

ORIGINAL ARTICLE

제주시 도심지역 미세먼지의 화학적 조성 특성

허철구 · 이기호*

제주대학교 환경공학과

Chemical Composition of Fine Particulate Matter in the Downtown Area of Jeju City

Chul-Goo Hu, Ki-Ho Lee*

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

Abstract

This study observed particulate matter (PM_{2.5} and PM₁₀) in the downtown area of Jeju City, South Korea, to understand the chemical composition of particulates based on an analysis of the water-soluble ionic species contained in the particles. The mass fraction of the ionic species in the sampled PM₁₀ and PM_{2.5} was 44.3% and 42.2%, respectively. In contrast, in Daegu City and Suwon City, the mass fraction of the ionic species in PM_{2.5} was higher than that in PM₁₀. The chloride depletion percentage of PM₁₀ and PM_{2.5} in Jeju City was higher than 61% and 66%, respectively. The contribution of sea-salt to the mass of PM₁₀ (5.9%) and PM_{2.5} (2.6%) in Jeju City was similar to that in several coastal regions of South Korea. The mass ratio of Cl⁻ to Na⁺ in the downtown area of Jeju City was comparable to that in some coastal regions, such as the Gosan Area of Jeju Island, Deokjeok Island, and Taean City. The mass fraction of sea-salt in PM₁₀ and PM_{2.5} was very low, and the concentration of sodium and chloride ions in PM₁₀ was not correlated with those in PM_{2.5} ($R^2 < 0.2$), suggesting that the effects of sea-salt on the formation of particulate matter in Jeju City might be insignificant. The relationship between NH₄⁺ and several anions such as SO₄²⁻, NO₃⁻, and Cl⁻, as well as the relationship between the measurement and calculation of ammonium ion concentration, suggested that sea-salts may not react with H₂SO₄, and (NH₄)₂SO₄ may be a major secondary inorganic aerosol component of PM_{2.5} and PM₁₀ in Jeju City.

Key words : PM₁₀, PM_{2.5}, water-soluble ion, non-sea-salt, Jeju City

1. 서론

우리나라는 국내에서 발생하는 대기오염물질과 더불어 아시아 대륙으로부터 국경을 넘어 수송되어 오는 대기오염물질의 영향으로 인해 대기 중 미세먼지의 관리에 많은 어려움에 직면하고 있다. 중국과 몽골 등에서 발원하는 황사(Asian dust)와 겨울철에 연무를

동반한 미세먼지 고농도 현상(haze episode)은 북서풍 및 편서풍에 의해 우리나라로 유입되어 대기질을 악화시킬 수 있다는 것은 이미 잘 알려진 사실이다(Kim et al., 2009).

직경이 2.5 μm 이하의 미세먼지는 대기에서 긴 시간 동안 머물면서 배출원에서 멀리까지 장거리 수송될 수 있어 국지오염이 광역화되는 경향을 보이고 있다

Received 25 May, 2018; Revised 8 June, 2018;
Accepted 19 June, 2018

*Corresponding author: Ki-Ho Lee, Department of Environmental Engineering, Jeju National University, Jeju 63243, Korea
Phone: +82-64-754-3445
E-mail: leekiho@jeju.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.

(Song et al., 2016). 특히 직경이 0.1~1.0 μm 범위인 미세먼지는 유해성 가스 또는 중금속을 쉽게 흡착하여 인체에 전달하는 매체가 되며, 폐 속까지 깊숙이 침투하여 인체 유해성을 가중시키는 것으로 알려지고 있다(Na and Lee, 2000). 이러한 미세먼지가 인체에 심각한 영향을 미치는 점을 감안하여 우리나라에서도 2015년부터 대기환경기준을 마련하였으며, 이러한 미세먼지의 발생을 최소화하기 위해 친환경 자동차 보급과 같은 정책들은 시행해 나가고 있다.

이러한 미세먼지는 각종 전구물질들이 이동하면서 다양한 물리화학적 반응을 거쳐 생성되는데, 자연적인 원인보다는 인위적인 원인에 기인하는 것으로 알려져 있다. 그리고 PM_{2.5} 입자는 PM₁₀ 입자에 비해서 대기 중 체류시간이 2~3배 정도 길기 때문에 국내 뿐 아니라 주변국의 사정에 의해서도 영향을 받게 된다(Pandis, 2004). 따라서 이들 입자상 물질은 대기오염 물질의 장거리 수송 정도와 영향을 결정하는 중요한 인자가 되며, 그 구성을 통해 오염의 원인 및 특성을 파악할 수도 있다.

우리나라에서 이루어진 미세먼지에 대한 측정과 연구는 주로 대도시 또는 배경농도지역을 중심으로 이루어져 왔다. 특히 제주도에서는 서쪽 해안가(고산배경농도측정소)에서 미세먼지의 배경농도 및 장거리 수송을 해석하기 위한 연구가 많이 이루어져 왔다(Moon et al., 2005; Lee et al., 2011, 2015; Song et al., 2016). 그런데 제주도 주민들의 주요 생활근거지인 도심지역에 있어서 미세먼지에 대한 연구를 보면, Lee et al.(2017)가 제주시 도심지역에서 측정된 PM₁₀과 PM_{2.5}에 함유된 수용성 이온 중에서 여름철과 겨울철에 대한 토양과 해염 기원성분들(Na^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Cl^-)의 농도 그리고 NO_3^- 의 농도 및 구성비율의 변동 그리고 PM₁₀과 PM_{2.5}에서 excess ammonium 농도와 nitrate 농도와의 관계에 대해서 발표한 바 있었고, Lee and Hu(2017)가 PM_{2.5}에 함유된 8가지 수용성 이온성분에서 2차 무기 에어로졸의 기여도 그리고 nitrate와 ammonium 존재 조건과의 관계를 파악하여 발표한 바 있다. 하지만 현재까지는 이들 연구 외에는 제주도 도심지역의 미세먼지에 대한 연구가 학계에 발표된 바는 거의 없는 실정이다.

그렇지만 최근 제주지역은 관광객과 유입인구의

증가 등으로 인한 도시화가 급속히 진행되면서 주민들의 생활권역에 대한 미세먼지의 실태와 그 관리대책에 관심은 더욱 커지고 있다. 이런 지역사회의 요구에 부응하기 위해 제주시 도심지역을 대상으로 미세먼지를 조사하려는 시도가 꾸준히 진행되고 있다. 그리고 이 조사에서는 미세먼지를 PM₁₀과 PM_{2.5}로 구분하여 동시 측정하고 있을 뿐 아니라 미세먼지의 질량농도와 이온성분에 대한 화학적 분석도 실시하고 있다.

본 연구에서는 제주시 도심지역을 중심으로 그 동안 확보된 미세먼지의 수용성 이온성분 분석 자료를 바탕으로 제주시 미세먼지의 화학조성 특성을 파악하고자 했으며, 이를 위해서 타 연구결과들과 비교하였다. 이는 제주시 지역사회의 생활권내 대기 중 미세먼지의 관리시책을 마련하는데 근거 자료로 활용될 수 있을 것으로 기대한다.

2. 연구 방법

2.1. 시료의 채취

본 조사에서는 제주도 도시대기오염측정망의 한 곳인 연동측정소가 위치한 곳에서 미세먼지(PM₁₀과 PM_{2.5})를 채취하였다(Fig. 1). 이 측정지점은 제주시에서

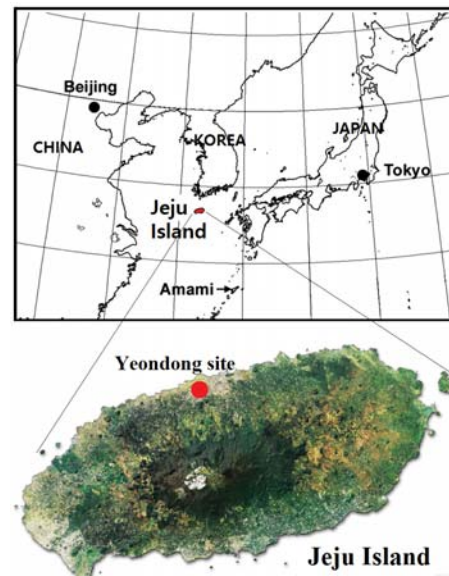


Fig. 1. Sampling site of particulate matter in this study.

Table 1. Summary for Sampling campaign of PM₁₀ and PM_{2.5} at Jeju City

Sampling period	Number of Samples (PM ₁₀ or PM _{2.5})	Sampling time (hr) of each sample
Oct.~Dec., 2013	16	48 or 72
Jan.~Feb., 2014	11	48 or 72
Mar.~May, 2014	12	48 or 72
Oct.~Dec., 2014	16	48 or 72
Jan.~Feb., 2015	6	48 or 72
Apr.~May, 2015	10	48 or 72
Jun.~Aug., 2015	16	48 or 72
Sep.~Oct., 2015	8	48 or 72
Feb., 2016	3	24
Mar.~May., 2016	41	24
Jun.~Aug., 2016	20	24
Sep.~Dec., 2016	19	24

대표적인 도심지역 중 한 곳이다. 채취지점의 주위에는 제주특별자치도 도청청사, 도의회, 교육청, 경찰청 등 각종 관공서, 각종 사무용 건물들, 그리고 소규모 공동주택 등이 산재하고 있을 뿐 아니라 측정점 인근으로는 자동차의 주행이 빈번하게 이루어지고 있다.

미세먼지의 채취는 두 대의 sequential air sampler (PMS-104, APM Co., Korea)를 사용하였으며, 이 샘플러의 흡입유량은 16.7 L/min이다. 미세먼지 시료 채취는 매 달마다 2주에 걸쳐 4~7회에 걸쳐 가능한 연속적으로 실시하였고, 시료채취 시간은 주중에는 2일(48시간) 그리고 주말에는 3일(72시간)으로 설정하였다. 미세먼지의 포집에는 PTFE 여지(Pall Co., ZeflourTM, 47 mm, 2.0 µm, USA)를 사용하였다. 본 연구에서는 PM₁₀과 PM_{2.5} 시료채취가 동시에 성공적으로 이루어진 경우의 시료만을 선정하여 사용하였다. 본 연구에 활용된 미세먼지(PM₁₀과 PM_{2.5}) 시료의 채취시기(2013년 10월~2016년 12월)와 시료의 수에 대해서는 Table 1에 제시하였다. Table 1에서 보듯이 본 조사는 여러 현실 여건의 어려움으로 인해 관측의 지속성과 관측주기에 있어서 일관성은 잘 유지되지는 못했다.

2.2. 시료의 분석

향온항습실(상대습도 35%, 온도 21.5℃)에서 24시간 이상 정치시킨 여지는 1 µg의 감도를 지닌 microbalance

(Mettler Toledo-xp6, Switzerland)로 무게를 측정하였다. 시료가 포집된 여지들은 포집 전후의 무게 차이를 이용하여 포집먼지의 질량으로 하였다. 그리고 여지를 측정함에 있어서 나타날 수 있는 측정 오차를 최대한 줄이고자 정전기 방지 키트도 사용하였다.

이온성분의 분석을 위해 시료가 포집된 PTFE 여지를 절반(1/2)으로 나눈 후 한쪽 부분을 추출용기에 넣고 20 mL의 초순수를 가하여 60분간 초음파 추출을 하였다. 이 추출용액을 syringe filter (PVDF, 0.45µm)로 여과한 후 ion chromatography (ICS-3000, Dionex)를 이용하여 Na⁺, NH₄⁺, K⁺, Mg²⁺, Ca²⁺, Cl⁻, SO₄²⁻, NO₃⁻ 성분을 분석하였으며, 사용된 분석기기의 분석조건은 Table 2와 같다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 분석 자료의 정도관리

미세입자에 함유된 수용성 이온성분을 분석한 결과는 이온수지를 비교함으로써 간접적으로 분석 신뢰도를 평가하고 정도관리에 이용할 수 있는데, 양이온과 음이온에 대한 당량농도의 합 사이의 상관계수가 1에 가까울수록 측정된 값들은 일관성이 있고 신뢰도가 높다고 판단할 수 있다(Lee et al., 2011). 양이온과 음이온의 당량농도의 합은 다음의 식 (1)과 (2)로써 구하였다.

Table 2. Analytical conditions of ion chromatography in this study

	Anion	Cation
Eluent	Dionex EGC III KOH Eluent Generator Cartridge	20mM Methanesulfonic Acid
Flow rate	1.0 mL/min	1.0 mL/min
Injection volume	20 μ L	20 μ L
Column	IonPac AS19 (4 \times 250mm)	IonPac CS16 (5 \times 250mm)
Suppressor	ASRS 300 4mm	CERS 500 4mm
Detector	Conductivity	Conductivity

$$\begin{aligned} & \text{Cation equivalents } (\mu\text{eq}/\text{m}^3) \\ & = \text{Na}^+/23 + \text{NH}_4^+/18 + \text{K}^+/39 + \text{Mg}^{2+}/12 \\ & \quad + \text{Ca}^{2+}/20 \end{aligned} \quad (1)$$

$$\begin{aligned} & \text{Anion equivalents } (\mu\text{eq}/\text{m}^3) \\ & = \text{Cl}^-/35.5 + \text{NO}_3^-/62 + \text{SO}_4^{2-}/48 \end{aligned} \quad (2)$$

위의 식 (1)과 (2)에 의해 산출된 양이온과 음이온들의 합에 대한 상관관계를 PM_{10} 과 $\text{PM}_{2.5}$ 로 구분하여 Fig. 2에 나타냈다. Fig. 2에서 보듯이 PM_{10} 과 $\text{PM}_{2.5}$ 에서 양이온과 음이온 사이의 상관계수는 각각 0.9504, 0.9187로 높은 선형관계를 나타냈다. 이처럼 양이온과 음이온을 분석한 결과들이 양호한 상관성을 나타냄에 따라 측정된 결과는 신뢰할 수 있는 것으로 판단하였다(Lee et al., 2011).

3.2. 미세입자의 이온 조성 특성

3.2.1. 수용성 이온성분의 농도

전체 측정기간에 대한 PM_{10} 의 평균 질량농도는 $32.2 \pm 15.2 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 이었고, $\text{PM}_{2.5}$ 는 평균 $20.0 \pm 9.2 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 으로 나타났으며, $\text{PM}_{2.5}$ 질량농도는 PM_{10} 의 약 65% 수준으로 나타났다. 그리고 PM_{10} 과 $\text{PM}_{2.5}$ 입자에 함유된 수용성 이온성분에 대한 측정결과는 Fig. 3과 같다. $\text{PM}_{2.5}$ 에 함유된 이온성분들의 평균농도를 보면, 먼저 SO_4^{2-} 가 가장 높은 $4.61 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 을 나타냈으며, 다음으로는 NH_4^+ 가 $1.61 \mu\text{g}/\text{m}^3$, 이어서 NO_3^- $1.42 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 이었다. 그 외의 이온성분들은 평균을 기준으로 Na^+ , Cl^- , Ca^{2+} , K^+ , Mg^{2+} 의 순이었으며 그 농도범위는 $0.04 \sim 0.28 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 으로 나타났다. $\text{PM}_{2.5}$ 와 동시에 측정된 PM_{10} 에서는 SO_4^{2-} , NO_3^- , NH_4^+ 의 농도는 각각 6.19, 3.23, $2.00 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 으로 나타났다. 그렇지만 PM_{10} 과

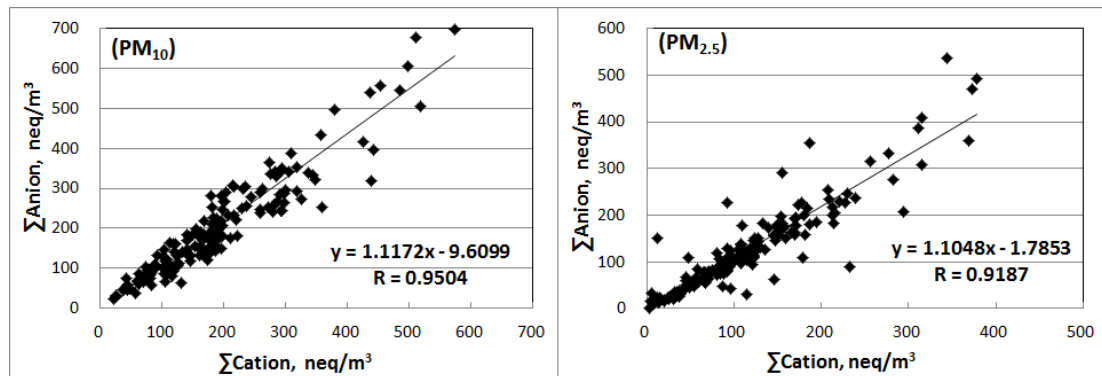


Fig. 2. Correlations between cationic and anionic equivalent concentrations for the analytical data of PM_{10} and $\text{PM}_{2.5}$ aerosols.

Table 3. Summary of various indices for water soluble species in PM₁₀ and PM_{2.5}

Index	PM ₁₀	PM _{2.5}
SIA ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	11.21	7.55
SIA/PM mass (%)	34.8	37.7
Σ ions/PM mass (%)	44.3	42.2
Chloride depletion (%)	61.1	66.4
Sea-salt ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	1.62 (0.08~10.4)	0.48 (0.03~6.47)
Sea-salt/PM mass (%)	5.9 (0.3~48.2)	2.6 (0.2~30.4)
Cl ⁻ /Na ⁺ (-)	0.71 (0.02~3.67)	0.68 (0.01~3.74)
Dust concentration ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	4.75	1.43
Nss-SO ₄ ²⁻ /NO ₃ ⁻ (-)	1.9	3.2

PM_{2.5}에 함유된 수용성 이온성분들의 평균농도는 모두 큰 표준편차를 나타냈다. 그리고 각 이온의 농도가 PM_{2.5}에 비해 PM₁₀에서 증가하였는데, Na⁺, Mg²⁺, Ca²⁺, Cl⁻의 농도는 3배 이상 증가하였고, NH₄⁺, SO₄²⁻, K⁺, NO₃⁻는 1.3~2.3배 정도로 증가한 것으로 나타났다. 그리고 이차 무기 에어로졸 성분(SIA, Secondary Inorganic Aerosol)으로 불리는 SO₄²⁻, NH₄⁺, NO₃⁻은 67% 정도가 PM_{2.5} 입자에 포함되어 있는 것으로 나타났다(Table 3).

3.2.2. 에어로졸에 대한 수용성 이온성분의 질량 기여도

Table 4에는 본 조사에서 측정된 8가지 이온성분들의 PM₁₀과 PM_{2.5} 질량에 대한 기여도를 타 측정지점에서의 결과와 비교하여 나타냈다. Table 4에서 8가지 이온 성분들의 PM₁₀과 PM_{2.5}에 대한 기여도는 각각 44.3%와 42.2%로 서로 비슷한 수준을 나타냈다. 제주도의 서쪽 해안가에 위치한 국가배경농도측정지점인 고산(Gosan)에서도 이온성분들의 기여도가 PM₁₀과 PM_{2.5} 모두에서 49%로 같은 수준을 나타냈고(Kim et al., 2009), 한라산 1,100 m 지점(Mt. Halla)에서도

PM₁₀과 PM_{2.5}에서 각각 36%, 38%로 거의 비슷한 수준이었으며(Song et al., 2016), 교외측정망의 한 곳인 덕적도(Deokjeok)에서도 각각 38%와 41%로 거의 비슷하게 나타났다(Kim et al., 2009). 이처럼 특정 배출원이 존재하지 않아 청정하다고 알려진 지역에서 관측된 미세입자에 대한 이온성분의 기여도는 PM₁₀과 PM_{2.5}에서 서로 큰 차이를 보이지 않았다. 그렇지만 대도시인 수원지역에서는 PM₁₀과 PM_{2.5}에서 각각 41%와 60%를 보였고(Oh et al., 2009), 대구지역에서도, 비록 겨울과 봄철에 한정된 결과이지만, 각각 39.3%와 51.8%로 나타났다(Park and Lim, 2006). 이처럼 대구와 수원과 같은 대도시에서는 미세입자에 대한 이온성분의 기여도가 PM₁₀과 PM_{2.5} 사이에서 상당한 차이를 보임을 알 수 있었다. 이처럼 PM₁₀과 PM_{2.5}의 질량농도에 대한 이온성분의 기여도가 제주도와 덕적도와 같은 청정한 지역에서는 서로 비슷한 수준이고 대도시 지역에서는 서로 차이를 보임을 알 수 있다. 그리고 각 지역에서 측정된 이온 농도를 비교해 보면(Fig. 4), 각종 이온들의 농도 수준에 있어서도 청정지역과 대도시 지역 간의 차이를 보이는데, K⁺와

Table 4. Comparison of mass contribution (%) of water-soluble ionic species to PM₁₀ or PM_{2.5}

Particle size	This study	Clean site			Mega city	
		Gosan ^{a)}	Deokjeok ^{a)}	Mt. Halla ^{b)}	Suwon ^{c)}	Daegu ^{d)}
PM ₁₀	44.3	49.3	37.8	38.1	41.3	39.3
PM _{2.5}	42.2	49.1	40.5	36.2	60.3	51.8

^{a)}: Kim et al., 2009, ^{b)}: Song et al., 2016, ^{c)}: Oh et al., 2009, ^{d)}: Park and Lim, 2006

NH_4^+ 를 제외한 다른 수용성 이온들의 농도는 제주도와 덕적도와 같은 청정지역에 비해서 대도시 지역에서 증가하는 것을 볼 수 있다. 특히 대도시 지역에서 SO_4^{2-} 와 NO_3^- 의 농도 증가는 뚜렷하였다.

Table 3에서 이차 무기 에어로졸 성분의 미세먼지에 대한 기여도(SIA/PM mass)를 살펴보면, PM_{10} 와

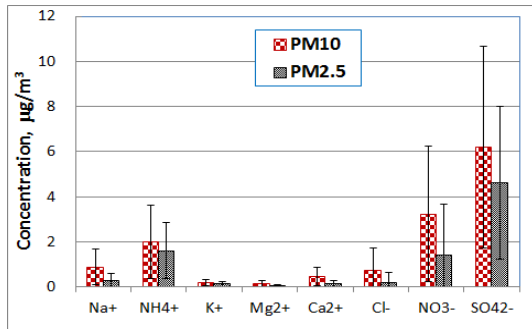


Fig. 3. Averaged concentration of each ionic species.

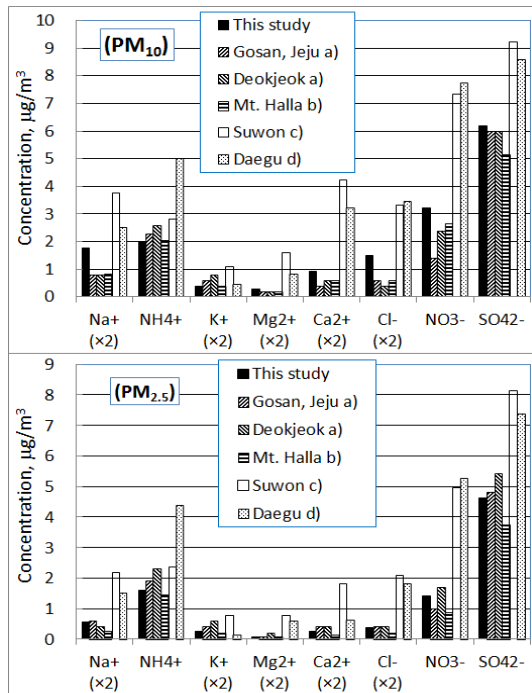


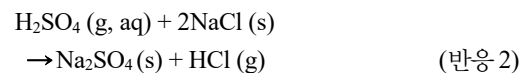
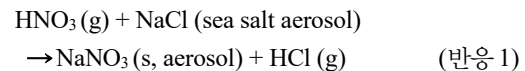
Fig. 4. Comparison of the water-soluble ionic concentrations measured at Jeju City with the results measured at other sites in Korea (a): Kim et al., 2009, b): Song et al., 2016, c): Oh et al., 2009, d) Park and Lim, 2006).

$\text{PM}_{2.5}$ 에서 각각 34.8%과 37.7%로써 큰 차이는 보이지 않았다. 제주도 고산에서는 PM_{10} 과 $\text{PM}_{2.5}$ 에서 각각 43.0%과 43.3%, 그리고 덕적도는 각각 33.2%와 36.4%로써 이들 성분들의 기여도 역시 입경에 따른 차이는 크지 않았다(Kim et al., 2009). 그렇지만 대도시인 대구시에서는 PM_{10} 과 $\text{PM}_{2.5}$ 에서 각각 30.1%과 44.3% 그리고 수원시에서는 각각 29.7%과 47.5%로써 이들 대도시 지역에서는 PM_{10} 과 $\text{PM}_{2.5}$ 사이에서 상당히 차이를 보였다(Park and Lim, 2006; Oh et al., 2009). 본 측정기간 동안에 있어서 SO_4^{2-} , NO_3^- , NH_4^+ 의 미세입자에 대한 기여도는 PM_{10} 에서는 각각 19.2%, 10.0%, 6.2%이었고, $\text{PM}_{2.5}$ 에서는 각각 23.0%, 7.1%, 8.0%였다. SO_4^{2-} 와 NH_4^+ 의 기여도는 PM_{10} 에 비해 $\text{PM}_{2.5}$ 에서 증가하였지만 NO_3^- 는 다소 다른 경향을 보였다.

미세입자의 미세영역($\text{PM}_{2.5}$)과 조대영역($\text{PM}_{2.5-10}$)으로 구분해서 살펴보면(Fig. 5), 조대영역에서는 Na^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Cl^- , NO_3^- 의 농도가 미세영역에 비해 높게 나타났다. 이미 잘 알려진 바와 같이 이들 이온성분들은 모두 조대입자와 연관이 있는데, Na^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} 과 같은 성분들은 주로 해염이나 토양과 같은 자연적 오염원에서 유래되는 것으로 알려져 있으며, NO_3^- 는 대기 중에서 조대입자와 HNO_3 의 반응특성에 따른 것으로 이해할 수 있다(Kim et al., 2009).

3.2.3. 염소 결핍

해염입자와 산성 가스 사이의 비균질반응은 SO_4^{2-} 생성과 염소 결핍(chloride depletion)의 주요 과정으로 알려져 있다(Yao et al., 2003). 염소 결핍은 다음의 반응과 같은 반응들이 공존함에 따라서 염소결핍이 나타나게 된다(Cheng et al., 2000; Kong et al., 2014).



이러한 염소결핍은 다음의 식 (3)과 같이 당량농도로써 계산할 수 있다(Zhaung et al., 1999; Zhao and Gao, 2008; Lee et al., 2015).

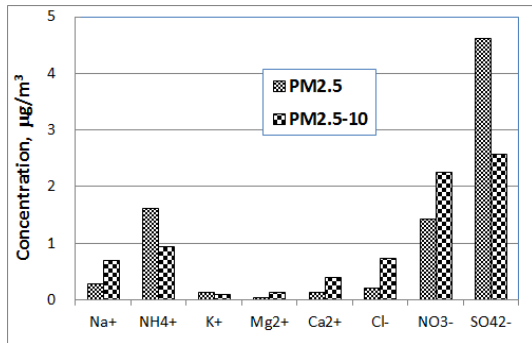


Fig. 5. Comparison of averaged ionic concentrations between fine and coarse fraction of aerosol at Jeju City.

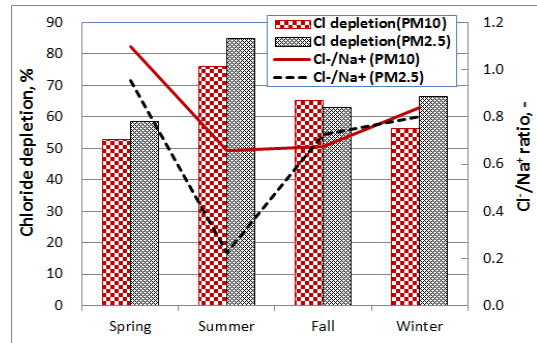


Fig. 6. Seasonal variations of Chloride depletion and $[Cl^-]/[Na^+]$ ratio.

Chloride depletion (%)

$$= (1.174 \times [Na^+] - [Cl^-]) / (1.174 \times [Na^+]) \times 100 \quad (3)$$

이렇게 계산된 염소 결핍은 Table 3에 나타났다. 전체 조사기간 동안의 평균 염소 결핍은 PM₁₀과 PM_{2.5}에서 각각 61.1%과 66.4%였다. 조사기간 동안의 평균 염소 결핍은 PM₁₀에 비해 PM_{2.5}에서 크게 나타났다. 이전의 연구에서도 입자의 크기가 작을수록 염소 결핍이 증가하며(Yao et al., 2003; Yao and Zhang, 2012), 특히 1 µm 이하의 아주 작은 입자에서는 95% 이상의 높은 Cl⁻ 손실이 나타나는 것으로 알려져 있다(Kerminen et al., 1997). 그리고 염소 결핍은 입자의 화학조성에 영향을 받으며, 산(acid)의 중화반응에서 CaCO₃와 같은 알칼리 화합물과도 경쟁관계를 보인다고 알려져 있다(Park and Lim, 2006). 본 조사기간 동안 PM₁₀과 PM_{2.5}에 함유된 NO₃⁻ 농도는 SO₄²⁻ 농도의 각각 52%와 31% 수준으로 낮음을 볼 때, 염소 결핍은 해염에 의한 SO₄²⁻의 흡수(uptake) 반응에 크게 기인하였을 것으로 생각되었다. 그렇지만 실제로는 PM₁₀과 PM_{2.5}에서의 염소 결핍 수준과 nss-SO₄²⁻ 사이에서는 상관성이 보이지 않았다. 해안지역에 위치한 제주시에서의 미세먼지에서는 염소결핍 수준이 크게 나타났지만 nss-SO₄²⁻와는 거의 상관성을 보이지 않았는데, 이는 제주시에서 포집된 미세먼지는 대부분이 이미 외부에서 생성되어 제주시로 유입되었을 가능성이 크다고 판단된다. 본 조사에서는 계절별 해석을 위한 자료가 충분하지는 않지만, 대체적인 계절적 경향을

살펴보면(Fig. 6), PM₁₀과 PM_{2.5}에서 염소결핍이 여름철에 증가하는 경향을 보였다. 그리고 PM₁₀과 PM_{2.5}에 대한 $[Cl^-]/[Na^+]$ 농도비가 여름철에는 각각 0.66, 0.23이고, 겨울철에는 각각 0.84, 0.80으로써 여름철에 비해 겨울철에 크게 증가하였다. 이는 여름철에는 제주지역에서 토양에서 대기로의 Ca²⁺ 공급이 감소되면서 염소결핍이 증가한 것으로 생각할 수 있다(Wakamatsu et al., 1996). 물론 이러한 결론을 구체적으로 입증하기 위해서는 기류의 이동경로에 대한 분석 그리고 보다 세분화된 입경별 차이에 대해서 파악할 필요가 있다.

3.3. 이온의 오염원 추정

에어로졸에 대한 오염원 할당은 해양 환경에 대한 육상 오염원의 영향을 이해하는데 아주 중요하다. 특히 제주시와 같은 해안지역에 있어서 에어로졸에 대한 해양과 육상 오염원의 영향을 파악해 보고자 했다.

3.3.1. 해염입자

해염입자는 바다와 가까운 지역에서 입자상물질에 상당한 비율로 기여를 한다고 알려져 있다(Chow et al., 1996; Kim et al., 2000; Tsai et al., 2011). Fig. 7에는 PM₁₀과 PM_{2.5}에 함유된 Na⁺와 Cl⁻의 농도와 미세먼지에 대한 해염입자(Na⁺+Cl⁻)의 기여도를 조사시간별로 나타냈다. 해염입자의 농도는 매 측정시마다 변동이 큰 것을 볼 수 있다. 이는 해수면에서 해염의 생성, 해염의 침적 그리고 기상요소와 같은 영향요인들의 변동에 따라서 해염의 농도가 직접적으로 영향을

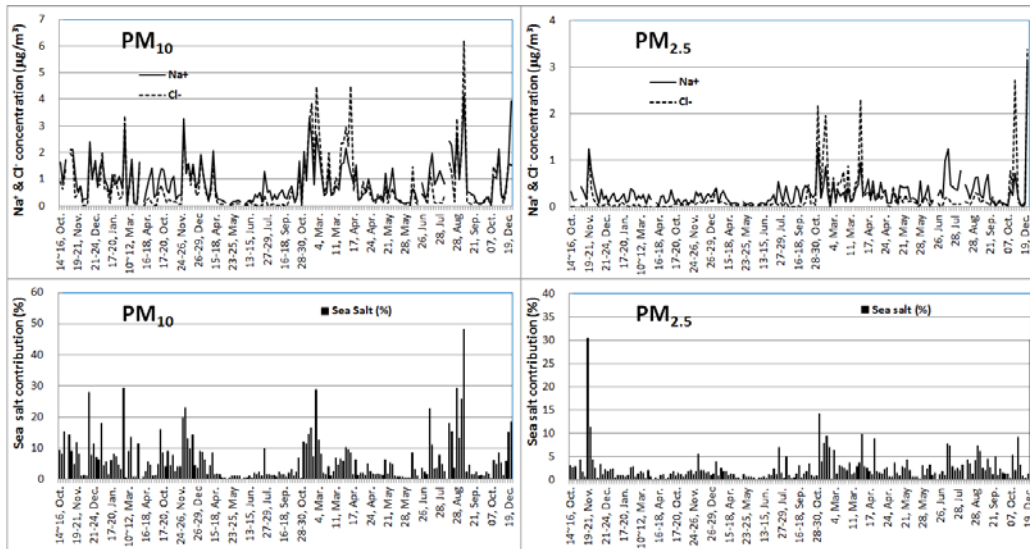


Fig. 7. Temporal variations of Na^+ and Cl^- concentrations in PM_{10} and $\text{PM}_{2.5}$, and contribution of sea-salt to PM_{10} and $\text{PM}_{2.5}$.

받게 되는데, 이러한 영향 요인들은 시간별로 변동이 아주 크다(Park et al., 2016). Fig. 7에서 Na^+ 와 Cl^- 의 농도변동 패턴을 PM_{10} 과 $\text{PM}_{2.5}$ 에 대해서 서로 비교해 보면 PM_{10} 에 함유된 Na^+ 와 Cl^- 그리고 $\text{PM}_{2.5}$ 에 함유된 Na^+ 와 Cl^- 사이에 상관성이 뚜렷하지 않음을 알 수 있다. 실제로 PM_{10} 의 Na^+ 와 $\text{PM}_{2.5}$ 의 Na^+ 그리고 $\text{PM}_{2.5}$ 의 Cl^- 과 $\text{PM}_{2.5}$ 의 Cl^- 사이의 상관관계(R^2)도 Na^+ 에서는 0.20, Cl^- 에서는 0.12로 낮게 나타났다. 이는 PM_{10} 과 $\text{PM}_{2.5}$ 에 대한 해염의 영향은 크지 않았음을 의미한다고 볼 수 있다. Table 3에서 보면, 본 조사 기간 동안에 PM_{10} 에서 해염입자 농도는 $0.08 \mu\text{g}/\text{m}^3 \sim 10.4 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 의 범위를 나타냈으며, 이들 해염입자의 PM_{10} 질량에 대한 기여도(해염 기여도)는 평균 5.9% 수준이었다. 우리나라 해안지역에서 조사된 이전의 결과들을 보면, PM_{10} 에 대한 해염 기여도는 제주도 고산에서 3.1~13.5%였고(Han et al., 2003; NIER, 2007), 석모리에서는 3.6% (0.5~15.8%)였으며(NIER, 2009), 강릉에서는 2.81% (0.31~12.3%) 그리고 태안에서는 4.30% (0.17~40.3%)로 보고된 바 있다(Park et al., 2016). 미국 중부 캘리포니아에서는 태평양 해안에 위치한 Point Reyes에서는 53.4% 그리고 해안의 풍하측에 위치한 Altamont Pass와 Pacheco Pass에서

5.11~6.11%를 차지했고(Chow et al., 1996), 남부 캘리포니아의 South Coast Air Basin (SCAB)에 속하는 San Nicolas Island에서 24.7% 그리고 Anaheim (해안)에서 4.78% (Kim et al., 2000), 타이완 남부 해안 지역에서는 11.2~15.8%로 보고되었다(Tsai et al., 2011). 이로써 볼 때, 제주시에서 PM_{10} 에 대한 해염 기여도는 우리나라의 타 해안지역과 다른 나라의 해안도시에서 측정된 결과와 비슷한 수준임을 알 수 있다. 반면 $\text{PM}_{2.5}$ 에서의 해염입자 농도는 $0.03 \mu\text{g}/\text{m}^3 \sim 6.47 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 의 범위를 보였고 $\text{PM}_{2.5}$ 에 대한 해염 기여도는 평균 2.6%이었다. 이러한 제주시에서의 $\text{PM}_{2.5}$ 에 대한 해염 기여도는 해안지역인 강릉 1.62% (0.42~4.83%)과 태안 0.73 (0.10~6.87%)보다는 높은 수준이었다(Park et al., 2016).

이전 연구에서 Cl^-/Na^+ 질량비는 바다 혹은 연안에서 멀어지면 염소 결핍으로 인해 낮아지는 경향을 보인다. 따라서 Cl^-/Na^+ 질량비는 장소에 따라 크게 변하는데 해안지역에서는 높고 내륙이나 도시지역에서는 낮게 나타난다(Chow et al., 1996; Kim et al., 2000). 본 연구에서 Cl^-/Na^+ 질량비는 PM_{10} 에서 0.71 그리고 $\text{PM}_{2.5}$ 에서 0.68로 서로 비슷하였는데, 이는 강릉(0.92)과 강화도(1.11~2.64)에 비하면 낮지만 제주도

고산 (0.65~0.88), 덕적도(0.67) 그리고 태안(0.69)과는 비슷한 수준이었다(Ha et al., 2004; NIER, 2007, 2009; Park et al., 2016). 그리고 미국 남부 캘리포니아의 SCAB 해안도시에서 측정된 Cl⁻/Na⁺ 질량비 (0.45~0.72)와도 비슷한 범위를 나타냈다(Kim et al., 2000). 그리고 Na⁺와 Cl⁻의 PM_{2.5}/PM₁₀ 비율을 보면 제주시에서는 Na⁺와 Cl⁻ 모두에서 54.5%를 나타냈는데, 이는 태안(Na⁺는 19.5%, Cl⁻은 8.03%)과 강릉(Na⁺는 38.4%, Cl⁻은 21.7%)보다는 큰 값이었다. 이는 제주시에서는 태안과 강릉에 비해 PM₁₀에 미치는 해염의 영향이 작다는 것을 의미한다고 해석할 수 있다. 그리고 앞에서 살펴 본 바와 같이 제주시에서는 PM₁₀에 함유된 Na⁺와 Cl⁻이 PM_{2.5}의 Na⁺와 Cl⁻과의 상관관계도 보이지 않았는데, 이는 PM₁₀과 PM_{2.5}에 대한 해염의 영향이 크지 않기 때문인 것으로 생각된다.

Na⁺는 해염입자의 추적자로서 활용되는데, 수송과정에서 해염입자가 H₂SO₄와 HNO₃와 반응하기 때문이다. 수송과정에서 PM₁₀에서 Na₂SO₄와 NaNO₃의 생성 가능성을 조사하기 위해서 Na⁺와 SO₄²⁻ 그리고 Na⁺와 NO₃⁻ 사이의 상관관계를 보았다. Na⁺와 SO₄²⁻ 사이에서는 R²=0.001, Na⁺와 NO₃⁻ 사이에서는 R²=0.07로써 이들 사이의 상관성을 볼 수가 없었다. 이처럼 상관성을 보이지 않는 것은 바다가 너무 가까이 위치하고 있어 입자상 Na₂SO₄와 NaNO₃가 생성되지 못했기 때문이거나 또는 해염입자와 반응할 기체상 H₂SO₄와 HNO₃의 양이 충분하지 않았기 때문일 수도 있다.

이러한 결과는 제주시 지역에서는 미세입자의 생성에 있어서 해염의 기여는 크지 않았으며, 외부에서 이미 생성된 미세먼지가 제주시로 유입되었다는 것을 의미하는 것으로 보인다. 물론 보다 세부적인 입경별 조성특성 또는 계절별 기상조건 등을 함께 고려한 연구가 필요하다고 생각된다.

3.3.2 비해염 성분

미세입자에 함유된 각종 성분들, 특히 수용성 이온 성분들은 해염이나 토양으로부터의 영향을 받게 된다. 특히 제주시와 같이 해안을 끼고 발달된 도시의 경우 미세입자의 조성에 대한 해양 이외의 배출에 의한 영향을 파악하기 위해 비해염(non-sea salt, nss) 성분의 비율을 파악할 필요가 있다. 이 경우 식 (4)와 같이 해염에 대한 기준원소로 Na⁺를 고려하여 계산하는 방

법이 가장 널리 활용되고 있다(Virkkula et al., 2006).

$$nss-X = X_{aerosol} - Na^+_{aerosol} \times (X/Na^+)_{sea} \quad (4)$$

여기서 X_{aerosol}은 에어로졸에 함유된 화학종의 측정 농도이며, (X/Na⁺)_{sea}는 해수에서의 비를 의미한다. 해수 조성에 근거한 X/Na⁺는 Cl⁻에 대해 1.81, Ca²⁺에 대해 0.038, Mg²⁺에 대해서는 0.129, K⁺에 대해서는 0.036, 그리고 SO₄²⁻에 대해서는 0.253를 적용하였다(McInnes et al., 1996). Table 5에는 비해염 성분의 비를 산출하여 나타냈다. Table 5에서 보면, K⁺와 SO₄²⁻는 비해염 성분의 비율이 PM₁₀에 비해 PM_{2.5}에서 큰 것으로 나타났으며, Ca²⁺는 비해염 성분의 비율이 PM₁₀과 PM_{2.5}에서 각각 90.2%와 89.5%로 비슷한 수준을 보였다. 그리고 Mg²⁺은 비해염 성분의 비율이 PM₁₀과 PM_{2.5}에서 29.2%와 28.3%로 거의 비슷하지만 그 값은 K⁺, SO₄²⁻, Ca²⁺에 비해서 크게 낮았다. 이로서 보면, 제주시 대기 중 미세먼지에서는 Mg²⁺를 제외한 나머지 성분(K⁺, Ca²⁺, SO₄²⁻)에서는 비해염 성분의 비율이 아주 큰 것을 알 수 있다. 특히 SO₄²⁻는 비해염 성분의 비율이 PM₁₀과 PM_{2.5}에서 모두 95% 이상으로써 SO₄²⁻에 대한 해염의 영향은 거의 무시할 수 있는 수준으로 나타났다. 이처럼 제주시는 지리적으로 해양에 인접해 있음에도 불구하고 미세입자의 이온조성에 대한 해염의 기여도는 작은 것으로 나타났다. 이온 중에서 SO₄²⁻는 생물의 활동에 의해서도 영향을 받는데 제주지역에서 nss-SO₄²⁻에 대한 생물의 기여는 측정된 nss-SO₄²⁻의 11% 정도에 불과하다고 보고된 바 있다(Arimoto et al., 1996). 이로서 보면, 제주시의 미세입자에 함유된 K⁺, Ca²⁺, SO₄²⁻는 해양 보다는 주로 육상에 기인한 배출원의 영향을 크게 받는 것으로 생각할 수 있다.

Table 5. Contribution (%) of nss-sea salt component in aerosol

Ratio	PM ₁₀	PM _{2.5}
Nss-K ⁺ /K ⁺	80.5	87.3
Nss-Mg ²⁺ /Mg ²⁺	29.2	28.3
Nss-Ca ²⁺ /Ca ²⁺	90.2	89.5
Nss-SO ₄ ²⁻ /SO ₄ ²⁻	95.0	97.0

또한 $nss-Ca^{2+}$ 는 먼지 추적자(dust tracer)로도 사용되는데, 이 dust 농도는 다음의 식 (5)으로 계산할 수 있다(Sciare et al., 2008).

$$\text{Dust } (\mu\text{g}/\text{m}^3) = [\text{nss-Ca}^{2+}]/0.09 \quad (5)$$

식 (5)로 계산된 결과는 Table 3에 나타났다. Table 3에서 보면, PM_{10} 에서 dust의 평균 농도는 $4.75 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ($0.20\sim 26.07 \mu\text{g}/\text{m}^3$)으로써 PM_{10} 질량의 15% 수준이었고, $PM_{2.5}$ 에서 dust의 평균 농도는 $1.43 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ($0.02\sim 7.26 \mu\text{g}/\text{m}^3$)으로 $PM_{2.5}$ 질량의 7% 정도인 것으로 나타났다. 이처럼 미세입자 질량에 대한 dust의 기여도가 $PM_{2.5}$ 에 비해 PM_{10} 에서 더 높은 것으로서 지각물질의 영향은 작은 입자보다는 큰 입자에서 크게 나타나는 것을 확인할 수 있다.

3.3.3. $nss-SO_4^{2-}/NO_3^-$ 질량비

$nss-SO_4^{2-}/NO_3^-$ 질량비는 황과 질소에 대한 이동 배출원과 고정 배출원의 상대적인 중요도를 파악하는데 사용되기도 하지만 이로써 대기의 산성도(atmospheric acidity)가 SO_4^{2-} 때문인지 혹은 NO_3^- 때문인지를 밝힐 수도 있다(Wang et al., 2006; Cheng et al., 2011; Kong et al., 2014). Table 3에서 보면, 본 조사기간 동안 측정된 이온의 평균농도에 근거한 $nss-SO_4^{2-}/NO_3^-$ 질량비는 PM_{10} 에서는 1.9 그리고 $PM_{2.5}$ 에서는 3.2 수준으로 나타났다. 제주도 고산과 한라산, 그리고 덕적도에서도 평균 농도에 근거한 $nss-SO_4^{2-}/NO_3^-$ 질량비는 PM_{10} 에서 1.90~4.21 그리고 $PM_{2.5}$ 에서는 3.15~4.72의 범위로 나타났다(Kim et al., 2009; Lim et al., 2010; Lee et al., 2011; Song et al., 2016). 조사기간 동안의 전체 평균 농도를 기준으로 보면 제주시에 보이는 $nss-SO_4^{2-}/NO_3^-$ 질량비는 다른 지역에 대한 연구결과와 비슷한 수준을 보이는 것을 알 수 있다. 그런데 일부 미세먼지 시료에서는 $nss-SO_4^{2-}/NO_3^-$ 질량비가 아주 큰 값(PM_{10} 에서 47, $PM_{2.5}$ 에서 207)을 보이기도 했는데, 주로 봄철과 여름철에 관찰되었다. 이런 큰 값을 보이는 이유를 보면, 입자상 SO_4^{2-} 는 주로 액상 반응에 의해서 변환된다. 따라서 느리게 이동하는 남동풍에 의해서 공기가 해양으로부터 제주도로 유입된다면 습도가 높고 반응시간이 길어지면서 그 농도가 증가할 수 있을 것이다. 반면

NO_3^- 생성은 기상 반응에 의존적인데, 공기의 이동시간이 길어지고 배출원에서 멀어지면서 NO_3^- 농도는 낮아졌을 수 있을 것이다(Lim et al., 2010). 또한 질산염은 황산염에 비해 휘발이 비교적 쉽게 일어나기 때문에 기온이 높은 여름철에는 질산염의 농도가 크게 낮아지면서 $nss-SO_4^{2-}/NO_3^-$ 비는 커질 수 있다(Wakamatsu et al., 1996). 도시지역에서는 자동차의 운행에 따른 높은 NO_x 농도로 인해 SO_4^{2-}/NO_3^- 비는 낮게 나타나는 것으로 알려져 있다. 그렇지만 본 측정 지점은 제주시의 도심지역에 위치하고 있어 자동차의 운행 등 인위적인 활동이 비교적 활발한 곳이므로 NO_x 의 영향을 완전히 무시할 수 없을 것이다. 그런데 제주시를 포함하여 제주도 전역에서 대기 중 SO_2 의 농도는 아주 낮은 뿐 아니라 SO_x 배출도 우리나라 전체 배출량의 0.5% 수준으로 대단히 적은 지역이다(NIER, 2016). 이러한 여건임에도 $nss-SO_4^{2-}/NO_3^-$ 질량비가 큰 값을 보인 것은 제주시에 채취된 미세먼지는 지역 내에서 생성된 미세입자이기보다는 외부에서 생성된 입자가 제주시로 유입된 것으로 생각할 수 있다.

3.4. 이온의 존재 형태 추정

미세먼지에 함유된 이온 성분들의 결합 형태를 살펴보기 위해서 우선 이온 성분들 사이의 상관관계를 살펴보았다(Fig. 8). 앞에서 이미 살펴 본 바와 같이 제주시에서는 미세먼지에 대한 해염의 영향이 크게 나타나지는 않았지만, PM_{10} 과 $PM_{2.5}$ 에서 Na^+ 와 Cl^- 사이의 상관성은 나타나므로(Fig. 8(a)), 이러한 해염의 영향을 가능한 배제하기 위해서 식 (4)로써 비해염 성분의 농도를 계산하였다. 이미 살펴 본 바와 같이 $nss-SO_4^{2-}$ 가 총 SO_4^{2-} 의 대부분을 차지하고 있었다(Table 5). 그리고 Fig. 8의 (b)와 (c)에서 보듯이 전체 측정기간 동안 NH_4^+ 와 $nss-SO_4^{2-}$ 에 사이의 상관관계는 PM_{10} 과 $PM_{2.5}$ 에서 각각 $R^2=0.84, 0.80$ 으로 높게 나타났다. NH_4^+ 와 NO_3^- 사이의 상관관계는 PM_{10} 과 $PM_{2.5}$ 에서 각각 0.49, 0.28이었다. 이처럼 PM_{10} 과 $PM_{2.5}$ 에서 NH_4^+ 가 NO_3^- 보다는 SO_4^{2-} 와의 상관성이 크다는 것은 NH_4NO_3 보다는 $(NH_4)_2SO_4$ 형태로 생성되었음을 나타낸다. 그리고 본 연구에서는 PM_{10} 과 $PM_{2.5}$ 에서 NH_4^+ 와 Cl^- 사이에서는 상관성을 보이지

않았는데, 이는 NH₃가 HCl과 반응하기에는 충분하지 않다는 것을 의미한다. 그러므로 NaCl과 H₂SO₄ 또는 HNO₃ 사이에서 HCl을 충분히 생성할 정도의 반응속도를 지닌 화학반응은 일어나지 않았다고 볼 수 있다.

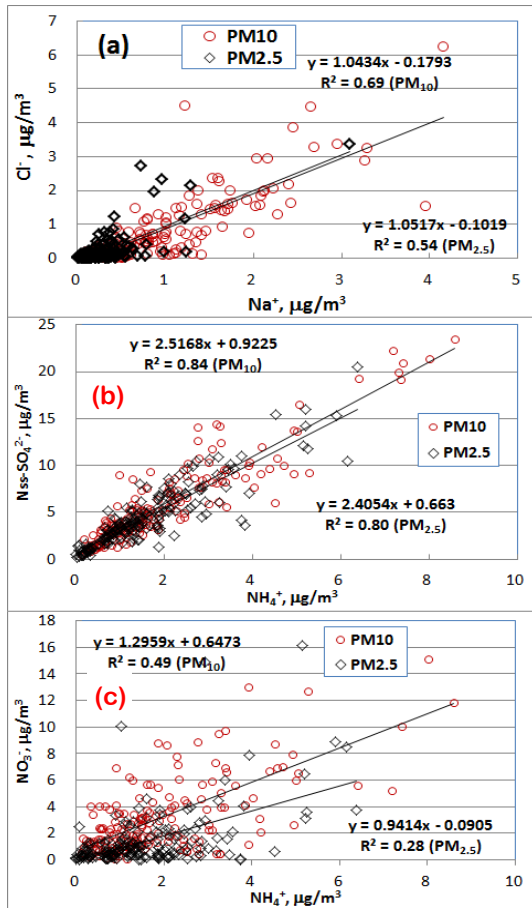


Fig. 8. Correlation between some water-soluble ionic species in PM₁₀ and PM_{2.5}.

이차 무기 에어로졸 성분들 사이의 결합 형태를 추정하기 위해 이온 화합물의 화학양론비를 활용하여 NH₄⁺ 농도를 계산하고(Chow et al., 1996) 이를 실측된 NH₄⁺ 농도와 비교하였다(Fig. 9). 먼저 (NH₄)₂SO₄의 형태를 보인다고 가정한 경우, 실측된 값과 계산된 값 사이의 상관계수가 PM₁₀에서는 0.94로 높을 뿐 아니라 그 비(slope)가 1.34의 값을 나타내는 것을 볼 수 있으며, PM_{2.5}에서는 상관계수가 0.92, 그 비는 1.20의 값을 보였다. 그리고 측정된 이온 성분들 사이의 당량비를 보면(Table 6), NH₄⁺/nss-SO₄²⁻는 PM₁₀과 PM_{2.5}에서 각각 0.90, 0.96으로 (NH₄)₂SO₄의 화학 양론비인 1에 아주 가까운 값을 보였다. 따라서 PM₁₀과 PM_{2.5}에서 이들 이온들은 대부분 (NH₄)₂SO₄ 형태로 존재한다고 추정할 수 있다. Fig. 9에서 PM₁₀과 PM_{2.5}에 있어서 계산된 NH₄⁺ 농도들이 1:1 선보다 위에 나타나는 것은 이들 입자가 더욱 산성이거나 또는 입자에 함유된 NO₃⁻가 NH₄⁺ 이외의 양이온(Ca와 같은)과 연관되어 있다는 것을 시사하고 있다. 그리고 미세먼지에서 $[\text{NH}_4^+ + \text{K}^+ + \text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}] / [\text{nss-SO}_4^{2-} + \text{NO}_3^-]$ 당량비가 PM₁₀과 PM_{2.5}에서 각각 0.89, 0.93으로 나타남을 볼 때(Table 6), 일부 이온 화합물은 NH₄⁺ 이외의 양이온과 결합된 형태로도 존재할 가능성도 있는 것으로 생각된다(Moon et al., 2005).

4. 결론

최근 도시화로 인한 인구의 밀집과 차량의 증가가 심화되고 있는 제주시의 도심지역에서 미세먼지 (PM₁₀과 PM_{2.5})를 조사하고 그에 함유된 수용성 이온 성분들을 분석한 결과와 타 지역에서의 연구결과를 비교하여 미세먼지 조성 특성을 파악하고자 하였다.

Table 6. Equivalent ratios between ionic species

Equivalent ratio	PM ₁₀	PM _{2.5}
NH ₄ ⁺ /nss-SO ₄ ²⁻	0.90	0.96
NH ₄ ⁺ /(nss-SO ₄ ²⁻ +NO ₃ ⁻)	0.62	0.76
NH ₄ ⁺ /(nss-SO ₄ ²⁻ +NO ₃ ⁻ +Cl ⁻)	0.56	0.72
(NH ₄ ⁺ +K ⁺)/(nss-SO ₄ ²⁻ +NO ₃ ⁻)	0.65	0.79
(NH ₄ ⁺ +K ⁺ +Ca ²⁺)/(nss-SO ₄ ²⁻ +NO ₃ ⁻)	0.80	0.89
(NH ₄ ⁺ +K ⁺ +Ca ²⁺ +Mg ²⁺)/(nss-SO ₄ ²⁻ +NO ₃ ⁻)	0.89	0.93

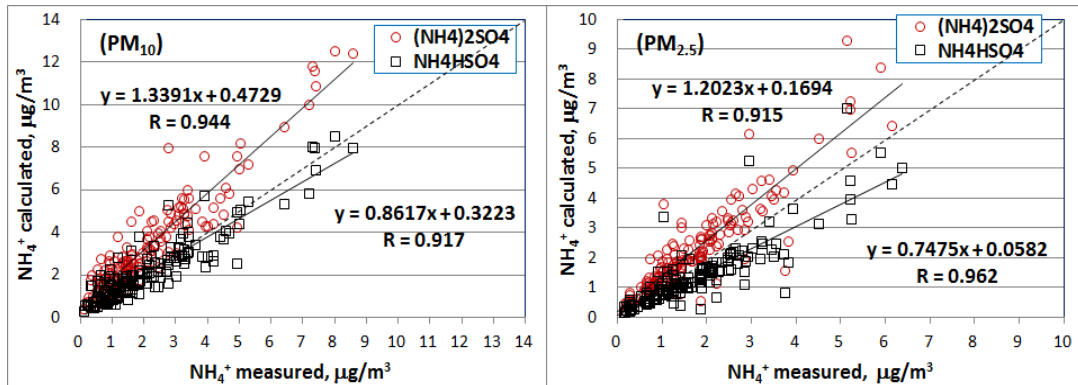


Fig. 9. Comparison between calculated and measured NH_4^+ .

제주시 도심에서 PM_{10} 과 $\text{PM}_{2.5}$ 에 대한 이온성분들의 기여도는 각각 44.3%와 42.2%로 비슷한 수준을 나타냈지만 대구와 수원과 같은 대도시 지역에서는 PM_{10} 보다는 $\text{PM}_{2.5}$ 에서 높은 것으로 나타났다. 그리고 제주시에서는 염소 결핍이 PM_{10} 과 $\text{PM}_{2.5}$ 에서 61%와 66% 이상으로 나타났으며, 해염 기여도는 PM_{10} 과 $\text{PM}_{2.5}$ 에서 각각 5.9%와 2.6%로 다른 해안도시지역에서의 수준과 비슷한 결과를 보였다. Cl^-/Na^+ 질량비는 우리나라 해안지역인 제주도 고산, 덕적도, 태안과 비슷한 수준을 보였고, 미국 남부 캘리포니아의 해안도시와도 비슷한 수준을 보였다. 또한 해염기여도, Na^+ 와 Cl^- 의 PM_{10} 과 $\text{PM}_{2.5}$ 사이의 상관성 그리고 Cl^-/Na^+ 질량비로 판단해 볼 때, 제주시에서는 미세입자에 대한 해염의 영향은 크지 않은 것을 알 수 있었다. 그리고 NH_4^+ 와 SO_4^{2-} , NO_3^- 그리고 Cl^- 와의 상관성으로 볼 때, 해염입자와 H_2SO_4 와의 반응 가능성은 낮으며 이들은 주로 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 의 형태로 존재할 것으로 판단되었고, 이들 SIA 성분들간의 화학양론비에 의한 계산된 NH_4^+ 값과 실측된 NH_4^+ 값 사이의 관계에서도 SIA 성분들은 PM_{10} 과 $\text{PM}_{2.5}$ 에서 주로 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 의 형태로 존재하는 것으로 나타났다. 물론 일부 이온 화합물은 암모늄 이외의 양이온과 결합된 형태로도 존재할 가능성도 배제할 수는 없는 이온 조성 특성도 보이고 있다.

앞으로 제주시에 대한 미세먼지의 화학조성특성과 발생 원인을 보다 명확하게 밝히기 위해서는 미세먼지에 대한 지속적인 측정분석은 물론이고 입경별 측

정분석 그리고 기류이동경로의 영향 등에 대한 연구가 더욱 필요하다고 판단된다.

감사의 글

이 논문은 2017학년도 제주대학교 교원성과지원사업에 의하여 연구되었음

REFERENCES

- Arimoto, R., Duce, R. A., Savoie, D. L., Prospero, J. M., Talbot, R., Cullen, J. D., Tomza, U., Lewis, N. F., Ray, B. J., 1996, Relationships among aerosol constituents from Asia and the North Pacific during PEM-West A, *J. Geophys. Res.*, 101, 2011-2023.
- Cheng, Z. L., Lam, K. S., Chan, L. Y., Wang, T., Cheng, K. K., 2000, Chemical characteristics of aerosols at coastal station in Hong Kong - I. Seasonal variation of major ions, halogens and mineral dusts between 1995 and 1996, *Atmos. Environ.*, 34, 2771-2783.
- Chow, J. C., Watson, J. G., Lu, Z., Lowenthal, D. H., Frazer, C. A., Solomon, P. A., Thuillier, R. H., Magliano, K., 1996, Descriptive analysis of $\text{PM}_{2.5}$ and PM_{10} at regionally representative locations during SJVAQS/AUSPEC, *Atmos. Environ.* 30, 2079-2112.
- Ha, J. S., Kim, Y. J., Han, J. S., Kim, J. C., Sunwoo, Y., 2004, Chemical characteristics of $\text{PM}_{2.5}$ and PM_{10} during spring at background sites, *Proceeding of the 38th Meeting of Korean Society for Atmospheric Environment*, October 28-29, 2004, Seoul, Korea,

- 490-491.
- Han, J. S., Moon, K. J., Ahn, J. Y., Kong, B. J., Lee, S. J., Kim, Y. J., Kim, J. E., 2003, Characteristics of ion and carbon components of PM_{2.5}/PM₁₀ at Gosan in Jeju-do; August in 2002, Proceeding of the 37th Meeting of Korean Society for Atmospheric Environment, May 13-15, 2003, Incheon, Korea, 79-80.
- Kerminen, V. M., Pakkanen, T. A., Hillamo, R. E., 1997, Interactions between inorganic trace gases and supermicrometer particles at a coastal sites, *Atmos. Environ.*, 31, 2753-2765.
- Kim, B. M., Teffera, S., Zeldin, M. D., 2000, Characterization of PM_{2.5} and PM₁₀ in the south coast air basin of southern California: Part 1-spatial variations, *J. Air Waste Manage. Assoc.*, 50, 2034-2044.
- 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.
- Kim, Y. P., Moon, K. C., Lee, J. H., Baik, N. J., 1999, Concentrations of carbonaceous species in particles at Seoul and Cheju in Korea, *Atmos. Environ.*, 33, 2751-2758.
- Kong, S., Wen, B., Chen, K., Yin, Y., Li, L., Li, Q., Yuan, L., Li, X., Sun, X., 2014, Ion chemistry for atmospheric size-segregated aerosol and depositions at an offshore site of Yangtze River Delta region, China, *Atmos. Res.*, 147 - 148, 205-226.
- Lee, D. E., Kim, W. H., Jo, E. K., Han, J. H., Kang, C. H., Kim, K. H., 2011, Acidification and neutralization characteristics of atmospheric fine particles at Gosan Site of Jeju Island in 2008, *J. Korean Soc. Atmos. Environ.*, 27, 603-613.
- Lee, K. H., Hu, C. G., 2017, Ionic compositions of PM_{2.5} during summer and winter in the downtown area of Jeju City in Jeju Island, *J. Environ. Sci. International*, 26, 447-456.
- Lee, K. H., Kim, S. M., Hu, C. G., 2017, Ionic composition of fine particulate matter during summer and winter in the downtown area of Jeju City in Jeju Island, *J. Environ. Sci. International*, 26, 591-600.
- Lee, K. Y., Kim, Y. J., Kang, C. H., Kim, J. S., Chang, L. S., Park, K., 2015, Chemical characteristics of long-range-transported fine particulate matter at Gosan, Jeju Island, in the spring and fall of 2008, 2009, 2011, and 2012, *J. Air Waste Manag. Assoc.*, 65, 445-454.
- McInnes, L. M., Quinn, P. K., Covert, D. S., Anderson, T. L., 1996, Gravimetric analysis, ionic composition, and associated water mass of the marine aerosol, *Atmos. Environ.*, 30, 869-884.
- Moon, K. J., Han, J. S., Kong, B. J., Lee, M. D., Jung, I. R., 2005, Characteristics of chemical species in gaseous and aerosol phase measured at Gosan, Korea During ABC-EAREX2005, *J. Korean Soc. Atmos. Environ.*, 21, 675-687.
- Na, D. J., Lee, B. K., 2000, A Study on the characteristics of PM₁₀ and air-borne metallic elements produced in the industrial city, *J. Korean Soc. Atmos. Environ.*, 16, 23-35.
- National Institute of Environmental Research (NIER), 2007, Study on chemical characteristics and behaviors of long-range transported particulate matter. NIER Final Report, Incheon, Korea.
- National Institute of Environmental Research (NIER), 2009, Investigation on effect of sea salt particles on PM₁₀ measurements, NIER Final Report, Incheon, Korea.
- National Institute of Environmental Research (NIER), 2016, National air pollutants emission, NIER-GP2016-287. <http://airemiss.nier.go.kr>.
- Oh, M. S., Lee, T. J., Kim, D. S., 2009, Characteristics of ionic components in size-resolved particulate matters in Suwon Area, *J. Korean Soc. Atmos. Environ.*, 25, 46-56.
- Pandis, S., 2004, Atmospheric aerosol processes in: McMurry, P., Shepherd, M., and Vickery, J. (eds.), *Particulate Matter Science for Policy Makers: a NARSTO Assessment*, edited by Cambridge University Press, New York, 103-125.
- Park, J. Y., Lim, H. J., 2006, Characteristics of water soluble ions in fine particles during the winter and spring in Daegu, *J. Korean Soc. Atmos. Environ.*, 22(5), 627-641.
- Park, S. S., Cho, S. Y., Jung, C. H., Lee, K. H., 2016, Characteristics of water-soluble inorganic species in PM₁₀ and PM_{2.5} at two coastal sites during spring in

- Korea, Atmospheric Pollution Research, 7, 370-383.
- Sciare, J., Oikonomou, K., Favez, O., Liakakou, E., Markaki, Z., Cachier, H., Mihalopoulos, N., 2008, Long-term measurements of carbonaceous aerosols in the Eastern Mediterranean: evidence of long-range transport of biomass burning, *Atmos. Chem. Phys.*, 8, 5551-5563.
- Song, J. M., Bu, J. O., Kim, W. H., Ko, H. J., Kang, C. H., 2016, Composition and emission characteristics of fine particulate matters at the 1100 site of Mt. Halla during 2011-2012, *Analyt. Sci. Technol.*, 29(5), 209-218.
- Tsai, H. H., Yuan, C. S., Hung, C. H., Lin, C., 2011, Physicochemical properties of PM_{2.5} and PM_{2.5-10} at inland and offshore sites over southeastern coastal region of Taiwan Strait. *Aerosol Air Qual. Res.*, 11, 664-678.
- Virkkula, A., Teinila, K., Hillamo, R., Kerminen, V. M., Saarikoski, S., Aurela, M., Koponen, I. K., Kulmala, M., 2006, Chemical size distributions of boundary layer aerosol over the Atlantic Ocean and at an Antarctic site, *J. Geophys. Res.*, 111, D05306, doi:10.1029/2004JD004958.
- Wakamatsu, S., Utsunomiya, A., Han, J. S., Mori, A., Uno, I., Uehara, K., 1996, Seasonal variation in atmospheric aerosols concentration covering northern Kyushu, Japan and Seoul, Korea, *Atmos. Environ.*, 30, 2343-2354.
- Yao, X., Fang, M., Chan, C. K., 2003, The size dependence of chloride depletion in fine and coarse sea-salt particles. *Atmos. Environ.*, 37, 743-751.
- Yao, X., Zhang, L., 2012, Chemical processes in sea-salt chloride depletion observed at a Canadian rural coastal site, *Atmos. Environ.*, 46, 189-194.
- Zhao, Y., Gao, Y., 2008, Acidic species and chloride depletion in coarse aerosol particles in the US east coast, *Sci. Total Environ.*, 407, 541-547.
- Zhuang, H., Chan, C. K., Fang, M., Wexler, A. S., 1999, Formation of nitrate and non-sea-salt sulfate on coarse particles, *Atmos. Environ.*, 33, 4223-4233.