설명하고 있으며, 여기에는 Al, Fe, La, Na, Mg, Ca, Sr이 연관됨을 볼 수 있다. 제2주성분은 15.0%를 설명

하고 있으며, Mn, Cd, Pb가 관계되는 것으로 나타났다. 제3주성분은 설명력이 11.2%이며, As, Sb, K가 연관되었으며, 제4주성분에는 V, Sn, Sb가 관련되며 10.7%의 설명력을 보였다. 그리고 제5주성분과 제6주성분은 각각 9.1%와 8.3%의 설명력을 보였고, 여기에는 각각 Cu와 Zn, 그리고 Cr와 Ni이 연관되었다. 제1주성분에는 모두 지각물질(토양)의 주요 구성 원소들로서 구성되며(Weckwerth, 2001; Kang et al., 2011), 제주시 지역에서 낮은 농축계수를 나타낸 원소들임을 알 수 있다. 제2주성분은 석탄 연소, 소각 또는 산업배출 등에 기인하는 원소들로 구성된 것을 알 수 있다(Pey et al., 2010; Zhao et al., 2015). 제3주성분에는 As, Sb, K가 포함되어 있는데 주로 석탄과 바이오매스 등의 연소와 깊은 관련이 있는 것으로 생각되며, 제4주성분과 제5주성분에는 전형적인 도로교통수단의 추적자(tracer)로써 알려진 Cu, Zn, Sn, Sb과 깊은 연관이 있는 것으로 나타났다. 제6주성분은 주로 대도시의 기여도가 큰 것으로 알려진 원소들로 구성되어 있다(Pey et al., 2010). Sb, Sn, Cu, Zn, Cd, Pb 등은 통상 도로교통이나 산업 배출과 연관이 깊은 것으로 알려져 있지만 지역의 여건과 상황에 따라서 그 분포양상은 크게 달리 나타날 것으로 판단되므로 향후 이에 대해서도 면밀한 연구가 더욱 필요할 것이다.

Table 4. Varimax-rotated factor loading matrix for 19 elements in PM_{2.5} by principal components analysis

Elements	Components					
	1	2	3	4	5	6
Al	.985					
Fe	.952					
Cu					.961	
Zn	.301	.310			.820	
V				.890		
Cr						.886
Ni	.320					.819
Mn	.686	.630	.227			
As		.208	.835			
Cd		.933		.215		
Sn				.902		
Sb	.318	.462	.575	.543		
La	.885	.319	.238			
Pb		.961				
Na	.985					
Mg	.978					
K	.230		.875			
Ca	.897					
Sr	.917		.260			
% Cumulative	37.7	52.7	63.9	74.6	83.6	91.9

Factor loadings with absolute values larger than 0.20 are presented, and those values larger than 0.50 are in bold.

4. 결론

제주시 도심지역에서 포집한 PM_{2.5}에 함유된 원소 성분들의 조성특성을 파악하고, 원소들사이의 농도비와 PCA 분석을 통해 그들 원소의 오염원을 추정해 보고자 시도한 결과를 정리하면 다음과 같다.

제주시 도심지역에서 채취한 PM_{2.5}에 함유된 19가지 원소들 중에서 7가지 원소들(Na, K, Al, Fe, Ca, Mg, Zn)이 갖는 PM_{2.5} 질량에 대한 기여도는 6.49%로써 전체 19가지 원소들의 전체 기여도의 98%로 대부분을 차지하였다. 이들 원소들은 대부분 전체 측정 기간 동안에 큰 농도변동을 보였으며, 이들 원소들은 모두 11월에서 4월 사이에 그 농도가 증가하는 경향을 나타냈다. 자연기원 원소로 알려진 Na, K, Ca, Mg, Sr에서 Na와 Mg를 제외한 Ca, K, Sr의 농도에 대한 해염 기여도는 각각 7%, 8%, 23%로 낮게 나타났다.

그리고 농축계수에 의하면, Al, Sr, Mg는 지각(토양)의 영향이 크고, Ca, La, Fe는 지각과 인위배출원의 영향이 혼재하는 것으로 나타났으며, 나머지 원소들은 (V, Ni, Cu, Pb, As, Zn, Sn, Cd, Sb) 다양한 인위 발생원의 기여가 큰 것으로 나타났다. 이로써 제주시에서 채취된 미세먼지에 함유된 원소들은 해양의 기여보다는 다른 발생원의 영향은 큰 것으로 나타났다. 제주시에서 포집된 PM_{2.5}에 함유된 원소들을 이용하여 원소들간의 농도비와 주성분분석에 의하면, 제주시의 미세먼지에는 제주시 도심의 국지적 영향은 아주 미미하거나 거의 반영되지 않았으며, 외부 지역에서 장거리 수송되어 제주시로 유입되는 미세먼지의 영향이 큰 것으로 판단할 수 있었다.

그렇지만 제주시 미세먼지의 오염원을 보다 구체적으로 밝히기 위해서는 원소성분들에 기초한 해석뿐

아니라 수용성 이온성분, 탄소성분 등에 대한 결과들에 대해서도 포괄적으로 해석하는 시도가 필요하다고 생각된다.

감사의 글

이 논문은 2017학년도 제주대학교 교원성과지원사업에 의하여 연구되었음

REFERENCES

- Amato, F., Pandolfi, M., Escrig, A., Querol, X., Alastuey, A., Pey, J., Pérez, N., Hopke, P. K., 2009b, Quantifying road dust resuspension in urban environment by multilinear engine: a comparison with PMF2. *Atmos. Environ.*, 43, 2770-2780.
- Amato, F., Pandolfi, M., Viana, M., Querol, X., Alastuey, A., Moreno, T., 2009a, Spatial and chemical patterns of PM10 in road dust deposited in urban environment. *Atmos. Environ.*, 43, 1650-1659.
- Blaszczak, B., 2018, The use of principal component analysis for source identification of PM_{2.5} from selected urban and regional background sites in Poland. *E3S Web of Conferences* 28, 01001: <https://doi.org/10.1051/e3sconf/20182801001>.
- Chester, R., 2000, Trace elements in the oceans. In: Chester, R. (Ed.), *Marine Geochemistry*, Blackwell Science Ltd, London, pp. 258-310.
- Cohen, A. J., Anderson, H. R., Ostro, B., Pandey, K. D., Krzyzanowski, M., Künzli, N., Gutschmidt, K., Pope, A., Romieu, I., Samet, J. M., Smith, K., 2005, The global burden of disease due to outdoor air pollution, *J. Toxicology and Environmental Health: Part A*, 68, 1301-1307.
- Han, J. S., Moon, K. J., Ahn, J. Y., Hong, Y. D., Kim, Y. J., Ryu, S. Y., Cliff, S. S., Cahill, T. A., 2004, Characterization of ion components and trace elements of fine particles at Gosan, Korea in spring from 2001 to 2002, *Environ. Monit. Assess.* 92, 73-93.
- Han, J. S., Moon, K. J., Ryu, S. Y., Kim, Y. J., Perry, K. D., 2005, Source estimation of anthropogenic aerosols collected by a DRUM sampler during spring of 2002 at Gosan, Korea. *Atmos. Environ.*, 39, 3113-3125.
- Heo, H. Y., 2005, A Quantitative Estimation of Source Contributions to the Concentrations of Ambient PM_{2.5} and PM₁₀ in Incheon, Master Thesis, Inha University, Korea.
- Hao, Y., Guo, Z., Yang, Z., Fang, M., Feng, J., 2007, Seasonal variations and sources of various elements in the atmospheric aerosols in Qingdao, China. *Atmos. Res.*, 85, 27-37.
- Kang, J., Choi, M. S., Yi, H. I., Jeong, K. S., Chae, J. S., Cheong, C. S., 2013, Elemental composition of different air masses over Jeju Island, South Korea. *Atmos. Res.*, 122, 150-164.
- Kang, J., Choi, M. S., Yi, H. I., Song, Y. H., Lee, D., Cho, J. H., 2011, A Five-year observation of atmospheric metals on Ulleung Island in the East/Japan Sea: Temporal variability and source identification, *Atmos. Environ.*, 45, 4252-4262.
- Kim, K. H., Choi, G. H., Kang, C. H., Lee, J. H., Kim, J. Y., Youn, Y. H., Lee, S. R., 2003, The chemical composition of fine and coarse particles in relation with the Asian Dust events. *Atmos. Environ.*, 37, 753-765.
- Kim, Y. J., Woo, J. H., Ma, Y. I., Kim, S., Nam, J. S., Sung, H., Choi, K. C., Seo, J., Kim, J. S., Kang, C. H., Lee, G., Ro, C. U., Chang, D., Sunwoo, Y., 2009, Chemical characteristics of long-range transport aerosol at background sites in Korea. *Atmos. Environ.* 43, 5556-5566.
- Lee, G., Hwang, G., Shin, J., Lee, M., Lee, J., Shim, B., 2008, Mass concentration and ionic composition of PM_{2.5} observed at Ieodo ocean research station, *J. Korean Soc. Atmos. Environ.*, 24, 501-511.
- Lee, S. W., Pomalis, R., Kan, B., 2000, A New methodology for source characterization of oil combustion particulate matter. *Fuel Processing Technology*, 65-66, 189-202.
- Makkonen, U., Hellen, H., Anttila, P., Ferm, M., 2010, Size distribution and chemical composition of airborne particles in south-eastern Finland during different seasons and wildfire episodes in 2006. *Science of the Total Environment*, 408, 644-651.
- Moon, K. J., Han, J. S., Cho, S. Y., 2013, Physical, chemical and optical properties of fine aerosol as a function of relative humidity at Gosan, Korea during ABC-EAREX 2005. *Asian J. Atmos. Environ.*, 7, 129-138.
- Moon, K. J., Han, J. S., Ghim, Y. S., Kim, Y. J., 2008,

- Source apportionment of fine carbonaceous particles by positive matrix factorization at Gosan background site in East Asia, *Environmental International*, 34, 654-664.
- Moreno, T., Querol, X., Castillo, S., Alastuey, A., Cuevas, E., Herrmann, L., Mounkaila, M., Elvira, J., Gibbons, W., 2006, Geochemical variations in aeolian mineral particles from the Sahara-Sahel Dust Corridor. *Chemosphere* 65, 261-270.
- Mori, I., Nishikawa, M., Tanimura, T., Quan, H., 2003, Change in size distribution and chemical composition of kosa (Asian Dust) aerosol during long-range transport, *Atmos. Environ.*, 37, 4253-4263.
- Okuda, T., Kato, J., Mori, J., Tenmoku, M., Suda, Y., Tanaka, S., He, K., Ma, Y., Yang, F., Yu, X., Duan, F., Lei, Y., 2004, Daily concentrations of trace metals in aerosols in Beijing, China, determined by using inductively coupled plasma mass spectrometry equipped with laser ablation analysis, and source identification of aerosols, *Science of the Total Environment*, 330, 145-158.
- Pandis, S., 2004, Atmospheric aerosol processes in: McMurry, P., Shepherd, M., Vickery, J. (eds.), *Particulate Matter Science for Policy Makers: a NARSTO Assessment*, edited by Cambridge University Press, New York, 103-125.
- Pey, J., Querol, X., Alastuey, A., 2009, Variations of levels and composition of PM₁₀ and PM_{2.5} at an insular site in the Western Mediterranean. *Atmos. Res.*, 94, 285-299.
- Pey, J., Querol, X., Alastuey, A., 2010, Discriminating the regional and urban contributions in the North-Western Mediterranean: PM levels and composition. *Atmos. Environ.*, 44, 1587-1596.
- Pope III, C. A., Dockery, D. W., 2006, Health effects of fine particulate air pollution: Lines that connect. *J. Air & Waste Manage. Assoc.*, 56, 709 - 742.
- Prahalad, A. K., Soukup, J. M., Inmon, J., Willis, R., Ghio, A. J., Becker, S., Gallagher, J. E., 1999, Ambient air particles: Effects on cellular oxidant radical generation in relation to particulate elemental chemistry, *Toxicology and Applied Pharmacology*, 158, 81-91.
- 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., Zabalza, J., 2007, Source origin of trace elements in PM from regional background, urban and industrial sites of Spain, *Atmos. Environ.*, 41, 7219-7231.
- Raizenne, M., Neas, L. M., Damokosh, A. I., Dockery, D. W., Spengler, J. D., Koutrakis, P., Ware, J. H., Speizer, F. E., 1996, Health effects of acid aerosols on North American children: Pulmonary function, *Environ. Health Perspect.* 104, 506-514.
- Schauer, J. J., Lough, G. C., Shafer, M. M., Christensen, W. F., Arndt, M. F., DeMinter, F. T., Park J. S., 2006, Characterization of Metals Emitted from Motor Vehicles, Health Effects Institute. Research Report 133.
- Song, J. M., Bu, J. O., Yang, S. H., Lee, J. Y., Kim, W. H., Kang, C. H., 2016, Influences of Asian Dust, haze, and mist events on chemical compositions of fine particulate matters at Gosan site, Jeju Island in 2014, *J. Korean Soc. Atmos. Environ.*, 32, 67-81.
- Song, X. H., Polissar, A. V., Hopke, P. K., 2001, Sources of fine particle composition in the northeastern US, *Atmos. Environ.*, 35, 5277-5286.
- Sternbeck, J., Sjödin, A. A., Andréasson, K., 2002, Metal emissions from road traffic and the influence of resuspension-results from two tunnel studies, *Atmos. Environ.*, 36, 4735-4744.
- Thorpe, A., Harrison, R. M., 2008, Sources and properties of non-exhaust particulate matter from road traffic: A Review, *Science of the Total Environment*, 400, 270-282.
- Viana, M., Amato, F., Alastuey, A., Querol, X., Moreno, T., García, S., Hecce, M. D., Fernández-Patier, R., 2009, Chemical tracers of particulate emissions from commercial shipping, *Environ. Sci. Technol.*, 43, 7472-7477.
- Weckwerth, G., 2001, Verification of traffic emitted aerosol components in the ambient air of Cologne (Germany), *Atmos. Environ.*, 35, 5525-5536.
- Wedepohl, K. H., 1995, The composition of the continental crust, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 59, 1217-1232.
- WHO, 2011, Urban outdoor air pollution database, Geneva, Switzerland: Department of public health and

- environment, World Health Organization; ([http://www.who.int/phe/health_topics/outdoor air/databases/cities-2011/en/](http://www.who.int/phe/health_topics/outdoorair/databases/cities-2011/en/))
- Yonemochi, S., Chen, X., Miao, P., Lu, S., Oh, K., Umezawa, N., 2013, Characterization of high concentration of PM_{2.5} and PM₁ collected in Beijing in January, 2013, J. Japanese Soc. Atmos. Environ., 48, 140-143.
- Zhao, R., Han, B., Lu, B., Zhang, N., Zhu, L., Bai, Z., 2015, Element composition and source apportionment of atmospheric aerosols over the China Sea, Atmos. Pollu. Res., 6, 191-201.