

碩士學位論文

제주시 대기부유분진의 입경별
조성특성



濟州大學校 大學院

環境工學科

宋 貞 和

2005年 2月

제주시 대기부유분진의 입경별 조성특성

指導教授 許 喆 九

宋 貞 和

이 論文을 工學 碩士學位 論文으로 提出함



宋貞和의 工學 碩士學位 論文을 認准함

審査委員長 甘 相 奎 (印)

委 員 趙 恩 一 (印)

委 員 許 喆 九 (印)

濟州大學校 大學院

2004年 12月

Size-segregated Composition Characteristics of Atmospheric Particulate Matters in Jeju City

Jeong-Hwa Song

(Supervised by professor Chul-Goo Hu)

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



제주대학교 중앙도서관
JEJU NATIONAL UNIVERSITY LIBRARY

2004. 12

This thesis has been examined and approved.

Thesis director, Sang-Kyu Kam, Prof. of Environmental engineering

Thesis director, Eun-Il Cho, Prof. of Environmental engineering

Thesis director, Chul-Goo Hu, Prof. of Environmental engineering

December. 2004

Department of Environmental Engineering
GRADUATE SCHOOL
CHEJU NATIONAL UNIVERSITY

목 차

Summary	iv
I. 서론	1
II. 이론적 배경	3
1. 대기부유분진의 특성	3
2. 주성분 분석(Principal Component Analysis)	5
III. 실험 및 분석방법	10
1. 시료채취	10
2. 시료의 전처리 및 분석방법	13
1) 수용성 이온성분	13
2) 불용성 미량원소성분	14
IV. 결과 및 고찰	16
1. 대기부유분진의 질량농도 분포특성	16
1) 계절별 분포특성	16
2) 입경별 분포특성	19
2. 성분별 농도분포특성	21
1) 수용성 이온성분의 농도분포특성	21
2) 불용성 미량원소성분의 농도분포특성	34
3. 주성분 분석을 이용한 대기부유분진의 오염원 추정	47
V. 결론	53
VI. 참고문헌	55

List of Figures

Fig. 1. The location of sampling site	11
Fig. 2. Mass concentration of atmospheric PM10 in Jeju city during sampling period	17
Fig. 3. Seasonal mass concentration of atmospheric PM10 in Jeju city	18
Fig. 4. Seasonal variations of rainfall in Jeju city during sampling period	18
Fig. 5. Size distribution of mass concentration of atmospheric PM10 in Jeju city	20
Fig. 6. Correlations between cations and anions	22
Fig. 7. Mass composition of water-soluble ionic components in atmospheric PM10 in Jeju city	23
Fig. 8. Seasonal mass composition of water-soluble ionic components in atmospheric PM10 in Jeju city	26
Fig. 9. Mass composition of water-soluble ionic components in atmospheric PM10 of stage 0~3 of cascade impactor	27
Fig. 10. Mass composition of water-soluble ionic components in atmospheric PM10 of stage 4~7 of cascade impactor	28
Fig. 11. Size distribution of water-soluble ionic components in atmospheric PM10 in Jeju city	31
Fig. 12. Size distribution of $ss\text{-SO}_4^{2-}$, $nss\text{-SO}_4^{2-}$ in atmospheric PM10 in Jeju city	32
Fig. 13. Seasonal variation of trace elements in atmospheric PM10 in Jeju city	40
Fig. 14. Size distribution of trace elements in atmospheric PM10 in Jeju city	44

List of Tables

Table 1. Sampling note	12
Table 2. Aerodynamic diameter for cascade impactor	12
Table 3. IC analysis condition	14
Table 4. ICP-AES analysis condition	15
Table 5. Mass concentration of atmospheric PM10 in Jeju city	20
Table 6. Statistical summary of water-soluble ionic components in atmospheric PM10 in Jeju city($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	24
Table 7. Contribution of sea salt to SO_4^{2-} in atmospheric PM10 in Jeju	32
Table 8. Seawater enrichment factor of water-soluble ionic components in atmospheric PM10 in Jeju city	34
Table 9. Concentration of trace elements in atmospheric PM10 in Jeju city(ng/m^3)	36
Table 10. Comparison of trace elements concentrations(ng/m^3) in various cities	37
Table 11. Statistical summary of trace elements in atmospheric PM10 in Jeju(ng/m^3)	39
Table 12. Result of Varimax-rotated PCA for coarse particles	51
Table 13. Result of Varimax-rotated PCA for fine particles	52

Summary

The purpose of this study was to investigate size-segregated composition characteristics of atmospheric particulate matters in Jeju city and identify the emission sources using principal component analysis(PCA).

For this purpose, atmospheric particulate matters were collected by 8-stage non viable cascade impactor from October 2002 to August 2004 in Jeju city. 8 water-soluble ionic components(Na^+ , NH_4^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Cl^- , NO_3^- and SO_4^{2-}) and 20 trace elements(Al, Ca, Fe, K, Mg, Na, S, Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Mn, Mo, Ni, Pb, Sr, Ti, V, Zn) were analyzed by IC and ICP, respectively.

The average mass concentration of atmospheric particulate matters was $39.42(11.36\sim 69.39)\mu\text{g}/\text{m}^3$ during sampling period and seasonal mass concentrations were 44.14, 19.64, 37.26, $46.46\mu\text{g}/\text{m}^3$ for spring, summer, fall and winter, respectively. In summer, mass concentration was lower than other season. Atmospheric particulate matters exhibited a tri-modal distribution with peak value around 0.9, $4\mu\text{m}$ and $9.5\mu\text{m}$.

SO_4^{2-} and NO_3^- of water-soluble ionic components in atmospheric particulate matters were dominant for all season. SO_4^{2-} and NH_4^+ were mainly in the fine particle mode and exhibited bi-modal distribution whereas Na^+ , Cl^- , Ca^{2+} , Mg^{2+} were mainly in the coarse particle mode and exhibited bi-modal distribution with peak value around 4, $9.5\mu\text{m}$. NO_3^- was found in both the fine and the coarse particle mode.

The concentration of S was higher than other trace elements for all season and Na was the next. The components from soil and sea salt were mainly in the coarse particle mode and exhibited bi-modal distribution with peak value 4, $9.5\mu\text{m}$. Anthropogenic components were mainly in the fine particle mode, with maximum peak value in the fine particle mode.

As the results of the PCA, the first principal component have high factor loading in the components related with soil/road dust resuspension in both the coarse and the fine particle mode. The other emission source determined sea salt, fuel combustion, motor vehicle, ammonium sulfate and ammonium nitrate.



I. 서론

20세기 이후 우리나라를 비롯한 세계 여러 나라들은 급격한 산업발전과 인구증가, 과도한 도시집중 현상 및 급증한 교통량으로 인해 각종 대기오염물질의 배출량이 증대하여 심각한 대기오염에 직면해 있다. 대기오염을 유발하는 물질은 매연, 먼지, 가스 및 악취 등으로 인간의 건강상 또는 재산상 해를 미치거나 동·식물의 생육 환경 등 자연환경에 악영향을 미치는 물질을 말한다.

대기오염물질 중에서 부유분진(suspended particulate matters)은 입경 0.005~500 μm 범위의 입자상 또는 입자상이라고 해석할 수 있는 고체 혹은 액체상태로 대기 중에 존재하는데 일반적으로 입자의 발생·소멸기구에 따라 직경 2.5 μm 를 기준으로 조대입자(coarse particles)와 미세입자(fine particles)영역에서 각각 peak를 갖는 이산형 분포(bi-modal distribution)를 나타낸다. 전자는 주로 토양입자, 해염입자, 꽃가루 등의 자연발생원에 기인하고 후자는 화석연료의 연소, 자동차 매연과 타이어 마모, 쓰레기의 소각 및 화학물질의 제조공정 등의 인위적 발생원에서 발생할 뿐만 아니라 오염원에서 대기로 배출된 후 생성되는 2차 입자상 물질로 구성된다.

한편 이들 대기부유분진은 여러 가지 화학종이 혼재되어 있는 입자의 집합체로서 여러 종류의 유해성 물질, 즉 다환방향족탄화수소(PAHs), 중금속 및 각종 음이온들이 흡착 또는 혼재되어 있기 때문에 인체에 유해한 영향을 미칠 뿐만 아니라 각종 대기오염을 유발시켜 대기오염연구에 있어서 많은 관심의 대상이 되어왔다. 분진의 초기연구에서는 분진에 대한 대기질 평가를 위해 전량분석에 대한 연구가 활발하게 진행되었으나 입경에 따른 화학적 조성과 농도에 따라서 호흡기내에 침착되는 정도와 가시도(visibility)에 미치는 영향이 다르고 대기오염물질의 장거리 이동 정도와 영향이 결정되기 때문에 점차적으로 입경별 농도분포 연구 및 개별입자에 포함된 각종 화학성분의 분포에 관한 연구가 수행되고 있는 실정이다.

Willson 등(1985)은 도시와 시골지역에서 PM_{2.5}와 PM₁₀의 입경분포 특성에

대하여, Hering 등(1997)은 accumulation mode의 입경분포를 연구하였으며 Zhuang 등(1999)은 홍콩의 해안지역에서 NO_3^- , SO_4^{2-} , NH_4^+ 의 입경분포를 연구하였다.

국내에서는 서울시 시정장애에 관한 연구를 위해 분진을 입경별로 포집하고 빛 소멸효율이 큰 성분인 NO_3^- , SO_4^{2-} 등을 측정된 결과, 서울시의 대기부유분진은 $1\mu\text{m}$ 부근과 $5\mu\text{m}$ 부근에서 peak를 보이는 이산형 분포를 나타내며 시정장애는 주로 $1\mu\text{m}$ 정도의 미세입자에 의한 빛 산란의 영향이 주효했음을 확인한 바 있고(백 등, 1994, 1996; 이 등, 1995), 이 등(1986, 1988)이 황사기간 동안 수용성 이온성분과 주요 금속성분들의 입경분포를 측정하여 황사시와 평상시의 분포특성을 비교하였다. 제주에서는 고산과 함덕에서 분진의 입경분포 특성이 연구된 바 있다(강 등, 2003; 김 등, 1999; 양 2002; 한 등, 2004).

제주시 지역에서는 CMB 및 PCA를 이용하여 제주시 대기부유분진의 오염원을 추정된 사례가 있으며(양, 2000; 양, 2002) 강(2000)은 황사시기에 부유분진의 화학적 조성을 분석하고 분진의 오염원을 추정된 연구를 수행한 바 있으나 이들은 주로 PM10을 대상으로 하였으며 부유분진의 주요 구성성분에 대한 입경별 분포 특성에 관한 연구는 아직 미비한 실정이다.

본 연구에서는 다단계 분진 포집기(8-stage non viable cascade impactor)를 이용하여 제주시 지역 대기 중의 부유분진을 입경별로 분리 포집하고 포집된 분진의 질량농도 및 수용성 이온성분, 불용성 미량원소를 분석하여 계절별, 입경별 농도분포를 살펴보았다. 또한 분석된 각 항목들의 자료를 토대로 다변량 통계 분석법(Multivariate Analysis)을 이용하여 오염원을 파악하였다.

II. 이론적 배경

1. 대기부유분진의 특성

대기 중 부유분진은 발생기원에 따라 입자의 크기, 밀도, 흡습성 등의 물리적 특성과 중금속, 수용성 성분의 함량 등의 화학적 조성이 다양한 특성을 보이며 입경에 따른 분진의 물리·화학적 특성은 대기질 및 인체의 건강 측면에서 중요한 변수로 작용한다.

일반적으로 분진은 0.005~500 μm 의 광범위한 크기를 가지고 있으며 오염원의 종류에 따라 독특한 크기 범위를 가지고 있다. 분진은 입경에 따라 크게 2.5 μm 이상의 조대입자(coarse particle)와 그 이하의 공기역학적 입경을 가지는 미세입자(fine particle)로 나누어서 분류하고 있다. 조대입자는 주로 기계적인 물질의 처리과정과 토양·해양기원입자, 화산분출 활동에 의해 대기 중으로 방출된 입자, 꽃가루, 포자 등과 같이 주로 자연적 발생원(natural source)에 기인한다. 이 범위에 속하는 입자의 화학적 성분은 화석연료의 미연소 혹은 불연소 성분, 광공업 시설에서 배출되는 금속성분, 지각기원성분과 해수성분 등으로 C, SiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃, NiO, V₂O₃, CaCO₃, Na₂SO₄, NaCl, MgCl₂, MgSO₄ 등이며 일반적으로 대기 중에서의 체류시간이 짧고 특히 10 μm 이상의 조대입자는 호흡시 코의 섬모나 기도에서 대부분 걸러진다.

반면 미세입자는 0.08 μm 이하의 크기를 갖는 “Aitken nuclei” 혹은 “Transient nuclei” 범위에 속하는 입자와 0.08~2.5 μm 의 크기를 갖는 “Accumulation” 범위에 속하는 입자로 구분할 수 있다. 전자는 연소과정에서 직접적으로 배출되거나 배출원에서 가스상으로 배출된 이후 곧바로 냉각, 응축되어 생성되며 대기 중에서 보다 큰 입자와 급속히 병합되거나 구름이나 안개액적의 핵으로 작용하기 때문에 보통 1시간 이내의 짧은 체류시간을 가진다. 이 범위에 속하는 입자는 이와 같은 짧은 체류시간 때문에 배출원에서 바로 배출된 가스나 또는 대기 중에서

새로 생성된 입자 등에서만 검출이 가능하다.

“Accumulation” 범위에 해당되는 입자는 연소과정, 휘발성물질의 응축, 가스-입자 전환(gas-to-particle conversion)이나 지면의 토양먼지 등에서 발생한 보다 작은 입자들의 병합으로부터 생성된다.

이러한 미세입자들의 화학적 성분을 보면 H^+ , SO_4^{2-} , NH_4^+ , OC, EC 등의 이온이 풍부하고 이 중에서도 OC와 SO_4^{2-} 가 가장 풍부한 것으로 보고되고 있으며 오염된 도시지역의 분진 수(number)의 90~99%를 차지한다. 이러한 미세입자는 호흡기관을 통해 기관지나 폐의 허파꽂리 부분까지 침투하는 경향이 있다. 특히 직경의 범위가 0.1~1.0 μm 인 미세입자는 폐 속으로의 침투도가 최대가 되는 호흡성 분진(respirable particle)으로서 동일 질량의 분진으로 가정할 때 입자의 표면적이 크기 때문에 각종 유해성 가스 및 As, Ni, Cr, Pb와 같은 중금속을 쉽게 흡착하여 인체에 전달하는 매체가 되기 때문에 환경보건학적 중요성이 강조되고 있다(Appel 등, 1978; John 등, 1990; Simpson, 1992). 중금속은 오래전부터 알려진 독성물질로서 주기율표내 원소 중 약 80개의 원소가 중금속으로 분류되며 그 중 약 30가지 금속성분이 사람에게 독성을 발현하는 것으로 알려져 있으며 그 중 일부 중금속이 발암성을 가지고 있다. 또한 중금속은 인체조직 내에 지속적으로 잔존되어 다른 유기성 발암물질에 대한 촉진제(promotor) 또는 공동 발암원(cocarcinogen)으로 작용하기도 한다(신 등, 1994).

이렇듯 미세입자가 인체에 미치는 유해도는 거대입자와 비교하여 매우 높으며 대기 중에 장기간 체류하여 발생원으로부터 수백~수천km까지 장거리 이동(long-range transport)하기 때문에 국지적인 오염이 주변지역으로 넓게 광역화 되는 경향을 보인다. 한 예로 매년 발생하는 황사의 경우를 살펴보면 우리나라는 계절별로 봄, 가을철에는 주로 서풍계열의 바람이 불고 겨울철에는 북서풍이 주류를 이루고 있으며 여름철에는 남풍 내지 남서풍의 바람이 많이 부는 것으로 조사되고 있는데 이는 중국에서 배출되는 대기오염물질이 주로 봄, 가을 및 겨울철에 서풍을 타고 우리나라로 장거리 이동되어 올 수 있음을 의미한다. 이러한 이유로 아시아 대륙의 풍하 측에 위치하고 있는 한반도의 경우 대륙으로부터 장거리 수송되는 토양기원의 분진뿐만 아니라 아시아 대륙의 산업시설에서 배출된

인위적 기원의 대기오염물질의 영향을 크게 받는 것으로 조사되고 있다(Duce 등, 1980).

또한 대기 중의 시정장애 현상은 입경분포와 조성에 크게 좌우되는 것으로 알려져 있으며 특히, 0.1~2.0 μm 의 미세입자에 포함된 황산암모늄염, 질산암모늄염 등의 무기이온염이 빛의 산란, 흡수에 효과적이어서 시정장애에 크게 영향을 끼칠 뿐만 아니라 빛의 산란, 흡수, 방출을 통해 태양과 지구복사 수지에 변화를 야기 시키기도 한다.

2. 주성분 분석(Principal Component Analysis)

1) 오염기원 추정방법

대기오염물질의 오염원 규명방법에는 분산모델(dispersion model)과 수용모델(receptor model)이 있다. 연구 초기단계에서는 특정오염원의 배출속도와 기상정보, 오염원 정보 등을 입력 자료로 하여 수용지점에서의 영향을 예측하는 분산모델(dispersion model)이 오랜 기간동안 활발하게 이용되어 왔다. 분산모델을 적용하기 위해서는 연구 대상 지역의 오염원 조사와 기상학적 자료가 필요하며, 분산변수(dispersion parameter)를 결정하기 위해 현장실험, 화학분석 및 오염물의 물리·화학적 제거과정 규명을 위한 동력학적 연구 등이 필요하다. 뿐만 아니라, 모델 자체의 유효성 검사도 선행되어야 한다. 그러나 이 과정에서 배출자료의 오차, 수직·수평적 분산변수의 불확실도, 복잡한 모델 개발에 따른 시간과 비용 등의 문제점을 가지고 있으며 모델에 포함된 변수에 의해 특성화된 오염원에 대해서만 농도의 추정이 가능하다는 문제점이 제기된 바 있다(Budiansky, 1980; Gordon, 1980, 1988). 비록, 분산모델은 수용모델보다 대기질 예측 및 오염원 평가 분야에서 오랜 시간동안 이용되어 왔으며, 우리나라에서도 주로 환경영향평가 등 대기질 평가에 사용되고 있으나, 위와 같은 분산모델의 각종 한계성 및 결점 때문에 분산모델의 보조적 수단으로 사용되었던 수용모델에 대한 연구가 활발하게 진행되고 있다. 또한 분석기술 및 시료채취장치의 발전으로 양질의 자료를

대량으로 신속히 얻을 수 있으며, 컴퓨터의 보급 확산으로 방대한 자료의 수치분석과 통계분석이 경제적으로 실행될 수 있어 다양한 응용통계를 사용하는 수용모델의 영역이 확대되고 있으며 대기질 평가 및 오염원의 효율적인 방지대책을 위한 주요 방법으로 인식되고 있다(이와 김, 1997). 수용모델은 풍하(downwind) 지역의 수용체(receptor) 위치에서 오염물질의 크기, 모양, 색, 입경분포, 유기·무기화학 성분 및 성질, 시공간 변수 등 오염물질의 고유특성을 분석한 후 특정 오염원의 기여도를 각종 응용통계를 이용하여 추정하는 방법이다.

현재 많이 사용되고 있는 수용모델의 접근방법은 화학적인 방법으로 화학질량수지법(Chemical Mass Balance; CMB)과 다변량분석법(Multivariate analysis method)등이 최근에 가장 많이 이용되는 방법으로 수용모델의 핵심이 되고 있다. 화학질량수지법은 Miller 등(1972)과 Friedlander(1973)에 의해 처음으로 제안되었고 Watson(1979)에 의해 이론적 체계가 확립되었다. CMB모델은 대기분진의 화학적 조성 분석 결과의 합은 각각의 모든 오염원이 기여한 질량의 합과 같다는 가정에서 가중최소자승법(weighted least square method)등의 방법을 이용하여 각 오염원의 기여도를 산출하는 것이다(Gordon, 1988; Watson, 1984). 그러나 CMB모델을 적용하기 위해서는 먼저 오염원에 대한 정보, 즉, 오염원의 수와 화학적 조성을 알아야 한다. 따라서 이러한 방법론에서 필수적으로 필요한 각각의 모든 오염 배출원 자료는 대기오염을 관측하는 지역에서의 대기오염 영향에 기여하는 가능한 오염 배출원들을 직접 조사, 측정된 배출원 자료를 CMB모델에 투입하거나 미국 환경청(EPA)의 배출원 자료를 이용하기도 하는데 여기에는 많은 제약이 따르기도 한다. 그러므로 우리나라와 같이 기초연구가 부족하여 오염원 프로파일의 부재한 경우에 대한 CMB모델의 적용시 주의를 요한다.

이러한 이유로 다변량 분석법이 많이 사용되고 있는데 다변량 분석법의 기본이론은 수용지점에서 측정된 많은 시료에서 원소들 간의 변화도를 바탕으로 배출원에 대한 정보를 추출하는 방법이다. 즉 같은 배출원으로부터 배출된 성분이 하나이거나 두개 이상일 경우 수용지점에서 측정된 결과는 시간에 따라서 같은 변화를 나타낸다는 것이다. 다변량 분석법은 정확한 배출원 구성물질 성분비 자료가 결여되었을 경우에도 배출원에 관한 해석을 제공할 수 있다. 이러한 특징은

다변량 분석법의 가장 커다란 장점이다. 그러므로 다변량 분석법은 배출원 구성 물질 성분비를 이용할 수 없거나 또는 정확한 배출원 구성물질 성분비 자료를 얻지 못하는 경우에 사용이 적합하다. 다변량 분석법에는 여러 가지 접근방법이 있는데 가장 보편적인 방법에는 군집분석(Cluster Analysis), 회귀분석(Regression Analysis), 판별분석(Discriminant Analysis), 인자분석(Factor Analysis)등이 있다.

2) 주성분 분석의 원리

주성분 분석이란 서로 연관이 있는 변수들이 관측되었을 때, 이 변수들이 가지고 있는 정보들을 최대한 확보하는 적은 수의 새로운 변수들을 생성하는 방법이다. 변수들을 선형변환(linear transformation)시켜 주성분(principal component)이라고 부르는 서로 상관없는, 혹은 독립적인 새로운 변수들을 유도한다. 이때 각 주성분이 보유하는 변이의 크기를 기준으로 그 중요도의 순서를 생각할 수 있는데 원래 변수들이 가지고 있는 변이의 양을 가장 많이 확보하는 순서대로 변환 시킴으로서 정보의 손실을 최소화하는 차원의 축소(dimension reduction)를 기할 수 있게 된다. 또한 이 차원축소 분석결과로 얻어지는 주성분 점수(score)들은 다음 단계의 정량적 통계분석들을 위한 입력 자료로 이용되기도 한다(김과 전, 1997). 결론적으로 주성분 분석의 목적은 서로 상관성이 있는 변수들을 하나로 묶어 차원을 축소하는 것, 주성분으로 포함되지 않거나 포함되더라도 중요도가 낮은 불필요한 변수들을 제거하는 것, 주성분으로 묶인 변수들은 상호 독립적이므로 변수간의 물리화학적 특성을 파악할 수 있다는 것 등으로 볼 수 있다.

3) 주성분 수의 결정

주성분 분석에서는 최종적으로 주성분의 수를 결정하는 것이 매우 중요한 과정으로 고유치(eigenvalue)에 기초하는 방법, Chi Square를 계산하는 방법, Root Mean Square를 계산하는 방법, Exner 함수를 이용하는 방법 등 여러 가지 방법이 제안되었으나(Hopke, 1988; Malinowski, 1977), 어느 방법도 절대적인 비교우위를 가지지 못하고 결국 여러 가지 방법을 적용하여 총괄적으로 판단하는 것이

바람직하다고 알려져 있다(Hopke, 1985). 따라서 최종적인 주성분의 수를 결정함에 있어서 연구자의 경험과 어느 정도의 주관적인 판단이 완전히 배제될 수 없으며 도출된 주성분의 해석가능성이 중요한 척도가 되기도 한다(Thurston 과 Lioy, 1987). 일반적으로 주성분의 수를 채택하기 위해서 주로 두가지 방식에 의해 결정하는데 고유치(eigenvalue)가 1보다 큰 주성분으로 결정하는 Kaiser 방법과 고유치의 값이 큰 쪽으로 떨어지는 점에서 주성분의 수를 결정하는 Scree test 방식이 있다. 고유치란 각 주성분이 영향력을 정성적으로 설명할 수 있는 변수의 분산도를 의미하며 고유치가 1이상이라 함은 한 요인이 1이상의 변수를 설명할 수 있다는 것이다. 인자부하량(factor loading)은 각 변수와 주성분간의 상관계수로서, 인자부하량의 제곱은 해당변수가 요인에 의하여 설명되는 분산의 비율을 나타낸다. 그러므로 각 변수들은 인자부하량이 가장 높은 주성분에 속하게 된다. 인자부하량이 어느 정도 커야 하는지에 대한 일반적인 기준은 보통 0.3 이상이면 유의하다고 보지만 보수적인 기준은 0.4 이상이다. 그리고 0.5 이상인 경우는 매우 높은 유의성을 가진 것으로 본다.



4) 주성분의 회전

변수들이 여러 요인에 대하여 비슷한 인자부하량을 나타낼 경우에 변수들이 어느 요인에 속하는지를 분류하기가 어렵다. 따라서 변수들의 인자부하량이 어느 한 요인에 높게 나타나도록 하여 물리적 해석을 용이하게 하기 위한 목적으로 요인들을 회전시킨다. 회전에 의해서 주성분의 적합도가 달라지지 않으므로 상관행렬이 달라지더라도 공통성(communality)이나 설명되는 분산의 비율은 달라지지 않는다. 회전방법에는 직각회전(orthogonal rotation)과 사각회전(oblique rotation)방법으로 나뉘어 진다.

(1) 직각회전

회전축이 직각을 유지하며 회전하므로 각 주성분은 다른 주성분간의 상관계수가 0이 된다. 따라서 주성분들간의 관계가 상호독립적이다. 직각회전 방법에는 Quartimax, Varimax 및 Equimax rotation등이 있으며 이중에서 Varimax방법이 가장 널리 이용된다. Varimax 회전방법은 주성분행렬에서 각 열의 인자부하량을

제공한 값의 분산을 최대화시켜 각 주성분을 쉽게 설명하는 방법으로서 각 주성분의 인자부하량이 1.0과 0.0의 양극에 가깝도록 만들어진다. 따라서 각 열마다 주성분적재량이 높은 변수의 수를 최소화시키는 효과가 있으므로 주성분 분석의 목적이 각 변수들의 분산의 구조를 이해하려는 목적보다는 각 주성분들의 특성을 알고자 할 때나 그 목적이 단순구조를 만들고자 할 때 더욱 유용하게 사용할 수 있다.

(2) 사각회전

요인을 회전시킬 때 요인들이 서로 직각을 유지하지 않으므로 직각회전방식에 비해서 높은 인자부하량은 더 높아지고, 낮은 인자부하량을 더 낮아지도록 요인을 회전시키는 방법이다. 사각회전 방법에는 Oblimin, Covarimin, Quartimin, Biquartimin 등이 있다. 이 방법은 주성분간에 상관관계를 허용하는 기법으로 주성분간의 실제적인 관계를 나타내고자 하기 때문에 다소 설득력이 약하다.

본 연구에서는 주성분의 수를 결정하기 위해서 각각의 요인으로 설명할 수 있는 분산의 총합인 고유치(eigenvalue)를 1이상인 요인을 채택하여 주관적인 요소를 배제하였으며, 직각회전(orthogonal rotation)방법인 Varimax법을 이용하여 주성분 적재량을 산출하였다.

Ⅲ. 실험 및 분석방법

1. 시료채취

제주도는 북위 33°10' ~ 33°34', 동경 126°10' ~ 127°범위에 위치하고 있다. 한반도 남해 연안에서 약 100km 정도 남쪽에 위치하고 해발 1,950m의 한라산이 완만하게 해안까지 영향을 주며 단축 31km 장축 73km인 타원형의 섬이다. 지형 형태로 보면 해발고도 200m이하의 해안지대가 섬 전체 면적의 55.3%를 차지하며 주거지를 비롯하여 농경지 및 과수원으로 이용되고 있다. 고도 200~500m의 중산간 지대는 전체면적의 27.9%로 목야지나 유희지로 되어있고 고도 500~1000m 지대는 제주도 전체 면적의 12.3%로 삼림이나 버섯재배로 이용하고 있으며, 고도 1000m이상의 고산지대는 전체면적의 4.5%를 차지하며 한라산 국립공원으로 지정 보호되고 있다.

본 연구의 시료채취 장소는 제주도 북쪽 해안으로부터 약 2km 떨어진 제주시 이도2동에 위치한 제주시청 별관으로서 시료는 지상 약 12m의 옥상에서 채취하였다(Fig. 1). 본 연구의 시료채취가 이루어진 제주시 이도2동은 주거·상업 혼재 지역으로서 인구가 밀집되어 있으며 교통량이 많아 차량 정체현상이 두드러진 지역적 특성을 가지고 있다.

시료채취는 2002년 10월부터 2004년 8월까지 총 29회에 걸쳐 이루어졌으며 매 시료별 채취기간은 Table 1에서 보는 바와 같이 11~26일 범위였다.

분진의 포집장치로는 다단계 분진 포집기(8-stage non viable cascade impactor)를 사용하였다. 포집기간 동안의 평균 공기유량은 공기역학적 입경범위를 유지하기 위해서 1ACFM(약 28.3 L/min)이 유지되도록 조절하였으며 강우, 태양열, 바람 및 주변 환경으로부터 직접적인 영향을 배제하고 기기와 모터의 손상을 방지하기 위하여 PVC(polyvinyl chloride)판으로 자체 제작한 shelter내에 고정시켰다. Shelter의 지붕은 사방으로부터 공기의 유입이 방해받지 않도록 충

분한 여유 공간을 두고 설치하였으며 vacuum pump와 cascade impactor사이
 약 1m정도 이격시켜 시료채취에 대한 배기의 영향이 최소화되도록 하였다. 다단
 계 분진 포집장치는 관성충돌 원리를 이용하여 대기 중에 부유하는 분진의 공기
 역학적 직경에 따라 분리 포집하는 장치로 본 연구에 사용된 포집장치의 각 단
 별 분리입경 범위는 Table 2와 같다.

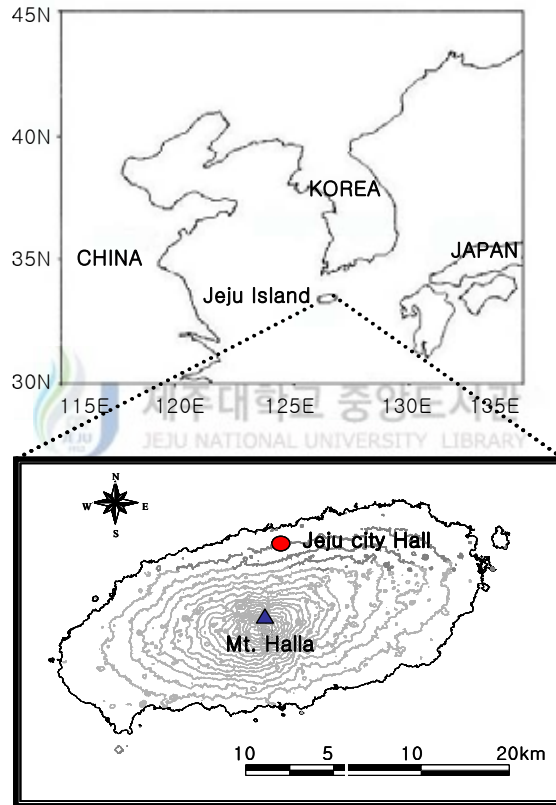


Fig. 1. The location of sampling site.

Table 1. Sampling note

Sample No.	Sampling Period	Sample No.	Sampling Period
CH1	10/02/02 ~ 10/16/02	CH16	09/06/03 ~ 09/22/03
CH2	10/16/02 ~ 10/30/02	CH17	09/22/03 ~ 10/07/03
CH3	11/04/02 ~ 11/19/02	CH18	10/16/03 ~ 10/30/03
CH4	11/25/02 ~ 12/09/02	CH19	10/30/03 ~ 11/13/03
CH5	01/07/03 ~ 01/23/03	CH20	11/18/03 ~ 12/01/03
CH6	01/23/03 ~ 02/06/03	CH21	12/22/03 ~ 01/17/04
CH7	02/10/03 ~ 02/24/03	CH22	02/06/04 ~ 02/17/04
CH8	02/24/03 ~ 03/12/03	CH23	02/17/04 ~ 03/01/04
CH9	03/14/03 ~ 03/27/03	CH24	03/15/04 ~ 04/01/04
CH10	03/27/03 ~ 04/10/03	CH25	04/14/04 ~ 04/29/04
CH11	04/10/03 ~ 04/25/03	CH26	04/29/04 ~ 05/14/04
CH12	04/28/03 ~ 05/16/03	CH27	05/18/04 ~ 06/12/04
CH13	05/16/03 ~ 06/02/03	CH28	06/12/04 ~ 07/01/04
CH14	08/06/03 ~ 08/19/03	CH29	07/12/04 ~ 08/02/04
CH15	08/20/03 ~ 09/01/03		

Table 2. Aerodynamic diameter for cascade impactor

Stage	0	1	2	3	4	5	6	7
Size Range, μm	9.0~10.0	5.8~9.0	4.7~5.8	3.3~4.7	2.1~3.3	1.1~2.1	0.7~1.1	0.4~0.7

시료의 포집을 위하여 사용된 여지는 미량원소와 이온성분을 분석할 때 여지 자체의 blank 농도가 낮은 장점을 가지고 있는 membrane filter(Seoul Science,

Mixed esters of Cellulose membrane, $\Phi=80\text{mm}$, pore size= $1.0\mu\text{m}$)를 각 단별로 사용하였다.

여지는 시료포집 전·후로 48시간 이상 데시케이터에 보관하여 항량시킨 후 0.01mg의 감도를 갖는 전자저울로 무게를 측정하였으며, 시료포집 전과 후의 무게차이로 분진량을 산출하였다.

시료가 포집된 여지는 분석을 위하여 전처리 하기 전까지 페트리 디쉬에 넣어 파라필름으로 밀봉한 후 4°C로 냉장보관 하였다.

입자가 포함된 여지는 전처리를 위하여 시료 성분이 떨어져 나가지 않도록 주의 하면서 반으로 자른 후 한 부분은 수용성 이온성분 분석에 나머지 부분은 불용성 미량원소 분석에 사용하였다.

2. 시료의 전처리 및 분석방법



1) 수용성 이온성분

대기부유분진 중 수용성 이온성분의 분석을 위해서 시료여지를 적당한 크기로 잘게 절단하여 cap test tube에 넣고 초순수 30mL를 가한 다음 Vortex Mixer를 이용하여 교반시킨 후 초음파추출기에 넣어 30분간 추출하였다. 초음파 추출 후 다시 한번 Vortex Mixer를 이용하여 교반시키고 MFS사의 직경25mm, pore size 0.45 μm 인 cellulose syringe filter를 사용하여 여과한 후 여액을 분석용 시료로 하였다. 분석용 시료는 분석하기 전까지 4°C이하로 냉장보관 하였다.

수용성 이온성분은 Na^+ , NH_4^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} 항목에 대하여 전처리된 시료용액을 Ion Chromatography법으로 분석하였다. 본 연구에 사용된 IC(Metrohm, model Modula IC)는 2개의 Metrhom Modula IC와 Autosampler를 동시에 연결시킨 시스템으로 시료를 1회 주입하여 양이온과 음이온을 동시에 분석할 수 있도록 구성되었으며 분석조건은 Table 3에 나타내었다.

Table 3. IC analysis condition

Pump : 709 IC Pump		
Detector : 732 IC Detector		
Flow Rate : 1.0mL/min		
	Cation	Anion
Column	Metrohm Metrosep C 2 150	Metrohm Metrosep A SUPP 4
Eluent	4mM HNO ₃	1.8mM Na ₂ CO ₃ /1.7mM NaHCO ₃
Injection Volume	100μL	20μL
Suppressor	-	753 Suppressor Module (suppressor solution =0.1%H ₂ SO ₄)

2) 불용성 미량원소성분

대기부유분진 중 불용성 미량원소의 분석을 위해서 microwave digestion 전처리법을 준용하여 CEM사의 MARS 5(microwave accelerated reaction system)를 이용한 질산·염산 전처리 방법을 사용하였다. 이 방법은 기존의 hot plate 방법에 비해 시료의 오염이 적고, 밀폐용기의 이용으로 휘발성 성분의 손실이 최소일 뿐 아니라 짧은 시간에 여러 개의 시료를 동시에 추출해 낼 수 있어 파괴분석법의 전처리로 지금까지 알려진 방법 중 가장 효과적인 방법이다(ORD, 1999; US EPA, 1998a).

여지의 분진 포집면을 아래로 향하게 하여 테프론 재질의 vessel에 넣고 질산(HNO₃)과 염산(HCl)이 3:1의 비율로 조제된 혼합산 용액을 12mL가한 후 마이크로파를 조사하여 10분 동안 온도를 175℃로 올리고 다시 이 온도에서 5분간 유지시킨 후 서서히 온도를 떨어뜨려 분해하였다. 분해과정이 끝난 용액은 Whatman사의 직경13mm, pore size 0.45μm인 PVDF syringe filter로 여과한 후 초순수를 사용하여 최종적으로 용량플라스크에서 25mL로 표충하여 분석용 시료로 하였고 필터보정(filter blank)은 시료를 채취하지 않은 여지를 위와 같은 과정으

로 추출하여 보정하였다.

전처리를 거친 시료는 ICP법으로 Al, Ca, Fe, K, Mg, Na, S, Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Mn, Mo, Ni, Pb, Sr, Ti, V, Zn에 대하여 분석하였고 검량선 작성시 사용한 표준용액은 시료의 농도에 따라 고농도 성분들은 0.01~5.0 $\mu\text{g}/\text{mL}$, 저농도 성분들은 0.01~1.0 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 범위로 조제하였다. 본 연구에 사용된 ICP-AES(Thermo Jarrel Ash, model IRIS-DUO)의 분석 조건은 Table 4와 같다.

Table 4. ICP-AES analysis condition

Operation Mode : Simultaneous Mode

Plasma Type : Radial, Axial

RF Power : 1150W

RF Frequency : 40.68MHz

Auxiliary Flow : 0.5L/min

Nebulizer Flow : 28.06psi

Nebulizer Pressure : 35psi, 28psi

Air Flow Rate : Outer=16.0L/min

Inner=0.5L/min

Nebulizer=28.06psi

Pump Rate : 130rpm

Detection Wavelength(nm)

Al : 396.152	Ca : 317.933	Fe : 259.837
K : 766.490	Mg : 202.582	Na : 588.995
S : 182.034	Ba : 233.527	Cd : 214.438
Co : 28.616	Cr : 267.716	Cu : 324.754
Mn : 257.610	Mo : 202.030	Ni : 221.647
Pb : 220.353	Sr : 346.446	Ti : 334.941
V : 309.311	Zn : 213.856	

IV. 결과 및 고찰

1. 대기부유분진의 질량농도 분포특성

1) 계절별 분포특성

본 연구지역에서 2002년 10월부터 2004년 8월까지 측정된 대기부유분진의 농도를 Fig. 2에 나타냈다. 측정기간 중의 제주도 지역 대기부유분진의 농도범위는 $11.36 \sim 69.39 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 으로 변화폭이 아주 크게 나타났다. 평균농도는 $39.42 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 으로써 본 연구와 같은 제주도 지역에서 1999년 3월부터 2000년 2월까지의 기간 중에 측정된 부유분진 평균농도($27 \mu\text{g}/\text{m}^3$)에 비해 다소 높게 나타났으나(양, 2000) 수원지역 $69.6 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (김과 김, 2000), 서울지역 $59.6 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (신 등, 2002), 부산 $59 \mu\text{g}/\text{m}^3$, 대구 $70 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (진 등, 2003)등 타 도시와 비교할 때 낮은 농도를 나타내고 있었다.

Fig. 3은 총 29회 채취된 분진시료를 채취기간에 따라 계절별로 분류하여 부유분진의 계절별 질량농도 분포를 나타낸 것이다. 각 계절별 농도변화를 통계학적 방법으로 비교할 수 있는 일원분산분석에 의하여 살펴본 결과, 대기부유분진 ($p=0.006$)은 통계학적으로 유의한 계절변동을 나타냈다.

계절별 부유분진의 평균농도를 살펴보면 봄, 여름, 가을 및 겨울철이 각각 $44.14, 19.64, 37.26, 46.46 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 으로 봄, 가을 과 겨울의 평균농도는 거의 비슷한 값을 나타내지만 여름철 평균농도는 타 계절에 비해 아주 낮은 특징을 보여주고 있다. 이는 여름철에는 화석연료의 사용량이 다른 계절에 비해 상대적으로 감소함에 따라 대기부유분진의 발생량이 적을 뿐 아니라 측정기간 동안의 제주도 강수량을 계절별로 나타낸 Fig. 4에서 알 수 있는 바와 같이 여름철이 다른 계절에 비하여 강우량이 많기 때문에 강우에 의한 제거효과(rain out and wash out)와 지표면이 습한 상태로 유지되어 비산 토양입자가 적어지는 등의 영향을 받아 낮은 농도를 나타낸 것으로 판단된다. 봄철은 중국에서 우리나라로 편서풍을 타고 장거리 이동한 황사의 영향, 꽃가루의 영향으로, 가을, 겨울철은 대기가 건조하고

난방을 위한 연료의 소비증가로 인한 부유분진의 발생량이 많아지기 때문에 여름철에 비하여 부유분진의 농도가 높게 나타나는 것으로 판단된다.

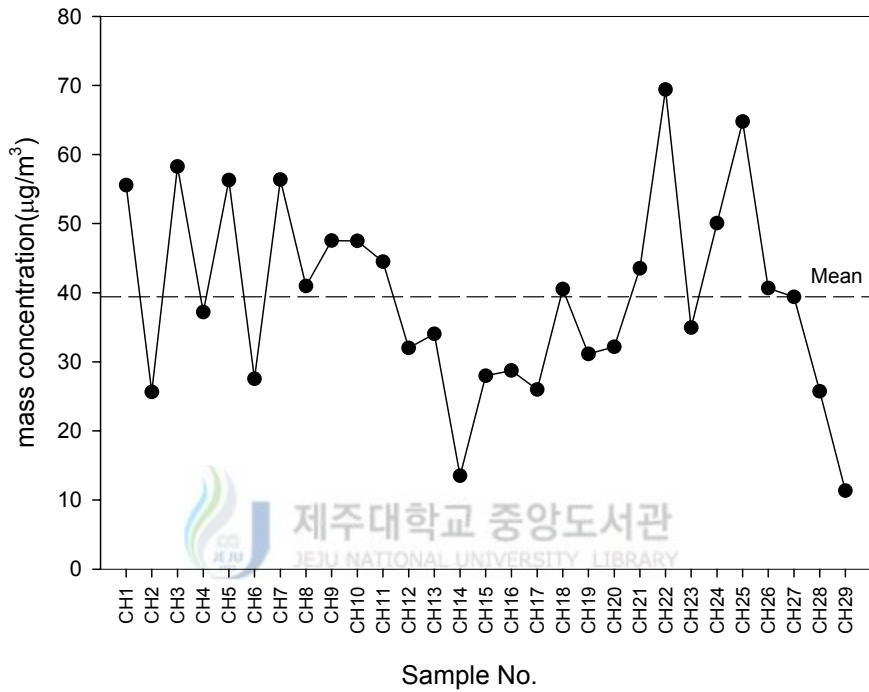


Fig. 2. Mass concentration of atmospheric PM10 in Jeju city during sampling period.

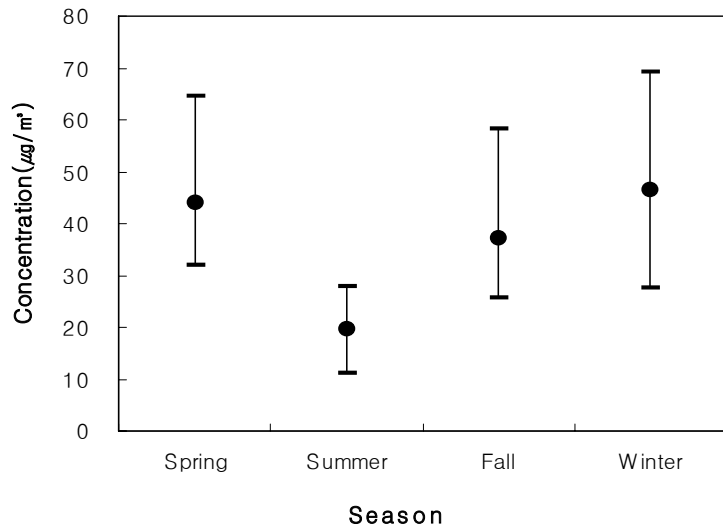


Fig. 3. Seasonal mass concentration of atmospheric PM10 in Jeju city.

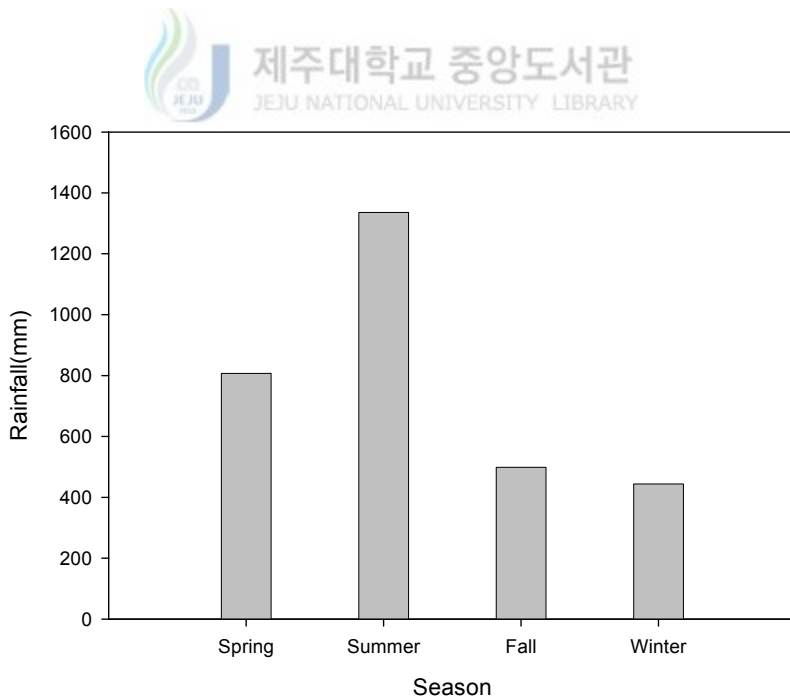


Fig. 4. Seasonal variations of rainfall in Jeju city during sampling period.

2) 입경별 분포특성

Table 5에 부유분진의 질량농도에 대한 입경별 평균치와 최소, 최대치 등을 정리하여 나타냈다. Table 5에서 보면 측정기간 동안 $3.3\mu\text{m}$ 이상의 조대입자 평균농도는 $17.01\mu\text{g}/\text{m}^3$ 으로 PM10농도의 약 43.15%를 차지하고 $3.3\mu\text{m}$ 미만의 미세입자는 $22.41\mu\text{g}/\text{m}^3$ 으로 약 56.85%를 차지하고 있다. 이와 같은 농도비율은 도심지역의 대기 부유분진 중 미세입자의 농도가 조대입자에 비해 상대적으로 높은 다른 연구 결과들과 유사한 경향을 보이고 있다.(손 등, 1991; 신, 1995).

Fig. 5는 부유분진의 계절별 평균농도의 입경별 분포특성을 나타낸 것이다. Fig. 5에서 보면 미세한 영역에서는 완만한 하나의 peak가 나타나고 조대입자 영역에서는 폭이 좁은 2개의 peak가 나타나는 삼산형 분포(tri-modal distribution)를 나타내는 질량농도의 입경분포 특성을 보이고 있음을 알 수 있다. 일반적으로 대기부유분진은 $2.5\mu\text{m}$ 를 중심으로 조대입자 영역과 미세입자 영역에서 peak를 보이는 이산형 분포(bi-modal distribution)를 나타낸다고 알려져 있다. 그러나 이러한 일반적인 경향은 지역에 따라 차이를 보였는데 우선 내륙에 위치한 전형적인 도시지역인 수원시의 경우에는 $2.1\mu\text{m}$ 를 중심으로 이산형 분포를 보이는 반면(신, 1995) 해안에 위치한 제주도 북제주군 함덕에서의 측정결과는 본 연구결과와 유사하게 조대입자 영역에서 다소 불분명한 2개의 peak가 나타나 전체적으로는 삼산형 분포를 보이고 있음을 알 수 있었다(양, 2002). 이러한 결과를 볼 때 주로 자연적 기원으로부터 유래한 조대입자인 경우에도 발생원에 따라 뚜렷한 입경분포 차이를 보이는 것을 알 수 있었으며, 본 연구 결과와 다른 연구 결과들을 비교해 보면 $10\mu\text{m}$ 부근에서 나타나는 뚜렷한 peak는 비산해염에 크게 영향을 받은 것으로 판단된다.

한편, 입경에 따른 농도분포를 계절별로 살펴보면 봄, 여름, 가을, 겨울은 모두 비슷한 분포를 보이는데 여름철은 전 입경범위에 걸쳐 농도가 낮아지고 있으며 특히, 조대입자 영역인 $9.5\mu\text{m}$ 부근의 peak가 급격히 낮아지는 것을 볼 수 있다. 이는 앞에서 설명하였듯이 여름철 강수에 의한 것으로 강수에 의한 대기부유분진의 제거효과는 조대입자가 미세입자보다 높은 세정효율을 보이며(Zinder, 1988) 또한 조대입자 영역에 주로 기여하는 토양 및 도로 먼지 등이 지면의 wet

condition으로 인해 재비산 되는 정도가 급격히 감소했기 때문에 9.5 μm 부근의 peak가 급격히 낮아지는 것으로 판단된다.

Table 5. Mass concentration of atmospheric PM10 in Jeju city

No. of Stage	Particulate matters in air($\mu\text{g}/\text{m}^3$)					Particle Mode
	Size Range(μm)	Mean	Standard Deviation	Min.	Max.	
0	9.0~10.0	4.06	2.65	0.76	12.28	Coarse 17.01 (43.15%)
1	5.8~9.0	4.80	2.69	0.95	13.83	
2	4.7~5.8	2.96	1.50	0.19	6.81	
3	3.3~4.7	5.19	2.06	1.42	9.75	Fine 22.41 (56.85%)
4	2.1~3.3	4.58	1.70	1.54	7.97	
5	1.1~2.1	5.05	2.00	1.06	9.07	
6	0.7~1.1	6.95	2.60	2.31	12.62	
7	0.4~0.7	5.84	2.14	1.06	10.49	
Total						39.42

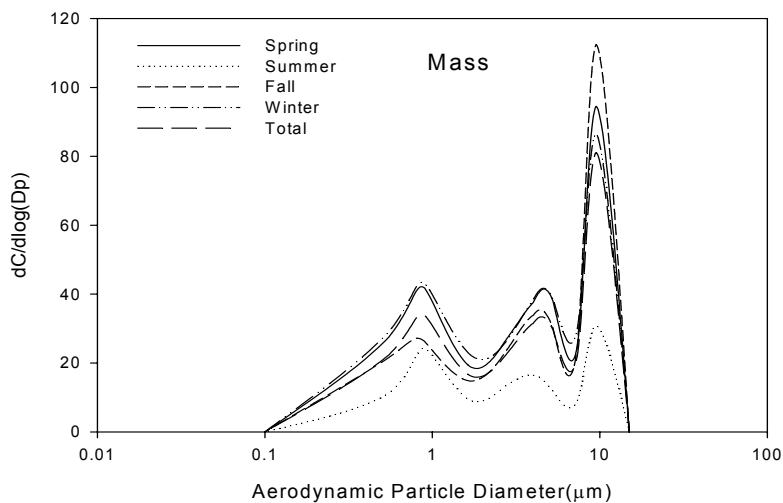


Fig. 5. Size distribution of mass concentration of atmospheric PM10 in Jeju city.

2. 성분별 농도분포특성

1) 수용성 이온성분의 농도분포특성

(1) 수용성 이온성분의 질량 조성비

일반적으로 대기시료의 분석 신뢰도를 확인하기 위한 방법으로는 양이온과 음이온간의 이온수지(ion balance)를 비교하는 방법이 이용되고 있다(Harrison과 Pio, 1983; Sequeira 와 Lung, 1995). 이온수지 비교법은 용해된 성분들의 양이온 당량농도의 합과 음이온 당량농도의 합 간의 상관성을 비교하는 방법이다. 대기 분진시료의 경우 대체적으로 유사한 성분들이 함유되어 있기 때문에 시료의 매트릭스가 비슷하고 주성분들의 양이온 당량농도 합과 음이온 당량농도 합 간의 상관성은 비교적 직선성을 잘 나타내는 것으로 조사되고 있다.

2002년 10월부터 2004년 8월까지 제주시청 별관 옥상에서 채취한 29개 시료에 대해 대기부유분진 중에 함유된 주요 수용성 이온성분인 Na^+ , NH_4^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} 의 양이온과 Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} 의 음이온 성분을 분석하고 양이온과 음이온 당량농도 합 간의 상관성을 조사한 결과를 Fig. 6에 나타내었다. 결과에서 보듯이 양이온과 음이온 당량농도 간의 상관계수는 0.82로 비교적 높은 값을 나타내었고 양이온과 음이온 당량농도의 비가 1.08로써 본 연구의 대기부유분진 중 수용성 이온성분의 분석결과는 비교적 신뢰할만한 것으로 판단된다.

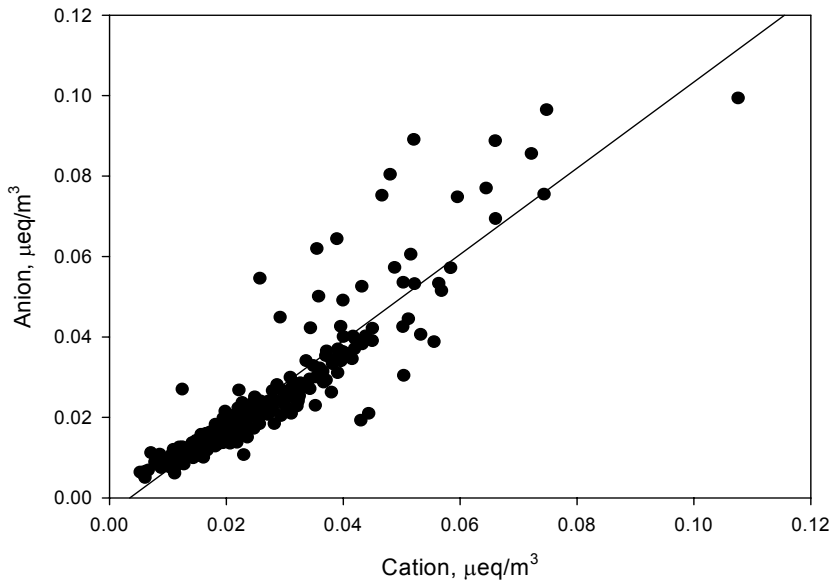


Fig. 6. Correlations between cations and anions.

Fig. 7에는 측정기간 중 부유분진에 함유된 수용성 이온성분들의 질량농도를 기준으로 계산한 평균조성비를 나타냈다. 대기부유분진에 대한 각 수용성 이온성분의 기여율은 양이온이 $\text{NH}_4^+ > \text{Na}^+ > \text{Mg}^{2+} > \text{Ca}^{2+} > \text{K}^+$ 순으로 음이온은 $\text{SO}_4^{2-} > \text{NO}_3^- > \text{Cl}^-$ 순으로 나타났고 전체적으로는 $\text{SO}_4^{2-} > \text{NO}_3^- > \text{NH}_4^+ > \text{Cl}^- > \text{Na}^+ > \text{Mg}^{2+} > \text{Ca}^{2+} > \text{K}^+$ 의 순으로 나타났다. 이들 성분 중 양이온과 음이온에서 각각 가장 높은 농도를 나타낸 NH_4^+ 의 평균농도는 $1.739\mu\text{g}/\text{m}^3$ 으로서 전체 양이온 성분의 43%를 차지하였고 SO_4^{2-} 의 농도는 $5.072\mu\text{g}/\text{m}^3$ 으로서 전체 음이온 성분의 52%를 차지하였다.

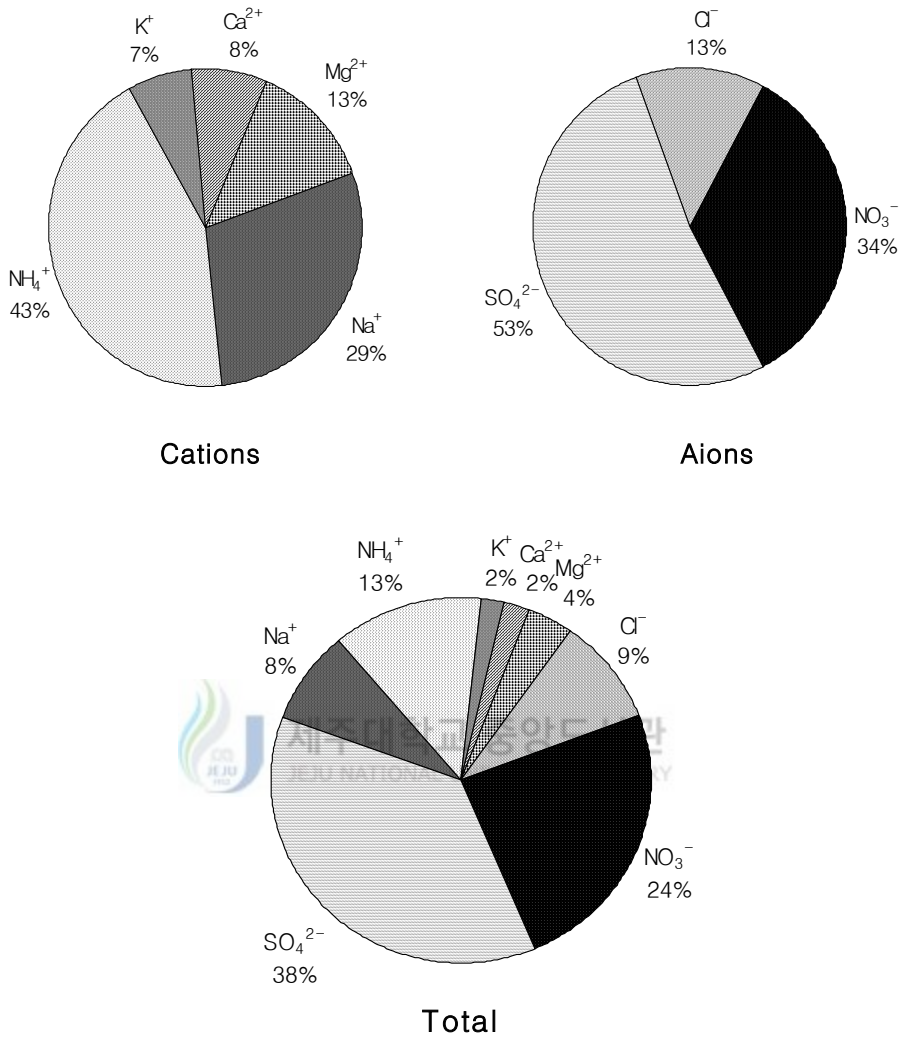


Fig. 7. Mass composition of water-soluble ionic components in atmospheric PM10 in Jeju city.

(2) 수용성 이온성분의 계절별 분포특성

Table 6에 각각의 이온성분들의 계절별 농도를 정리하여 나타내었다. 음이온과 양이온에서 각각 가장 높은 농도를 보이는 SO_4^{2-} 와 NH_4^+ 의 계절별 평균농도는 겨울 > 봄 > 여름 > 가을의 순으로 나타났다. NH_4^+ 의 경우 봄과 겨울의 평균치는 비슷한 수준으로 나타났고 평균농도가 가장 낮은 값을 나타낸 가을과는 1.6배 정

도의 차이를 보였다. Matsumoto(1984)는 대기 중에서 NH_3 와 NH_4^+ 농도를 측정 한 결과, NH_3 농도는 여름에 높고 겨울에 낮으며 계절변동이 큰 반면 NH_4^+ 농도는 겨울에 약간 높지만 그 변동은 적은 것으로 보고한 바 있다. SO_4^{2-} 가 겨울철에 가장 높은 농도를 보이는 것은 겨울철 난방 등의 영향으로 대기 중에 SO_2 등의 오염물질의 배출량이 증가하기 때문으로 판단된다.

Table 6. Statistical summary of water-soluble ionic components in atmospheric PM10 in Jeju city($\mu\text{g}/\text{m}^3$)

Season		Na^+	NH_4^+	K^+	Ca^{2+}	Mg^{2+}	Cl^-	NO_3^-	SO_4^{2-}
Spring	Ave.	0.940	1.995	0.259	0.161	0.713	0.921	3.472	5.448
	S.D.	0.330	0.453	0.055	0.046	0.209	0.502	0.642	1.751
	Max.	1.661	2.943	0.371	0.255	1.045	1.892	4.366	7.847
	Min.	0.584	1.529	0.179	0.110	0.413	0.299	2.429	2.314
Summer	Ave.	0.898	1.445	0.129	0.095	0.227	0.615	2.423	4.820
	S.D.	0.195	0.365	0.054	0.058	0.110	0.242	0.546	2.053
	Max.	1.019	1.944	0.178	0.156	0.360	0.860	3.086	7.748
	Min.	0.606	1.115	0.056	0.039	0.090	0.348	1.754	3.137
Fall	Ave.	1.456	1.276	0.241	0.540	0.361	1.703	2.881	4.113
	S.D.	0.241	0.273	0.085	0.549	0.149	0.491	0.426	1.508
	Max.	1.836	1.752	0.362	1.440	0.656	2.450	3.654	7.283
	Min.	1.083	0.952	0.144	0.114	0.201	0.989	2.305	2.618
Winter	Ave.	1.276	2.074	0.396	0.392	0.582	1.719	4.195	5.778
	S.D.	0.255	0.941	0.128	0.249	0.402	0.309	1.466	2.196
	Max.	1.609	4.016	0.626	0.857	1.154	2.105	6.620	9.327
	Min.	0.860	1.497	0.251	0.183	0.161	1.323	2.220	3.900
Annual	Ave.	1.158	1.740	0.269	0.312	0.517	1.287	3.339	5.073
	S.D.	0.351	0.644	0.117	0.348	0.299	0.614	1.020	1.867
	Max.	1.834	4.016	0.626	1.440	1.154	2.450	6.620	9.327
	Min.	0.584	0.952	0.056	0.039	0.090	0.299	1.754	2.314

해염기원 성분인 Na^+ , Cl^- 의 농도를 보면 Na^+ 는 봄에 $0.940\mu\text{g}/\text{m}^3$, 여름에 $0.898\mu\text{g}/\text{m}^3$, 가을에 $1.456\mu\text{g}/\text{m}^3$, 겨울에 $1.276\mu\text{g}/\text{m}^3$ 이고 Cl^- 는 봄에 $0.921\mu\text{g}/\text{m}^3$, 여름에 $0.615\mu\text{g}/\text{m}^3$, 가을에 $1.703\mu\text{g}/\text{m}^3$, 겨울에 $1.719\mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 가을, 겨울철에 고농도를 나타내고 있다. 이는 제주의 저고도 지역에서 나타나는 경향과 일치하는 것으로 겨울철에는 일반적으로 풍속이 증가하고, 대기의 수직적인 혼합이 매우 활발해져 대기 중의 해염의 농도가 크게 증가하게 된다(Carmichael 등, 1997). 또한 대부분의 해염성분의 농도는 주로 풍속에 의하여 결정되는데(Chen 등, 1997) 겨울철 해양 쪽에서 불어오는 강한 북동풍에 의한 해양성 에어로졸의 영향 때문인 것으로 판단된다.

NO_3^- 는 겨울($4.195\mu\text{g}/\text{m}^3$) > 봄($3.472\mu\text{g}/\text{m}^3$) > 가을($2.881\mu\text{g}/\text{m}^3$) > 여름($2.424\mu\text{g}/\text{m}^3$)의 순으로 K^+ 의 계절별 농도분포 경향은 겨울($0.396\mu\text{g}/\text{m}^3$) > 봄($0.259\mu\text{g}/\text{m}^3$) > 가을($0.241\mu\text{g}/\text{m}^3$) > 여름($0.129\mu\text{g}/\text{m}^3$)의 순으로 나타나 이 두 성분은 부유분진 농도의 계절변화와 같은 경향을 보였다.

Ca^{2+} 는 봄, 여름, 가을, 겨울에 각각 $0.161\mu\text{g}/\text{m}^3$, $0.095\mu\text{g}/\text{m}^3$, $0.540\mu\text{g}/\text{m}^3$, $0.392\mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 가을 > 겨울 > 봄 > 여름의 순으로 나타났으며 Mg^{2+} 는 봄($0.713\mu\text{g}/\text{m}^3$) > 겨울($0.582\mu\text{g}/\text{m}^3$) > 가을($0.361\mu\text{g}/\text{m}^3$) > 여름($0.227\mu\text{g}/\text{m}^3$)의 순으로 나타나고 있었다.

수용성 이온성분의 농도분포를 좀 더 구체적으로 파악하기 위하여 각 이온성분의 농도를 계절별로 구분하여 각각 백분율로 구한 결과를 Fig. 8에 나타냈다. 그림에서 보면 봄, 여름철의 경우 SO_4^{2-} > NO_3^- > NH_4^+ > Na^+ > Cl^- > Mg^{2+} > K^+ > Ca^{2+} , 가을철에 SO_4^{2-} > NO_3^- > Cl^- > Na^+ > NH_4^+ > Ca^{2+} > Mg^{2+} > K^+ , 겨울철에 SO_4^{2-} > NO_3^- > NH_4^+ > Cl^- > Na^+ > Mg^{2+} > K^+ > Ca^{2+} 의 순서로 계절에 상관없이 양이온 중에서는 NH_4^+ 와 Na^+ 가 우점성분으로 나타났으며, 음이온 중에서는 인위적 기원의 성분인 SO_4^{2-} 와 NO_3^- 가 차지하는 비중이 크게 나타났다. 대기부유분진 중의 수용성 이온성분 총질량 중 이들 네 가지 우점성분이 차지하는 비중은 약 82% 이상이었다. 이와 같은 결과는 해안에 바로 인접한 지역인 제주도 고산(김 등, 1996)이나 부산의 해운대(양 등, 1999)와 같이 해염의 영향을 주로 받는 지역과는 다소 차이가 있었다. 이들 지역의 경우 음이온은 SO_4^{2-} , 그 다음으로 Cl^- 가 차지하는 비중이 크게 나타났다. 반면 본 연구 지역과 같이 해안으로부터 어느

정도 떨어진 지점에 위치한 부산 대연동 부경대학교(양 등, 1999)지점의 경우 본 연구에서 우점성분으로 나타난 4가지 이온성분이 수용성 이온성분의 총질량 중 차지하는 비율이 77.10%로 이온성분의 대부분을 차지하고 있었다.

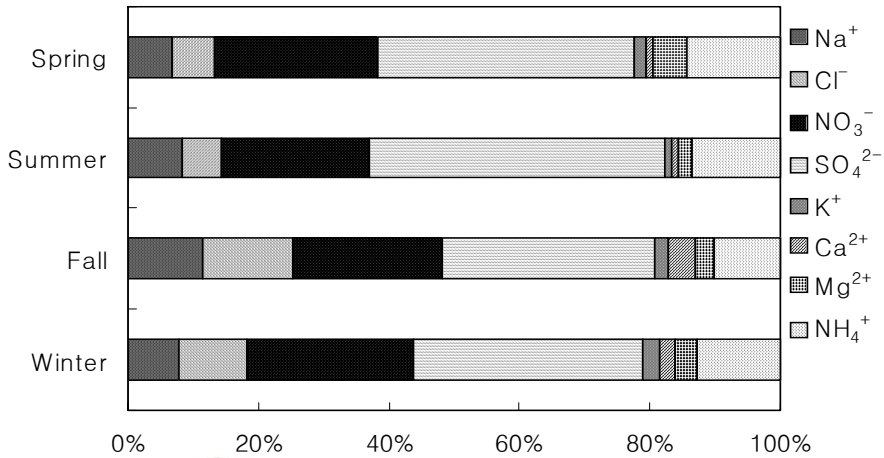


Fig. 8. Seasonal mass composition of water-soluble ionic components in atmospheric PM10 in Jeju city.

(3) 수용성 이온성분의 입경별 분포특성

Fig. 9과 Fig. 10에는 각 입경별 수용성 이온성분들의 질량조성비를 나타내었다. Fig. 9과 Fig. 10에서 보면 NO₃⁻는 전 입경범위에 걸쳐 질량조성비가 비교적 고르게 분포하고 있으며 Na⁺, Cl⁻, Ca²⁺, Mg²⁺등 주로 자연적 배출원에서 기인하는 성분들은 조대입자 영역에서는 높은 비중을 차지하고 있으나 마지막 6단과 7단의 미세입자 영역으로 갈수록 비중이 감소하고 있다. 반면에 인위적 기원의 성분인 SO₄²⁻나 NH₄⁺는 미세입자영역으로 갈수록 비중이 증가하고 있음을 알 수 있다.

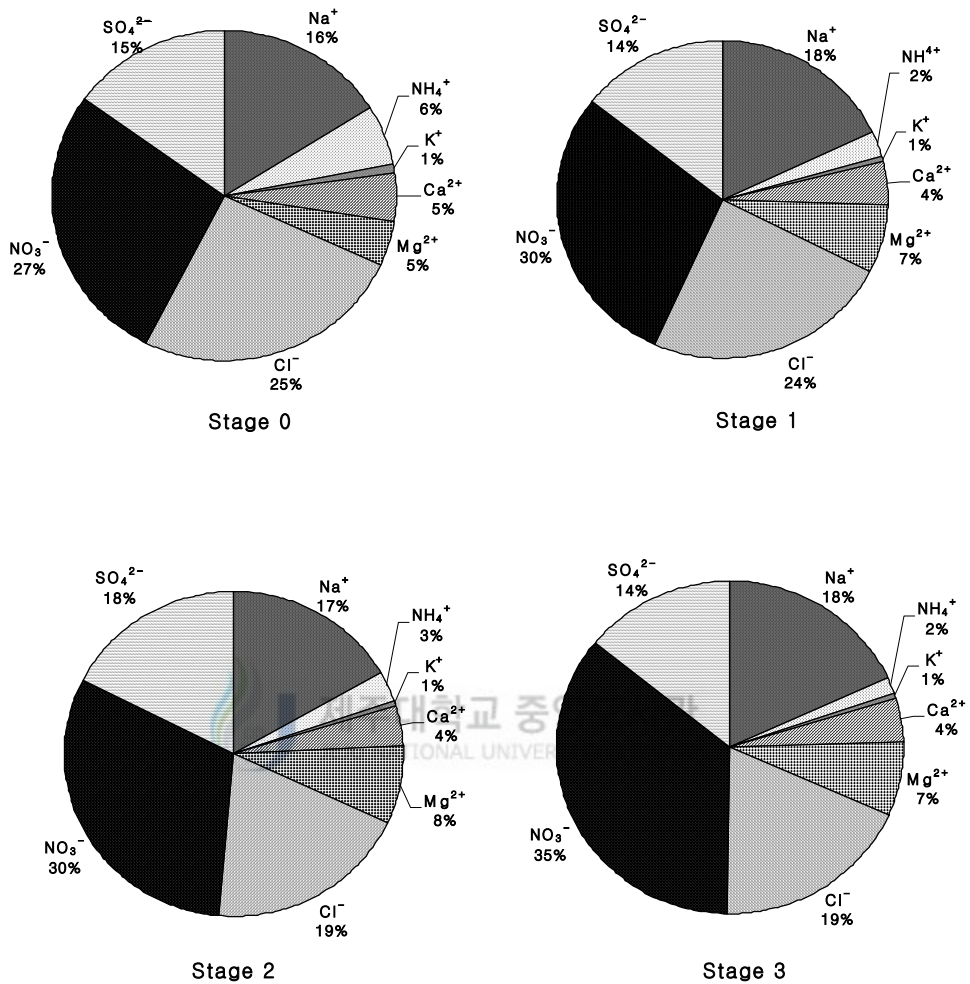


Fig. 9. Mass composition of water-soluble ionic components in atmospheric PM10 of stage 0~3 of cascade impactor.

대기 중에 존재하는 NH_4^+ 는 NH_3 의 생성과 밀접한 관계가 있는데 일반적으로 대기 중 NH_3 의 주요 발생원은 토양으로서 토양 중의 NH_3 생성 박테리아의 활동과 농업지역에서 사용되는 비료의 사용량에 따라 대기 중 농도는 많은 영향을 받는 것으로 알려져 있으나(강, 1998; 송, 1996) 본 연구가 이뤄진 제주시와 같이 비농업지역의 경우 인구밀도나 교통량 등과 관련된다는 보고도 있다(Suh 등, 1995). 도시 대기 중에 존재하는 NH_4^+ 의 경우, 자연적으로 발생된 NH_3 가스가 대

기 중에서 수분에 용해된 후 SOx, NOx, 산성 미스트(mist)와 결합하여 입자상의 NH₄NO₃, NH₄HSO₄, (NH₄)₂SO₄를 형성하여 1μm 이하의 미세입자 형태로 존재한다(Nishikawa 등, 1991). 이러한 과정은 대기온도와 매우 밀접한 관계가 있으며, 기온이 높을 때는 가스상 생성 반응이 더 잘 진행되지만 반대로 기온이 낮아질 경우 반응과정이 입자상 생성으로 진행되기 때문에 기온이 낮은 겨울철에 NH₄⁺의 농도가 비교적 높다고 알려져 있으며(Stelson 등, 1979, 1982) 이러한 사실은 앞서 언급한 본 연구에서도 확인할 수 있었다.

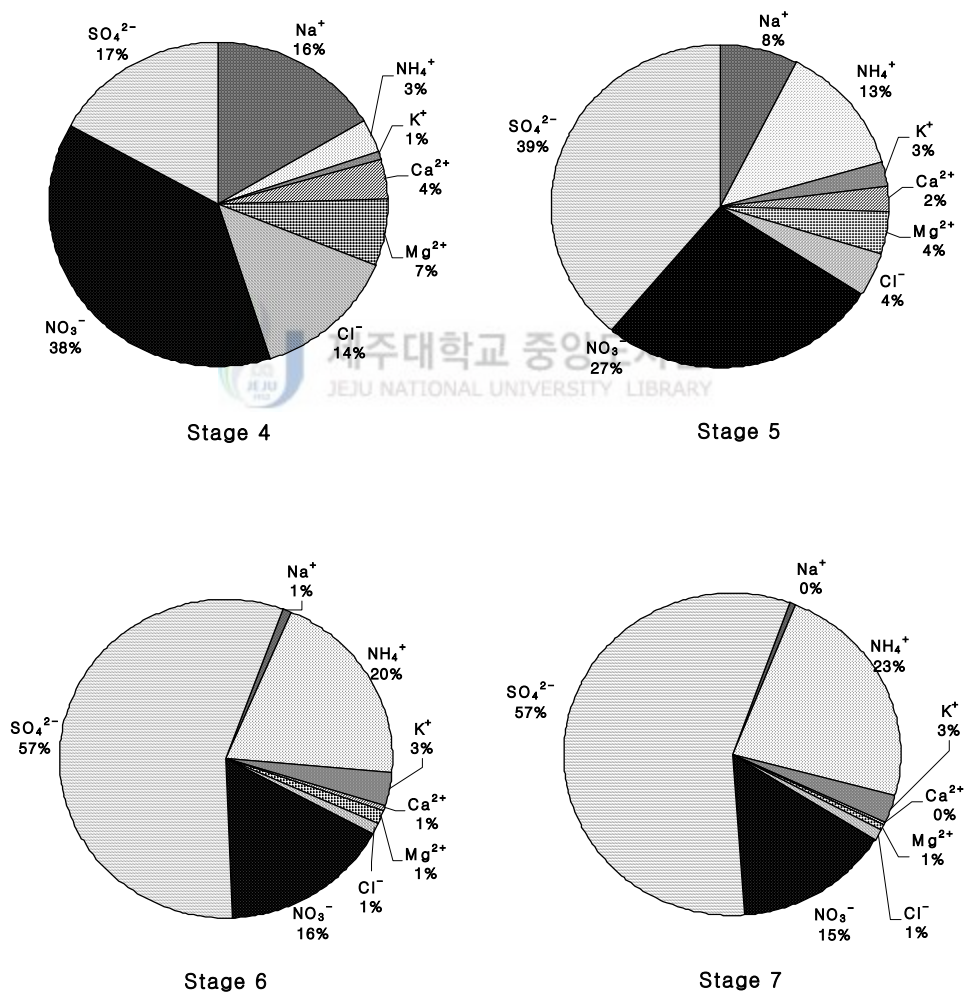


Fig. 10. Mass composition of water-soluble ionic components in atmospheric PM10 of stage 4~7 of cascade impactor.

따라서 NH_4^+ 의 입경별 농도분포는 Fig. 11에서 보는 바와 같이 조대입자 영역인 $9.5\mu\text{m}$ 부근에서도 peak가 나타나긴 하지만 최고 peak는 $0.9\mu\text{m}$ 에서 나타나는 이산형 분포를 보이고 주로 미세입자 영역에 존재하고 있음을 알 수 있다.

미세입자 영역의 우점성분인 SO_4^{2-} 의 생성메커니즘은 연소과정에서 대기 중으로 배출되는 가스상 SO_2 가 시간이 경과함에 따라 대부분 SO_4^{2-} 형태로 산화되는 생성과정과 비산해염에 기인한 생성과정이 있는 것으로 알려져 있다(Carmichael 등, 1997; Gordon, 1988). 전자의 경우 대기 중 수분이나 태양광의 강도 및 유기산화물, 탄소, 암모니아 등의 타 오염물질의 농도에 따라 크게 영향을 받는 것으로 알려져 있다(일본과학기술정보센터, 1979). 후자의 경우 Na^+ 를 지표원소로 하여 해염기원의 SO_4^{2-} (ss- SO_4^{2-})와 비해염기원의 SO_4^{2-} (nss- SO_4^{2-})의 기여량을 다음 식을 이용하여 산정할 수 있다(Nishikawa 등, 1991).

$$\text{ss-SO}_4^{2-} = 0.251\text{Na}^+$$

$$\text{nss-SO}_4^{2-} = \text{SO}_4^{2-} - \text{ss-SO}_4^{2-}$$



여기서, Na^+ 와 SO_4^{2-} 는 관측치이며, 0.251은 해수 중 $\text{SO}_4^{2-}/\text{Na}^+$ 의 당량비를 말한다.

이와 같은 방법으로 산정된 해염기원의 SO_4^{2-} 와 비해염기원의 SO_4^{2-} 의 값을 입경별로 정리하여 Table 7에 나타냈다. Fig. 12에는 SO_4^{2-} 의 입경별 농도분포를 해염기원(ss- SO_4^{2-})과 비해염기원(nss- SO_4^{2-})으로 구분하여 나타냈다. Table 7에서 보는 바와 같이 SO_4^{2-} 에 대한 해염입자의 기여도는 $2.1\mu\text{m}$ 보다 큰 조대입자 영역에서는 평균 27.63%, 미세입자에서는 1.84%로 해염기원의 SO_4^{2-} 는 미세입자보다 조대입자에 많이 기여하고 있지만 전체적으로 보았을 때 본 연구에서 측정된 SO_4^{2-} 는 대부분 인위적 기원에 의한 것임을 알 수 있었고 이들 비해염기원의 SO_4^{2-} 는 주로 미세입자 영역에 분포하고 있음을 알 수 있다.

위에서 설명한 NH_4^+ , SO_4^{2-} 와 함께 주요 이온성분인 NO_3^- 의 경우 인위적인 성분이지만 주로 조대입자 영역에 분포하는 것으로 알려져 있다(김 등, 1999). 이는 조대영역에 있는 염기성 해염입자 혹은 황사 등의 영향으로 인해 조대입자 영역

의 토양입자의 농도가 높을 경우 이들 조대영역의 입자와 NO_2 , HNO_3 등의 기체상 질소산화물과의 반응으로 인해 조대입자 영역에 분포하게 되는 것이다(Gao 등, 1996; Nishikawa 등, 1991; Prospero 와 Savoie, 1989). 본 연구에서 NO_3^- 는 $9.5\mu\text{m}$, $4\mu\text{m}$ 그리고 $0.9\mu\text{m}$ 영역에서 peak를 나타내면서 조대입자 영역과 미세입자 영역에 비교적 고른 농도분포를 나타내고 있으며 이와 같이 NO_3^- 가 조대입자와 미세입자 영역에 나뉘어 분포하는 경향은 다른 연구에서도 보고되고 있다(Gao 등, 1996; Kim 등, 1998; Wolff 등, 1986). 한편 NO_3^- 의 입경별 농도분포를 계절별로 살펴보면 계절에 따라 미세입자 영역인 $0.9\mu\text{m}$ 에서 peak의 변화가 심하게 나타났다. 겨울철에는 peak가 조대입자 영역의 peak와 비슷한 수준으로 높게 나타났지만 여름철의 경우 조대입자와 비교하였을 때 peak가 상당히 낮게 나타났는데 이는 NO_3^- 의 경우 휘발성이 강한 물질로서 온도 의존성을 고려할 수 있다. 일반적으로 미세입자 영역에 존재하는 NO_3^- 는 NH_4NO_3 형태로 존재하는데 (Milford와 Davison, 1987) 기온이 높을 경우 입자상 NH_4NO_3 가 휘발성이 크기 때문에 쉽게 휘발되어 손실이 발생하게 된다. 예를 들어 캘리포니아에서 측정 한 바에 따르면 온도가 높은 여름철에 NH_4NO_3 의 대부분인 30~60%가 휘발되는 것으로 보고하고 있다(Chow 등, 1994a).

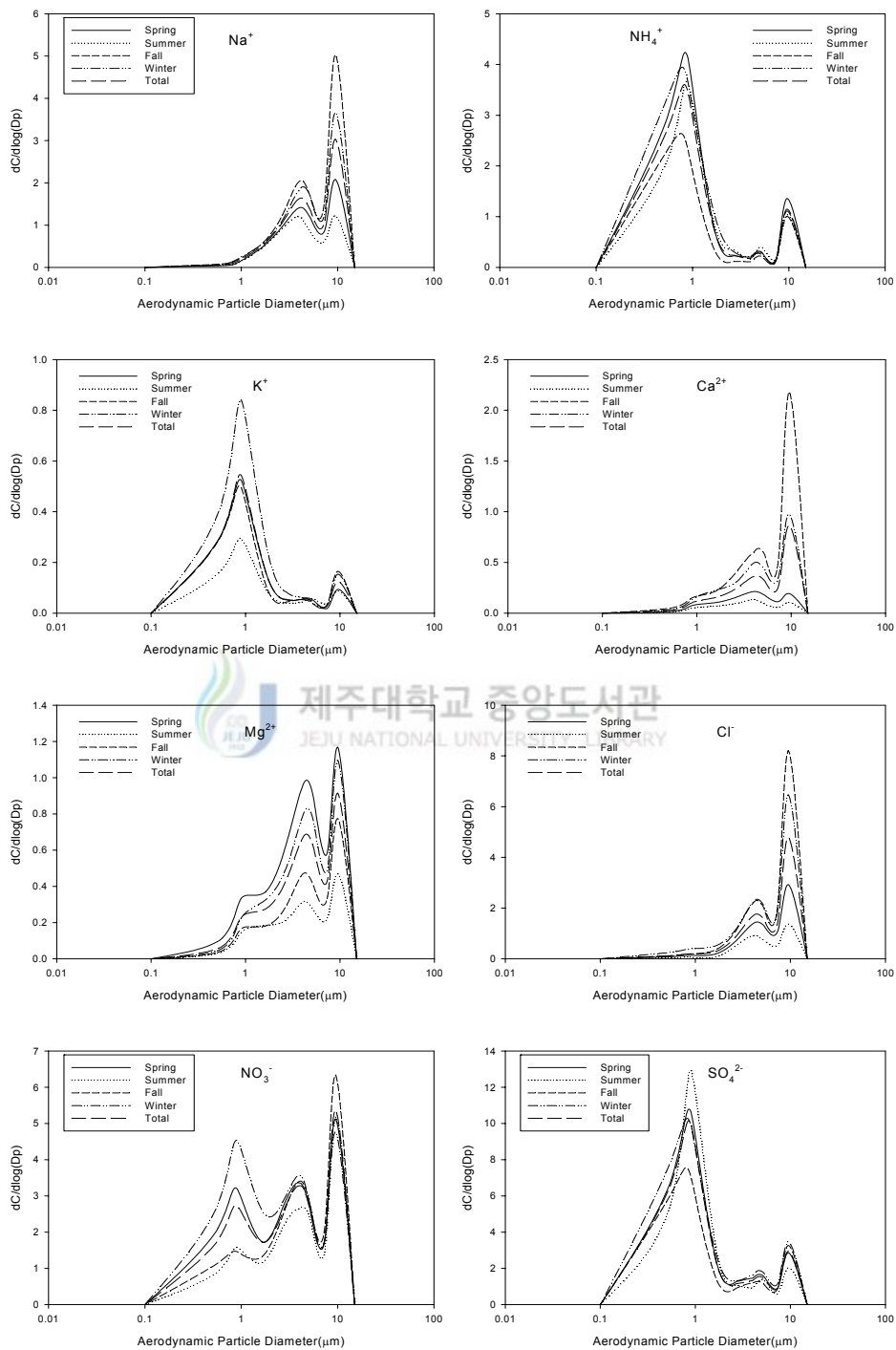


Fig. 11. Size distribution of water-soluble ionic components in atmospheric PM10 in Jeju city.

Table 7. Contribution of sea salt to SO_4^{2-} in atmospheric PM10 in Jeju city

No. of Stage	Size Range(μm)	ss- SO_4^{2-}	nss- SO_4^{2-}	SO_4^{2-}	Contribution of Sea alt(%)
0	9.0~10.0	0.037	0.099	0.136	26.97
1	5.8~9.0	0.057	0.124	0.180	31.44
2	4.7~5.8	0.032	0.102	0.134	23.84
3	3.3~4.7	0.065	0.140	0.205	31.59
4	2.1~3.3	0.054	0.170	0.224	24.27
5	1.1~2.1	0.035	0.682	0.717	4.93
6	0.7~1.1	0.007	1.863	1.870	0.38
7	0.4~0.7	0.004	1.602	1.606	0.22

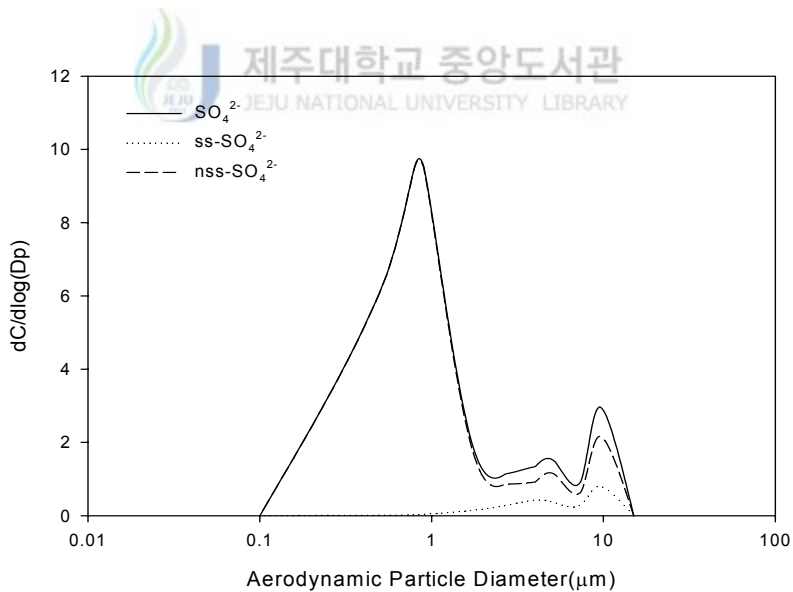


Fig. 12. Size distribution of ss- SO_4^{2-} , nss- SO_4^{2-} in atmospheric PM10 in Jeju city.

제주도는 사면이 바다로 둘러싸여 있는 지리적 특성과 강한 바람이 자주 부는 기후학적 특성상 비산해염의 영향을 많이 받을 것으로 예상되기 때문에 해염입자의 영향을 정량적으로 파악할 필요가 있다. 이에 따라 본 연구에서는 대기부유분진 중 수용성 이온성분에 대한 해염입자의 영향을 평가하기 위하여 Na^+ 를 지표성분으로 하여 주요 수용성 성분들에 대하여 농축계수(enrichment factor)를 다음 식에 의해 계산하였다(이호근 등, 1995; Chesselet 등, 1972; Davis, 1972; Nishikawa 등, 1986).

$$E.F = (C_x / C_{\text{Na}^+})_{\text{Aerosol}} / (C_x / C_{\text{Na}^+})_{\text{Seawater}}$$

위 식에서 $(C_x / C_{\text{Na}^+})_{\text{Seawater}}$ 는 해수 중의 Na^+ 와 Cl^- , SO_4^{2-} , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} 의 농도비이고, $(C_x / C_{\text{Na}^+})_{\text{Aerosol}}$ 는 에어로졸 중의 Na^+ 와 Cl^- , SO_4^{2-} , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} 의 농도비이다. 위의 식으로 계산된 해양농축인자는 그 값이 1에 가까울수록 주로 해염으로부터 대기로 유입된 것을 의미하며 1보다 크면 해염이외의 오염원으로부터 상당량 유입되었음을 의미한다. 본 연구에서 계산된 해양농축계수를 Table 8에 나타냈다. Table 8에서 보면 Cl^- 의 농축계수는 마지막 단인 7단에서 1.26로 나타났고 그 밖의 입경범위에서는 모두 1 이하로 나타났는데 이는 해염입자에 H_2SO_4 , HNO_3 등의 산성물질들이 부착되면 Cl^- 가 증기압과 농도차이에 의해 SO_4^{2-} 나 NO_3^- 로 치환되어 가스상 HCl 상태로 휘발되는 염소손실(chloride loss effect)에 의한 것으로 추정되며 이러한 염소손실 현상은 기존 연구에서도 자주 언급되었다(Kerminen 등, 1998; Pakkanen 등, 1996; Zhuang 등, 1999). 비록 본 연구에서 상당부분의 염소손실이 발생한 것으로 추정되지만 Cl^- 와 Na^+ 의 상관계수가 0.84로 서로 강한 양의 상관성을 나타내어 Cl^- 는 해염입자의 지표물질인 Na^+ 와 동일한 기원을 갖는 것으로 판단된다. 미세입자 영역인 마지막 7단에서 해양농축계수가 1보다 크게 나타난 것은 해염 이외의 Cl^- 의 배출원이 있음을 의미하는데 이는 플라스틱 조각에 따른 배출과 화학공장에서 배출이 주로 알려져 있다(김 등, 1999). 이들 성분의 입경분포를 살펴보면 두 성분 모두 $2.1\mu\text{m}$ 이상의 조대입자 영역에서 이산형 분포를 나타내고 있으며 $9.5\mu\text{m}$ 부근에서 최고

peak를 보이고 있다.

SO²⁻의 해양농축계수 값은 3.18~458.02로 앞서 설명하였듯이 대부분 비해양 기원의 영향을 받고 있음을 알 수 있다.

Ca²⁺, Mg²⁺도 모든 입경범위에서 해양농축계수 값이 1보다 크게 나타나 해양 이외의 유입원에 의한 영향을 많이 받고 있는 것으로 판단된다. 이들 성분의 입경별 농도분포를 살펴보면 Ca²⁺와 Mg²⁺ 모두 주로 조대입자 영역에 존재하며 4 μm와 9.5μm부근에서 peak를 나타내는 이산형 분포를 보이고 있다.

한편, K⁺는 3.3μm를 기준으로 그 이상의 입자에서는 해염입자의 영향을 주로 받고 있는 것으로 판단되나 Fig. 11에 나타난 입경별 농도분포를 살펴보면 K⁺는 0.9μm 범위에서 뚜렷한 peak를 나타내는 것으로 보아 대부분 미세입자 영역에 존재하고 있으며 미세입자 영역에 존재하는 K⁺는 해염이외의 다른 유입원이 있음을 알 수 있었다.

Table 8. Seawater enrichment factor of water-soluble ionic components in atmospheric PM10 in Jeju city

No. of Stage	Size Range(μm)	Cl (1.80)	SO ₄ ²⁻ (0.25)	K ⁺ (0.04)	Ca ²⁺ (0.04)	Mg ²⁺ (0.12)
0	9.0~10.0	0.87	3.72	1.03	7.19	2.40
1	5.8~9.0	0.74	3.19	0.70	6.18	3.15
2	4.7~5.8	0.65	4.21	0.81	5.99	3.78
3	3.3~4.7	0.58	3.18	0.82	5.61	3.37
4	2.1~3.3	0.48	4.14	1.29	5.96	3.38
5	1.1~2.1	0.32	20.38	8.71	8.01	4.58
6	0.7~1.1	0.81	264.34	96.13	18.70	13.46
7	0.4~0.7	1.26	458.02	133.85	13.95	9.69

2) 불용성 미량원소성분의 농도분포특성

(1) 불용성 미량원소성분의 농도수준

측정기간 동안 불용성 미량원소 성분의 평균농도를 Table 9에 정리하였다. 미

량원소의 평균농도는 S > Na > Ca > Fe > K > Al > Mg > Zn > Pb > Ti > Mn > Ni > Ba > Cr > Cu > V > Sr > Mo > Cd > Co의 순으로 나타났다. 분석 대상금속 성분 중 농도가 가장 높게 나타난 성분은 S로 평균 $5980.869 \pm 8596.169 \text{ ng/m}^3$ 으로 나타났으며 이는 부유분진의 15.17%에 해당된다. S는 인위기원의 성분으로서 제주 배경농도지역인 고산에서 2002년에 측정된 S(2326.3 ng/m^3)의 약 2.5배에 달하고 있었다. 그 다음으로 높은 농도를 나타낸 성분은 Na, Ca, Fe, K, Al, Mg였으며, 각각의 평균농도는 1358.354, 547.506, 538.343, 501.831, 438.584, 260.259 ng/m^3 이었고 부유분진 질량농도에 대한 금속성분의 비율은 각각 3.45, 1.39, 1.37, 1.27, 1.11, 0.66%를 나타냈으며 나머지 원소들은 극미량으로 함유되어 있는 것으로 나타났다.

Table 10은 미량원소 성분들의 농도를 국내외의 다른 도시지역들과 비교한 결과이다. 제시한 지역의 농도들은 각각 다른 기간에 수행된 결과이며 측정방법이 동일하지 않기 때문에 절대적인 비교는 어렵지만 농도수준의 비교는 가능할 것으로 판단된다.

신 등(2002)이 1992년 9월부터 1997년 8월까지 서울시 화양동 건국대학교에서 측정한 결과를 보면 해염기원 성분인 Na는 본 연구에 비해 약 2.4배 정도 낮은 수준을 보인 반면 Pb, Zn과 같이 자동차관련 오염물질이나 연소관련 시설에서 주로 배출되는 것으로 알려진 Ni, V등과 같은 인위적 기원의 성분들은 본 연구에 비해 2.4~9.5배 높은 수준을 보이고 있다. 한편, 토양기원인 Al, Ca 및 Fe는 본 연구의 농도보다 1.6~3.0배 정도 높은 농도를 보였다.

1987년 Los Angeles의 결과를 보면 토양기원이나 해염기원 성분인 Al, Ca, Fe, Na등은 본 연구에서와 비슷한 수준을 보였으며 Pb, Zn은 각각 84 ng/m^3 , 114 ng/m^3 로 제주시 지역보다 다소 높은 경향을 보였다.

1997년부터 1998년까지 이탈리아의 도시지역 Milan에서의 농도수준은 신 등(2002)이 측정한 결과와 유사한 수준으로 본 연구지역에서보다는 대부분의 성분이 고농도를 보이고 있었다.

측정기간 동안 본 연구지역에서의 농도수준은 성분에 따라 다르지만 해염성분인 Na를 제외한 대부분의 미량원소 농도가 다른 지역보다 낮은 수준을 나타내고

있음을 확인 할 수 있었다.

Table 9. Concentration of trace elements in atmospheric PM10 in Jeju city(ng/m³)

Element	Average	Standard Deviation	Minimum	Maximum
Al	438.584	309.218	103.943	1499.530
Ca	547.506	311.070	81.451	1114.972
Fe	538.343	276.382	118.872	1142.479
K	501.831	297.481	66.602	1174.606
Mg	260.529	130.362	85.221	724.321
Na	1358.354	505.180	525.025	2356.066
S	5980.869	8596.169	865.577	30225.222
Ba	13.497	3.645	6.617	20.887
Cd	0.816	0.398	0.208	1.945
Co	0.450	0.252	0.131	1.103
Cr	9.224	18.525	1.278	96.457
Cu	7.567	2.503	3.005	13.956
Mn	16.864	9.220	1.720	40.389
Mo	1.681	0.625	0.290	2.755
Ni	13.826	14.012	1.833	66.028
Pb	39.452	18.054	8.762	84.024
Sr	3.655	1.990	0.788	10.672
Ti	31.283	15.477	9.734	66.921
V	3.804	1.847	0.662	8.521
Zn	81.108	35.526	18.622	155.266

Table 10. Comparison of trace elements concentrations(ng/m^3) in various cities

Elements	This Study	Seoul ¹⁾	Los Angeles (USA) ²⁾	Milan (Italy) ³⁾
Al	438.584	1322	758	1420
Ca	547.506	893	585	1415
Fe	538.343	1001	836	1835
K	501.831	851	237	480
Mg	260.529			
Na	1358.354	559	1632	
S	5980.869			
Ba	13.497			
Cd	0.816			
Co	0.450			
Cr	9.224	6.3	23	7
Cu	7.567			
Mn	16.864	34.5	33	35
Mo	1.681			
Ni	13.826	33.6	5	5
Pb	39.452	248	84	215
Sr	3.655			
Ti	31.283	124	77	63
V	3.804	36.2	5	5
Zn	81.108	323	114	213

1) Shin 등(2002), mean of 60samples (PM_{10}) during the annual

2) Chow 등(1994), mean of 11 samples (PM_{10}) during the summer and fall

3) Marcazzan 등(2001), mean of 47 samples(PM_{10}) during the winter and summer

(2) 불용성 미량원소성분의 계절별 분포특성

Table 11에 불용성 미량원소 성분들을 계절별로 분류하여 각 성분의 평균농도

와 표준편차 그리고 농도범위를 나타냈으며, Fig. 13에는 각 성분의 계절별 평균 농도분포를 비교하여 나타냈다. 대기부유분진에 대한 미량원소 성분의 기여도를 계절별로 살펴보면 S성분이 전 계절에 걸쳐 가장 높은 농도를 보였고 다음으로 Na가 높게 나타났다.

S성분의 계절별 평균농도는 봄, 여름, 가을, 겨울철에 각각 10980ng/m³, 8878ng/m³, 1843ng/m³, 1913ng/m³로 봄철이 가장 높고 가을철이 가장 낮은 농도를 보이고 있다. 일반적으로 대부분의 성분들은 봄철 혹은 가을, 겨울철에 고농도를 보이고 여름철에 가장 낮은 경향을 보이고 있으나 S의 경우 다른 성분들과는 조금 다른 결과를 나타내고 있으며 Cr, Mo, Ni성분 또한 여름철이 가을이나 겨울철 보다 높은 농도를 보이고 있다.

Na성분의 농도는 봄, 여름, 가을, 겨울철에 각각 1158.70, 792.09, 1645.40, 1639.10ng/m³로 여름철에 가장 낮은 농도를 보였으며 가을, 겨울철에 비슷한 수준으로 높게 나타나고 있는데 이는 해염성분인 Na⁺, Cl⁻의 계절별 농도변화와도 일치하고 있었다.

대기 중의 금속들은 기원에 따라 몇 가지로 구분되는데 분석대상 성분 중 Al, Ca, Fe, Mg등은 일반적으로 토양기원으로 알려져 있으며 이러한 성분들은 다른 계절에 비해 봄철의 농도가 높은 것으로 조사되었다. 특히 Al의 경우 여름철보다 약 5.0배 높은 농도를 나타내고 있는데 봄철에 토양기원 성분의 농도가 높게 나타나는 것은 중국 대륙으로부터 기원하는 황사현상의 영향으로 판단되며 이러한 계절적인 차이는 서해연안이나 고산지역에서도 관측된 바 있다(Choi 등, 1999).

Table 11. Statistical summary of trace elements in atmospheric PM10 in Jeju city(ng/m³)

	Spring	Summer	Fall	Winter	Spring	Summer	Fall	Winter	
Al	570±215 (206~909)	114±10 (104~128)	453±471 (139~1500)	420±136 (164~571)	Cr	13.30±29.27 (1.54~96.46)	12.58±14.04 (1.28~32.89)	7.87±10.63 (1.58~33.82)	3.03±1.93 (1.33~6.52)
Ca	766±211 (445~1074)	153±67 (81~233)	484±327 (240~1115)	534±263 (245~854)	Cu	7.96±2.84 (3.02~13.96)	5.74±2.90 (3.01~9.65)	7.37±2.45 (3.29~10.95)	8.28±1.68 (6.16~10.75)
Fe	687±206 (313~953)	271±127 (119~399)	538±376 (223~1142)	478±175 (164~664)	Mn	20.41±5.32 (12.97~30.86)	4.84±2.64 (1.72~7.76)	15.33±11.81 (5.68~40.39)	20.43±7.25 (6.14~27.30)
K	433±262 (156~822)	214±135 (67~357)	537±285 (223~951)	725±288 (334~1175)	Mo	1.88±0.42 (1.10~2.28)	2.13±0.46 (1.58~2.51)	1.13±0.62 (0.29~2.27)	1.78±0.63 (0.98~2.76)
Mg	294±86 (144~431)	100±11 (85~109)	293±197 (148~724)	268±47 (181~321)	Ni	18.02±17.05 (8.29~66.03)	14.18±21.48 (1.86~46.28)	11.72±10.61 (4.42~37.02)	10.04±8.12 (1.83~24.16)
Na	1159±389 (659~1763)	792±191 (525~971)	1645±476 (772~2138)	1639±446 (1195~2356)	Pb	38.06±11.16 (19.88~51.76)	32.51±17.52 (16.98~53.89)	37.44±17.71 (16.06~68.11)	47.70±26.36 (8.76~84.02)
S	10980±10501 (1570~30225)	8878±13075 (1165~28446)	1843±1806 (866~6239)	1913±880 (999~3183)	Sr	4.15±2.43 (2.12~10.67)	1.27±0.62 (0.79~2.18)	3.69±1.62 (2.26~7.09)	4.28±1.31 (6.15~2.64)
Ba	14.11±3.43 (9.84~20.89)	10.36±3.06 (7.71~14.65)	14.40±4.53 (6.62~20.25)	13.39±2.73 (8.19~16.25)	Ti	39.00±13.89 (16.85~66.92)	13.54±3.96 (9.73~18.39)	27.66±18.01 (13.19~63.44)	34.53±10.16 (17.54~46.05)
Cd	0.75±0.43 (0.45~1.95)	0.73±0.69 (0.21~1.69)	0.86±0.36 (0.46~1.44)	0.90±0.22 (0.63~1.28)	V	5.23±1.72 (2.52~8.52)	2.61±0.84 (2.08~3.85)	2.55±1.54 (0.66~5.62)	3.89±1.39 (2.28~6.01)
Co	0.53±0.28 (0.14~1.10)	0.26±0.11 (0.17~0.40)	0.48±0.31 (0.13~1.07)	0.41±0.14 (0.26~0.62)	Zn	93.31±25.26 (69.01~146)	59.82±11.12 (46.11~73)	70.35±32.69 (30.43~123)	88.14±53.49 (18.62~155)



Fig. 13. Seasonal variation of trace elements in atmospheric PM10 in Jeju city.

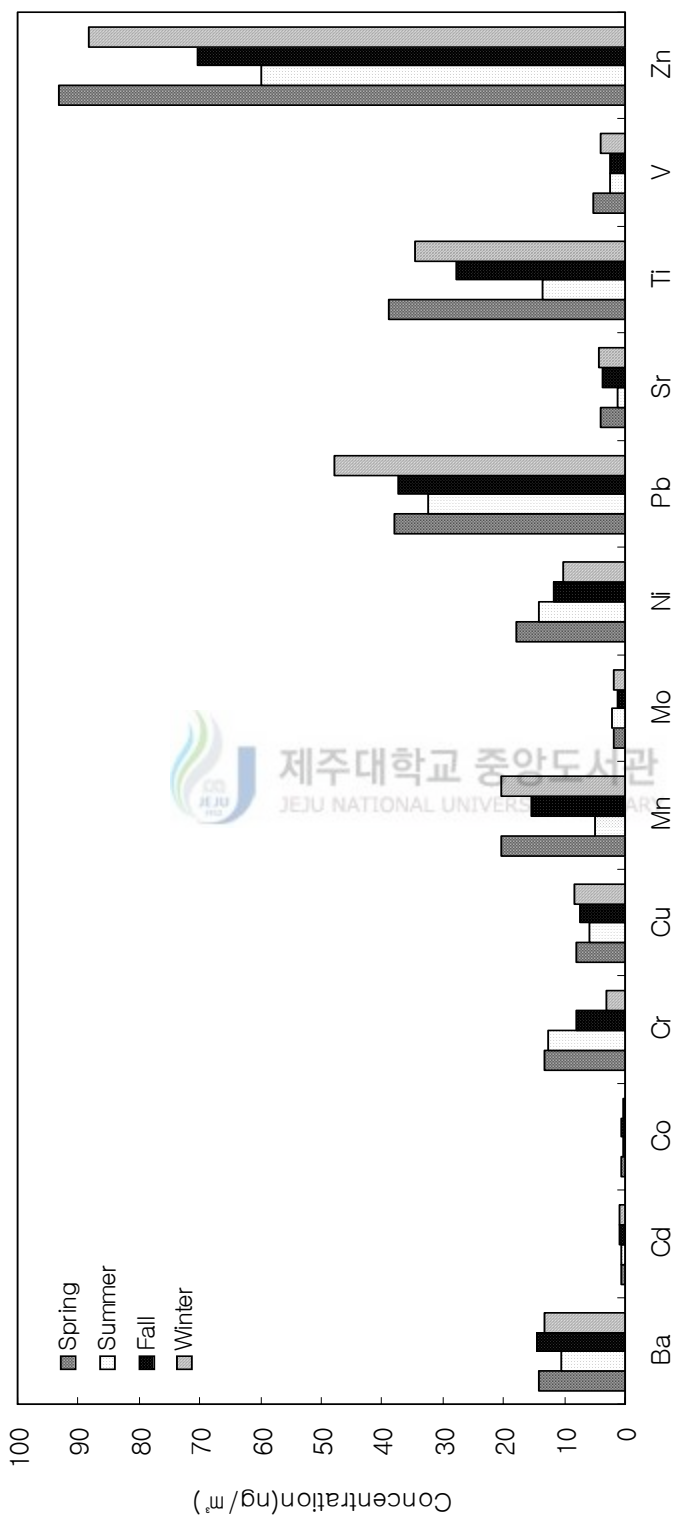


Fig. 13. Continue.

(3) 불용성 미량원소성분의 입경별 분포특성

불용성 미량원소 성분의 입경별 분포특성을 파악하기 위하여 입경에 따른 각 성분의 계절별 농도분포를 Fig. 14에 나타냈다. Al, Ca, Fe, Mg, Mn, Ti 등 일반적으로 토양기원으로 알려진 성분들의 입경별 농도분포를 살펴보면 Mn을 제외한 다른 성분들은 $4\mu\text{m}$, $9.5\mu\text{m}$ 에서 peak를 보이는 이산형 분포를 하고 있다. Mn은 토양에서 배출되는 성분 중의 하나로 철강공업 등의 산업적인 배출원과 화석연료의 연소시설에서 배출되기도 한다. Mn의 입경별 농도분포를 살펴보면 $9.5\mu\text{m}$ 부근에서 최고 peak를 나타내긴 하지만 미세입자 영역인 $0.9\mu\text{m}$ 에서도 미세한 peak를 보이는 삼산형 분포를 나타내고 있다. 이를 바탕으로 제주시 지역에서 측정된 Mn의 경우 토양의 영향뿐만 아니라 인위적 기원의 영향을 동시에 받고 있는 것으로 판단된다.

Na성분의 입경별 농도분포를 살펴보면 $10\mu\text{m}$ 와 $5.25\mu\text{m}$ 부근에서 peak를 보이는 이산형 분포를 나타내며 주로 조대입자 영역에 존재하고 있음을 확인 할 수 있다. 이는 해염성분인 Na^+ , Cl^- 의 농도분포와 일치하는 경향으로 Na성분 역시 주로 해염으로부터 유래되고 있기 때문인 것으로 판단된다.

K는 토양이나 연소시설에서 배출되며 입경별 농도분포는 토양기원의 영향을 많이 받는 붓철의 경우 조대입자 영역에서 최고 peak를 보였으며 난방 등 연소시설의 가동이 급증하는 겨울철의 경우 미세입자 영역에서 최고 peak를 보이고 있다.

인체에 유력한 발암물질(probable human carcinogen)인 Cd와 Pb는 국제사회에서 1차로 주목하고 있는 중금속 성분으로 Cd는 자연배출 비중도 작지 않지만 인위적 배출의 영향이 크며, 이 경우 비철금속 생산과 화석연료 연소, 소각이 원인일 수 있다(김, 2003). Pb는 자동차 배출원의 지표원소로 과거부터 사용되어져 왔으나 우리나라의 경우 1988년 이후 무연휘발유로의 전환정책이 효과적으로 수행되어 현재 무연휘발유는 사용되고 있지 않기 때문에 일부 무연휘발유로부터 소량의 납이 배출될 수는 있어도 이를 주요원인으로 생각하기는 어렵다(Liu, 2002). 하지만 아직까지도 도로주변에서 높은 농도를 나타내고 있으며(Simpson과 Xu, 1994) 자동차 이외의 배출원으로는 토양, 용융로, 연소관련 시설 및 도로면의

페인트 등을 들 수 있다(신 등, 2002). 이들 성분의 입경별 농도분포를 살펴보면 두 성분 모두 봄, 가을, 겨울철에 미세입자영역인 $0.9\mu\text{m}$ 부근에서 최고 peak를 보이며 주로 미세입자 영역에 존재하고 있는데 여름철의 경우 최고 peak가 조대입자 영역인 $10\mu\text{m}$ 부근에서 나타나고 있다.

한편 Pb와 높은 상관성을 보이는 Zn은 자동차의 타이어 제조시 가황촉진제로 첨가되어 사용되므로 자동차의 운행량에 비례하여 발생정도에 크게 영향을 미칠 것으로 추측할 수 있다. 뿐만 아니라 석탄 및 기름연료의 사용, 철 및 비철관련 금속산업에서 배출되기도 한다. Zn의 입경별 농도분포는 계절에 따른 차이 없이 $9.5\mu\text{m}$ 부근과 $0.9\mu\text{m}$ 부근에서 높은 peak를 나타내고 있다.

S, Cr, Ni, V등은 연소관련 시설에서 주로 배출되는 것으로 알려져 있다. S의 입경별 농도분포를 살펴보면 봄과 여름철의 경우 삼산형 분포를 나타내고 있는데 peak가 나타나는 입경범위가 계절에 따른 차이를 보이고 있다. 봄철의 경우 $0.9\mu\text{m}$, $4\mu\text{m}$, $9.5\mu\text{m}$ 에서 peak를 보이고 있으나 여름철의 경우는 $2.7\mu\text{m}$, $5.25\mu\text{m}$, $0.9\mu\text{m}$ 에서 peak를 보이며 조대입자에 기여하는 비율이 다른 계절에 비해 높게 나타났으며 가을, 겨울철의 경우는 미세입자 영역인 $0.9\mu\text{m}$ 에서 미세한 peak가 나타나고 있다. Cr, Ni, V는 미세입자 영역인 $0.9\mu\text{m}$ 에서도 peak가 약하게 나타나고 있으나 $4\mu\text{m}$ 와 $9.5\mu\text{m}$ 에서 뚜렷한 peak가 나타나는 이산형 분포를 하고 있으며 Co도 이들 성분과 아주 유사한 입경별 농도분포를 보이고 있다.

Ba, Cu은 인위적 기원의 성분이지만 앞에서 설명한 V, Cr과 같이 주로 조대입자에 분포하고 있는데 Yi 등(2001)도 이들 인위 기원성분의 경우 조대입자의 농도가 미세입자보다 높게 나타남을 확인한 바 있다.

Sr은 조대입자 영역인 $4\mu\text{m}$ 와 $9.5\mu\text{m}$ 부근에서 peak를 나타내며 이산형 분포를 나타내고 있다.

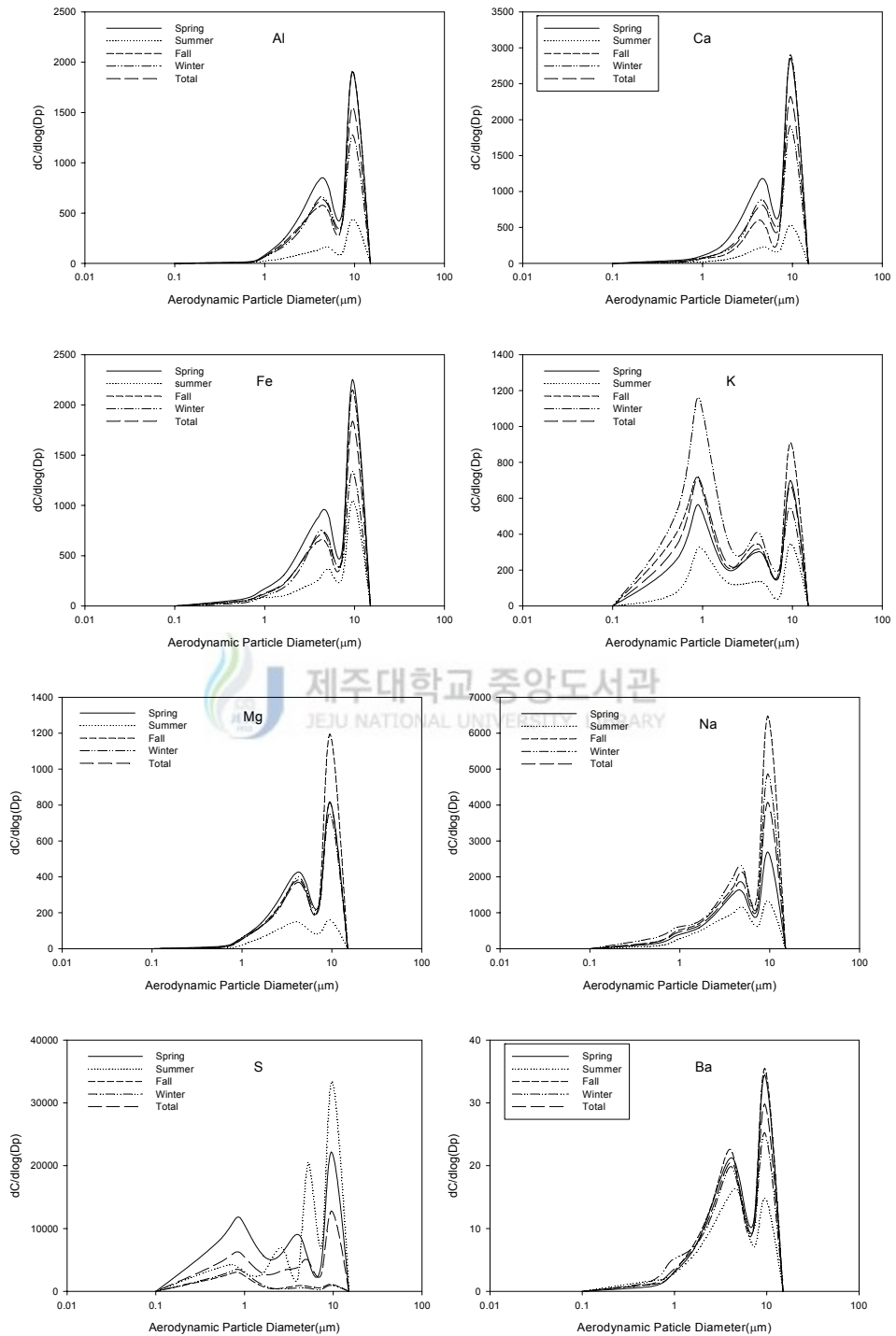


Fig. 14. Size distribution of trace elements in atmospheric PM₁₀ in Jeju city.

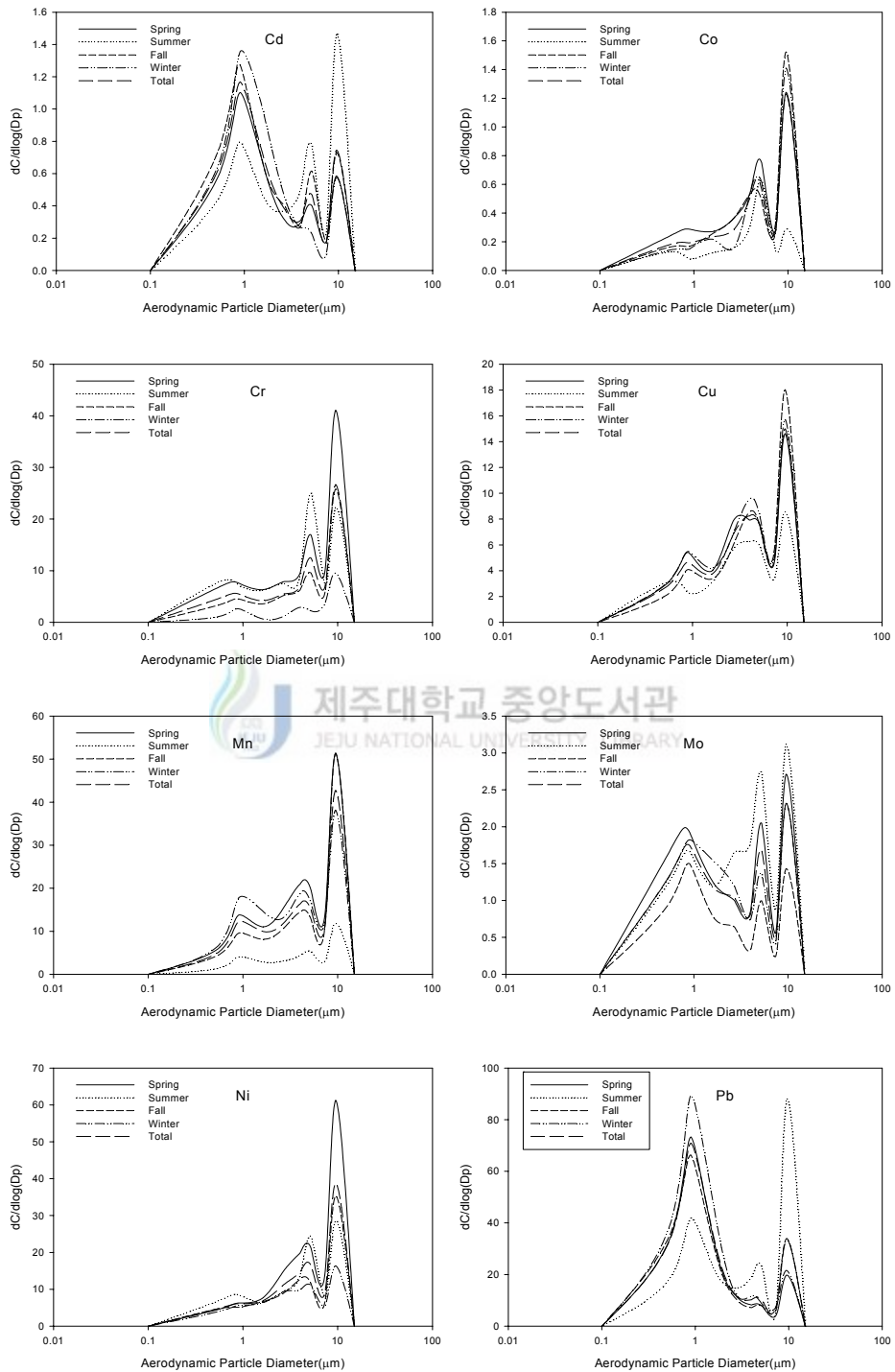


Fig. 14. Continue.

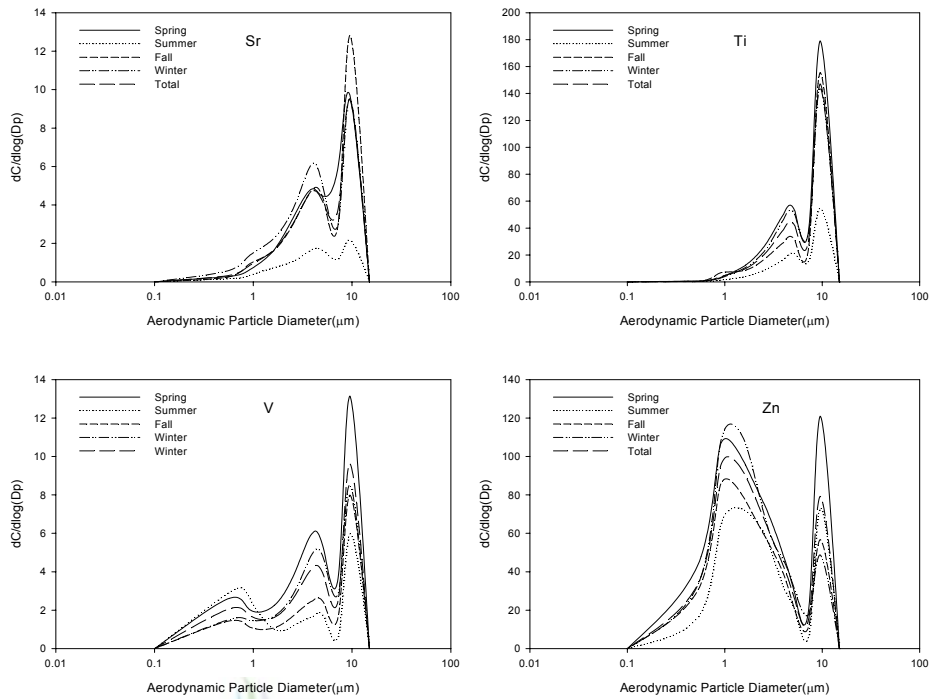


Fig. 14. Continue.



3. 주성분 분석을 이용한 대기부유분진의 오염원 추정

제주시 지역 대기부유분진의 농도에 영향을 미치는 오염원을 정성적으로 파악하기 위하여 오염원 추정에 가장 많이 사용되는 다변량 분석법(Multivariate Analysis Method) 중 주성분 분석(Principal Component Analysis)를 이용하였다.

주성분 분석은 많은 변수들의 상호관련성을 소수의 요인(factor)으로 추출하여 전체변수들의 공통요인을 찾아내 각 변수가 받는 영향의 정도와 그 집단의 특성을 규명하는 통계분석 방법이다. 주성분 분석은 오염원의 기여도를 정량화할 수 없는 문제점을 가지고 있으나 다변량 자료들 간에 높은 상관관계를 갖게 되는 변수의 차원을 축소하여 하나의 최대분산을 설명할 수 있는 최소성분의 수를 결정하여 유사한 변수들끼리 묶어 주성분을 도출하는 방법으로 대기분진 구성물질의 기원을 유추하거나 오염원 성분표(source profile)등에 대한 자료가 미약한 지역에 적용할 수 있는 가능성과 편리성을 가지고 있어 여러 지역에서 사용되고 있다.

본 연구에서는 주성분 분석을 실행하기 위한 통계 패키지로 SPSS(Statistical Packages for the Social Science) 10.0을 이용하였으며 0단에서부터 3단까지의 조대입자 영역과 4단부터 7단까지의 미세입자 영역으로 나누어 각각에 함유된 화학성분들의 농도자료를 토대로 주성분 분석을 실행하였고 분석 결과를 각각 Table 12와 13에 나타내었다.

인자의 수를 결정하기 위해서 각각의 인자로 설명할 수 있는 분산의 총합인 고유치(eigenvalue)를 1이상인 인자를 채택하였으며 최적의 인자 수를 결정하고 각 인자에 대한 물리적 해석을 용이하게 하기 위하여 Varimax법을 이용하여 인자 부하량(factor loading)을 산출하였으며, 각각의 주성분에 대한 기여도를 계산하여 대기부유분진의 화학성분에 대한 발생원을 추정하였다. 여기서 고유치란 각 주성분의 영향력을 정성적으로 설명할 수 있는 변수의 분산도를 의미하는데 1이상이라는 것은 하나의 인자가 변수 1개 이상의 분산을 설명해 주는 것으로 한 개 이상의 변수를 축약하고 있음을 의미하며 1이하가 되면 1개의 인자가 1개의 변수

에 해당하는 분산을 설명해 줄 수 없기 때문에 변수집단으로서 인자의 의미가 없다는 것을 의미한다.

Table 12에서 보면 조대입자의 주성분 분석 결과 도출된 6개의 주성분은 총분산의 83.106%를 설명할 수 있었다. 첫 번째 인자는 Al, Ca, Fe, K, Mg, Ba, Co, Cu, Mn, Sr, Ti, V, Zn, Mg^{2+} , SO_4^{2-} 에 대하여 높은 인자 부하량을 가지며 총분산의 35.428% 설명하며 고유치는 9.920로 나타났고 토양과 도로 재비산 먼지등과 관련되는 것으로 판단된다.

두 번째 인자는 해염입자를 구성하는 Na, Na^+ , Cl^- 에서 높은 인자 부하량을 가지며 총분산의 14.329%를 설명하며 고유치는 4.012로 나타났다.

세 번째 인자는 Co, K^+ , Ca^{2+} 에서 각각 0.514, 0.861, 0.763의 인자 부하량을 나타냈고 총분산의 11.045%를 설명하며 고유치는 3.093으로 나타났는데 이는 폐기물, 목재, 농업관련 식물성 소각(biomass burning)을 포함한 불법소각에 의한 오염원으로 추정된다. 본 연구에서는 측정하지 않았지만 OC, EC와 함께 K^+ 는 목재의 연소과정에서 배출되는 것으로 알려져 있다(Hopke, 1985; Song 등, 2001).

네 번째 인자는 Cd, Cr, Ni에서 높은 인자 부하량을 가지며 총분산의 11.045%를 설명하며 고유치는 3.047로 나타났다. Ni의 경우는 가장 많이 알려진 기름 연소 marker이며(Lee 등, 2002; Song 등, 2001) Cd은 석탄, 폐기물 등의 연소와 관련이 깊다. 따라서 네 번째 인자의 경우는 연료류 관련 연소에 의한 인자라고 추정할 수 있다.

다섯 번째 인자와 여섯 번째 인자는 각각 NO_3^- 와 NH_4^+ 에서 각각 0.690, 0.619의 인자 부하량을 보이고 있다. 또한 다섯 번째 인자의 경우 NH_4^+ 에서 0.327로 여섯 번째 인자의 경우 SO_4^{2-} 에서 0.406으로 고려할 만한 유의성을 갖는 것으로 나타났으며 이로써 다섯 번째와 여섯 번째 인자는 각각 2차 오염물질(secondary pollutants)로 인한 오염원으로 사료된다. 즉, ammonium-nitrate 관련 오염원과 ammonium-sulfate 관련 오염원으로 분류하였다. NH_4^+ 와 NO_3^- , SO_4^{2-} 는 모두 강한 상관관계(각각 0.734, 0.806)를 보이는 것으로 조사되어 대기 중에서 NH_4NO_3 와 $(NH_4)_2SO_4$, $(NH_4)_3H(SO_4)_2$ 와 같은 형태의 2차 오염물질로 존재할 것으로 판단된다.

Table 13에서 보면 미세입자 영역에서는 총 7개의 인자가 추출되었다. 첫 번째 인자는 Al, Ca, Fe, Mg, Mn, Sr, Ti, V에서 높은 인자 부하량을 보여 조대입자에서와 마찬가지로 토양이나 도로 재비산 먼지와 관련되는 것으로 판단된다. 이 인자는 총 분산의 20.693%를 설명하며 고유치는 5.794로 나타났다.

두 번째 인자는 총분산의 19.327%를 설명하며 고유치는 5.412로 나타났고 K, Mn, Pb, Sr, Zn, NH_4^+ , K^+ , NO_3^- , SO_4^{2-} 에서 높은 인자 부하량을 보이고 있으며 이는 자동차 관련오염원과 2차 오염물질이 하나의 인자에 동시에 출현한 것으로 판단된다. 시료채취 장소는 제주시에 대표적 주거 및 상업 혼재 지역으로서 유동인구와 차량의 이동이 빈번한 상태이다. 자동차의 연료가 무연휘발유로 전환되면서 Pb의 배출량이 급격하게 줄어들어 자동차 오염원의 marker를 찾는 데 어려움이 존재하지만 일정량의 Pb가 지속적으로 배출되는 것으로 알려져 있으며, Zn의 경우는 타이어 마모 시에 다량 배출되는 것으로 보고 되고 있다(Hopke, 1985). 한편 조대입자 영역에서 다섯 번째 인자와 여섯 번째 인자를 설명하였던 NH_4^+ , NO_3^- , SO_4^{2-} 에서도 동시에 높은 인자 부하량을 나타내므로 미세입자 영역의 두 번째 인자는 두 가지 오염원이 뚜렷하게 구분되지 않은 형태를 보이는 것으로 판단된다.

세 번째 인자는 V, Zn, Mg^{2+} 등이 주로 기여하는 것으로 나타나 소각 및 연소 관련 오염원으로 판단된다. Zn은 타이어 마모시 다량 배출되는 것으로 알려져 있는데 이외의 다른 배출원으로는 Cu와 함께 소각시 배출되는 입자의 지표원소로 알려져 있으며 V는 화석연료의 연소, 특히 오일을 연료로 사용하는 연소시설에서 배출된다. 미국의 경우 V배출량의 90% 이상이 중유의 연소에 의해서 배출되고 소량이 석탄의 연소에서 배출되나 오일에서 배출되는 양에 비하면 매우 소량에 불과하다고 보고하고 있다(Spengler 와 Thurston, 1983).

네 번째 인자는 Na, Na^+ , Cl와 같이 해염기원의 성분에서 높은 인자 부하량을 보이고 총분산의 10.597%를 설명하고 있으며 고유치는 2.967로 나타났다.

다섯 번째 인자는 Fe, Cd, Cr, Ni에서 높은 인자 부하량을 보이고 있다. 앞서 조대입자의 인자분석결과의 해석에서도 설명하였듯이 Ni는 V과함께 대표적인 기름 연소 marker이고 Fe의 경우 철강공업 등의 산업적인 배출원과 함께 화석연료

의 연소시설에서 배출되기도 한다. 또한 Cr은 도로먼지, 식물의 연소 등이 주요한 배출원을 알려져 있다. 따라서 다섯 번째 인자는 연료류의 연소관련 오염원으로 추정되며 이 인자는 총분산의 10.288%를 설명하며 2.881의 고유치를 보였다.

여섯 번째 인자는 총분산의 6.969%를 설명하고 고유치는 1.951로 K에서 높은 인자 부하량을 보이고 있다. K는 주로 농작물 소각, 목재 및 생활폐기물과 같은 식물성 폐기물의 연소 등에서 주로 배출된다고 보고 되고 있으나(Hopke, 1985), 단일성분으로 발생원을 확인 할 수 없었다.

마지막으로 일곱 번째 인자는 Cu, Mo에서 높은 인자 부하량을 보이며 총분산의 5.758%를 설명하고 있으며 고유치는 1.612로 나타났다. Cu는 도시지역에서 쓰레기 소각 등과 관계가 있다.

주성분 분석 결과 제주시 지역 대기부유분진은 토양 및 도로 재비산 먼지와 해염, 자동차 관련, 연소관련 오염원의 영향을 받고 있는 것으로 판단된다. 토양 및 도로 재비산 먼지의 경우 조대입자와 미세입자에서 가장 큰 고유치를 보이고 있었다.



Table 12. Result of Varimax-rotated PCA for coarse particles

	PC*1	PC2	PC3	PC4	PC5	PC6
Al	0.958	0.105	0.122	-0.088	-0.000	0.037
Ca	0.928	0.043	-0.193	0.002	-0.069	0.147
Fe	0.925	0.063	0.086	0.256	0.026	-0.015
K	0.821	0.224	-0.100	-0.119	0.269	-0.186
Mg	0.839	0.356	0.287	-0.018	-0.030	0.129
Na	0.337	0.881	0.079	-0.112	0.094	-0.010
S	-0.020	-0.249	0.024	0.286	-0.696	-0.070
Ba	0.760	0.052	0.035	-0.133	0.232	-0.188
Cd	-0.255	-0.101	0.099	0.832	-0.023	-0.290
Co	0.520	0.271	0.514	0.346	-0.146	0.232
Cr	-0.128	-0.009	-0.005	0.903	-0.130	0.109
Cu	0.640	0.234	0.361	0.014	0.284	0.079
Mn	0.962	0.119	0.141	0.050	0.033	0.106
Mo	0.022	-0.638	0.117	-0.109	-0.624	-0.135
Ni	0.139	-0.098	-0.129	0.934	-0.030	-0.003
Pb	-0.286	-0.170	-0.115	0.413	-0.009	-0.639
Sr	0.696	0.214	-0.139	-0.118	0.198	0.000
Ti	0.945	-0.022	-0.043	-0.197	0.098	0.058
V	0.887	-0.004	-0.292	-0.170	-0.140	0.048
Zn	0.256	-0.414	-0.596	0.176	0.231	0.092
Na ⁺	0.100	0.947	0.073	-0.035	0.103	-0.039
NH ₄ ⁺	-0.246	-0.534	0.056	0.159	0.327	0.619
K ⁺	0.036	-0.012	0.861	-0.002	0.080	0.126
Ca ²⁺	0.438	0.343	0.763	-0.101	0.151	-0.012
Mg ²⁺	0.553	0.054	-0.728	-0.041	-0.121	0.032
Cl ⁻	0.254	0.861	0.284	-0.108	0.017	0.103
NO ₃ ⁻	0.258	-0.113	0.198	-0.006	0.690	-0.011
SO ₄ ²⁻	0.704	0.323	0.145	0.059	0.021	0.406
Eigenvalue	9.920	4.012	3.093	3.047	1.898	1.301
% Var.	35.428	14.329	11.045	10.882	6.777	4.645
Σ% Var.	35.428	49.757	60.801	71.684	78.461	83.106

* : Principal Component

Table 13. Result of Varimax-rotated PCA for fine particles

	PC*1	PC2	PC3	PC4	PC5	PC6	PC7
Al	0.948	0.065	-0.095	0.000	-0.137	0.133	0.037
Ca	0.821	0.152	0.397	0.082	0.144	-0.174	0.009
Fe	0.750	0.153	0.081	-0.096	0.604	-0.032	-0.030
K	0.265	0.733	0.026	0.102	-0.006	0.518	0.128
Mg	0.888	0.131	-0.259	0.226	0.101	-0.142	-0.006
Na	0.285	0.035	-0.040	0.829	0.019	0.215	-0.007
S	0.110	0.083	0.099	-0.299	0.008	-0.767	0.194
Ba	0.335	0.165	-0.048	-0.032	-0.141	0.442	0.141
Cd	0.170	0.447	-0.354	0.146	0.693	0.186	0.028
Co	0.418	0.165	-0.305	-0.228	0.448	-0.461	-0.287
Cr	-0.100	-0.123	-0.027	-0.063	0.884	-0.130	0.110
Cu	-0.009	0.234	-0.043	-0.070	0.038	0.024	0.871
Mn	0.684	0.512	0.149	0.184	0.079	0.170	0.213
Mo	0.415	0.115	0.222	-0.028	-0.201	-0.095	0.618
Ni	-0.052	-0.029	0.198	0.088	0.844	-0.045	-0.184
Pb	0.052	0.675	0.436	-0.009	0.182	0.310	0.216
Sr	0.526	0.703	-0.114	0.178	-0.087	0.203	0.070
Ti	0.815	0.288	0.211	0.027	-0.175	0.239	0.160
V	0.517	0.065	0.532	-0.289	-0.125	-0.083	0.086
Zn	0.141	0.512	0.719	0.005	0.145	0.249	0.079
Na ⁺	-0.147	-0.216	0.089	0.877	0.185	-0.049	0.036
NH ₄ ⁺	0.100	0.832	0.092	-0.221	0.072	-0.355	-0.030
K ⁺	0.227	0.839	-0.153	0.134	-0.084	0.047	0.258
Ca ²⁺	0.401	0.108	-0.826	0.223	-0.023	0.181	0.103
Mg ²⁺	0.448	0.233	0.779	0.193	0.002	-0.105	0.121
Cl ⁻	0.088	0.237	-0.143	0.875	-0.147	0.161	-0.109
NO ₃ ⁻	0.228	0.866	0.251	0.098	-0.133	-0.116	-0.032
SO ₄ ²⁻	-0.053	0.751	0.131	-0.417	0.168	-0.045	0.154
Eigenvalue	5.794	5.412	3.063	2.967	2.881	1.951	1.612
% Var.	20.693	19.327	10.938	10.597	10.288	6.969	5.758
Σ% Var.	20.693	40.020	50.958	61.556	71.843	78.812	84.570

* : Principal Component

V. 결 론

제주시 지역 대기부유분진을 입경별로 분리·채취하여 분진 질량농도 및 수용성 이온성분과 불용성 미량원소 성분의 농도를 측정하여 계절별, 입경별 농도분포 특성을 살펴보고 오염원을 파악하기 위하여 주성분 분석을 수행하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 측정기간 동안 포집된 부유분진의 평균농도는 $39.42(11.36\sim 69.39)\mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 나타났고 계절별 농도변화 경향은 봄, 여름, 가을, 겨울철에 각각 44.14, 19.64, 37.26, $46.46\mu\text{g}/\text{m}^3$ 으로 여름철이 다른 계절에 비해 아주 낮게 나타났으며, 입경별 농도분포는 0.9, 4, $9.5\mu\text{m}$ 에서 peak를 보이는 삼산형 분포를 보이고 있다.
2. 대기부유분진에 함유된 수용성 이온성분은 계절에 상관없이 인위적 기원의 성분인 SO_4^{2-} 와 NO_3^- 가 차지하는 비중이 크게 나타났고 입경별로 살펴보았을 때 SO_4^{2-} 와 NH_4^+ 는 미세입자영역으로 갈수록 비중이 증가하고 $2.5\mu\text{m}$ 를 기준으로 이산형 분포를 보이고 있었으며 조대입자영역에서는 Na^+ , Cl^- , Ca^{2+} , Mg^{2+} 등 주로 자연적 배출원에서 기인하는 성분들이 차지하는 비중이 높았으며 이들은 $4\mu\text{m}$ 와 $9.5\mu\text{m}$ 에서 peak를 보이고 있었다. NO_3^- 는 전 입경범위에 고르게 분포하고 있었다.
3. 대기부유분진에 함유된 불용성 미량원소 성분은 전 계절에 걸쳐 S성분이 가장 높은 농도를 보였고 그 다음으로 Na가 높게 나타났으며 토양이나 해염 기원의 성분들은 조대입자에 많이 분포하고 있었고 주로 $4\mu\text{m}$ 와 $9.5\mu\text{m}$ 에서 peak를 보이는 이산형 분포를 하고 있었으며 자동차 관련 성분이나 연소 등에 의해 대기 중으로 배출된다고 알려져 있는 인위기원의 성분들은 미세입자 영역에 많이 분포하며 미세입자 영역에서 최고 peak를 보이고 있었다.

4. 제주시 대기부유분진의 오염원을 정성적으로 파악하기 위하여 주성분 분석을 실시한 결과 조대입자와 미세입자 모두에서 제 1주성분으로 토양 및 도로재비산 먼지와 관련 깊은 성분들이 높은 인자부하량을 가지고 있었으며 이외에 성분들은 해염, 연료류 연소, 자동차 관련 오염원, 황산염과 질산염 성분 등이 주성분들로 설명될 수 있었다.



VI. 참고문헌

- 강병욱, 1998, 수용모델을 이용한 PM_{2.5}의 배출원 추정, 건국대학교 대학원, 박사 학위논문, 159 pp.
- 강창희, 김원형, 한진석, 선우영, 문길주, 2003, 1997~2001년 제주도 고산지역 PM_{2.5} 미세분진의 오염특성, 한국대기환경학회지, 19(3), 263-273.
- 강춘희, 2000, CMB모델을 이용한 황사시 제주지역 PM₁₀의 오염원 규명, 제주대학교 대학원, 석사학위논문, 66 pp.
- 김기영, 전명식, 1997, 다변량 통계자료분석, 자유아카데미, pp.145-188
- 김병화, 김동술, 2000, 수원지역 대기 중 PM_{2.5}와 PM₁₀의 환경거동에 관한 연구, 한국대기환경학회지, 16(2), 89-101.
- 김영성, 2003, 대기 중 잔류성 유기오염물질과 중금속의 특성과 현황, 한국대기환경학회지, 19, 113-132.
- 김용표, 박세옥, 김진영, 심상규, 문길주, 이호근, 장광미, 박경윤, 강창희, 1996, 고산에서의 1994년 3월~4월 측정연구 : (I) 입자상 오염물질의 이동, 한국대기보전학회지, 12(1), 79-90.
- 김용표, 배귀남, 지준호, 진현철, 문길주, 1999, 제주도 고산에서의 에어로솔 입경 분포별 조성: 1998년 4월 측정연구, 한국대기환경학회지, 15(5), 677-685.
- 백남준, 김태오, 김성주, 김용표, 문길주, 1994, 서울시의 1993년 가을철 시정 및 입자 특성 측정 및 분석, 한국대기보전학회지, 10(1), 32-40.
- 백남준, 이종훈, 김용표, 문길주, 1996, 1994년 6월 서울지역 시정장애의 측정 및 분석, 한국대기보전학회지, 12(4), 407-419.
- 손동헌, 권창호, 정원태, 허문영, 1991, 대기부유분진중 다환방향족탄화수소 및 중금속의 농도, 한국대기보전학회지, 7(1), 17-22.
- 송문호, 1996, 제주지역 대기강하물의 화학적 조성특성, 제주대학교 대학원, 석사 학위논문, 58 pp.
- 신동천, 정용, 김종만, 임영욱, 1994, 서울시 대기부유분진 중 중금속에 대한 발암

- 위해성 평가, 한국대기보전학회지, 10(2), 105-115.
- 신은상, 최민규, 선우영, 정용삼, 2002, 서울지역 PM₁₀ 중 미량원소의 특성평가, 한국대기환경학회지, 18(5), 363-372.
- 신훈중, 1995, 대기부유분진 중 입경에 의한 미량금속원소의 농도분포에 관한 연구, 경희대학교 대학원, 석사학위 논문, 68 pp.
- 양수미, 2002, 주성분 분석과 CMB를 이용한 제주도 대기 중 PM₁₀ 오염원 규명, 제주대학교 대학원, 석사학위논문, 54 pp.
- 양순미, 2000, CMB모델을 이용한 제주지역 대기 중 미세먼진의 오염원 규명에 관한 연구, 제주대학교 대학원, 석사학위논문, 62 pp.
- 양한섭, 전은주, 김영일, 옥곤, 1999, 대기 에어로졸의 체류시간과 화학조성 - I. 부산지역에서 주요이온과 중금속의 농도, 한국환경과학회지, 8(1), 51-59.
- 양희준, 2002, 제주 연안에서의 입자상 물질의 건성침적 플럭스의 추정에 관한 연구, 제주대학교 대학원, 석사학위논문, 60 pp.
- 이민희, 한의정, 원양수, 1986, 황사현상이 우리나라에 미치는 영향, 한국대기보전학회지, 2(3), 34-44.
- 이민희, 한의정, 신찬기, 한진숙, 1988, 황사현상시 분진의 입경분포와 화학조성에 관한 연구, 한국대기보전학회지, 4(2), 57-66.
- 이종훈, 백남준, 김용표, 문길주, 1995, 1993년 8월 서울지역 시정 연구, 한국대기보전학회지, 11(3), 291-298.
- 이태정, 김동술, 1997, 수원지역 입자상 오염물질의 오염원 기여도 추정, 한국대기보전학회지, 13(4), 285-296.
- 이호근, 박경운, 서명석, 장광미, 강창희, 허철구, 1995, 제주도 고산에서 수용성 에어로졸의 화학적 성분 분석, 한국대기보전학회지, 11(3), 245-252.
- 일본과학기술정보센터, 1979, 부유입자상물질에 관한 문헌학적 조사, pp. 29-82
- 조용성, 이홍석, 김윤신, 이종태, 박진수, 2003, 서울 성동구 지역 미세먼지의 화학적 조성에 관한 연구, 한국환경과학회지, 12(6), 665-676.
- 진윤하, 구해정, 김봉만, 김용표, 박순웅, 2003, 한반도 11개 도시의 1995-2000년 PM₁₀농도 변화경향, 한국대기환경학회지, 19(2), 231-245.

- 한진석, 문광주, 류성윤, 안준영, 공부주, 홍유덕, 김영준, 2004, DRUM impactor 를 이용한 대기 입자상 물질 중 원소성분의 입경분포 특성 : 제주도 고산지역의 2002년 봄철(3.29~5.30) 측정 연구, 한국대기환경학회지, 20(4), 555-569.
- 笠原三紀夫 等, 1984, 大氣中粒子狀物質の 同定と 寄與率の 推定, 大氣保全學會誌, 19(5), 337-358.
- Appel, B.R., E.L. Kothy, E.M. Hoffer, and G.M. Hidy, 1978, Sulfate and nitrate data form the California aerosol characterization experiment(ACHEX), Environmental Science & Technology, 12(4), 418-425.
- Budiansky, S., 1980, Dispersion modeling, Environmental Science & Technology, 14, 370-374.
- Carmichael, G. R., Hong, M. S., Ueda, H., Chen, L. L., Murano K., Park, J. K., Lee, H., Kim, Y., Kang, C. and Shim, S., 1997, Aerosol composition at Cheju Island, Korea, Journal of geophysical research, 102, 6047-6061.
- Chen, L.-L., G.R. Carmichael, M.-S. Hong, H. Ueda, S. Shim, C.H. Song, Y.P. Kim, R. Arimoto, J. Prospero, D. Savoie, K. Murano, J.K. Park, H.-G. Lee and C. Kang, 1997, Influence of continental outflow events on the aerosol composition at Cheju Island, South Korea, Journal of Geophysical Research, 102, 28551-28574.
- Chesselet R., J. Morelli and P. Buat-Menard, 1972, Variations in Ionic Ratios between Reference Sea Water and Marine Aerosol, 77(27), 5516-5131.
- Choi, M.S., C.B. Lee and D.S. Lee, 1999, Atmospheric trace metals over the western coast of Korea; their seasonal variations and fluxes into the Yellow Sea, in prep.
- Chow, J.C., John G. Watson, Eric M. Fujita, Zhiziang Lu, and Douglas R. Lawson, 1994, Temporal and Spatial variation of PM_{2.5} and PM₁₀ Aerosol in the Southern California Air Quality Study, Atmospheric

- Environment, 32(12), 2061-2080.
- Chow, J.C., E.M. Fujita, J.G. Watson, Z. Lu, D.R. Lawson and L. Ashbaugh, 1994a, Evaluation of filter-based aerosol measurements during the 1987 southern California air quality study, Environmental Monitoring and Assessment, 30, 49-80.
- Davis R.A., 1972, Principles of ocean ography; Part III, Chemical oceanography, Addison-Wesley, pp.134-145
- Duce R.A., C.K. Unni, B.J. Ray, J.M. Prospero, and J.T. Merril, 1980, Long-range transport of soil dust from Asia to the tropical North Pacific : temporal variability, Science, 209, 1522-1524.
- Fridelander, S.K., 1973, Chemical element balances and identification of pollution sources, Environmental Science & Technology, 7(3), 234-240.
- Gao, Y., R. Arimoto, R.A. Duce, L.Q. Chen, M.Y. Zhou and D.Y. Gu, 1996, Atmospheric non-sea-salt sulfate, nitrate and methanesulfonate over the China Sea, Journal of Geophysical Research, 101, 12601-12611.
- Gordon, G.E., 1980, Receptor models, Environmental Science & Technology, 14, 792-800.
- Gordon, G.E., 1988, Receptor models, Environmental Science & Technology, 22(10), 1132-1142.
- Harrison R.M., and C.A. Pio, 1983, A comparative study of ionic composition of Rainwater and Atmospheric Aerosols: Implication for the mechanism of Acidification of Rainwater, Atmospheric Environment, 17(12), 25-39.
- Hering Susanne, Annmarie Eldering and John H. Seinfeld, 1997, Bimodal character of accumulation mode aerosol mass distributions in southern california, Atmospheric Environment, 31, 1-11.
- Hopke, P.K., 1985, Receptor Modeling in Environmental Chemistry, John Wiley & Son, INC., New York.

- Hopke, P.K., 1988, TTFA as an Aerosol Mass Apportionment Method - A Review and Sensitivity Study, *Atmospheric Environment*, 22, 1777-1792.
- <http://jeju.kma.go.kr>
- John, W., S.M. Wall, J.L. Ondo and W. Winklmay, 1990, Modes in the size distribution of atmospheric inorganic aerosol, *Atmospheric Environment*, 24A(9), 2349-2359.
- Kerminen, V.M., K. Teinila, T.R. Hillamo and T.A. Pakkanen, 1998, Substitution of chloride in sea-salt particles by inorganic and organic anions, *Journal of Aerosol Science*, 29(8), 929-942.
- Kim, Y.P., J.H. Lee, N.J. Baik, J.Y. Kim, S.G. Shim, and C.H. Kang, 1998, Summertime characteristics of aerosol composition at Cheju Island, Korea, *Atmospheric Environment*, 32, 3905-3915.
- Lee, J.H., Y. Yoshida, B.J. Turpin, P.K. Hopke, R.L. Poirot, P.J. Liroy, and J.C. Oxley, 2002, Identification of sources contributing to Mid-Atlantic regional aerosol, *Journal of the Air & Waste Management Association*, 52(10), 1186-1205.
- Liu, X, 2002, National Research Center for Environmental Analysis and Measurements, Beijing, China, personal communication.
- Malinowski, E.R., 1977, Determination of the Number of Factors and the Experimental Error in a Data Matrix, *Analytical Chemistry*, 49, 612-617.
- Marcazzan, G.M., Stefano Vaccaro, Gianluigi Valli and Roberta Vecchi, 2001, Characterisation of PM₁₀ and PM_{2.5} particulate matter in the ambient air of Milan(Italy), *Atmospheric Environment*, 35, 4639-4650.
- Milford, J.B and C.I. Davison, 1987, The Sizes of Particulate Sulfate and Nitrate in the Atmosphere-A Review, *Journal of the Air Pollution Control Association*, 37(2), 125-134.

- Miller M.S., S.K. Friedlander, and G.M. Hidy, 1972, A chemical element balance for the Pasadena aerosol, *Journal of Colloid and interface Science*, 39(1), 165-176.
- Nishikawak M., Y. Ambe and S. Chubachi, 1986, Concentrations of trace elements in surface snow in the area Syowa Station, Antarctica, *Mem. Natl Inst. Polar Res., Spec. Issue*, 47-55.
- Nishikawa, M., Kanamori, S., Kanamori, N. and Mizoguchi, T., 1991, Kosa aerosol as eolian carrier of antropogenic material, *The Science of the Total Environment*, 107, 13-27.
- ORD, 1999, Compendium of methods for the determination of inorganic compounds in ambient air, Center for Environmental Research Information, USEPA, Office of Research and Development.
- Pakkanen, T.A., V.M. Kerminen, E. Hillamo, E. Makinen, T. Makela and A. Virkkula, 1996, Distribution of nitrate over sea-salt and soil derived particles implications from a field study. *Journal of Atmospheric Chemistry*, 24, 189-205.
- Prospero, J.M. and D.L. Savoie, 1989, Effect of continental sources on nitrate concentrations over the Pacific Ocean, *Nature*, 339, 687-689.
- Sequeira R. and F. Lung, 1995, A critical data analysis and interpretation of the pH, ion loadings and electrical conductivity of rainwater from the Territory of Hong Kong, *Atmospheric Environment*, 29(18), 2439-2447.
- Simpson, R.W., 1992, A statistical analysis of particulate data sets in Brisbane, Australia, *Atmospheric Environment*, 26B(1), 99-105.
- Simpson, R.W. and H. Xu, 1994, Atmospheric lead pollution in an urban area-Brisbane, Austalia, *Atmospheric Environment*, 28(19), 3073-3082.
- Song, X.H., A.V. Polissar, and P.K Hopk, 2001, Source of fine particle composition in the northeastern US, *Atmospheric Environment*, 35(31), 5277-5286.

- Spengler, J.D. and G.D. Thurston, 1983, Mass and elemental composition of fine and coarse particles in six U.S. cities, *Journal of the Air Pollution Control Association*, 33(12), 1162-1171.
- Stelson, A.W., S.K. Fridlander and J.H. Seinfeld, 1979, A note on the equilibrium relationship between ammonia and Nitric acid and particulate ammonium nitrate, *Atmospheric Environment*, 13, 359-371.
- Stelson, A.W. and J.H. Seinfeld, 1982, Relative humidity and temperature dependence of the ammonium nitrate dissociation constant, *Atmospheric Environment*, 16, 983-992.
- Suh, H.H., G.A. Allen and P. Koutrakis, 1995, Spatial variation in acidic sulfate and ammonia concentrations within metropolitan Philadelphia, *Journal of the Air & Waste Management Association*, 45, 442-452.
- Thurston, G.D. and P.J. Lioy, 1987, Receptor Modeling and Aerosol Transport, *Atmospheric Environment*, 21, 687-698.
- US EPA, 1998a, Method 3015A, Microwave-assisted acid digestion of aqueous samples and extracts.
- Watson, J.G., 1979, Chemical element balance receptor model methodology for assessing the source of fine and total suspended particulate compositional data sets, *Journal of the Air Pollution Control Association*, 32, 637-642.
- Watson, J.G., 1984, Overview of receptor model principles, *Journal of the Air Pollution Control Association*, 34, 619-623.
- Willson, M.J., A.G. Clarke and E.M. Zeki, 1985, Seasonal variation in atmospheric aerosol concentration at urban and rural sites in northern England, *Atmospheric Environment*, 19, 1081-1089.
- Wolff, G.T., M.S. Ruthkosky, D.R. Stroup, P.E. Korsog, M.A. Ferman, G.R. Wendel, and D.H. Stedman, 1986, Measurement of SO_x, NO_x, and aerosol species on Bermuda, *Atmospheric Environment*, 20, 1229-1239.

- Yi, S.M., U. Shahin, J. Sivadechathep, S.C. Sofuoglu and T.M. Holsen, 2001, Overall element dry deposition velocities measured around Lake Michigan, Atmospheric Environment, 35, 1133-1140.
- Zhuang, H., C.K. Chan, M. Fang and A.S. Wexer, 1999, Size distributions of particle sulfate, nitrate and ammonium at coastal site in Hong Kong, Atmospheric Environment, 33, 843-853.
- Zinder, B., T. Schumann and A. Waldvogel, 1988, Aerosol and hydrometer concentrations and their chemical composition during winter precipitation along a mountain slope-II, Atmospheric Environment, 22(12), 2741-2750.



감사의 글

3년... 비록 조금 멀리 돌아오긴 했지만 그만큼 배운 것도, 얻은 것도 많았던 의미 있는 시간이었습니다. 석사학위 과정을 마무리 지으면서 지난 대학원 생활을 돌이켜보면 참으로 많은 분들이 저를 지켜봐주시고 아낌없는 도움을 주셨기에 오늘 이렇게 소중한 결실을 맺을 수 있었습니다. 먼저, 바쁘신 와중에도 부족함이 많은 저를 충고와 격려로 다독여 주시고 논문이 완성되기까지 많은 조언과 지도를 해주신 허철구 교수님께 깊이 감사드리고 존경합니다. 논문심사에 있어 면밀한 검토를 해주시고 자상한 충고와 조언을 해주신 감상규 교수님, 조은일 교수님께 진심으로 감사드리며 멀리 미국에서 항상 저를 염려해주신 이기호 교수님, 많은 가르침과 관심을 주신 오윤근 교수님, 허목 교수님, 이용두 교수님, 고인범 교수님께 깊은 감사드립니다. 시료분석과정동안 실험에 대한 조언을 아끼지 않으셨던 화학과 강창희 교수님과 현진욱 선생님께서도 감사드립니다.

항상 마음 써주신 박용이 교수님, 시료채취장소와 장비설치에 도움을 주신 김형철 선배님, 많은 관심으로 조언해주신 류성필 선생님, 이준호 선생님, 고병철 선생님, 강진영 선생님, 김병현 선생님, 송희경 선생님, 김대경 선생님, 강기봉 선생님께 감사의 마음을 전합니다. 실험실 선배로서 도움을 줬던 내게 오히려 많은 관심과 격려로 응원해준 일봉, 상민, 재훈, 은정, 지향, 혜영, 용하, 순철, 윤미, 안영, 미영, 지윤, 명선, 대경, 졸업 후에도 후배를 위해 끊임 없는 관심과 애정으로 많은 도움을 줬던 양수미 언니, 김수미 언니, 희준오빠, 대준오빠, 그 외 우리 대기실험실 가족 모두에게 고맙다는 말을 전합니다.

박사과정에 진학하여 열심히 하는 모습 보여주고 있는 경호오빠, 먼저 사회에 나가 많은 조언을 해준 기석오빠 그리고 논문 쓰는 동안 서로 의지하고 격려하며 동고동락했던 현경자, 김현석, 신우석, 진유경 학형과 궂은 일 마다않고 묵묵히 도와준 홍성민, 김경연, 허미란 후배, 수윤, 동명, 그리고 형건, 그 외 여러 선후배님께 감사를 표하며 항상 나의 안부를 물어오며 더불어 용기를 북돋아주었던 소중한 친구 윤정, 소영, 희정, 현주, 경애, 현정! 너무 고맙고 서로에게 항상 좋은 일만 가득하길 바랍니다.

마지막으로 나의 곁에서 든든한 버팀목이 되어 물심양면으로 도와주고 편안한 안식처가 되어준 사랑하는 광효오빠와 믿음으로 묵묵히 지켜봐주시는 존경하는 부모님, 논문 작업으로 바쁜 만이의 빈 자리를 훌륭하게 채워준 소중한 동생 희림, 지현에게 이 작은 결실을 바칩니다.

새로운 시작 앞에서 설레이는 마음으로...

송 정 화

碩士學位論文

제주시 대기부유분진의 입경별
조성특성



濟州大學校 大學院

環境工學科

宋 貞 和

2005年 2月

제주시 대기부유분진의 입경별 조성특성

指導教授 許 喆 九

宋 貞 和

이 論文을 工學 碩士學位 論文으로 提出함



宋貞和의 工學 碩士學位 論文을 認准함

審査委員長 甘 相 奎 (印)

委 員 趙 恩 一 (印)

委 員 許 喆 九 (印)

濟州大學校 大學院

2004年 12月

Size-segregated Composition Characteristics of Atmospheric Particulate Matters in Jeju City

Jeong-Hwa Song

(Supervised by professor Chul-Goo Hu)

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



제주대학교 중앙도서관
JEJU NATIONAL UNIVERSITY LIBRARY

2004. 12

This thesis has been examined and approved.

Thesis director, Sang-Kyu Kam, Prof. of Environmental engineering

Thesis director, Eun-Il Cho, Prof. of Environmental engineering

Thesis director, Chul-Goo Hu, Prof. of Environmental engineering

December. 2004

Department of Environmental Engineering
GRADUATE SCHOOL
CHEJU NATIONAL UNIVERSITY

목 차

Summary	iv
I. 서론	1
II. 이론적 배경	3
1. 대기부유분진의 특성	3
2. 주성분 분석(Principal Component Analysis)	5
III. 실험 및 분석방법	10
1. 시료채취	10
2. 시료의 전처리 및 분석방법	13
1) 수용성 이온성분	13
2) 불용성 미량원소성분	14
IV. 결과 및 고찰	16
1. 대기부유분진의 질량농도 분포특성	16
1) 계절별 분포특성	16
2) 입경별 분포특성	19
2. 성분별 농도분포특성	21
1) 수용성 이온성분의 농도분포특성	21
2) 불용성 미량원소성분의 농도분포특성	34
3. 주성분 분석을 이용한 대기부유분진의 오염원 추정	47
V. 결론	53
VI. 참고문헌	55

List of Figures

Fig. 1. The location of sampling site	11
Fig. 2. Mass concentration of atmospheric PM10 in Jeju city during sampling period	17
Fig. 3. Seasonal mass concentration of atmospheric PM10 in Jeju city	18
Fig. 4. Seasonal variations of rainfall in Jeju city during sampling period	18
Fig. 5. Size distribution of mass concentration of atmospheric PM10 in Jeju city	20
Fig. 6. Correlations between cations and anions	22
Fig. 7. Mass composition of water-soluble ionic components in atmospheric PM10 in Jeju city	23
Fig. 8. Seasonal mass composition of water-soluble ionic components in atmospheric PM10 in Jeju city	26
Fig. 9. Mass composition of water-soluble ionic components in atmospheric PM10 of stage 0~3 of cascade impactor	27
Fig. 10. Mass composition of water-soluble ionic components in atmospheric PM10 of stage 4~7 of cascade impactor	28
Fig. 11. Size distribution of water-soluble ionic components in atmospheric PM10 in Jeju city	31
Fig. 12. Size distribution of ss-SO ₄ ²⁻ , nss-SO ₄ ²⁻ in atmospheric PM10 in Jeju city	32
Fig. 13. Seasonal variation of trace elements in atmospheric PM10 in Jeju city	40
Fig. 14. Size distribution of trace elements in atmospheric PM10 in Jeju city	44

List of Tables

Table 1. Sampling note	12
Table 2. Aerodynamic diameter for cascade impactor	12
Table 3. IC analysis condition	14
Table 4. ICP-AES analysis condition	15
Table 5. Mass concentration of atmospheric PM10 in Jeju city	20
Table 6. Statistical summary of water-soluble ionic components in atmospheric PM10 in Jeju city($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	24
Table 7. Contribution of sea salt to SO_4^{2-} in atmospheric PM10 in Jeju	32
Table 8. Seawater enrichment factor of water-soluble ionic components in atmospheric PM10 in Jeju city	34
Table 9. Concentration of trace elements in atmospheric PM10 in Jeju city(ng/m^3)	36
Table 10. Comparison of trace elements concentrations(ng/m^3) in various cities	37
Table 11. Statistical summary of trace elements in atmospheric PM10 in Jeju(ng/m^3)	39
Table 12. Result of Varimax-rotated PCA for coarse particles	51
Table 13. Result of Varimax-rotated PCA for fine particles	52

Summary

The purpose of this study was to investigate size-segregated composition characteristics of atmospheric particulate matters in Jeju city and identify the emission sources using principal component analysis(PCA).

For this purpose, atmospheric particulate matters were collected by 8-stage non viable cascade impactor from October 2002 to August 2004 in Jeju city. 8 water-soluble ionic components(Na^+ , NH_4^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Cl^- , NO_3^- and SO_4^{2-}) and 20 trace elements(Al, Ca, Fe, K, Mg, Na, S, Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Mn, Mo, Ni, Pb, Sr, Ti, V, Zn) were analyzed by IC and ICP, respectively.

The average mass concentration of atmospheric particulate matters was $39.42(11.36\sim 69.39)\mu\text{g}/\text{m}^3$ during sampling period and seasonal mass concentrations were 44.14, 19.64, 37.26, $46.46\mu\text{g}/\text{m}^3$ for spring, summer, fall and winter, respectively. In summer, mass concentration was lower than other season. Atmospheric particulate matters exhibited a tri-modal distribution with peak value around 0.9, $4\mu\text{m}$ and $9.5\mu\text{m}$.

SO_4^{2-} and NO_3^- of water-soluble ionic components in atmospheric particulate matters were dominant for all season. SO_4^{2-} and NH_4^+ were mainly in the fine particle mode and exhibited bi-modal distribution whereas Na^+ , Cl^- , Ca^{2+} , Mg^{2+} were mainly in the coarse particle mode and exhibited bi-modal distribution with peak value around 4, $9.5\mu\text{m}$. NO_3^- was found in both the fine and the coarse particle mode.

The concentration of S was higher than other trace elements for all season and Na was the next. The components from soil and sea salt were mainly in the coarse particle mode and exhibited bi-modal distribution with peak value 4, $9.5\mu\text{m}$. Anthropogenic components were mainly in the fine particle mode, with maximum peak value in the fine particle mode.

As the results of the PCA, the first principal component have high factor loading in the components related with soil/road dust resuspension in both the coarse and the fine particle mode. The other emission source determined sea salt, fuel combustion, motor vehicle, ammonium sulfate and ammonium nitrate.



I. 서론

20세기 이후 우리나라를 비롯한 세계 여러 나라들은 급격한 산업발전과 인구증가, 과도한 도시집중 현상 및 급증한 교통량으로 인해 각종 대기오염물질의 배출량이 증대하여 심각한 대기오염에 직면해 있다. 대기오염을 유발하는 물질은 매연, 먼지, 가스 및 악취 등으로 인간의 건강상 또는 재산상 해를 미치거나 동·식물의 생육 환경 등 자연환경에 악영향을 미치는 물질을 말한다.

대기오염물질 중에서 부유분진(suspended particulate matters)은 입경 0.005~500 μm 범위의 입자상 또는 입자상이라고 해석할 수 있는 고체 혹은 액체상태로 대기 중에 존재하는데 일반적으로 입자의 발생·소멸기구에 따라 직경 2.5 μm 를 기준으로 조대입자(coarse particles)와 미세입자(fine particles)영역에서 각각 peak를 갖는 이산형 분포(bi-modal distribution)를 나타낸다. 전자는 주로 토양입자, 해염입자, 꽃가루 등의 자연발생원에 기인하고 후자는 화석연료의 연소, 자동차 매연과 타이어 마모, 쓰레기의 소각 및 화학물질의 제조공정 등의 인위적 발생원에서 발생할 뿐만 아니라 오염원에서 대기로 배출된 후 생성되는 2차 입자상 물질로 구성된다.

한편 이들 대기부유분진은 여러 가지 화학종이 혼재되어 있는 입자의 집합체로서 여러 종류의 유해성 물질, 즉 다환방향족탄화수소(PAHs), 중금속 및 각종 음이온들이 흡착 또는 혼재되어 있기 때문에 인체에 유해한 영향을 미칠 뿐만 아니라 각종 대기오염을 유발시켜 대기오염연구에 있어서 많은 관심의 대상이 되어왔다. 분진의 초기연구에서는 분진에 대한 대기질 평가를 위해 전량분석에 대한 연구가 활발하게 진행되었으나 입경에 따른 화학적 조성과 농도에 따라서 호흡기내에 침착되는 정도와 가시도(visibility)에 미치는 영향이 다르고 대기오염물질의 장거리 이동 정도와 영향이 결정되기 때문에 점차적으로 입경별 농도분포 연구 및 개별입자에 포함된 각종 화학성분의 분포에 관한 연구가 수행되고 있는 실정이다.

Willson 등(1985)은 도시와 시골지역에서 PM_{2.5}와 PM₁₀의 입경분포 특성에

대하여, Hering 등(1997)은 accumulation mode의 입경분포를 연구하였으며 Zhuang 등(1999)은 홍콩의 해안지역에서 NO_3^- , SO_4^{2-} , NH_4^+ 의 입경분포를 연구하였다.

국내에서는 서울시 시정장애에 관한 연구를 위해 분진을 입경별로 포집하고 빛 소멸효율이 큰 성분인 NO_3^- , SO_4^{2-} 등을 측정된 결과, 서울시의 대기부유분진은 1 μm 부근과 5 μm 부근에서 peak를 보이는 이산형 분포를 나타내며 시정장애는 주로 1 μm 정도의 미세입자에 의한 빛 산란의 영향이 주효했음을 확인한 바 있고(백 등, 1994, 1996; 이 등, 1995), 이 등(1986, 1988)이 황사기간 동안 수용성 이온성분과 주요 금속성분들의 입경분포를 측정하여 황사시와 평상시의 분포특성을 비교하였다. 제주에서는 고산과 함덕에서 분진의 입경분포 특성이 연구된 바 있다(강 등, 2003; 김 등, 1999; 양 2002; 한 등, 2004).

제주시 지역에서는 CMB 및 PCA를 이용하여 제주시 대기부유분진의 오염원을 추정된 사례가 있으며(양, 2000; 양, 2002) 강(2000)은 황사시기에 부유분진의 화학적 조성을 분석하고 분진의 오염원을 추정된 연구를 수행한 바 있으나 이들은 주로 PM10을 대상으로 하였으며 부유분진의 주요 구성성분에 대한 입경별 분포 특성에 관한 연구는 아직 미비한 실정이다.

본 연구에서는 다단계 분진 포집기(8-stage non viable cascade impactor)를 이용하여 제주시 지역 대기 중의 부유분진을 입경별로 분리 포집하고 포집된 분진의 질량농도 및 수용성 이온성분, 불용성 미량원소를 분석하여 계절별, 입경별 농도분포를 살펴보았다. 또한 분석된 각 항목들의 자료를 토대로 다변량 통계 분석법(Multivariate Analysis)을 이용하여 오염원을 파악하였다.

II. 이론적 배경

1. 대기부유분진의 특성

대기 중 부유분진은 발생기원에 따라 입자의 크기, 밀도, 흡습성 등의 물리적 특성과 중금속, 수용성 성분의 함량 등의 화학적 조성이 다양한 특성을 보이며 입경에 따른 분진의 물리·화학적 특성은 대기질 및 인체의 건강 측면에서 중요한 변수로 작용한다.

일반적으로 분진은 0.005~500 μm 의 광범위한 크기를 가지고 있으며 오염원의 종류에 따라 독특한 크기 범위를 가지고 있다. 분진은 입경에 따라 크게 2.5 μm 이상의 조대입자(coarse particle)와 그 이하의 공기역학적 입경을 가지는 미세입자(fine particle)로 나누어서 분류하고 있다. 조대입자는 주로 기계적인 물질의 처리과정과 토양·해양기원입자, 화산분출 활동에 의해 대기 중으로 방출된 입자, 꽃가루, 포자 등과 같이 주로 자연적 발생원(natural source)에 기인한다. 이 범위에 속하는 입자의 화학적 성분은 화석연료의 미연소 혹은 불연소 성분, 광공업 시설에서 배출되는 금속성분, 지각기원성분과 해수성분 등으로 C, SiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃, NiO, V₂O₃, CaCO₃, Na₂SO₄, NaCl, MgCl₂, MgSO₄ 등이며 일반적으로 대기 중에서의 체류시간이 짧고 특히 10 μm 이상의 조대입자는 호흡시 코의 섬모나 기도에서 대부분 걸러진다.

반면 미세입자는 0.08 μm 이하의 크기를 갖는 “Aitken nuclei” 혹은 “Transient nuclei” 범위에 속하는 입자와 0.08~2.5 μm 의 크기를 갖는 “Accumulation” 범위에 속하는 입자로 구분할 수 있다. 전자는 연소과정에서 직접적으로 배출되거나 배출원에서 가스상으로 배출된 이후 곧바로 냉각, 응축되어 생성되며 대기 중에서 보다 큰 입자와 급속히 병합되거나 구름이나 안개액적의 핵으로 작용하기 때문에 보통 1시간 이내의 짧은 체류시간을 가진다. 이 범위에 속하는 입자는 이와 같은 짧은 체류시간 때문에 배출원에서 바로 배출된 가스나 또는 대기 중에서

새로 생성된 입자 등에서만 검출이 가능하다.

“Accumulation” 범위에 해당되는 입자는 연소과정, 휘발성물질의 응축, 가스-입자 전환(gas-to-particle conversion)이나 지면의 토양먼지 등에서 발생한 보다 작은 입자들의 병합으로부터 생성된다.

이러한 미세입자들의 화학적 성분을 보면 H^+ , SO_4^{2-} , NH_4^+ , OC, EC 등의 이온이 풍부하고 이 중에서도 OC와 SO_4^{2-} 가 가장 풍부한 것으로 보고되고 있으며 오염된 도시지역의 분진 수(number)의 90~99%를 차지한다. 이러한 미세입자는 호흡기관을 통해 기관지나 폐의 허파꽂리 부분까지 침투하는 경향이 있다. 특히 직경의 범위가 0.1~1.0 μm 인 미세입자는 폐 속으로의 침투도가 최대가 되는 호흡성 분진(respirable particle)으로서 동일 질량의 분진으로 가정할 때 입자의 표면적이 크기 때문에 각종 유해성 가스 및 As, Ni, Cr, Pb와 같은 중금속을 쉽게 흡착하여 인체에 전달하는 매체가 되기 때문에 환경보건학적 중요성이 강조되고 있다(Appel 등, 1978; John 등, 1990; Simpson, 1992). 중금속은 오래전부터 알려진 독성물질로서 주기율표내 원소 중 약 80개의 원소가 중금속으로 분류되며 그 중 약 30가지 금속성분이 사람에게 독성을 발현하는 것으로 알려져 있으며 그 중 일부 중금속이 발암성을 가지고 있다. 또한 중금속은 인체조직 내에 지속적으로 잔존되어 다른 유기성 발암물질에 대한 촉진제(promotor) 또는 공동 발암원(cocarcinogen)으로 작용하기도 한다(신 등, 1994).

이렇듯 미세입자가 인체에 미치는 유해도는 거대입자와 비교하여 매우 높으며 대기 중에 장기간 체류하여 발생원으로부터 수백~수천km까지 장거리 이동(long-range transport)하기 때문에 국지적인 오염이 주변지역으로 넓게 광역화 되는 경향을 보인다. 한 예로 매년 발생하는 황사의 경우를 살펴보면 우리나라는 계절별로 봄, 가을철에는 주로 서풍계열의 바람이 불고 겨울철에는 북서풍이 주류를 이루고 있으며 여름철에는 남풍 내지 남서풍의 바람이 많이 부는 것으로 조사되고 있는데 이는 중국에서 배출되는 대기오염물질이 주로 봄, 가을 및 겨울철에 서풍을 타고 우리나라로 장거리 이동되어 올 수 있음을 의미한다. 이러한 이유로 아시아 대륙의 풍하 측에 위치하고 있는 한반도의 경우 대륙으로부터 장거리 수송되는 토양기원의 분진뿐만 아니라 아시아 대륙의 산업시설에서 배출된

인위적 기원의 대기오염물질의 영향을 크게 받는 것으로 조사되고 있다(Duce 등, 1980).

또한 대기 중의 시정장애 현상은 입경분포와 조성에 크게 좌우되는 것으로 알려져 있으며 특히, 0.1~2.0 μm 의 미세입자에 포함된 황산암모늄염, 질산암모늄염 등의 무기이온염이 빛의 산란, 흡수에 효과적이어서 시정장애에 크게 영향을 끼칠 뿐만 아니라 빛의 산란, 흡수, 방출을 통해 태양과 지구복사 수지에 변화를 야기 시키기도 한다.

2. 주성분 분석(Principal Component Analysis)

1) 오염기원 추정방법

대기오염물질의 오염원 규명방법에는 분산모델(dispersion model)과 수용모델(receptor model)이 있다. 연구 초기단계에서는 특정오염원의 배출속도와 기상정보, 오염원 정보 등을 입력 자료로 하여 수용지점에서의 영향을 예측하는 분산모델(dispersion model)이 오랜 기간동안 활발하게 이용되어 왔다. 분산모델을 적용하기 위해서는 연구 대상 지역의 오염원 조사와 기상학적 자료가 필요하며, 분산변수(dispersion parameter)를 결정하기 위해 현장실험, 화학분석 및 오염물의 물리·화학적 제거과정 규명을 위한 동력학적 연구 등이 필요하다. 뿐만 아니라, 모델 자체의 유효성 검사도 선행되어야 한다. 그러나 이 과정에서 배출자료의 오차, 수직·수평적 분산변수의 불확실도, 복잡한 모델 개발에 따른 시간과 비용 등의 문제점을 가지고 있으며 모델에 포함된 변수에 의해 특성화된 오염원에 대해서만 농도의 추정이 가능하다는 문제점이 제기된 바 있다(Budiansky, 1980; Gordon, 1980, 1988). 비록, 분산모델은 수용모델보다 대기질 예측 및 오염원 평가 분야에서 오랜 시간동안 이용되어 왔으며, 우리나라에서도 주로 환경영향평가 등 대기질 평가에 사용되고 있으나, 위와 같은 분산모델의 각종 한계성 및 결점 때문에 분산모델의 보조적 수단으로 사용되었던 수용모델에 대한 연구가 활발하게 진행되고 있다. 또한 분석기술 및 시료채취장치의 발전으로 양질의 자료를

대량으로 신속히 얻을 수 있으며, 컴퓨터의 보급 확산으로 방대한 자료의 수치분석과 통계분석이 경제적으로 실행될 수 있어 다양한 응용통계를 사용하는 수용모델의 영역이 확대되고 있으며 대기질 평가 및 오염원의 효율적인 방지대책을 위한 주요 방법으로 인식되고 있다(이와 김, 1997). 수용모델은 풍하(downwind) 지역의 수용체(receptor) 위치에서 오염물질의 크기, 모양, 색, 입경분포, 유기·무기화학 성분 및 성질, 시공간 변수 등 오염물질의 고유특성을 분석한 후 특정 오염원의 기여도를 각종 응용통계를 이용하여 추정하는 방법이다.

현재 많이 사용되고 있는 수용모델의 접근방법은 화학적인 방법으로 화학질량수지법(Chemical Mass Balance; CMB)과 다변량분석법(Multivariate analysis method)등이 최근에 가장 많이 이용되는 방법으로 수용모델의 핵심이 되고 있다. 화학질량수지법은 Miller 등(1972)과 Friedlander(1973)에 의해 처음으로 제안되었고 Watson(1979)에 의해 이론적 체계가 확립되었다. CMB모델은 대기분진의 화학적 조성 분석 결과의 합은 각각의 모든 오염원이 기여한 질량의 합과 같다는 가정에서 가중최소자승법(weighted least square method)등의 방법을 이용하여 각 오염원의 기여도를 산출하는 것이다(Gordon, 1988; Watson, 1984). 그러나 CMB모델을 적용하기 위해서는 먼저 오염원에 대한 정보, 즉, 오염원의 수와 화학적 조성을 알아야 한다. 따라서 이러한 방법론에서 필수적으로 필요한 각각의 모든 오염 배출원 자료는 대기오염을 관측하는 지역에서의 대기오염 영향에 기여하는 가능한 오염 배출원들을 직접 조사, 측정된 배출원 자료를 CMB모델에 투입하거나 미국 환경청(EPA)의 배출원 자료를 이용하기도 하는데 여기에는 많은 제약이 따르기도 한다. 그러므로 우리나라와 같이 기초연구가 부족하여 오염원 프로파일이 부재한 경우에 대한 CMB모델의 적용시 주의를 요한다.

이러한 이유로 다변량 분석법이 많이 사용되고 있는데 다변량 분석법의 기본이론은 수용지점에서 측정된 많은 시료에서 원소들 간의 변화도를 바탕으로 배출원에 대한 정보를 추출하는 방법이다. 즉 같은 배출원으로부터 배출된 성분이 하나이거나 두개 이상일 경우 수용지점에서 측정된 결과는 시간에 따라서 같은 변화를 나타낸다는 것이다. 다변량 분석법은 정확한 배출원 구성물질 성분비 자료가 결여되었을 경우에도 배출원에 관한 해석을 제공할 수 있다. 이러한 특징은

다변량 분석법의 가장 커다란 장점이다. 그러므로 다변량 분석법은 배출원 구성 물질 성분비를 이용할 수 없거나 또는 정확한 배출원 구성물질 성분비 자료를 얻지 못하는 경우에 사용이 적합하다. 다변량 분석법에는 여러 가지 접근방법이 있는데 가장 보편적인 방법에는 군집분석(Cluster Analysis), 회귀분석(Regression Analysis), 판별분석(Discriminant Analysis), 인자분석(Factor Analysis)등이 있다.

2) 주성분 분석의 원리

주성분 분석이란 서로 연관이 있는 변수들이 관측되었을 때, 이 변수들이 가지고 있는 정보들을 최대한 확보하는 적은 수의 새로운 변수들을 생성하는 방법이다. 변수들을 선형변환(linear transformation)시켜 주성분(principal component)이라고 부르는 서로 상관없는, 혹은 독립적인 새로운 변수들을 유도한다. 이때 각 주성분이 보유하는 변이의 크기를 기준으로 그 중요도의 순서를 생각할 수 있는데 원래 변수들이 가지고 있는 변이의 양을 가장 많이 확보하는 순서대로 변환 시킴으로서 정보의 손실을 최소화하는 차원의 축소(dimension reduction)를 기할 수 있게 된다. 또한 이 차원축소 분석결과로 얻어지는 주성분 점수(score)들은 다음 단계의 정량적 통계분석들을 위한 입력 자료로 이용되기도 한다(김과 전, 1997). 결론적으로 주성분 분석의 목적은 서로 상관성이 있는 변수들을 하나로 묶어 차원을 축소하는 것, 주성분으로 포함되지 않거나 포함되더라도 중요도가 낮은 불필요한 변수들을 제거하는 것, 주성분으로 묶인 변수들은 상호 독립적이므로 변수간의 물리화학적 특성을 파악할 수 있다는 것 등으로 볼 수 있다.

3) 주성분 수의 결정

주성분 분석에서는 최종적으로 주성분의 수를 결정하는 것이 매우 중요한 과정으로 고유치(eigenvalue)에 기초하는 방법, Chi Square를 계산하는 방법, Root Mean Square를 계산하는 방법, Exner 함수를 이용하는 방법 등 여러 가지 방법이 제안되었으나(Hopke, 1988; Malinowski, 1977), 어느 방법도 절대적인 비교우위를 가지지 못하고 결국 여러 가지 방법을 적용하여 총괄적으로 판단하는 것이

바람직하다고 알려져 있다(Hopke, 1985). 따라서 최종적인 주성분의 수를 결정함에 있어서 연구자의 경험과 어느 정도의 주관적인 판단이 완전히 배제될 수 없으며 도출된 주성분의 해석가능성이 중요한 척도가 되기도 한다(Thurston 과 Lioy, 1987). 일반적으로 주성분의 수를 채택하기 위해서 주로 두가지 방식에 의해 결정하는데 고유치(eigenvalue)가 1보다 큰 주성분으로 결정하는 Kaiser 방법과 고유치의 값이 큰 폭으로 떨어지는 점에서 주성분의 수를 결정하는 Scree test 방식이 있다. 고유치란 각 주성분이 영향력을 정성적으로 설명할 수 있는 변수의 분산도를 의미하며 고유치가 1이상이라 함은 한 요인이 1이상의 변수를 설명할 수 있다는 것이다. 인자부하량(factor loading)은 각 변수와 주성분간의 상관계수로서, 인자부하량의 제곱은 해당변수가 요인에 의하여 설명되는 분산의 비율을 나타낸다. 그러므로 각 변수들은 인자부하량이 가장 높은 주성분에 속하게 된다. 인자부하량이 어느 정도 커야 하는지에 대한 일반적인 기준은 보통 0.3 이상이면 유의하다고 보지만 보수적인 기준은 0.4 이상이다. 그리고 0.5 이상인 경우는 매우 높은 유의성을 가진 것으로 본다.



4) 주성분의 회전

변수들이 여러 요인에 대하여 비슷한 인자부하량을 나타낼 경우에 변수들이 어느 요인에 속하는지를 분류하기가 어렵다. 따라서 변수들의 인자부하량이 어느 한 요인에 높게 나타나도록 하여 물리적 해석을 용이하게 하기 위한 목적으로 요인들을 회전시킨다. 회전에 의해서 주성분의 적합도가 달라지지 않으므로 상관행렬이 달라지더라도 공통성(communality)이나 설명되는 분산의 비율은 달라지지 않는다. 회전방법에는 직각회전(orthogonal rotation)과 사각회전(oblique rotation)방법으로 나뉘어 진다.

(1) 직각회전

회전축이 직각을 유지하며 회전하므로 각 주성분은 다른 주성분간의 상관계수가 0이 된다. 따라서 주성분들간의 관계가 상호독립적이다. 직각회전 방법에는 Quartimax, Varimax 및 Equimax rotation등이 있으며 이중에서 Varimax방법이 가장 널리 이용된다. Varimax 회전방법은 주성분행렬에서 각 열의 인자부하량을

제공한 값의 분산을 최대화시켜 각 주성분을 쉽게 설명하는 방법으로서 각 주성분의 인자부하량이 1.0과 0.0의 양극에 가깝도록 만들어진다. 따라서 각 열마다 주성분적재량이 높은 변수의 수를 최소화시키는 효과가 있으므로 주성분 분석의 목적이 각 변수들의 분산의 구조를 이해하려는 목적보다는 각 주성분들의 특성을 알고자 할 때나 그 목적이 단순구조를 만들고자 할 때 더욱 유용하게 사용할 수 있다.

(2) 사각회전

요인을 회전시킬 때 요인들이 서로 직각을 유지하지 않으므로 직각회전방식에 비해서 높은 인자부하량은 더 높아지고, 낮은 인자부하량을 더 낮아지도록 요인을 회전시키는 방법이다. 사각회전 방법에는 Oblimin, Covarimin, Quartimin, Biquartimin 등이 있다. 이 방법은 주성분간에 상관관계를 허용하는 기법으로 주성분간의 실제적인 관계를 나타내고자 하기 때문에 다소 설득력이 약하다.

본 연구에서는 주성분의 수를 결정하기 위해서 각각의 요인으로 설명할 수 있는 분산의 총합인 고유치(eigenvalue)를 1이상인 요인을 채택하여 주관적인 요소를 배제하였으며, 직각회전(orthogonal rotation)방법인 Varimax법을 이용하여 주성분 적재량을 산출하였다.

Ⅲ. 실험 및 분석방법

1. 시료채취

제주도는 북위 33°10' ~ 33°34', 동경 126°10' ~ 127°범위에 위치하고 있다. 한반도 남해 연안에서 약 100km 정도 남쪽에 위치하고 해발 1,950m의 한라산이 완만하게 해안까지 영향을 주며 단축 31km 장축 73km인 타원형의 섬이다. 지형 형태로 보면 해발고도 200m이하의 해안지대가 섬 전체 면적의 55.3%를 차지하며 주거지를 비롯하여 농경지 및 과수원으로 이용되고 있다. 고도 200~500m의 중산간 지대는 전체면적의 27.9%로 목야지나 유희지로 되어있고 고도 500~1000m 지대는 제주도 전체 면적의 12.3%로 삼림이나 버섯재배로 이용하고 있으며, 고도 1000m이상의 고산지대는 전체면적의 4.5%를 차지하며 한라산 국립공원으로 지정 보호되고 있다.

본 연구의 시료채취 장소는 제주도 북쪽 해안으로부터 약 2km 떨어진 제주시 이도2동에 위치한 제주시청 별관으로서 시료는 지상 약 12m의 옥상에서 채취하였다(Fig. 1). 본 연구의 시료채취가 이루어진 제주시 이도2동은 주거·상업 혼재 지역으로서 인구가 밀집되어 있으며 교통량이 많아 차량 정체현상이 두드러진 지역적 특성을 가지고 있다.

시료채취는 2002년 10월부터 2004년 8월까지 총 29회에 걸쳐 이루어졌으며 매 시료별 채취기간은 Table 1에서 보는 바와 같이 11~26일 범위였다.

분진의 포집장치로는 다단계 분진 포집기(8-stage non viable cascade impactor)를 사용하였다. 포집기간 동안의 평균 공기유량은 공기역학적 입경범위를 유지하기 위해서 1ACFM(약 28.3 L/min)이 유지되도록 조절하였으며 강우, 태양열, 바람 및 주변 환경으로부터 직접적인 영향을 배제하고 기기와 모터의 손상을 방지하기 위하여 PVC(polyvinyl chloride)판으로 자체 제작한 shelter내에 고정시켰다. Shelter의 지붕은 사방으로부터 공기의 유입이 방해받지 않도록 충

분한 여유 공간을 두고 설치하였으며 vacuum pump와 cascade impactor사이는 약 1m정도 이격시켜 시료채취에 대한 배기의 영향이 최소화되도록 하였다. 단단계 분진 포집장치는 관성충돌 원리를 이용하여 대기 중에 부유하는 분진의 공기역학적 직경에 따라 분리 포집하는 장치로 본 연구에 사용된 포집장치의 각 단계별 분리입경 범위는 Table 2와 같다.

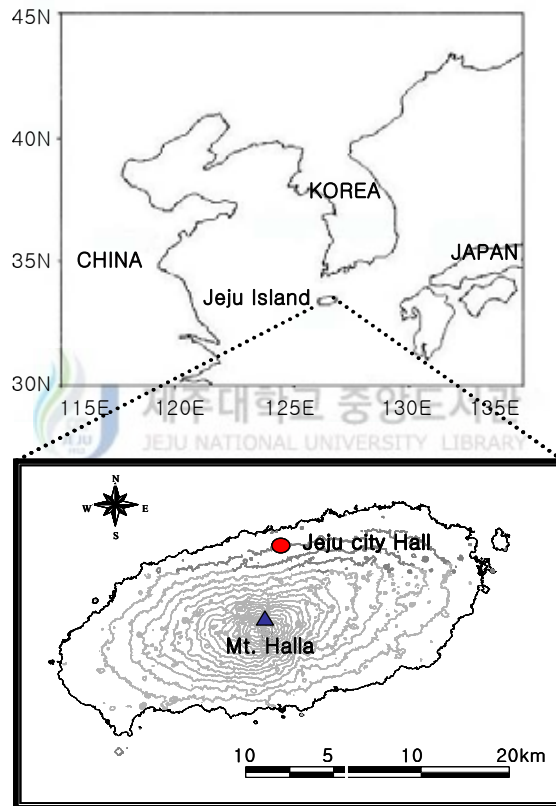


Fig. 1. The location of sampling site.

Table 1. Sampling note

Sample No.	Sampling Period	Sample No.	Sampling Period
CH1	10/02/02 ~ 10/16/02	CH16	09/06/03 ~ 09/22/03
CH2	10/16/02 ~ 10/30/02	CH17	09/22/03 ~ 10/07/03
CH3	11/04/02 ~ 11/19/02	CH18	10/16/03 ~ 10/30/03
CH4	11/25/02 ~ 12/09/02	CH19	10/30/03 ~ 11/13/03
CH5	01/07/03 ~ 01/23/03	CH20	11/18/03 ~ 12/01/03
CH6	01/23/03 ~ 02/06/03	CH21	12/22/03 ~ 01/17/04
CH7	02/10/03 ~ 02/24/03	CH22	02/06/04 ~ 02/17/04
CH8	02/24/03 ~ 03/12/03	CH23	02/17/04 ~ 03/01/04
CH9	03/14/03 ~ 03/27/03	CH24	03/15/04 ~ 04/01/04
CH10	03/27/03 ~ 04/10/03	CH25	04/14/04 ~ 04/29/04
CH11	04/10/03 ~ 04/25/03	CH26	04/29/04 ~ 05/14/04
CH12	04/28/03 ~ 05/16/03	CH27	05/18/04 ~ 06/12/04
CH13	05/16/03 ~ 06/02/03	CH28	06/12/04 ~ 07/01/04
CH14	08/06/03 ~ 08/19/03	CH29	07/12/04 ~ 08/02/04
CH15	08/20/03 ~ 09/01/03		

Table 2. Aerodynamic diameter for cascade impactor

Stage	0	1	2	3	4	5	6	7
Size Range, μm	9.0~10.0	5.8~9.0	4.7~5.8	3.3~4.7	2.1~3.3	1.1~2.1	0.7~1.1	0.4~0.7

시료의 포집을 위하여 사용된 여지는 미량원소와 이온성분을 분석할 때 여지 자체의 blank 농도가 낮은 장점을 가지고 있는 membrane filter(Seoul Science,

Mixed esters of Cellulose membrane, $\Phi=80\text{mm}$, pore size= $1.0\mu\text{m}$)를 각 단별로 사용하였다.

여지는 시료포집 전·후로 48시간 이상 데시케이터에 보관하여 항량시킨 후 0.01mg의 감도를 갖는 전자저울로 무게를 측정하였으며, 시료포집 전과 후의 무게차이로 분진량을 산출하였다.

시료가 포집된 여지는 분석을 위하여 전처리 하기 전까지 페트리 디쉬에 넣어 파라필름으로 밀봉한 후 4°C로 냉장보관 하였다.

입자가 포함된 여지는 전처리를 위하여 시료 성분이 떨어져 나가지 않도록 주의 하면서 반으로 자른 후 한 부분은 수용성 이온성분 분석에 나머지 부분은 불용성 미량원소 분석에 사용하였다.

2. 시료의 전처리 및 분석방법



1) 수용성 이온성분

대기부유분진 중 수용성 이온성분의 분석을 위해서 시료여지를 적당한 크기로 잘게 절단하여 cap test tube에 넣고 초순수 30mL를 가한 다음 Vortex Mixer를 이용하여 교반시킨 후 초음파추출기에 넣어 30분간 추출하였다. 초음파 추출 후 다시 한번 Vortex Mixer를 이용하여 교반시키고 MFS사의 직경25mm, pore size 0.45 μm 인 cellulose syringe filter를 사용하여 여과한 후 여액을 분석용 시료로 하였다. 분석용 시료는 분석하기 전까지 4°C이하로 냉장보관 하였다.

수용성 이온성분은 Na^+ , NH_4^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} 항목에 대하여 전처리된 시료용액을 Ion Chromatography법으로 분석하였다. 본 연구에 사용된 IC(Metrohm, model Modula IC)는 2개의 Metrhom Modula IC와 Autosampler를 동시에 연결시킨 시스템으로 시료를 1회 주입하여 양이온과 음이온을 동시에 분석할 수 있도록 구성되었으며 분석조건은 Table 3에 나타내었다.

Table 3. IC analysis condition

Pump : 709 IC Pump		
Detector : 732 IC Detector		
Flow Rate : 1.0mL/min		
	Cation	Anion
Column	Metrohm Metrosep C 2 150	Metrohm Metrosep A SUPP 4
Eluent	4mM HNO ₃	1.8mM Na ₂ CO ₃ /1.7mM NaHCO ₃
Injection Volume	100 μ L	20 μ L
Suppressor	-	753 Suppressor Module (suppressor solution =0.1%H ₂ SO ₄)

2) 불용성 미량원소성분

대기부유분진 중 불용성 미량원소의 분석을 위해서 microwave digestion 전처리법을 준용하여 CEM사의 MARS 5(microwave accelerated reaction system)를 이용한 질산·염산 전처리 방법을 사용하였다. 이 방법은 기존의 hot plate 방법에 비해 시료의 오염이 적고, 밀폐용기의 이용으로 휘발성 성분의 손실이 최소일 뿐 아니라 짧은 시간에 여러 개의 시료를 동시에 추출해 낼 수 있어 파괴분석법의 전처리로 지금까지 알려진 방법 중 가장 효과적인 방법이다(ORD, 1999; US EPA, 1998a).

여지의 분진 포집면을 아래로 향하게 하여 테프론 재질의 vessel에 넣고 질산(HNO₃)과 염산(HCl)이 3:1의 비율로 조제된 혼합산 용액을 12mL가한 후 마이크로파를 조사하여 10분 동안 온도를 175℃로 올리고 다시 이 온도에서 5분간 유지시킨 후 서서히 온도를 떨어뜨려 분해하였다. 분해과정이 끝난 용액은 Whatman사의 직경13mm, pore size 0.45 μ m인 PVDF syringe filter로 여과한 후 초순수를 사용하여 최종적으로 용량플라스크에서 25mL로 표충하여 분석용 시료로 하였고 필터보정(filter blank)은 시료를 채취하지 않은 여지를 위와 같은 과정으

로 추출하여 보정하였다.

전처리를 거친 시료는 ICP법으로 Al, Ca, Fe, K, Mg, Na, S, Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Mn, Mo, Ni, Pb, Sr, Ti, V, Zn에 대하여 분석하였고 검량선 작성시 사용한 표준용액은 시료의 농도에 따라 고농도 성분들은 0.01~5.0 $\mu\text{g}/\text{mL}$, 저농도 성분들은 0.01~1.0 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 범위로 조제하였다. 본 연구에 사용된 ICP-AES(Thermo Jarrel Ash, model IRIS-DUO)의 분석 조건은 Table 4와 같다.

Table 4. ICP-AES analysis condition

Operation Mode : Simultaneous Mode

Plasma Type : Radial, Axial

RF Power : 1150W

RF Frequency : 40.68MHz

Auxiliary Flow : 0.5L/min

Nebulizer Flow : 28.06psi

Nebulizer Pressure : 35psi, 28psi

Air Flow Rate : Outer=16.0L/min

Inner=0.5L/min

Nebulizer=28.06psi

Pump Rate : 130rpm

Detection Wavelength(nm)

Al : 396.152	Ca : 317.933	Fe : 259.837
K : 766.490	Mg : 202.582	Na : 588.995
S : 182.034	Ba : 233.527	Cd : 214.438
Co : 28.616	Cr : 267.716	Cu : 324.754
Mn : 257.610	Mo : 202.030	Ni : 221.647
Pb : 220.353	Sr : 346.446	Ti : 334.941
V : 309.311	Zn : 213.856	

IV. 결과 및 고찰

1. 대기부유분진의 질량농도 분포특성

1) 계절별 분포특성

본 연구지역에서 2002년 10월부터 2004년 8월까지 측정된 대기부유분진의 농도를 Fig. 2에 나타냈다. 측정기간 중의 제주도 지역 대기부유분진의 농도범위는 $11.36 \sim 69.39 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 으로 변화폭이 아주 크게 나타났다. 평균농도는 $39.42 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 으로써 본 연구와 같은 제주도 지역에서 1999년 3월부터 2000년 2월까지의 기간 중에 측정된 부유분진 평균농도($27 \mu\text{g}/\text{m}^3$)에 비해 다소 높게 나타났으나(양, 2000) 수원지역 $69.6 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (김과 김, 2000), 서울지역 $59.6 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (신 등, 2002), 부산 $59 \mu\text{g}/\text{m}^3$, 대구 $70 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (진 등, 2003)등 타 도시와 비교할 때 낮은 농도를 나타내고 있었다.

Fig. 3은 총 29회 채취된 분진시료를 채취기간에 따라 계절별로 분류하여 부유분진의 계절별 질량농도 분포를 나타낸 것이다. 각 계절별 농도변화를 통계학적 방법으로 비교할 수 있는 일원분산분석에 의하여 살펴본 결과, 대기부유분진 ($p=0.006$)은 통계학적으로 유의한 계절변동을 나타냈다.

계절별 부유분진의 평균농도를 살펴보면 봄, 여름, 가을 및 겨울철이 각각 $44.14, 19.64, 37.26, 46.46 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 으로 봄, 가을 과 겨울의 평균농도는 거의 비슷한 값을 나타내지만 여름철 평균농도는 타 계절에 비해 아주 낮은 특징을 보여주고 있다. 이는 여름철에는 화석연료의 사용량이 다른 계절에 비해 상대적으로 감소함에 따라 대기부유분진의 발생량이 적을 뿐 아니라 측정기간 동안의 제주도 강수량을 계절별로 나타낸 Fig. 4에서 알 수 있는 바와 같이 여름철이 다른 계절에 비하여 강우량이 많기 때문에 강우에 의한 제거효과(rain out and wash out)와 지표면이 습한 상태로 유지되어 비산 토양입자가 적어지는 등의 영향을 받아 낮은 농도를 나타낸 것으로 판단된다. 봄철은 중국에서 우리나라로 편서풍을 타고 장거리 이동한 황사의 영향, 꽃가루의 영향으로, 가을, 겨울철은 대기가 건조하고

난방을 위한 연료의 소비증가로 인한 부유분진의 발생량이 많아지기 때문에 여름철에 비하여 부유분진의 농도가 높게 나타나는 것으로 판단된다.

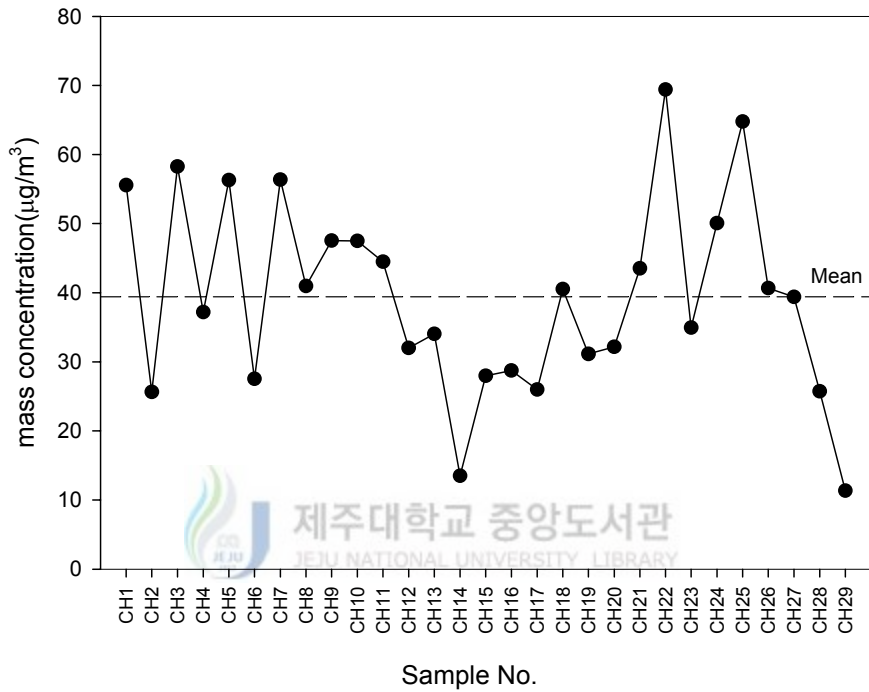


Fig. 2. Mass concentration of atmospheric PM10 in Jeju city during sampling period.

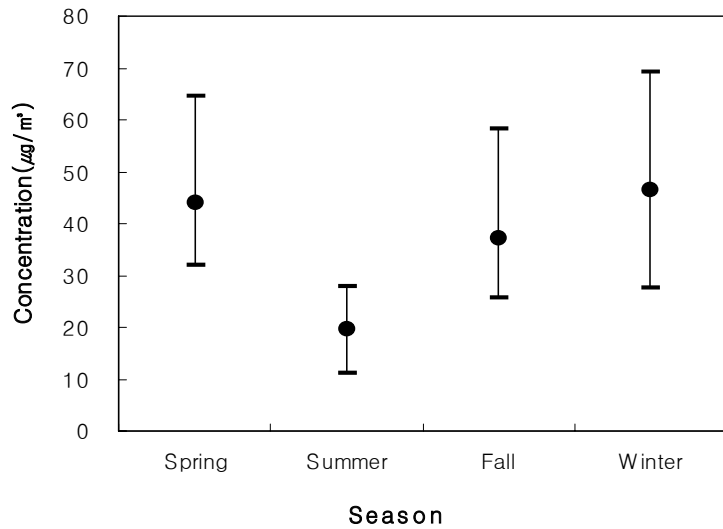


Fig. 3. Seasonal mass concentration of atmospheric PM10 in Jeju city.

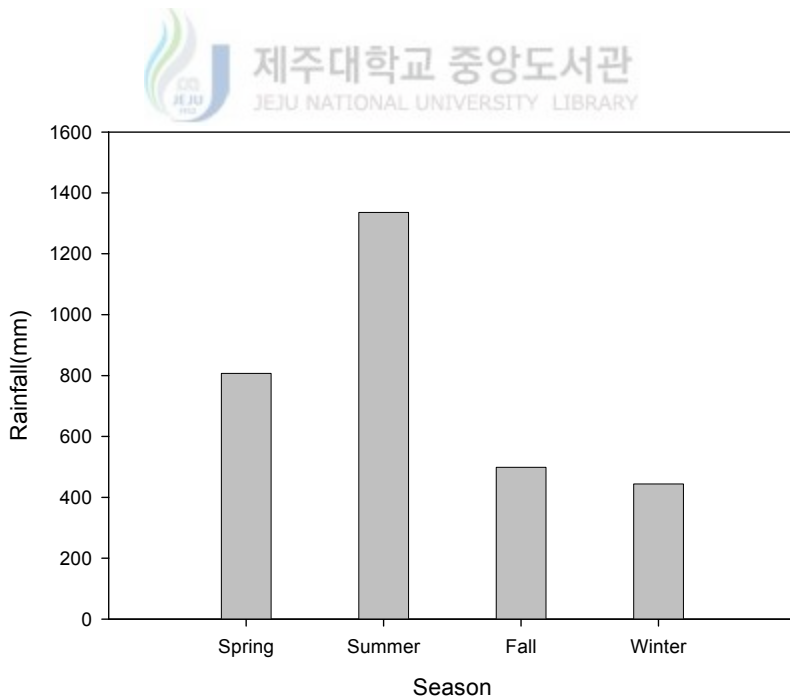


Fig. 4. Seasonal variations of rainfall in Jeju city during sampling period.

2) 입경별 분포특성

Table 5에 부유분진의 질량농도에 대한 입경별 평균치와 최소, 최대치 등을 정리하여 나타냈다. Table 5에서 보면 측정기간 동안 $3.3\mu\text{m}$ 이상의 조대입자 평균농도는 $17.01\mu\text{g}/\text{m}^3$ 으로 PM10농도의 약 43.15%를 차지하고 $3.3\mu\text{m}$ 미만의 미세입자는 $22.41\mu\text{g}/\text{m}^3$ 으로 약 56.85%를 차지하고 있다. 이와 같은 농도비율은 도심지역의 대기 부유분진 중 미세입자의 농도가 조대입자에 비해 상대적으로 높은 다른 연구 결과들과 유사한 경향을 보이고 있다.(손 등, 1991; 신, 1995).

Fig. 5는 부유분진의 계절별 평균농도의 입경별 분포특성을 나타낸 것이다. Fig. 5에서 보면 미세한 영역에서는 완만한 하나의 peak가 나타나고 조대입자 영역에서는 폭이 좁은 2개의 peak가 나타나는 삼산형 분포(tri-modal distribution)를 나타내는 질량농도의 입경분포 특성을 보이고 있음을 알 수 있다. 일반적으로 대기부유분진은 $2.5\mu\text{m}$ 를 중심으로 조대입자 영역과 미세입자 영역에서 peak를 보이는 이산형 분포(bi-modal distribution)를 나타낸다고 알려져 있다. 그러나 이러한 일반적인 경향은 지역에 따라 차이를 보였는데 우선 내륙에 위치한 전형적인 도시지역인 수원시의 경우에는 $2.1\mu\text{m}$ 를 중심으로 이산형 분포를 보이는 반면(신, 1995) 해안에 위치한 제주도 북제주군 함덕에서의 측정결과는 본 연구결과와 유사하게 조대입자 영역에서 다소 불분명한 2개의 peak가 나타나 전체적으로는 삼산형 분포를 보이고 있음을 알 수 있었다(양, 2002). 이러한 결과를 볼 때 주로 자연적 기원으로부터 유래한 조대입자인 경우에도 발생원에 따라 뚜렷한 입경분포 차이를 보이는 것을 알 수 있었으며, 본 연구 결과와 다른 연구 결과들을 비교해 보면 $10\mu\text{m}$ 부근에서 나타나는 뚜렷한 peak는 비산해염에 크게 영향을 받은 것으로 판단된다.

한편, 입경에 따른 농도분포를 계절별로 살펴보면 봄, 여름, 가을, 겨울은 모두 비슷한 분포를 보이는데 여름철은 전 입경범위에 걸쳐 농도가 낮아지고 있으며 특히, 조대입자 영역인 $9.5\mu\text{m}$ 부근의 peak가 급격히 낮아지는 것을 볼 수 있다. 이는 앞에서 설명하였듯이 여름철 강수에 의한 것으로 강수에 의한 대기부유분진의 제거효과는 조대입자가 미세입자보다 높은 세정효율을 보이며(Zinder, 1988) 또한 조대입자 영역에 주로 기여하는 토양 및 도로 먼지 등이 지면의 wet

condition으로 인해 재비산 되는 정도가 급격히 감소했기 때문에 9.5 μm 부근의 peak가 급격히 낮아지는 것으로 판단된다.

Table 5. Mass concentration of atmospheric PM10 in Jeju city

No. of Stage	Particulate matters in air($\mu\text{g}/\text{m}^3$)					Particle Mode
	Size Range(μm)	Mean	Standard Deviation	Min.	Max.	
0	9.0~10.0	4.06	2.65	0.76	12.28	Coarse 17.01 (43.15%)
1	5.8~9.0	4.80	2.69	0.95	13.83	
2	4.7~5.8	2.96	1.50	0.19	6.81	
3	3.3~4.7	5.19	2.06	1.42	9.75	Fine 22.41 (56.85%)
4	2.1~3.3	4.58	1.70	1.54	7.97	
5	1.1~2.1	5.05	2.00	1.06	9.07	
6	0.7~1.1	6.95	2.60	2.31	12.62	
7	0.4~0.7	5.84	2.14	1.06	10.49	
Total						39.42

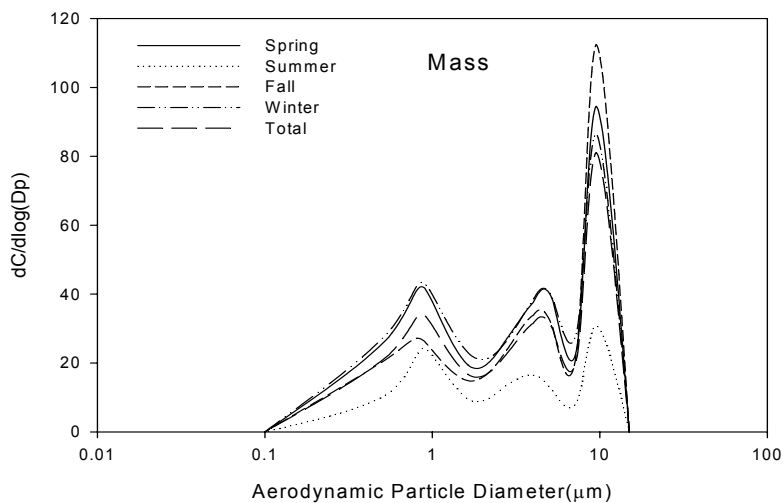


Fig. 5. Size distribution of mass concentration of atmospheric PM10 in Jeju city.

2. 성분별 농도분포특성

1) 수용성 이온성분의 농도분포특성

(1) 수용성 이온성분의 질량 조성비

일반적으로 대기시료의 분석 신뢰도를 확인하기 위한 방법으로는 양이온과 음이온간의 이온수지(ion balance)를 비교하는 방법이 이용되고 있다(Harrison과 Pio, 1983; Sequeira 와 Lung, 1995). 이온수지 비교법은 용해된 성분들의 양이온 당량농도의 합과 음이온 당량농도의 합 간의 상관성을 비교하는 방법이다. 대기 분진시료의 경우 대체적으로 유사한 성분들이 함유되어 있기 때문에 시료의 매트릭스가 비슷하고 주성분들의 양이온 당량농도 합과 음이온 당량농도 합 간의 상관성은 비교적 직선성을 잘 나타내는 것으로 조사되고 있다.

2002년 10월부터 2004년 8월까지 제주시청 별관 옥상에서 채취한 29개 시료에 대해 대기부유분진 중에 함유된 주요 수용성 이온성분인 Na^+ , NH_4^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} 의 양이온과 Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} 의 음이온 성분을 분석하고 양이온과 음이온 당량농도 합 간의 상관성을 조사한 결과를 Fig. 6에 나타내었다. 결과에서 보듯이 양이온과 음이온 당량농도 간의 상관계수는 0.82로 비교적 높은 값을 나타내었고 양이온과 음이온 당량농도의 비가 1.08로써 본 연구의 대기부유분진 중 수용성 이온성분의 분석결과는 비교적 신뢰할만한 것으로 판단된다.

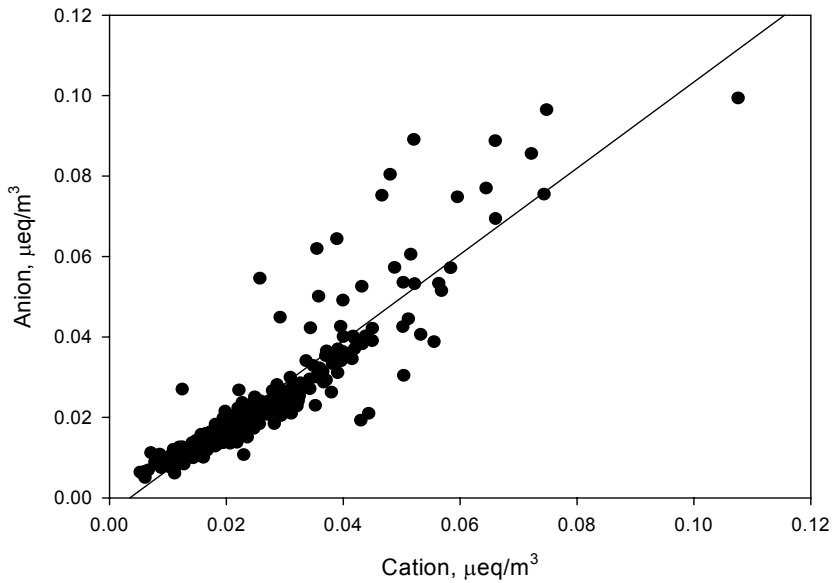


Fig. 6. Correlations between cations and anions.

Fig. 7에는 측정기간 중 부유분진에 함유된 수용성 이온성분들의 질량농도를 기준으로 계산한 평균조성비를 나타냈다. 대기부유분진에 대한 각 수용성 이온성분의 기여율은 양이온이 $\text{NH}_4^+ > \text{Na}^+ > \text{Mg}^{2+} > \text{Ca}^{2+} > \text{K}^+$ 순으로 음이온은 $\text{SO}_4^{2-} > \text{NO}_3^- > \text{Cl}^-$ 순으로 나타났고 전체적으로는 $\text{SO}_4^{2-} > \text{NO}_3^- > \text{NH}_4^+ > \text{Cl}^- > \text{Na}^+ > \text{Mg}^{2+} > \text{Ca}^{2+} > \text{K}^+$ 의 순으로 나타났다. 이들 성분 중 양이온과 음이온에서 각각 가장 높은 농도를 나타낸 NH_4^+ 의 평균농도는 $1.739\mu\text{g}/\text{m}^3$ 으로서 전체 양이온 성분의 43%를 차지하였고 SO_4^{2-} 의 농도는 $5.072\mu\text{g}/\text{m}^3$ 으로서 전체 음이온 성분의 52%를 차지하였다.

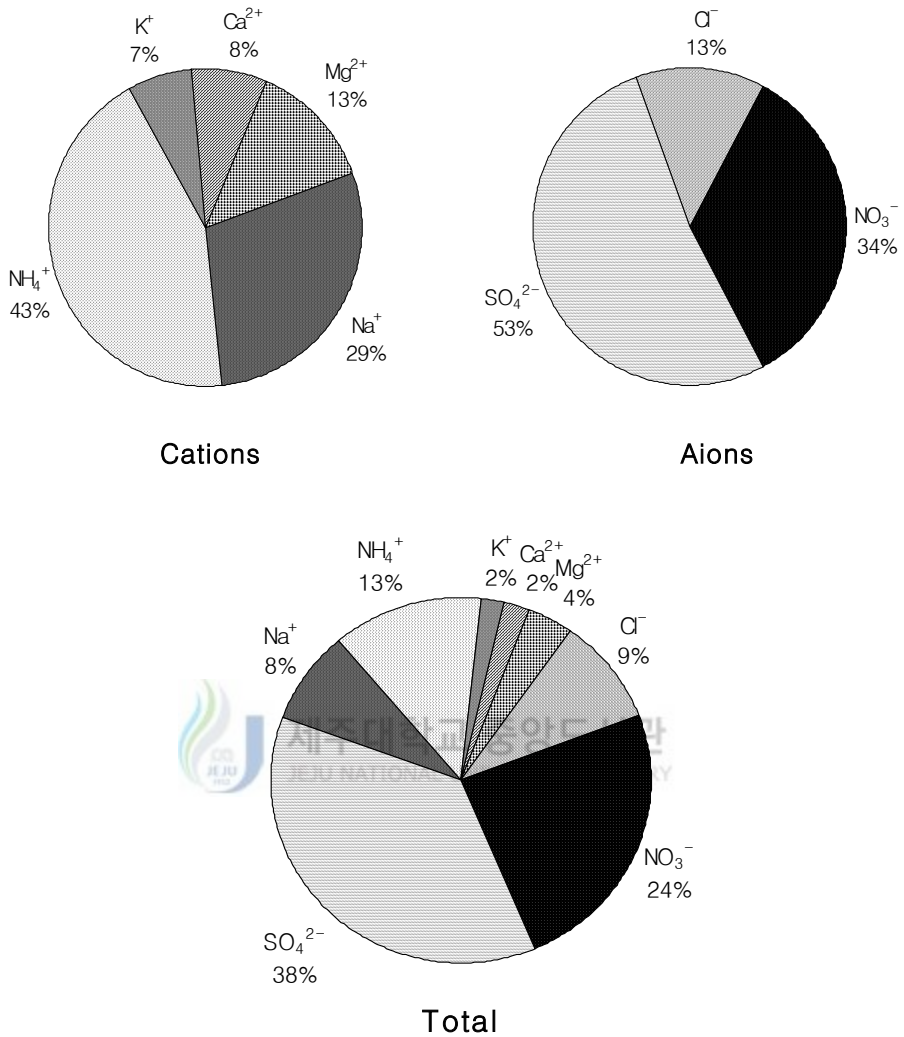


Fig. 7. Mass composition of water-soluble ionic components in atmospheric PM10 in Jeju city.

(2) 수용성 이온성분의 계절별 분포특성

Table 6에 각각의 이온성분들의 계절별 농도를 정리하여 나타내었다. 음이온과 양이온에서 각각 가장 높은 농도를 보이는 SO_4^{2-} 와 NH_4^+ 의 계절별 평균농도는 겨울 > 봄 > 여름 > 가을의 순으로 나타났다. NH_4^+ 의 경우 봄과 겨울의 평균치는 비슷한 수준으로 나타났고 평균농도가 가장 낮은 값을 나타낸 가을과는 1.6배 정

도의 차이를 보였다. Matsumoto(1984)는 대기 중에서 NH_3 와 NH_4^+ 농도를 측정 한 결과, NH_3 농도는 여름에 높고 겨울에 낮으며 계절변동이 큰 반면 NH_4^+ 농도는 겨울에 약간 높지만 그 변동은 적은 것으로 보고한 바 있다. SO_4^{2-} 가 겨울철에 가장 높은 농도를 보이는 것은 겨울철 난방 등의 영향으로 대기 중에 SO_2 등의 오염물질의 배출량이 증가하기 때문으로 판단된다.

Table 6. Statistical summary of water-soluble ionic components in atmospheric PM10 in Jeju city($\mu\text{g}/\text{m}^3$)

Season		Na^+	NH_4^+	K^+	Ca^{2+}	Mg^{2+}	Cl^-	NO_3^-	SO_4^{2-}
Spring	Ave.	0.940	1.995	0.259	0.161	0.713	0.921	3.472	5.448
	S.D.	0.330	0.453	0.055	0.046	0.209	0.502	0.642	1.751
	Max.	1.661	2.943	0.371	0.255	1.045	1.892	4.366	7.847
	Min.	0.584	1.529	0.179	0.110	0.413	0.299	2.429	2.314
Summer	Ave.	0.898	1.445	0.129	0.095	0.227	0.615	2.423	4.820
	S.D.	0.195	0.365	0.054	0.058	0.110	0.242	0.546	2.053
	Max.	1.019	1.944	0.178	0.156	0.360	0.860	3.086	7.748
	Min.	0.606	1.115	0.056	0.039	0.090	0.348	1.754	3.137
Fall	Ave.	1.456	1.276	0.241	0.540	0.361	1.703	2.881	4.113
	S.D.	0.241	0.273	0.085	0.549	0.149	0.491	0.426	1.508
	Max.	1.836	1.752	0.362	1.440	0.656	2.450	3.654	7.283
	Min.	1.083	0.952	0.144	0.114	0.201	0.989	2.305	2.618
Winter	Ave.	1.276	2.074	0.396	0.392	0.582	1.719	4.195	5.778
	S.D.	0.255	0.941	0.128	0.249	0.402	0.309	1.466	2.196
	Max.	1.609	4.016	0.626	0.857	1.154	2.105	6.620	9.327
	Min.	0.860	1.497	0.251	0.183	0.161	1.323	2.220	3.900
Annual	Ave.	1.158	1.740	0.269	0.312	0.517	1.287	3.339	5.073
	S.D.	0.351	0.644	0.117	0.348	0.299	0.614	1.020	1.867
	Max.	1.834	4.016	0.626	1.440	1.154	2.450	6.620	9.327
	Min.	0.584	0.952	0.056	0.039	0.090	0.299	1.754	2.314

해염기원 성분인 Na^+ , Cl^- 의 농도를 보면 Na^+ 는 봄에 $0.940\mu\text{g}/\text{m}^3$, 여름에 $0.898\mu\text{g}/\text{m}^3$, 가을에 $1.456\mu\text{g}/\text{m}^3$, 겨울에 $1.276\mu\text{g}/\text{m}^3$ 이고 Cl^- 는 봄에 $0.921\mu\text{g}/\text{m}^3$, 여름에 $0.615\mu\text{g}/\text{m}^3$, 가을에 $1.703\mu\text{g}/\text{m}^3$, 겨울에 $1.719\mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 가을, 겨울철에 고농도를 나타내고 있다. 이는 제주의 저고도 지역에서 나타나는 경향과 일치하는 것으로 겨울철에는 일반적으로 풍속이 증가하고, 대기의 수직적인 혼합이 매우 활발해져 대기 중의 해염의 농도가 크게 증가하게 된다(Carmichael 등, 1997). 또한 대부분의 해염성분의 농도는 주로 풍속에 의하여 결정되는데(Chen 등, 1997) 겨울철 해양 쪽에서 불어오는 강한 북동풍에 의한 해양성 에어로졸의 영향 때문인 것으로 판단된다.

NO_3^- 는 겨울($4.195\mu\text{g}/\text{m}^3$) > 봄($3.472\mu\text{g}/\text{m}^3$) > 가을($2.881\mu\text{g}/\text{m}^3$) > 여름($2.424\mu\text{g}/\text{m}^3$)의 순으로 K^+ 의 계절별 농도분포 경향은 겨울($0.396\mu\text{g}/\text{m}^3$) > 봄($0.259\mu\text{g}/\text{m}^3$) > 가을($0.241\mu\text{g}/\text{m}^3$) > 여름($0.129\mu\text{g}/\text{m}^3$)의 순으로 나타나 이 두 성분은 부유분진 농도의 계절변화와 같은 경향을 보였다.

Ca^{2+} 는 봄, 여름, 가을, 겨울에 각각 $0.161\mu\text{g}/\text{m}^3$, $0.095\mu\text{g}/\text{m}^3$, $0.540\mu\text{g}/\text{m}^3$, $0.392\mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 가을 > 겨울 > 봄 > 여름의 순으로 나타났으며 Mg^{2+} 는 봄($0.713\mu\text{g}/\text{m}^3$) > 겨울($0.582\mu\text{g}/\text{m}^3$) > 가을($0.361\mu\text{g}/\text{m}^3$) > 여름($0.227\mu\text{g}/\text{m}^3$)의 순으로 나타나고 있었다.

수용성 이온성분의 농도분포를 좀 더 구체적으로 파악하기 위하여 각 이온성분의 농도를 계절별로 구분하여 각각 백분율로 구한 결과를 Fig. 8에 나타냈다. 그림에서 보면 봄, 여름철의 경우 SO_4^{2-} > NO_3^- > NH_4^+ > Na^+ > Cl^- > Mg^{2+} > K^+ > Ca^{2+} , 가을철에 SO_4^{2-} > NO_3^- > Cl^- > Na^+ > NH_4^+ > Ca^{2+} > Mg^{2+} > K^+ , 겨울철에 SO_4^{2-} > NO_3^- > NH_4^+ > Cl^- > Na^+ > Mg^{2+} > K^+ > Ca^{2+} 의 순서로 계절에 상관없이 양이온 중에서는 NH_4^+ 와 Na^+ 가 우점성분으로 나타났으며, 음이온 중에서는 인위적 기원의 성분인 SO_4^{2-} 와 NO_3^- 가 차지하는 비중이 크게 나타났다. 대기부유분진 중의 수용성 이온성분 총질량 중 이들 네 가지 우점성분이 차지하는 비중은 약 82% 이상이었다. 이와 같은 결과는 해안에 바로 인접한 지역인 제주도 고산(김 등, 1996)이나 부산의 해운대(양 등, 1999)와 같이 해염의 영향을 주로 받는 지역과는 다소 차이가 있었다. 이들 지역의 경우 음이온은 SO_4^{2-} , 그 다음으로 Cl^- 가 차지하는 비중이 크게 나타났다. 반면 본 연구 지역과 같이 해안으로부터 어느

정도 떨어진 지점에 위치한 부산 대연동 부경대학교(양 등, 1999)지점의 경우 본 연구에서 우점성분으로 나타난 4가지 이온성분이 수용성 이온성분의 총질량 중 차지하는 비율이 77.10%로 이온성분의 대부분을 차지하고 있었다.

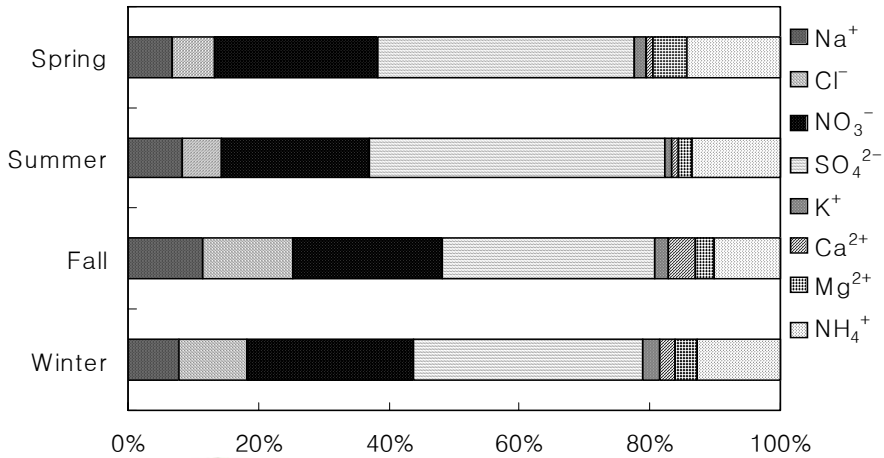


Fig. 8. Seasonal mass composition of water-soluble ionic components in atmospheric PM10 in Jeju city.

(3) 수용성 이온성분의 입경별 분포특성

Fig. 9과 Fig. 10에는 각 입경별 수용성 이온성분들의 질량조성비를 나타내었다. Fig. 9과 Fig. 10에서 보면 NO₃⁻는 전 입경범위에 걸쳐 질량조성비가 비교적 고르게 분포하고 있으며 Na⁺, Cl⁻, Ca⁺, Mg²⁺등 주로 자연적 배출원에서 기인하는 성분들은 조대입자 영역에서는 높은 비중을 차지하고 있으나 마지막 6단과 7단의 미세입자 영역으로 갈수록 비중이 감소하고 있다. 반면에 인위적 기원의 성분인 SO₄²⁻나 NH₄⁺는 미세입자영역으로 갈수록 비중이 증가하고 있음을 알 수 있다.

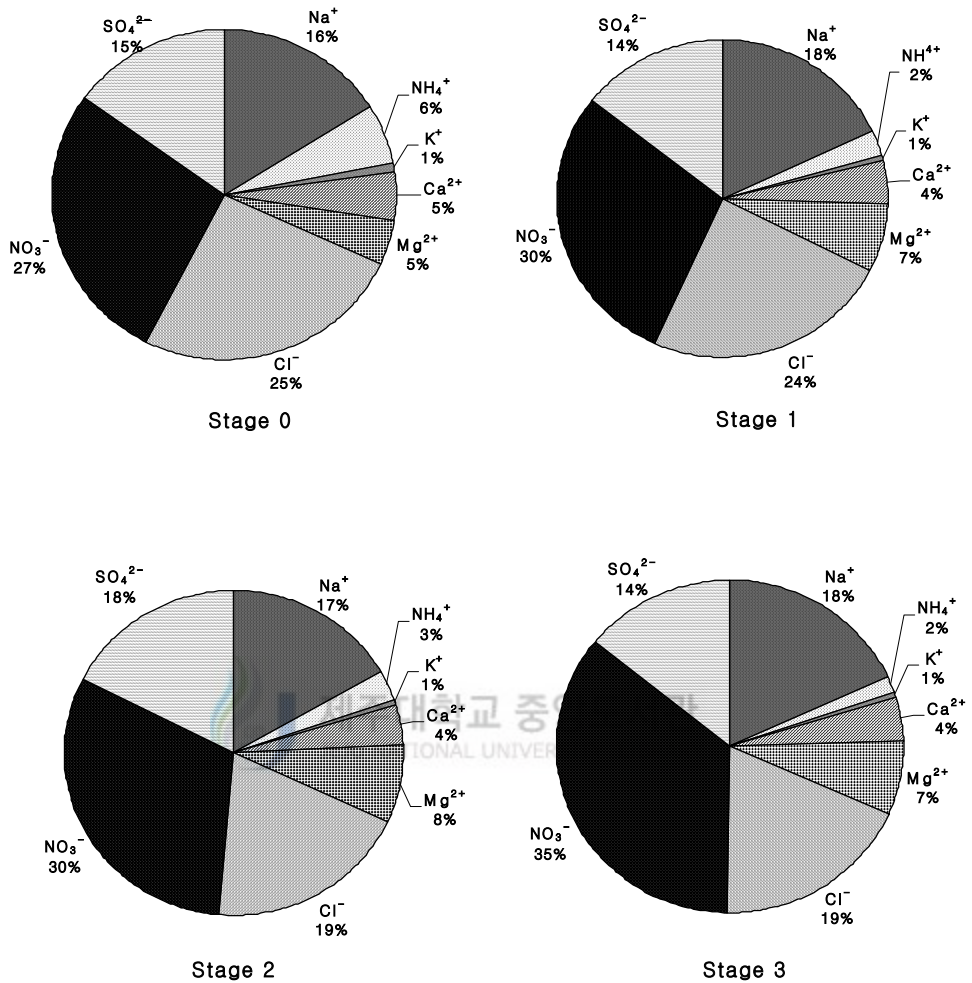


Fig. 9. Mass composition of water-soluble ionic components in atmospheric PM10 of stage 0~3 of cascade impactor.

대기 중에 존재하는 NH_4^+ 는 NH_3 의 생성과 밀접한 관계가 있는데 일반적으로 대기 중 NH_3 의 주요 발생원은 토양으로서 토양 중의 NH_3 생성 박테리아의 활동과 농업지역에서 사용되는 비료의 사용량에 따라 대기 중 농도는 많은 영향을 받는 것으로 알려져 있으나(강, 1998; 송, 1996) 본 연구가 이뤄진 제주시와 같이 비농업지역의 경우 인구밀도나 교통량 등과 관련된다는 보고도 있다(Suh 등, 1995). 도시 대기 중에 존재하는 NH_4^+ 의 경우, 자연적으로 발생된 NH_3 가스가 대

기 중에서 수분에 용해된 후 SOx, NOx, 산성 미스트(mist)와 결합하여 입자상의 NH₄NO₃, NH₄HSO₄, (NH₄)₂SO₄를 형성하여 1μm 이하의 미세입자 형태로 존재한다(Nishikawa 등, 1991). 이러한 과정은 대기온도와 매우 밀접한 관계가 있으며, 기온이 높을 때는 가스상 생성 반응이 더 잘 진행되지만 반대로 기온이 낮아질 경우 반응과정이 입자상 생성으로 진행되기 때문에 기온이 낮은 겨울철에 NH₄⁺의 농도가 비교적 높다고 알려져 있으며(Stelson 등, 1979, 1982) 이러한 사실은 앞서 언급한 본 연구에서도 확인할 수 있었다.

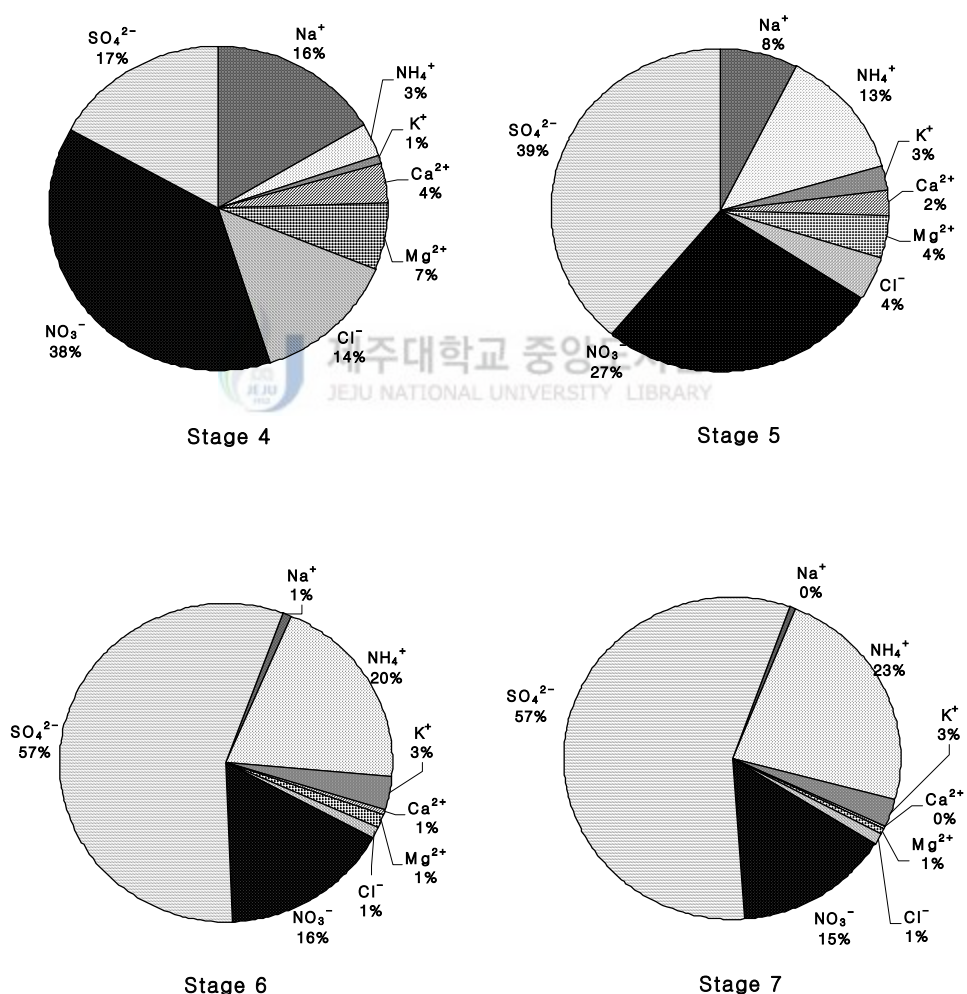


Fig. 10. Mass composition of water-soluble ionic components in atmospheric PM10 of stage 4~7 of cascade impactor.

따라서 NH_4^+ 의 입경별 농도분포는 Fig. 11에서 보는 바와 같이 조대입자 영역인 $9.5\mu\text{m}$ 부근에서도 peak가 나타나긴 하지만 최고 peak는 $0.9\mu\text{m}$ 에서 나타나는 이산형 분포를 보이고 주로 미세입자 영역에 존재하고 있음을 알 수 있다.

미세입자 영역의 우점성분인 SO_4^{2-} 의 생성메커니즘은 연소과정에서 대기 중으로 배출되는 가스상 SO_2 가 시간이 경과함에 따라 대부분 SO_4^{2-} 형태로 산화되는 생성과정과 비산해염에 기인한 생성과정이 있는 것으로 알려져 있다(Carmichael 등, 1997; Gordon, 1988). 전자의 경우 대기 중 수분이나 태양광의 강도 및 유기산화물, 탄소, 암모니아 등의 타 오염물질의 농도에 따라 크게 영향을 받는 것으로 알려져 있다(일본과학기술정보센터, 1979). 후자의 경우 Na^+ 를 지표원소로 하여 해염기원의 SO_4^{2-} (ss- SO_4^{2-})와 비해염기원의 SO_4^{2-} (nss- SO_4^{2-})의 기여량을 다음 식을 이용하여 산정할 수 있다(Nishikawa 등, 1991).

$$\text{ss-SO}_4^{2-} = 0.251\text{Na}^+$$

$$\text{nss-SO}_4^{2-} = \text{SO}_4^{2-} - \text{ss-SO}_4^{2-}$$



여기서, Na^+ 와 SO_4^{2-} 는 관측치이며, 0.251은 해수 중 $\text{SO}_4^{2-}/\text{Na}^+$ 의 당량비를 말한다.

이와 같은 방법으로 산정된 해염기원의 SO_4^{2-} 와 비해염기원의 SO_4^{2-} 의 값을 입경별로 정리하여 Table 7에 나타냈다. Fig. 12에는 SO_4^{2-} 의 입경별 농도분포를 해염기원(ss- SO_4^{2-})과 비해염기원(nss- SO_4^{2-})으로 구분하여 나타냈다. Table 7에서 보는 바와 같이 SO_4^{2-} 에 대한 해염입자의 기여도는 $2.1\mu\text{m}$ 보다 큰 조대입자 영역에서는 평균 27.63%, 미세입자에서는 1.84%로 해염기원의 SO_4^{2-} 는 미세입자보다 조대입자에 많이 기여하고 있지만 전체적으로 보았을 때 본 연구에서 측정된 SO_4^{2-} 는 대부분 인위적 기원에 의한 것임을 알 수 있었고 이들 비해염기원의 SO_4^{2-} 는 주로 미세입자 영역에 분포하고 있음을 알 수 있다.

위에서 설명한 NH_4^+ , SO_4^{2-} 와 함께 주요 이온성분인 NO_3^- 의 경우 인위적인 성분이지만 주로 조대입자 영역에 분포하는 것으로 알려져 있다(김 등, 1999). 이는 조대영역에 있는 염기성 해염입자 혹은 황사 등의 영향으로 인해 조대입자 영역

의 토양입자의 농도가 높을 경우 이들 조대영역의 입자와 NO_2 , HNO_3 등의 기체상 질소산화물과의 반응으로 인해 조대입자 영역에 분포하게 되는 것이다(Gao 등, 1996; Nishikawa 등, 1991; Prospero 와 Savoie, 1989). 본 연구에서 NO_3^- 는 $9.5\mu\text{m}$, $4\mu\text{m}$ 그리고 $0.9\mu\text{m}$ 영역에서 peak를 나타내면서 조대입자 영역과 미세입자 영역에 비교적 고른 농도분포를 나타내고 있으며 이와 같이 NO_3^- 가 조대입자와 미세입자 영역에 나뉘어 분포하는 경향은 다른 연구에서도 보고되고 있다(Gao 등, 1996; Kim 등, 1998; Wolff 등, 1986). 한편 NO_3^- 의 입경별 농도분포를 계절별로 살펴보면 계절에 따라 미세입자 영역인 $0.9\mu\text{m}$ 에서 peak의 변화가 심하게 나타났다. 겨울철에는 peak가 조대입자 영역의 peak와 비슷한 수준으로 높게 나타났지만 여름철의 경우 조대입자와 비교하였을 때 peak가 상당히 낮게 나타났는데 이는 NO_3^- 의 경우 휘발성이 강한 물질로서 온도 의존성을 고려할 수 있다. 일반적으로 미세입자 영역에 존재하는 NO_3^- 는 NH_4NO_3 형태로 존재하는데 (Milford와 Davison, 1987) 기온이 높을 경우 입자상 NH_4NO_3 가 휘발성이 크기 때문에 쉽게 휘발되어 손실이 발생하게 된다. 예를 들어 캘리포니아에서 측정된 바에 따르면 온도가 높은 여름철에 NH_4NO_3 의 대부분인 30~60%가 휘발되는 것으로 보고하고 있다(Chow 등, 1994a).

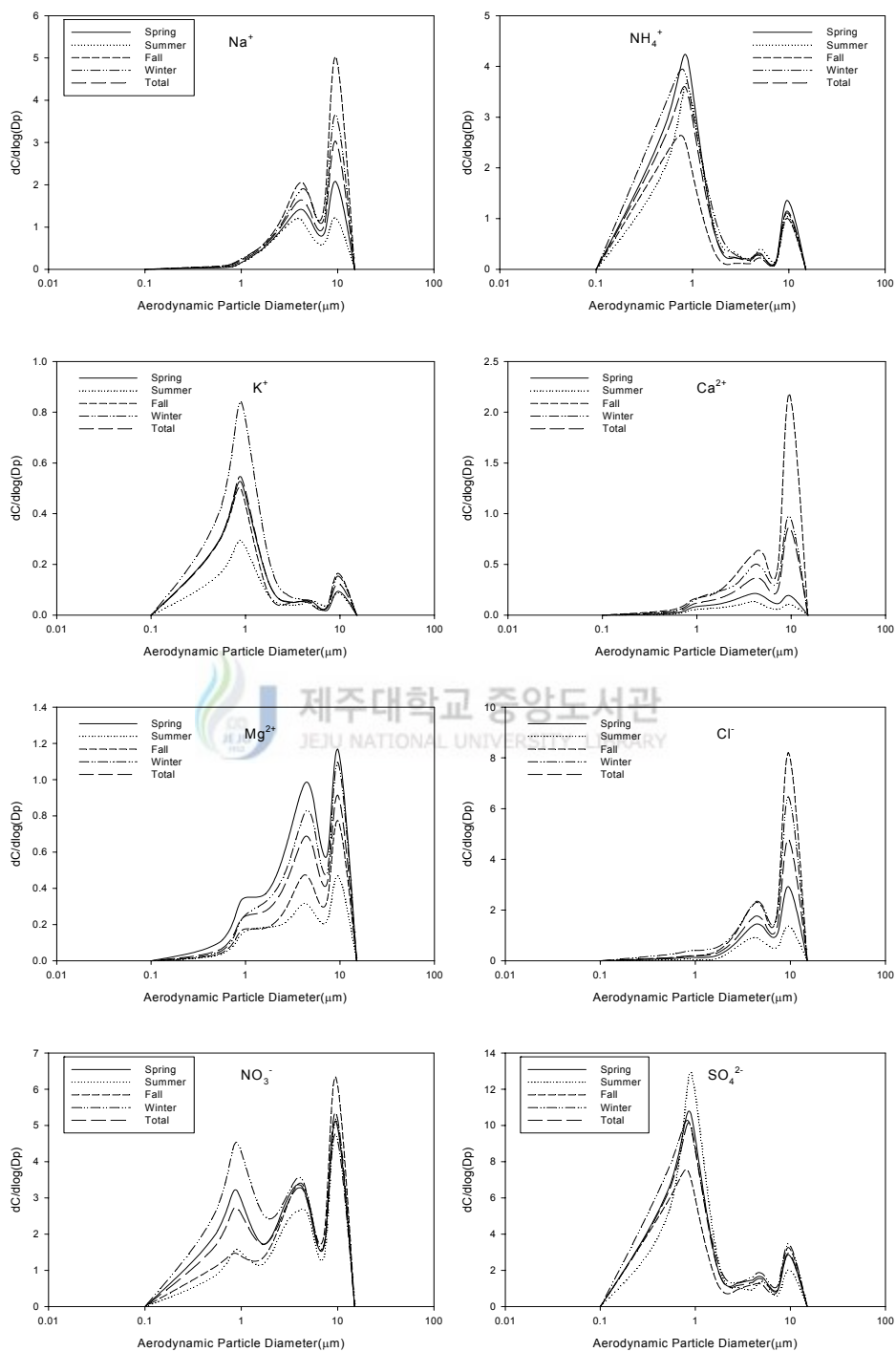


Fig. 11. Size distribution of water-soluble ionic components in atmospheric PM10 in Jeju city.

Table 7. Contribution of sea salt to SO_4^{2-} in atmospheric PM10 in Jeju city

No. of Stage	Size Range(μm)	ss- SO_4^{2-}	nss- SO_4^{2-}	SO_4^{2-}	Contribution of Sea alt(%)
0	9.0~10.0	0.037	0.099	0.136	26.97
1	5.8~9.0	0.057	0.124	0.180	31.44
2	4.7~5.8	0.032	0.102	0.134	23.84
3	3.3~4.7	0.065	0.140	0.205	31.59
4	2.1~3.3	0.054	0.170	0.224	24.27
5	1.1~2.1	0.035	0.682	0.717	4.93
6	0.7~1.1	0.007	1.863	1.870	0.38
7	0.4~0.7	0.004	1.602	1.606	0.22

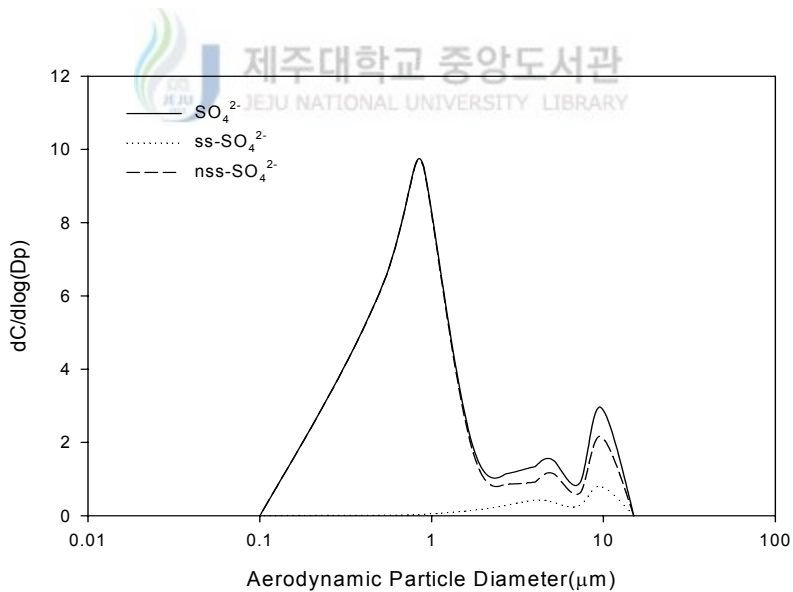


Fig. 12. Size distribution of ss- SO_4^{2-} , nss- SO_4^{2-} in atmospheric PM10 in Jeju city.

제주도는 사면이 바다로 둘러싸여 있는 지리적 특성과 강한 바람이 자주 부는 기후학적 특성상 비산해염의 영향을 많이 받을 것으로 예상되기 때문에 해염입자의 영향을 정량적으로 파악할 필요가 있다. 이에 따라 본 연구에서는 대기부유분진 중 수용성 이온성분에 대한 해염입자의 영향을 평가하기 위하여 Na^+ 를 지표성분으로 하여 주요 수용성 성분들에 대하여 농축계수(enrichment factor)를 다음 식에 의해 계산하였다(이호근 등, 1995; Chesselet 등, 1972; Davis, 1972; Nishikawa 등, 1986).

$$E.F = (C_x / C_{\text{Na}^+})_{\text{Aerosol}} / (C_x / C_{\text{Na}^+})_{\text{Seawater}}$$

위 식에서 $(C_x / C_{\text{Na}^+})_{\text{Seawater}}$ 는 해수 중의 Na^+ 와 Cl^- , SO_4^{2-} , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} 의 농도비이고, $(C_x / C_{\text{Na}^+})_{\text{Aerosol}}$ 는 에어로졸 중의 Na^+ 와 Cl^- , SO_4^{2-} , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} 의 농도비이다. 위의 식으로 계산된 해양농축인자는 그 값이 1에 가까울수록 주로 해염으로부터 대기 중으로 유입된 것을 의미하며 1보다 크면 해염이외의 오염원으로부터 상당량 유입되었음을 의미한다. 본 연구에서 계산된 해양농축계수를 Table 8에 나타냈다. Table 8에서 보면 Cl^- 의 농축계수는 마지막 단인 7단에서 1.26로 나타났고 그 밖의 입경범위에서는 모두 1 이하로 나타났는데 이는 해염입자에 H_2SO_4 , HNO_3 등의 산성물질들이 부착되면 Cl^- 가 증기압과 농도차이에 의해 SO_4^{2-} 나 NO_3^- 로 치환되어 가스상 HCl 상태로 휘발되는 염소손실(chloride loss effect)에 의한 것으로 추정되며 이러한 염소손실 현상은 기존 연구에서도 자주 언급되었다(Kerminen 등, 1998; Pakkanen 등, 1996; Zhuang 등, 1999). 비록 본 연구에서 상당부분의 염소손실이 발생한 것으로 추정되지만 Cl^- 와 Na^+ 의 상관계수가 0.84로 서로 강한 양의 상관성을 나타내어 Cl^- 는 해염입자의 지표물질인 Na^+ 와 동일한 기원을 갖는 것으로 판단된다. 미세입자 영역인 마지막 7단에서 해양농축계수가 1보다 크게 나타난 것은 해염 이외의 Cl^- 의 배출원이 있음을 의미하는데 이는 플라스틱 조각에 따른 배출과 화학공장에서 배출이 주로 알려져 있다(김 등, 1999). 이들 성분의 입경분포를 살펴보면 두 성분 모두 $2.1\mu\text{m}$ 이상의 조대입자 영역에서 이산형 분포를 나타내고 있으며 $9.5\mu\text{m}$ 부근에서 최고

peak를 보이고 있다.

SO²⁻의 해양농축계수 값은 3.18~458.02로 앞서 설명하였듯이 대부분 비해양 기원의 영향을 받고 있음을 알 수 있다.

Ca²⁺, Mg²⁺도 모든 입경범위에서 해양농축계수 값이 1보다 크게 나타나 해양 이외의 유입원에 의한 영향을 많이 받고 있는 것으로 판단된다. 이들 성분의 입경별 농도분포를 살펴보면 Ca²⁺와 Mg²⁺ 모두 주로 조대입자 영역에 존재하며 4 μm와 9.5μm부근에서 peak를 나타내는 이산형 분포를 보이고 있다.

한편, K⁺는 3.3μm를 기준으로 그 이상의 입자에서는 해염입자의 영향을 주로 받고 있는 것으로 판단되나 Fig. 11에 나타난 입경별 농도분포를 살펴보면 K⁺는 0.9μm 범위에서 뚜렷한 peak를 나타내는 것으로 보아 대부분 미세입자 영역에 존재하고 있으며 미세입자 영역에 존재하는 K⁺는 해염이외의 다른 유입원이 있음을 알 수 있었다.

Table 8. Seawater enrichment factor of water-soluble ionic components in atmospheric PM10 in Jeju city

No. of Stage	Size Range(μm)	Cl (1.80)	SO ₄ ²⁻ (0.25)	K ⁺ (0.04)	Ca ²⁺ (0.04)	Mg ²⁺ (0.12)
0	9.0~10.0	0.87	3.72	1.03	7.19	2.40
1	5.8~9.0	0.74	3.19	0.70	6.18	3.15
2	4.7~5.8	0.65	4.21	0.81	5.99	3.78
3	3.3~4.7	0.58	3.18	0.82	5.61	3.37
4	2.1~3.3	0.48	4.14	1.29	5.96	3.38
5	1.1~2.1	0.32	20.38	8.71	8.01	4.58
6	0.7~1.1	0.81	264.34	96.13	18.70	13.46
7	0.4~0.7	1.26	458.02	133.85	13.95	9.69

2) 불용성 미량원소성분의 농도분포특성

(1) 불용성 미량원소성분의 농도수준

측정기간 동안 불용성 미량원소 성분의 평균농도를 Table 9에 정리하였다. 미

량원소의 평균농도는 S > Na > Ca > Fe > K > Al > Mg > Zn > Pb > Ti > Mn > Ni > Ba > Cr > Cu > V > Sr > Mo > Cd > Co의 순으로 나타났다. 분석 대상금속 성분 중 농도가 가장 높게 나타난 성분은 S로 평균 $5980.869 \pm 8596.169 \text{ ng/m}^3$ 으로 나타났으며 이는 부유분진의 15.17%에 해당된다. S는 인위기원의 성분으로서 제주 배경농도지역인 고산에서 2002년에 측정된 S(2326.3 ng/m^3)의 약 2.5배에 달하고 있었다. 그 다음으로 높은 농도를 나타낸 성분은 Na, Ca, Fe, K, Al, Mg였으며, 각각의 평균농도는 1358.354, 547.506, 538.343, 501.831, 438.584, 260.259 ng/m^3 이었고 부유분진 질량농도에 대한 금속성분의 비율은 각각 3.45, 1.39, 1.37, 1.27, 1.11, 0.66%를 나타냈으며 나머지 원소들은 극미량으로 함유되어 있는 것으로 나타났다.

Table 10은 미량원소 성분들의 농도를 국내외의 다른 도시지역들과 비교한 결과이다. 제시한 지역의 농도들은 각각 다른 기간에 수행된 결과이며 측정방법이 동일하지 않기 때문에 절대적인 비교는 어렵지만 농도수준의 비교는 가능할 것으로 판단된다.

신 등(2002)이 1992년 9월부터 1997년 8월까지 서울시 화양동 건국대학교에서 측정한 결과를 보면 해염기원 성분인 Na는 본 연구에 비해 약 2.4배 정도 낮은 수준을 보인 반면 Pb, Zn과 같이 자동차관련 오염물질이나 연소관련 시설에서 주로 배출되는 것으로 알려진 Ni, V등과 같은 인위적 기원의 성분들은 본 연구에 비해 2.4~9.5배 높은 수준을 보이고 있다. 한편, 토양기원인 Al, Ca 및 Fe는 본 연구의 농도보다 1.6~3.0배 정도 높은 농도를 보였다.

1987년 Los Angeles의 결과를 보면 토양기원이나 해염기원 성분인 Al, Ca, Fe, Na등은 본 연구에서와 비슷한 수준을 보였으며 Pb, Zn은 각각 84 ng/m^3 , 114 ng/m^3 로 제주시 지역보다 다소 높은 경향을 보였다.

1997년부터 1998년까지 이탈리아의 도시지역 Milan에서의 농도수준은 신 등(2002)이 측정한 결과와 유사한 수준으로 본 연구지역에서보다는 대부분의 성분이 고농도를 보이고 있었다.

측정기간 동안 본 연구지역에서의 농도수준은 성분에 따라 다르지만 해염성분인 Na를 제외한 대부분의 미량원소 농도가 다른 지역보다 낮은 수준을 나타내고

있음을 확인 할 수 있었다.

Table 9. Concentration of trace elements in atmospheric PM10 in Jeju city(ng/m³)

Element	Average	Standard Deviation	Minimum	Maximum
Al	438.584	309.218	103.943	1499.530
Ca	547.506	311.070	81.451	1114.972
Fe	538.343	276.382	118.872	1142.479
K	501.831	297.481	66.602	1174.606
Mg	260.529	130.362	85.221	724.321
Na	1358.354	505.180	525.025	2356.066
S	5980.869	8596.169	865.577	30225.222
Ba	13.497	3.645	6.617	20.887
Cd	0.816	0.398	0.208	1.945
Co	0.450	0.252	0.131	1.103
Cr	9.224	18.525	1.278	96.457
Cu	7.567	2.503	3.005	13.956
Mn	16.864	9.220	1.720	40.389
Mo	1.681	0.625	0.290	2.755
Ni	13.826	14.012	1.833	66.028
Pb	39.452	18.054	8.762	84.024
Sr	3.655	1.990	0.788	10.672
Ti	31.283	15.477	9.734	66.921
V	3.804	1.847	0.662	8.521
Zn	81.108	35.526	18.622	155.266

Table 10. Comparison of trace elements concentrations(ng/m^3) in various cities

Elements	This Study	Seoul ¹⁾	Los Angeles (USA) ²⁾	Milan (Italy) ³⁾
Al	438.584	1322	758	1420
Ca	547.506	893	585	1415
Fe	538.343	1001	836	1835
K	501.831	851	237	480
Mg	260.529			
Na	1358.354	559	1632	
S	5980.869			
Ba	13.497			
Cd	0.816			
Co	0.450			
Cr	9.224	6.3	23	7
Cu	7.567			
Mn	16.864	34.5	33	35
Mo	1.681			
Ni	13.826	33.6	5	5
Pb	39.452	248	84	215
Sr	3.655			
Ti	31.283	124	77	63
V	3.804	36.2	5	5
Zn	81.108	323	114	213

1) Shin 등(2002), mean of 60samples (PM_{10}) during the annual

2) Chow 등(1994), mean of 11 samples (PM_{10}) during the summer and fall

3) Marcazzan 등(2001), mean of 47 samples(PM_{10}) during the winter and summer

(2) 불용성 미량원소성분의 계절별 분포특성

Table 11에 불용성 미량원소 성분들을 계절별로 분류하여 각 성분의 평균농도

와 표준편차 그리고 농도범위를 나타냈으며, Fig. 13에는 각 성분의 계절별 평균 농도분포를 비교하여 나타냈다. 대기부유분진에 대한 미량원소 성분의 기여도를 계절별로 살펴보면 S성분이 전 계절에 걸쳐 가장 높은 농도를 보였고 다음으로 Na가 높게 나타났다.

S성분의 계절별 평균농도는 봄, 여름, 가을, 겨울철에 각각 10980ng/m³, 8878ng/m³, 1843ng/m³, 1913ng/m³로 봄철이 가장 높고 가을철이 가장 낮은 농도를 보이고 있다. 일반적으로 대부분의 성분들은 봄철 혹은 가을, 겨울철에 고농도를 보이고 여름철에 가장 낮은 경향을 보이고 있으나 S의 경우 다른 성분들과는 조금 다른 결과를 나타내고 있으며 Cr, Mo, Ni성분 또한 여름철이 가을이나 겨울철 보다 높은 농도를 보이고 있다.

Na성분의 농도는 봄, 여름, 가을, 겨울철에 각각 1158.70, 792.09, 1645.40, 1639.10ng/m³로 여름철에 가장 낮은 농도를 보였으며 가을, 겨울철에 비슷한 수준으로 높게 나타나고 있는데 이는 해염성분인 Na⁺, Cl⁻의 계절별 농도변화와도 일치하고 있었다.

대기 중의 금속들은 기원에 따라 몇 가지로 구분되는데 분석대상 성분 중 Al, Ca, Fe, Mg등은 일반적으로 토양기원으로 알려져 있으며 이러한 성분들은 다른 계절에 비해 봄철의 농도가 높은 것으로 조사되었다. 특히 Al의 경우 여름철보다 약 5.0배 높은 농도를 나타내고 있는데 봄철에 토양기원 성분의 농도가 높게 나타나는 것은 중국 대륙으로부터 기원하는 황사현상의 영향으로 판단되며 이러한 계절적인 차이는 서해연안이나 고산지역에서도 관측된 바 있다(Choi 등, 1999).

Table 11. Statistical summary of trace elements in atmospheric PM10 in Jeju city(ng/m³)

	Spring	Summer	Fall	Winter	Spring	Summer	Fall	Winter	
Al	570±215 (206~909)	114±10 (104~128)	453±471 (139~1500)	420±136 (164~571)	Cr	13.30±29.27 (1.54~96.46)	12.58±14.04 (1.28~32.89)	7.87±10.63 (1.58~33.82)	3.03±1.93 (1.33~6.52)
Ca	766±211 (445~1074)	153±67 (81~233)	484±327 (240~1115)	534±263 (245~854)	Cu	7.96±2.84 (3.02~13.96)	5.74±2.90 (3.01~9.65)	7.37±2.45 (3.29~10.95)	8.28±1.68 (6.16~10.75)
Fe	687±206 (313~953)	271±127 (119~399)	538±376 (223~1142)	478±175 (164~664)	Mn	20.41±5.32 (12.97~30.86)	4.84±2.64 (1.72~7.76)	15.33±11.81 (5.68~40.39)	20.43±7.25 (6.14~27.30)
K	433±262 (156~822)	214±135 (67~357)	537±285 (223~951)	725±288 (334~1175)	Mo	1.88±0.42 (1.10~2.28)	2.13±0.46 (1.58~2.51)	1.13±0.62 (0.29~2.27)	1.78±0.63 (0.98~2.76)
Mg	294±86 (144~431)	100±11 (85~109)	293±197 (148~724)	268±47 (181~321)	Ni	18.02±17.05 (8.29~66.03)	14.18±21.48 (1.86~46.28)	11.72±10.61 (4.42~37.02)	10.04±8.12 (1.83~24.16)
Na	1159±389 (659~1763)	792±191 (525~971)	1645±476 (772~2138)	1639±446 (1195~2356)	Pb	38.06±11.16 (19.88~51.76)	32.51±17.52 (16.98~53.89)	37.44±17.71 (16.06~68.11)	47.70±26.36 (8.76~84.02)
S	10980±10501 (1570~30225)	8878±13075 (1165~28446)	1843±1806 (866~6239)	1913±880 (999~3183)	Sr	4.15±2.43 (2.12~10.67)	1.27±0.62 (0.79~2.18)	3.69±1.62 (2.26~7.09)	4.28±1.31 (6.15~2.64)
Ba	14.11±3.43 (9.84~20.89)	10.36±3.06 (7.71~14.65)	14.40±4.53 (6.62~20.25)	13.39±2.73 (8.19~16.25)	Ti	39.00±13.89 (16.85~66.92)	13.54±3.96 (9.73~18.39)	27.66±18.01 (13.19~63.44)	34.53±10.16 (17.54~46.05)
Cd	0.75±0.43 (0.45~1.95)	0.73±0.69 (0.21~1.69)	0.86±0.36 (0.46~1.44)	0.90±0.22 (0.63~1.28)	V	5.23±1.72 (2.52~8.52)	2.61±0.84 (2.08~3.85)	2.55±1.54 (0.66~5.62)	3.89±1.39 (2.28~6.01)
Co	0.53±0.28 (0.14~1.10)	0.26±0.11 (0.17~0.40)	0.48±0.31 (0.13~1.07)	0.41±0.14 (0.26~0.62)	Zn	93.31±25.26 (69.01~146)	59.82±11.12 (46.11~73)	70.35±32.69 (30.43~123)	88.14±53.49 (18.62~155)



Fig. 13. Seasonal variation of trace elements in atmospheric PM10 in Jeju city.

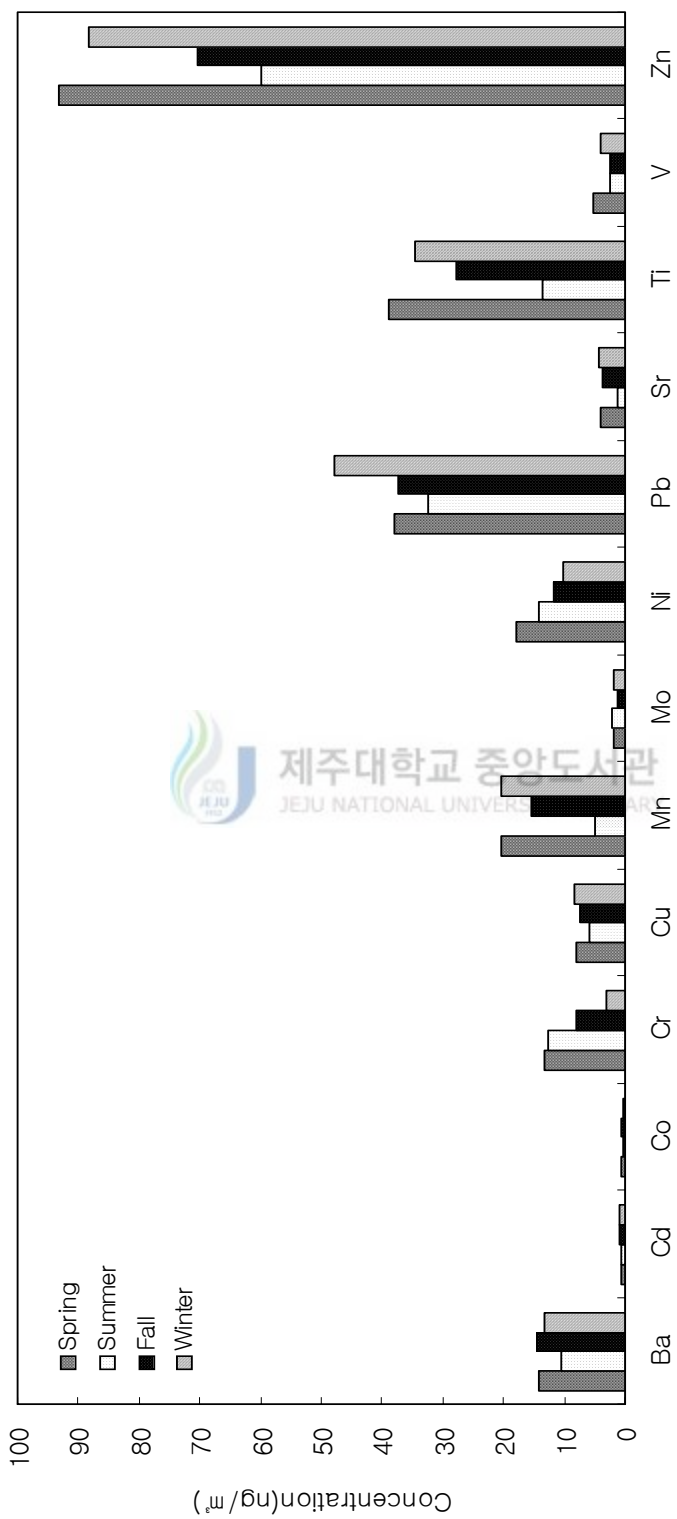


Fig. 13. Continue.

(3) 불용성 미량원소성분의 입경별 분포특성

불용성 미량원소 성분의 입경별 분포특성을 파악하기 위하여 입경에 따른 각 성분의 계절별 농도분포를 Fig. 14에 나타냈다. Al, Ca, Fe, Mg, Mn, Ti 등 일반적으로 토양기원으로 알려진 성분들의 입경별 농도분포를 살펴보면 Mn을 제외한 다른 성분들은 $4\mu\text{m}$, $9.5\mu\text{m}$ 에서 peak를 보이는 이산형 분포를 하고 있다. Mn은 토양에서 배출되는 성분 중의 하나로 철강공업 등의 산업적인 배출원과 화석연료의 연소시설에서 배출되기도 한다. Mn의 입경별 농도분포를 살펴보면 $9.5\mu\text{m}$ 부근에서 최고 peak를 나타내긴 하지만 미세입자 영역인 $0.9\mu\text{m}$ 에서도 미세한 peak를 보이는 삼산형 분포를 나타내고 있다. 이를 바탕으로 제주시 지역에서 측정된 Mn의 경우 토양의 영향뿐만 아니라 인위적 기원의 영향을 동시에 받고 있는 것으로 판단된다.

Na성분의 입경별 농도분포를 살펴보면 $10\mu\text{m}$ 와 $5.25\mu\text{m}$ 부근에서 peak를 보이는 이산형 분포를 나타내며 주로 조대입자 영역에 존재하고 있음을 확인 할 수 있다. 이는 해염성분인 Na^+ , Cl^- 의 농도분포와 일치하는 경향으로 Na성분 역시 주로 해염으로부터 유래되고 있기 때문인 것으로 판단된다.

K는 토양이나 연소시설에서 배출되며 입경별 농도분포는 토양기원의 영향을 많이 받는 붓철의 경우 조대입자 영역에서 최고 peak를 보였으며 난방 등 연소시설의 가동이 급증하는 겨울철의 경우 미세입자 영역에서 최고 peak를 보이고 있다.

인체에 유력한 발암물질(probable human carcinogen)인 Cd와 Pb는 국제사회에서 1차로 주목하고 있는 중금속 성분으로 Cd는 자연배출 비중도 작지 않지만 인위적 배출의 영향이 크며, 이 경우 비철금속 생산과 화석연료 연소, 소각이 원인일 수 있다(김, 2003). Pb는 자동차 배출원의 지표원소로 과거부터 사용되어져 왔으나 우리나라의 경우 1988년 이후 무연휘발유로의 전환정책이 효과적으로 수행되어 현재 무연휘발유는 사용되고 있지 않기 때문에 일부 무연휘발유로부터 소량의 납이 배출될 수는 있어도 이를 주요원인으로 생각하기는 어렵다(Liu, 2002). 하지만 아직까지도 도로주변에서 높은 농도를 나타내고 있으며(Simpson과 Xu, 1994) 자동차 이외의 배출원으로는 토양, 용융로, 연소관련 시설 및 도로면의

페인트 등을 들 수 있다(신 등, 2002). 이들 성분의 입경별 농도분포를 살펴보면 두 성분 모두 봄, 가을, 겨울철에 미세입자영역인 $0.9\mu\text{m}$ 부근에서 최고 peak를 보이며 주로 미세입자 영역에 존재하고 있는데 여름철의 경우 최고 peak가 조대입자 영역인 $10\mu\text{m}$ 부근에서 나타나고 있다.

한편 Pb와 높은 상관성을 보이는 Zn은 자동차의 타이어 제조시 가황촉진제로 첨가되어 사용되므로 자동차의 운행량에 비례하여 발생정도에 크게 영향을 미칠 것으로 추측할 수 있다. 뿐만 아니라 석탄 및 기름연료의 사용, 철 및 비철관련 금속산업에서 배출되기도 한다. Zn의 입경별 농도분포는 계절에 따른 차이 없이 $9.5\mu\text{m}$ 부근과 $0.9\mu\text{m}$ 부근에서 높은 peak를 나타내고 있다.

S, Cr, Ni, V등은 연소관련 시설에서 주로 배출되는 것으로 알려져 있다. S의 입경별 농도분포를 살펴보면 봄과 여름철의 경우 삼산형 분포를 나타내고 있는데 peak가 나타나는 입경범위가 계절에 따른 차이를 보이고 있다. 봄철의 경우 $0.9\mu\text{m}$, $4\mu\text{m}$, $9.5\mu\text{m}$ 에서 peak를 보이고 있으나 여름철의 경우는 $2.7\mu\text{m}$, $5.25\mu\text{m}$, $0.9\mu\text{m}$ 에서 peak를 보이며 조대입자에 기여하는 비율이 다른 계절에 비해 높게 나타났으며 가을, 겨울철의 경우는 미세입자 영역인 $0.9\mu\text{m}$ 에서 미세한 peak가 나타나고 있다. Cr, Ni, V는 미세입자 영역인 $0.9\mu\text{m}$ 에서도 peak가 약하게 나타나고 있으나 $4\mu\text{m}$ 와 $9.5\mu\text{m}$ 에서 뚜렷한 peak가 나타나는 이산형 분포를 하고 있으며 Co도 이들 성분과 아주 유사한 입경별 농도분포를 보이고 있다.

Ba, Cu은 인위적 기원의 성분이지만 앞에서 설명한 V, Cr과 같이 주로 조대입자에 분포하고 있는데 Yi 등(2001)도 이들 인위 기원성분의 경우 조대입자의 농도가 미세입자보다 높게 나타남을 확인한 바 있다.

Sr은 조대입자 영역인 $4\mu\text{m}$ 와 $9.5\mu\text{m}$ 부근에서 peak를 나타내며 이산형 분포를 나타내고 있다.

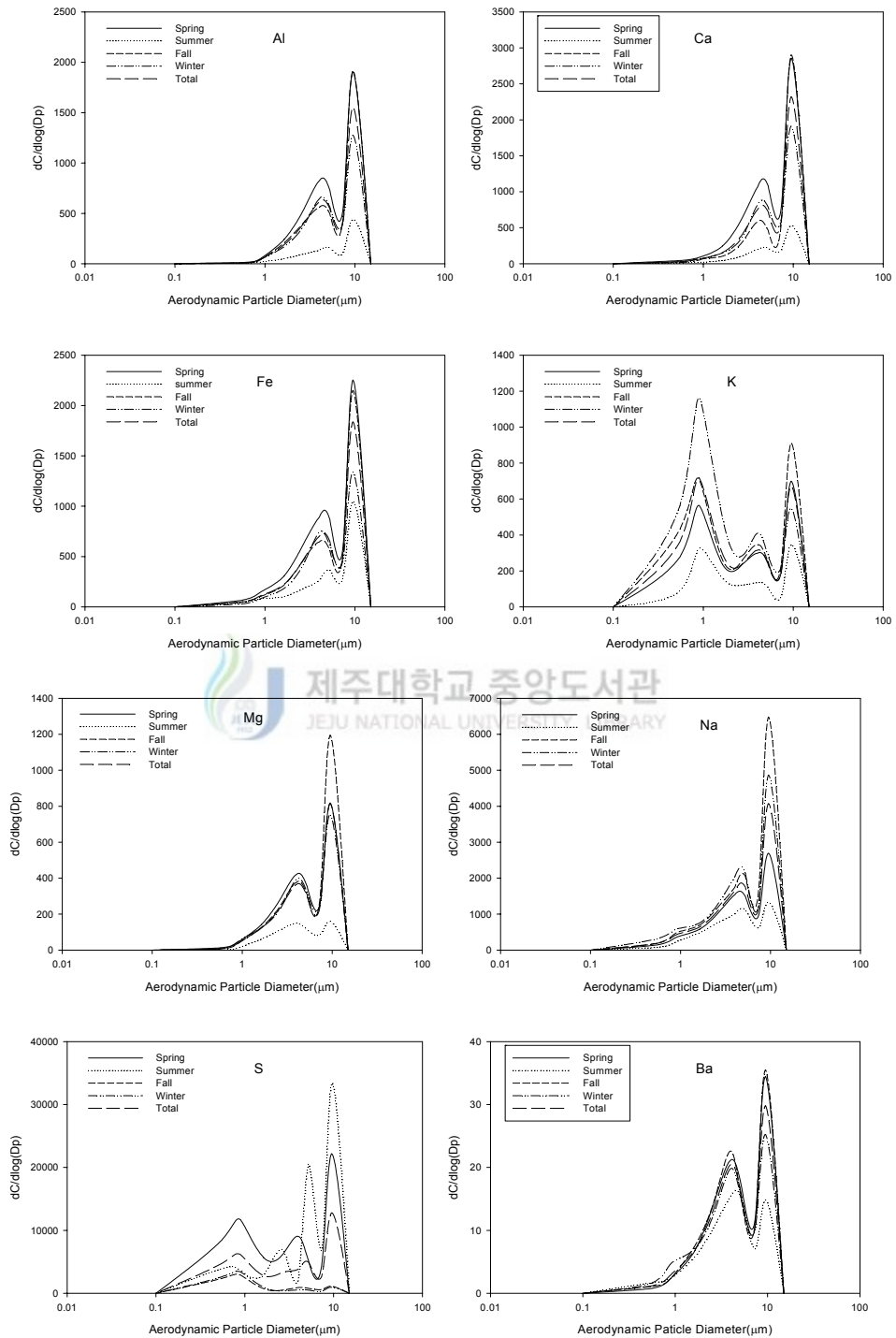


Fig. 14. Size distribution of trace elements in atmospheric PM10 in Jeju city.

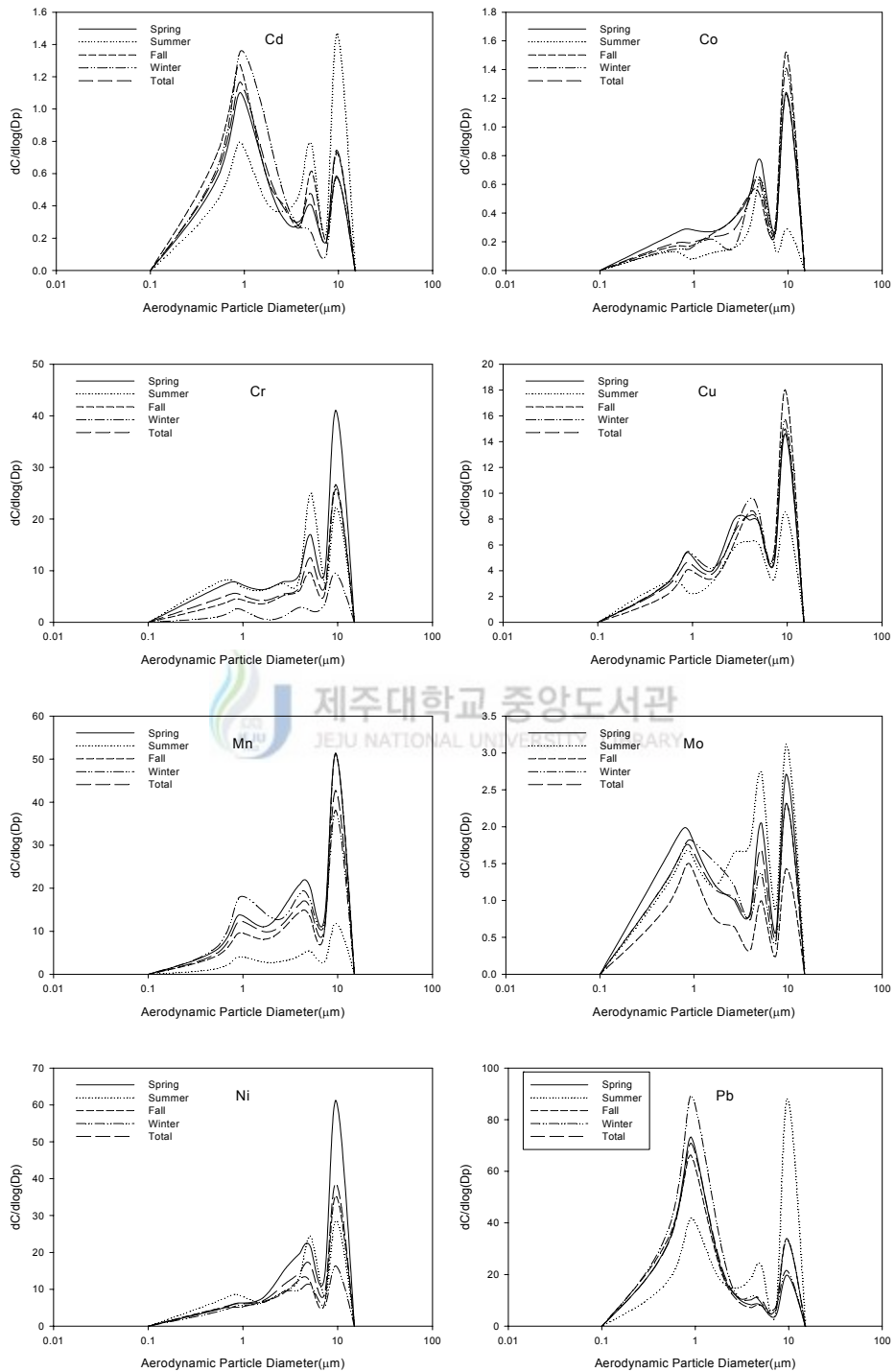


Fig. 14. Continue.

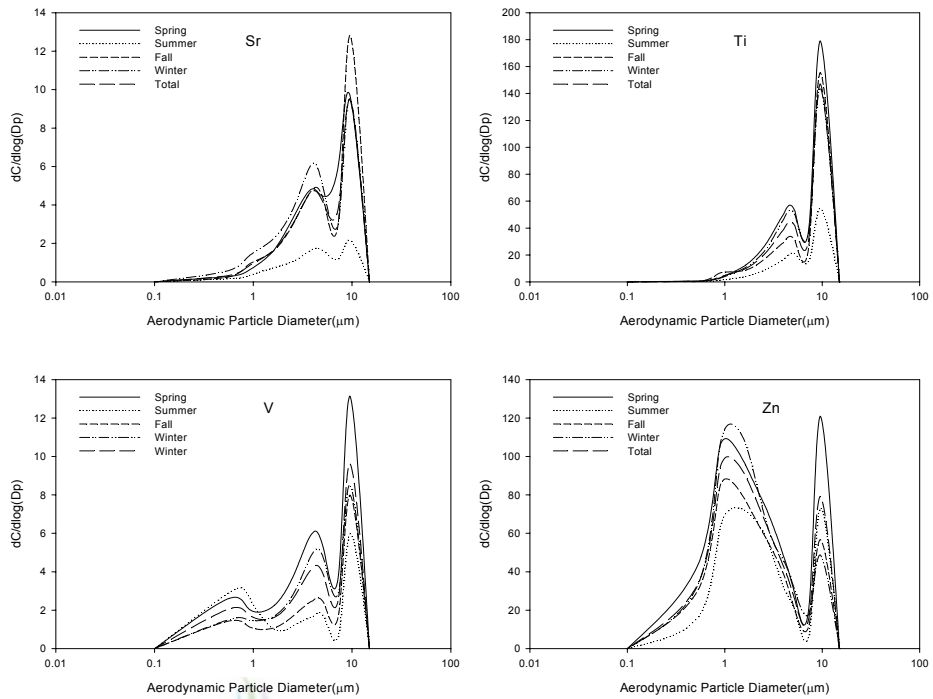


Fig. 14. Continue.

3. 주성분 분석을 이용한 대기부유분진의 오염원 추정

제주시 지역 대기부유분진의 농도에 영향을 미치는 오염원을 정성적으로 파악하기 위하여 오염원 추정에 가장 많이 사용되는 다변량 분석법(Multivariate Analysis Method) 중 주성분 분석(Principal Component Analysis)를 이용하였다.

주성분 분석은 많은 변수들의 상호관련성을 소수의 요인(factor)으로 추출하여 전체변수들의 공통요인을 찾아내 각 변수가 받는 영향의 정도와 그 집단의 특성을 규명하는 통계분석 방법이다. 주성분 분석은 오염원의 기여도를 정량화할 수 없는 문제점을 가지고 있으나 다변량 자료들 간에 높은 상관관계를 갖게 되는 변수의 차원을 축소하여 하나의 최대분산을 설명할 수 있는 최소성분의 수를 결정하여 유사한 변수들끼리 묶어 주성분을 도출하는 방법으로 대기분진 구성물질의 기원을 유추하거나 오염원 성분표(source profile)등에 대한 자료가 미약한 지역에 적용할 수 있는 가능성과 편리성을 가지고 있어 여러 지역에서 사용되고 있다.

본 연구에서는 주성분 분석을 실행하기 위한 통계 패키지로 SPSS(Statistical Packages for the Social Science) 10.0을 이용하였으며 0단에서부터 3단까지의 조대입자 영역과 4단부터 7단까지의 미세입자 영역으로 나누어 각각에 함유된 화학성분들의 농도자료를 토대로 주성분 분석을 실행하였고 분석 결과를 각각 Table 12와 13에 나타내었다.

인자의 수를 결정하기 위해서 각각의 인자로 설명할 수 있는 분산의 총합인 고유치(eigenvalue)를 1이상인 인자를 채택하였으며 최적의 인자 수를 결정하고 각 인자에 대한 물리적 해석을 용이하게 하기 위하여 Varimax법을 이용하여 인자 부하량(factor loading)을 산출하였으며, 각각의 주성분에 대한 기여도를 계산하여 대기부유분진의 화학성분에 대한 발생원을 추정하였다. 여기서 고유치란 각 주성분의 영향력을 정성적으로 설명할 수 있는 변수의 분산도를 의미하는데 1이상이라는 것은 하나의 인자가 변수 1개 이상의 분산을 설명해 주는 것으로 한 개 이상의 변수를 축약하고 있음을 의미하며 1이하가 되면 1개의 인자가 1개의 변수

에 해당하는 분산을 설명해 줄 수 없기 때문에 변수집단으로서 인자의 의미가 없다는 것을 의미한다.

Table 12에서 보면 조대입자의 주성분 분석 결과 도출된 6개의 주성분은 총분산의 83.106%를 설명할 수 있었다. 첫 번째 인자는 Al, Ca, Fe, K, Mg, Ba, Co, Cu, Mn, Sr, Ti, V, Zn, Mg^{2+} , SO_4^{2-} 에 대하여 높은 인자 부하량을 가지며 총분산의 35.428% 설명하며 고유치는 9.920로 나타났고 토양과 도로 재비산 먼지등과 관련되는 것으로 판단된다.

두 번째 인자는 해염입자를 구성하는 Na, Na^+ , Cl^- 에서 높은 인자 부하량을 가지며 총분산의 14.329%를 설명하며 고유치는 4.012로 나타났다.

세 번째 인자는 Co, K^+ , Ca^{2+} 에서 각각 0.514, 0.861, 0.763의 인자 부하량을 나타냈고 총분산의 11.045%를 설명하며 고유치는 3.093으로 나타났는데 이는 폐기물, 목재, 농업관련 식물성 소각(biomass burning)을 포함한 불법소각에 의한 오염원으로 추정된다. 본 연구에서는 측정하지 않았지만 OC, EC와 함께 K^+ 는 목재의 연소과정에서 배출되는 것으로 알려져 있다(Hopke, 1985; Song 등, 2001).

네 번째 인자는 Cd, Cr, Ni에서 높은 인자 부하량을 가지며 총분산의 11.045%를 설명하며 고유치는 3.047로 나타났다. Ni의 경우는 가장 많이 알려진 기름 연소 marker이며(Lee 등, 2002; Song 등, 2001) Cd은 석탄, 폐기물 등의 연소와 관련이 깊다. 따라서 네 번째 인자의 경우는 연료류 관련 연소에 의한 인자라고 추정할 수 있다.

다섯 번째 인자와 여섯 번째 인자는 각각 NO_3^- 와 NH_4^+ 에서 각각 0.690, 0.619의 인자 부하량을 보이고 있다. 또한 다섯 번째 인자의 경우 NH_4^+ 에서 0.327로 여섯 번째 인자의 경우 SO_4^{2-} 에서 0.406으로 고려할 만한 유의성을 갖는 것으로 나타났으며 이로써 다섯 번째와 여섯 번째 인자는 각각 2차 오염물질(secondary pollutants)로 인한 오염원으로 사료된다. 즉, ammonium-nitrate 관련 오염원과 ammonium-sulfate 관련 오염원으로 분류하였다. NH_4^+ 와 NO_3^- , SO_4^{2-} 는 모두 강한 상관관계(각각 0.734, 0.806)를 보이는 것으로 조사되어 대기 중에서 NH_4NO_3 와 $(NH_4)_2SO_4$, $(NH_4)_3H(SO_4)_2$ 와 같은 형태의 2차 오염물질로 존재할 것으로 판단된다.

Table 13에서 보면 미세입자 영역에서는 총 7개의 인자가 추출되었다. 첫 번째 인자는 Al, Ca, Fe, Mg, Mn, Sr, Ti, V에서 높은 인자 부하량을 보여 조대입자에서와 마찬가지로 토양이나 도로 재비산 먼지와 관련되는 것으로 판단된다. 이 인자는 총 분산의 20.693%를 설명하며 고유치는 5.794로 나타났다.

두 번째 인자는 총분산의 19.327%를 설명하며 고유치는 5.412로 나타났고 K, Mn, Pb, Sr, Zn, NH_4^+ , K^+ , NO_3^- , SO_4^{2-} 에서 높은 인자 부하량을 보이고 있으며 이는 자동차 관련오염원과 2차 오염물질이 하나의 인자에 동시에 출현한 것으로 판단된다. 시료채취 장소는 제주시에서 대표적인 주거 및 상업 혼재 지역으로서 유동인구와 차량의 이동이 빈번한 상태이다. 자동차의 연료가 무연휘발유로 전환되면서 Pb의 배출량이 급격하게 줄어들어 자동차 오염원의 marker를 찾는 데 어려움이 존재하지만 일정량의 Pb가 지속적으로 배출되는 것으로 알려져 있으며, Zn의 경우는 타이어 마모 시에 다량 배출되는 것으로 보고 되고 있다(Hopke, 1985). 한편 조대입자 영역에서 다섯 번째 인자와 여섯 번째 인자를 설명하였던 NH_4^+ , NO_3^- , SO_4^{2-} 에서도 동시에 높은 인자 부하량을 나타내므로 미세입자 영역의 두 번째 인자는 두 가지 오염원이 뚜렷하게 구분되지 않은 형태를 보이는 것으로 판단된다.

세 번째 인자는 V, Zn, Mg^{2+} 등이 주로 기여하는 것으로 나타나 소각 및 연소 관련 오염원으로 판단된다. Zn은 타이어 마모시 다량 배출되는 것으로 알려져 있는데 이외의 다른 배출원으로는 Cu와 함께 소각시 배출되는 입자의 지표원소로 알려져 있으며 V는 화석연료의 연소, 특히 오일을 연료로 사용하는 연소시설에서 배출된다. 미국의 경우 V배출량의 90%이상이 중유의 연소에 의해서 배출되고 소량이 석탄의 연소에서 배출되나 오일에서 배출되는 양에 비하면 매우 소량에 불과하다고 보고하고 있다(Spengler 와 Thurston, 1983).

네 번째 인자는 Na, Na^+ , Cl와 같이 해염기원의 성분에서 높은 인자 부하량을 보이고 총분산의 10.597%를 설명하고 있으며 고유치는 2.967로 나타났다.

다섯 번째 인자는 Fe, Cd, Cr, Ni에서 높은 인자 부하량을 보이고 있다. 앞서 조대입자의 인자분석결과의 해석에서도 설명하였듯이 Ni는 V과함께 대표적인 기름 연소 marker이고 Fe의 경우 철강공업 등의 산업적인 배출원과 함께 화석연료

의 연소시설에서 배출되기도 한다. 또한 Cr은 도로먼지, 식물의 연소 등이 주요한 배출원을 알려져 있다. 따라서 다섯 번째 인자는 연료류의 연소관련 오염원으로 추정되며 이 인자는 총분산의 10.288%를 설명하며 2.881의 고유치를 보였다.

여섯 번째 인자는 총분산의 6.969%를 설명하고 고유치는 1.951로 K에서 높은 인자 부하량을 보이고 있다. K는 주로 농작물 소각, 목재 및 생활폐기물과 같은 식물성 폐기물의 연소 등에서 주로 배출된다고 보고 되고 있으나(Hopke, 1985), 단일성분으로 발생원을 확인 할 수 없었다.

마지막으로 일곱 번째 인자는 Cu, Mo에서 높은 인자 부하량을 보이며 총분산의 5.758%를 설명하고 있으며 고유치는 1.612로 나타났다. Cu는 도시지역에서 쓰레기 소각 등과 관계가 있다.

주성분 분석 결과 제주시 지역 대기부유분진은 토양 및 도로 재비산 먼지와 해염, 자동차 관련, 연소관련 오염원의 영향을 받고 있는 것으로 판단된다. 토양 및 도로 재비산 먼지의 경우 조대입자와 미세입자에서 가장 큰 고유치를 보이고 있었다.



Table 12. Result of Varimax-rotated PCA for coarse particles

	PC*1	PC2	PC3	PC4	PC5	PC6
Al	0.958	0.105	0.122	-0.088	-0.000	0.037
Ca	0.928	0.043	-0.193	0.002	-0.069	0.147
Fe	0.925	0.063	0.086	0.256	0.026	-0.015
K	0.821	0.224	-0.100	-0.119	0.269	-0.186
Mg	0.839	0.356	0.287	-0.018	-0.030	0.129
Na	0.337	0.881	0.079	-0.112	0.094	-0.010
S	-0.020	-0.249	0.024	0.286	-0.696	-0.070
Ba	0.760	0.052	0.035	-0.133	0.232	-0.188
Cd	-0.255	-0.101	0.099	0.832	-0.023	-0.290
Co	0.520	0.271	0.514	0.346	-0.146	0.232
Cr	-0.128	-0.009	-0.005	0.903	-0.130	0.109
Cu	0.640	0.234	0.361	0.014	0.284	0.079
Mn	0.962	0.119	0.141	0.050	0.033	0.106
Mo	0.022	-0.638	0.117	-0.109	-0.624	-0.135
Ni	0.139	-0.098	-0.129	0.934	-0.030	-0.003
Pb	-0.286	-0.170	-0.115	0.413	-0.009	-0.639
Sr	0.696	0.214	-0.139	-0.118	0.198	0.000
Ti	0.945	-0.022	-0.043	-0.197	0.098	0.058
V	0.887	-0.004	-0.292	-0.170	-0.140	0.048
Zn	0.256	-0.414	-0.596	0.176	0.231	0.092
Na ⁺	0.100	0.947	0.073	-0.035	0.103	-0.039
NH ₄ ⁺	-0.246	-0.534	0.056	0.159	0.327	0.619
K ⁺	0.036	-0.012	0.861	-0.002	0.080	0.126
Ca ²⁺	0.438	0.343	0.763	-0.101	0.151	-0.012
Mg ²⁺	0.553	0.054	-0.728	-0.041	-0.121	0.032
Cl ⁻	0.254	0.861	0.284	-0.108	0.017	0.103
NO ₃ ⁻	0.258	-0.113	0.198	-0.006	0.690	-0.011
SO ₄ ²⁻	0.704	0.323	0.145	0.059	0.021	0.406
Eigenvalue	9.920	4.012	3.093	3.047	1.898	1.301
% Var.	35.428	14.329	11.045	10.882	6.777	4.645
Σ% Var.	35.428	49.757	60.801	71.684	78.461	83.106

* : Principal Component

Table 13. Result of Varimax-rotated PCA for fine particles

	PC*1	PC2	PC3	PC4	PC5	PC6	PC7
Al	0.948	0.065	-0.095	0.000	-0.137	0.133	0.037
Ca	0.821	0.152	0.397	0.082	0.144	-0.174	0.009
Fe	0.750	0.153	0.081	-0.096	0.604	-0.032	-0.030
K	0.265	0.733	0.026	0.102	-0.006	0.518	0.128
Mg	0.888	0.131	-0.259	0.226	0.101	-0.142	-0.006
Na	0.285	0.035	-0.040	0.829	0.019	0.215	-0.007
S	0.110	0.083	0.099	-0.299	0.008	-0.767	0.194
Ba	0.335	0.165	-0.048	-0.032	-0.141	0.442	0.141
Cd	0.170	0.447	-0.354	0.146	0.693	0.186	0.028
Co	0.418	0.165	-0.305	-0.228	0.448	-0.461	-0.287
Cr	-0.100	-0.123	-0.027	-0.063	0.884	-0.130	0.110
Cu	-0.009	0.234	-0.043	-0.070	0.038	0.024	0.871
Mn	0.684	0.512	0.149	0.184	0.079	0.170	0.213
Mo	0.415	0.115	0.222	-0.028	-0.201	-0.095	0.618
Ni	-0.052	-0.029	0.198	0.088	0.844	-0.045	-0.184
Pb	0.052	0.675	0.436	-0.009	0.182	0.310	0.216
Sr	0.526	0.703	-0.114	0.178	-0.087	0.203	0.070
Ti	0.815	0.288	0.211	0.027	-0.175	0.239	0.160
V	0.517	0.065	0.532	-0.289	-0.125	-0.083	0.086
Zn	0.141	0.512	0.719	0.005	0.145	0.249	0.079
Na ⁺	-0.147	-0.216	0.089	0.877	0.185	-0.049	0.036
NH ₄ ⁺	0.100	0.832	0.092	-0.221	0.072	-0.355	-0.030
K ⁺	0.227	0.839	-0.153	0.134	-0.084	0.047	0.258
Ca ²⁺	0.401	0.108	-0.826	0.223	-0.023	0.181	0.103
Mg ²⁺	0.448	0.233	0.779	0.193	0.002	-0.105	0.121
Cl ⁻	0.088	0.237	-0.143	0.875	-0.147	0.161	-0.109
NO ₃ ⁻	0.228	0.866	0.251	0.098	-0.133	-0.116	-0.032
SO ₄ ²⁻	-0.053	0.751	0.131	-0.417	0.168	-0.045	0.154
Eigenvalue	5.794	5.412	3.063	2.967	2.881	1.951	1.612
% Var.	20.693	19.327	10.938	10.597	10.288	6.969	5.758
Σ% Var.	20.693	40.020	50.958	61.556	71.843	78.812	84.570

* : Principal Component

V. 결 론

제주시 지역 대기부유분진을 입경별로 분리·채취하여 분진 질량농도 및 수용성 이온성분과 불용성 미량원소 성분의 농도를 측정하여 계절별, 입경별 농도분포 특성을 살펴보고 오염원을 파악하기 위하여 주성분 분석을 수행하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 측정기간 동안 포집된 부유분진의 평균농도는 $39.42(11.36\sim 69.39)\mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 나타났고 계절별 농도변화 경향은 봄, 여름, 가을, 겨울철에 각각 44.14, 19.64, 37.26, $46.46\mu\text{g}/\text{m}^3$ 으로 여름철이 다른 계절에 비해 아주 낮게 나타났으며, 입경별 농도분포는 0.9, 4, $9.5\mu\text{m}$ 에서 peak를 보이는 삼산형 분포를 보이고 있다.
2. 대기부유분진에 함유된 수용성 이온성분은 계절에 상관없이 인위적 기원의 성분인 SO_4^{2-} 와 NO_3^- 가 차지하는 비중이 크게 나타났고 입경별로 살펴보았을 때 SO_4^{2-} 와 NH_4^+ 는 미세입자영역으로 갈수록 비중이 증가하고 $2.5\mu\text{m}$ 를 기준으로 이산형 분포를 보이고 있었으며 조대입자영역에서는 Na^+ , Cl^- , Ca^{2+} , Mg^{2+} 등 주로 자연적 배출원에서 기인하는 성분들이 차지하는 비중이 높았으며 이들은 $4\mu\text{m}$ 와 $9.5\mu\text{m}$ 에서 peak를 보이고 있었다. NO_3^- 는 전 입경범위에 고르게 분포하고 있었다.
3. 대기부유분진에 함유된 불용성 미량원소 성분은 전 계절에 걸쳐 S성분이 가장 높은 농도를 보였고 그 다음으로 Na가 높게 나타났으며 토양이나 해염 기원의 성분들은 조대입자에 많이 분포하고 있었고 주로 $4\mu\text{m}$ 와 $9.5\mu\text{m}$ 에서 peak를 보이는 이산형 분포를 하고 있었으며 자동차 관련 성분이나 연소 등에 의해 대기 중으로 배출된다고 알려져 있는 인위기원의 성분들은 미세입자 영역에 많이 분포하며 미세입자 영역에서 최고 peak를 보이고 있었다.

4. 제주시 대기부유분진의 오염원을 정성적으로 파악하기 위하여 주성분 분석을 실시한 결과 조대입자와 미세입자 모두에서 제 1주성분으로 토양 및 도로재비산 먼지와 관련 깊은 성분들이 높은 인자부하량을 가지고 있었으며 이외에 성분들은 해염, 연료류 연소, 자동차 관련 오염원, 황산염과 질산염 성분 등이 주성분들로 설명될 수 있었다.



VI. 참고문헌

- 강병욱, 1998, 수용모델을 이용한 PM_{2.5}의 배출원 추정, 건국대학교 대학원, 박사 학위논문, 159 pp.
- 강창희, 김원형, 한진석, 선우영, 문길주, 2003, 1997~2001년 제주도 고산지역 PM_{2.5} 미세분진의 오염특성, 한국대기환경학회지, 19(3), 263-273.
- 강춘희, 2000, CMB모델을 이용한 황사시 제주지역 PM₁₀의 오염원 규명, 제주대학교 대학원, 석사학위논문, 66 pp.
- 김기영, 전명식, 1997, 다변량 통계자료분석, 자유아카데미, pp.145-188
- 김병화, 김동술, 2000, 수원지역 대기 중 PM_{2.5}와 PM₁₀의 환경거동에 관한 연구, 한국대기환경학회지, 16(2), 89-101.
- 김영성, 2003, 대기 중 잔류성 유기오염물질과 중금속의 특성과 현황, 한국대기환경학회지, 19, 113-132.
- 김용표, 박세옥, 김진영, 심상규, 문길주, 이호근, 장광미, 박경윤, 강창희, 1996, 고산에서의 1994년 3월~4월 측정연구 : (I) 입자상 오염물질의 이동, 한국대기보전학회지, 12(1), 79-90.
- 김용표, 배귀남, 지준호, 진현철, 문길주, 1999, 제주도 고산에서의 에어로솔 입경 분포별 조성: 1998년 4월 측정연구, 한국대기환경학회지, 15(5), 677-685.
- 백남준, 김태오, 김성주, 김용표, 문길주, 1994, 서울시의 1993년 가을철 시정 및 입자 특성 측정 및 분석, 한국대기보전학회지, 10(1), 32-40.
- 백남준, 이종훈, 김용표, 문길주, 1996, 1994년 6월 서울지역 시정장애의 측정 및 분석, 한국대기보전학회지, 12(4), 407-419.
- 손동헌, 권창호, 정원태, 허문영, 1991, 대기부유분진중 다환방향족탄화수소 및 중금속의 농도, 한국대기보전학회지, 7(1), 17-22.
- 송문호, 1996, 제주지역 대기강하물의 화학적 조성특성, 제주대학교 대학원, 석사 학위논문, 58 pp.
- 신동천, 정용, 김종만, 임영욱, 1994, 서울시 대기부유분진 중 중금속에 대한 발암

- 위해성 평가, 한국대기보전학회지, 10(2), 105-115.
- 신은상, 최민규, 선우영, 정용삼, 2002, 서울지역 PM₁₀ 중 미량원소의 특성평가, 한국대기환경학회지, 18(5), 363-372.
- 신훈중, 1995, 대기부유분진 중 입경에 의한 미량금속원소의 농도분포에 관한 연구, 경희대학교 대학원, 석사학위 논문, 68 pp.
- 양수미, 2002, 주성분 분석과 CMB를 이용한 제주도 대기 중 PM₁₀ 오염원 규명, 제주대학교 대학원, 석사학위논문, 54 pp.
- 양순미, 2000, CMB모델을 이용한 제주지역 대기 중 미세분진의 오염원 규명에 관한 연구, 제주대학교 대학원, 석사학위논문, 62 pp.
- 양한섭, 전은주, 김영일, 옥곤, 1999, 대기 에어로졸의 체류시간과 화학조성 - I. 부산지역에서 주요이온과 중금속의 농도, 한국환경과학회지, 8(1), 51-59.
- 양희준, 2002, 제주 연안에서의 입자상 물질의 건성침적 플럭스의 추정에 관한 연구, 제주대학교 대학원, 석사학위논문, 60 pp.
- 이민희, 한의정, 원양수, 1986, 황사현상이 우리나라에 미치는 영향, 한국대기보전학회지, 2(3), 34-44.
- 이민희, 한의정, 신찬기, 한진숙, 1988, 황사현상시 분진의 입경분포와 화학조성에 관한 연구, 한국대기보전학회지, 4(2), 57-66.
- 이종훈, 백남준, 김용표, 문길주, 1995, 1993년 8월 서울지역 시정 연구, 한국대기보전학회지, 11(3), 291-298.
- 이태정, 김동술, 1997, 수원지역 입자상 오염물질의 오염원 기여도 추정, 한국대기보전학회지, 13(4), 285-296.
- 이호근, 박경운, 서명석, 장광미, 강창희, 허철구, 1995, 제주도 고산에서 수용성 에어로졸의 화학적 성분 분석, 한국대기보전학회지, 11(3), 245-252.
- 일본과학기술정보센터, 1979, 부유입자상물질에 관한 문헌학적 조사, pp. 29-82
- 조용성, 이홍석, 김윤신, 이종태, 박진수, 2003, 서울 성동구 지역 미세먼지의 화학적 조성에 관한 연구, 한국환경과학회지, 12(6), 665-676.
- 진윤하, 구해정, 김봉만, 김용표, 박순웅, 2003, 한반도 11개 도시의 1995-2000년 PM₁₀농도 변화경향, 한국대기환경학회지, 19(2), 231-245.

- 한진석, 문광주, 류성윤, 안준영, 공부주, 홍유덕, 김영준, 2004, DRUM impactor 를 이용한 대기 입자상 물질 중 원소성분의 입경분포 특성 : 제주도 고산지역의 2002년 봄철(3.29~5.30) 측정 연구, 한국대기환경학회지, 20(4), 555-569.
- 笠原三紀夫 等, 1984, 大氣中粒子狀物質の 同定と 寄與率の 推定, 大氣保全學會誌, 19(5), 337-358.
- Appel, B.R., E.L. Kothy, E.M. Hoffer, and G.M. Hidy, 1978, Sulfate and nitrate data form the California aerosol characterization experiment(ACHEX), Environmental Science & Technology, 12(4), 418-425.
- Budiansky, S., 1980, Dispersion modeling, Environmental Science & Technology, 14, 370-374.
- Carmichael, G. R., Hong, M. S., Ueda, H., Chen, L. L., Murano K., Park, J. K., Lee, H., Kim, Y., Kang, C. and Shim, S., 1997, Aerosol composition at Cheju Island, Korea, Journal of geophysical research, 102, 6047-6061.
- Chen, L.-L., G.R. Carmichael, M.-S. Hong, H. Ueda, S. Shim, C.H. Song, Y.P. Kim, R. Arimoto, J. Prospero, D. Savoie, K. Murano, J.K. Park, H.-G. Lee and C. Kang, 1997, Influence of continental outflow events on the aerosol composition at Cheju Island, South Korea, Journal of Geophysical Research, 102, 28551-28574.
- Chesselet R., J. Morelli and P. Buat-Menard, 1972, Variations in Ionic Ratios between Reference Sea Water and Marine Aerosol, 77(27), 5516-5131.
- Choi, M.S., C.B. Lee and D.S. Lee, 1999, Atmospheric trace metals over the western coast of Korea; their seasonal variations and fluxes into the Yellow Sea, in prep.
- Chow, J.C., John G. Watson, Eric M. Fujita, Zhiziang Lu, and Douglas R. Lawson, 1994, Temporal and Spatial variation of PM_{2.5} and PM₁₀ Aerosol in the Southern California Air Quality Study, Atmospheric

- Environment, 32(12), 2061-2080.
- Chow, J.C., E.M. Fujita, J.G. Watson, Z. Lu, D.R. Lawson and L. Ashbaugh, 1994a, Evaluation of filter-based aerosol measurements during the 1987 southern California air quality study, Environmental Monitoring and Assessment, 30, 49-80.
- Davis R.A., 1972, Principles of ocean ography; Part III, Chemical oceanography, Addison-Wesley, pp.134-145
- Duce R.A., C.K. Unni, B.J. Ray, J.M. Prospero, and J.T. Merril, 1980, Long-range transport of soil dust from Asia to the tropical North Pacific : temporal variability, Science, 209, 1522-1524.
- Fridelander, S.K., 1973, Chemical element balances and identification of pollution sources, Environmental Science & Technology, 7(3), 234-240.
- Gao, Y., R. Arimoto, R.A. Duce, L.Q. Chen, M.Y. Zhou and D.Y. Gu, 1996, Atmospheric non-sea-salt sulfate, nitrate and methanesulfonate over the China Sea, Journal of Geophysical Research, 101, 12601-12611.
- Gordon, G.E., 1980, Receptor models, Environmental Science & Technology, 14, 792-800.
- Gordon, G.E., 1988, Receptor models, Environmental Science & Technology, 22(10), 1132-1142.
- Harrison R.M., and C.A. Pio, 1983, A comparative study of ionic composition of Rainwater and Atmospheric Aerosols: Implication for the mechanism of Acidification of Rainwater, Atmospheric Environment, 17(12), 25-39.
- Hering Susanne, Annmarie Eldering and John H. Seinfeld, 1997, Bimodal character of accumulation mode aerosol mass distributions in southern california, Atmospheric Environment, 31, 1-11.
- Hopke, P.K., 1985, Receptor Modeling in Environmental Chemistry, John Wiley & Son, INC., New York.

- Hopke, P.K., 1988, TTFA as an Aerosol Mass Apportionment Method - A Review and Sensitivity Study, *Atmospheric Environment*, 22, 1777-1792.
- <http://jeju.kma.go.kr>
- John, W., S.M. Wall, J.L. Ondo and W. Winklmay, 1990, Modes in the size distribution of atmospheric inorganic aerosol, *Atmospheric Environment*, 24A(9), 2349-2359.
- Kerminen, V.M., K. Teinila, T.R. Hillamo and T.A. Pakkanen, 1998, Substitution of chloride in sea-salt particles by inorganic and organic anions, *Journal of Aerosol Science*, 29(8), 929-942.
- Kim, Y.P., J.H. Lee, N.J. Baik, J.Y. Kim, S.G. Shim, and C.H. Kang, 1998, Summertime characteristics of aerosol composition at Cheju Island, Korea, *Atmospheric Environment*, 32, 3905-3915.
- Lee, J.H., Y. Yoshida, B.J. Turpin, P.K. Hopke, R.L. Poirot, P.J. Liroy, and J.C. Oxley, 2002, Identification of sources contributing to Mid-Atlantic regional aerosol, *Journal of the Air & Waste Management Association*, 52(10), 1186-1205.
- Liu, X, 2002, National Research Center for Environmental Analysis and Measurements, Beijing, China, personal communication.
- Malinowski, E.R., 1977, Determination of the Number of Factors and the Experimental Error in a Data Matrix, *Analytical Chemistry*, 49, 612-617.
- Marcazzan, G.M., Stefano Vaccaro, Gianluigi Valli and Roberta Vecchi, 2001, Characterisation of PM₁₀ and PM_{2.5} particulate matter in the ambient air of Milan(Italy), *Atmospheric Environment*, 35, 4639-4650.
- Milford, J.B and C.I. Davison, 1987, The Sizes of Particulate Sulfate and Nitrate in the Atmosphere-A Review, *Journal of the Air Pollution Control Association*, 37(2), 125-134.

- Miller M.S., S.K. Friedlander, and G.M. Hidy, 1972, A chemical element balance for the Pasadena aerosol, *Journal of Colloid and interface Science*, 39(1), 165-176.
- Nishikawak M., Y. Ambe and S. Chubachi, 1986, Concentrations of trace elements in surface snow in the area Syowa Station, Antarctica, *Mem. Natl Inst. Polar Res., Spec. Issue*, 47-55.
- Nishikawa, M., Kanamori, S., Kanamori, N. and Mizoguchi, T., 1991, Kosa aerosol as eolian carrier of antropogenic material, *The Science of the Total Environment*, 107, 13-27.
- ORD, 1999, Compendium of methods for the determination of inorganic compounds in ambient air, Center for Environmental Research Information, USEPA, Office of Research and Development.
- Pakkanen, T.A., V.M. Kerminen, E. Hillamo, E. Makinen, T. Makela and A. Virkkula, 1996, Distribution of nitrate over sea-salt and soil derived particles implications from a field study. *Journal of Atmospheric Chemistry*, 24, 189-205.
- Prospero, J.M. and D.L. Savoie, 1989, Effect of continental sources on nitrate concentrations over the Pacific Ocean, *Nature*, 339, 687-689.
- Sequeira R. and F. Lung, 1995, A critical data analysis and interpretation of the pH, ion loadings and electrical conductivity of rainwater from the Territory of Hong Kong, *Atmospheric Environment*, 29(18), 2439-2447.
- Simpson, R.W., 1992, A statistical analysis of particulate data sets in Brisbane, Australia, *Atmospheric Environment*, 26B(1), 99-105.
- Simpson, R.W. and H. Xu, 1994, Atmospheric lead pollution in an urban area-Brisbane, Austalia, *Atmospheric Environment*, 28(19), 3073-3082.
- Song, X.H., A.V. Polissar, and P.K Hopk, 2001, Source of fine particle composition in the northeastern US, *Atmospheric Environment*, 35(31), 5277-5286.

- Spengler, J.D. and G.D. Thurston, 1983, Mass and elemental composition of fine and coarse particles in six U.S. cities, *Journal of the Air Pollution Control Association*, 33(12), 1162-1171.
- Stelson, A.W., S.K. Fridlander and J.H. Seinfeld, 1979, A note on the equilibrium relationship between ammonia and Nitric acid and particulate ammonium nitrate, *Atmospheric Environment*, 13, 359-371.
- Stelson, A.W. and J.H. Seinfeld, 1982, Relative humidity and temperature dependence of the ammonium nitrate dissociation constant, *Atmospheric Environment*, 16, 983-992.
- Suh, H.H., G.A. Allen and P. Koutrakis, 1995, Spatial variation in acidic sulfate and ammonia concentrations within metropolitan Philadelphia, *Journal of the Air & Waste Management Association*, 45, 442-452.
- Thurston, G.D. and P.J. Lioy, 1987, Receptor Modeling and Aerosol Transport, *Atmospheric Environment*, 21, 687-698.
- US EPA, 1998a, Method 3015A, Microwave-assisted acid digestion of aqueous samples and extracts.
- Watson, J.G., 1979, Chemical element balance receptor model methodology for assessing the source of fine and total suspended particulate compositional data sets, *Journal of the Air Pollution Control Association*, 32, 637-642.
- Watson, J.G., 1984, Overview of receptor model principles, *Journal of the Air Pollution Control Association*, 34, 619-623.
- Willson, M.J., A.G. Clarke and E.M. Zeki, 1985, Seasonal variation in atmospheric aerosol concentration at urban and rural sites in northern England, *Atmospheric Environment*, 19, 1081-1089.
- Wolff, G.T., M.S. Ruthkosky, D.R. Stroup, P.E. Korsog, M.A. Ferman, G.R. Wendel, and D.H. Stedman, 1986, Measurement of SO_x, NO_x, and aerosol species on Bermuda, *Atmospheric Environment*, 20, 1229-1239.

- Yi, S.M., U. Shahin, J. Sivadechathep, S.C. Sofuoglu and T.M. Holsen, 2001, Overall element dry deposition velocities measured around Lake Michigan, *Atmospheric Environment*, 35, 1133-1140.
- Zhuang, H., C.K. Chan, M. Fang and A.S. Wexer, 1999, Size distributions of particle sulfate, nitrate and ammonium at coastal site in Hong Kong, *Atmospheric Environment*, 33, 843-853.
- Zinder, B., T. Schumann and A. Waldvogel, 1988, Aerosol and hydrometer concentrations and their chemical composition during winter precipitation along a mountain slope-II, *Atmospheric Environment*, 22(12), 2741-2750.



감사의 글

3년... 비록 조금 멀리 돌아오긴 했지만 그만큼 배운 것도, 얻은 것도 많았던 의미 있는 시간이었습니다. 석사학위 과정을 마무리 지으면서 지난 대학원 생활을 돌이켜보면 참으로 많은 분들이 저를 지켜봐주시고 아낌없는 도움을 주셨기에 오늘 이렇게 소중한 결실을 맺을 수 있었습니다.

먼저, 바쁘신 와중에도 부족함이 많은 저를 충고와 격려로 다독여 주시고 논문이 완성되기까지 많은 조언과 지도를 해주신 허철구 교수님께 깊이 감사드리고 존경합니다. 논문심사에 있어 면밀한 검토를 해주시고 자상한 충고와 조언을 해주신 감상규 교수님, 조은일 교수님께 진심으로 감사드리며 멀리 미국에서 항상 저를 염려해주신 이기호 교수님, 많은 가르침과 관심을 주신 오윤근 교수님, 허목 교수님, 이용두 교수님, 고인범 교수님께 깊은 감사드립니다.

시료분석과정동안 실험에 대한 조언을 아끼지 않으셨던 화학과 강창희 교수님과 현진욱 선생님께도 감사드립니다.

항상 마음 써주신 박용이 교수님, 시료채취장소와 장비설치에 도움을 주신 김형철 선배님, 많은 관심으로 조언해주신 류성필 선생님, 이준호 선생님, 고병철 선생님, 강진영 선생님, 김병현 선생님, 송희경 선생님, 김대경 선생님, 강기봉 선생님께 감사의 마음을 전합니다.

실험실 선배로서 도움을 줬던 내게 오히려 많은 관심과 격려로 응원해준 일봉, 상민, 재훈, 은정, 지향, 혜영, 용하, 순철, 윤미, 안영, 미영, 지윤, 명선, 대경, 졸업 후에도 후배를 위해 끊임없는 관심과 애정으로 많은 도움을 줬던 양수미 언니, 김수미 언니, 희준오빠, 대준오빠, 그 외 우리 대기실험실 가족 모두에게 고맙다는 말을 전합니다.

박사과정에 진학하여 열심히 하는 모습 보여주고 있는 경호오빠, 먼저 사회에 나가 많은 조언을 해준 기석오빠 그리고 논문 쓰는 동안 서로 의지하고 격려하며 동고동락했던 현경자, 김현석, 신우석, 진유경 학형과 굿은 일 마다않고 묵묵히 도와준 홍성민, 김경연, 허미란 후배, 수윤, 동명, 그리고 형건, 그 외 여러 선·후배님께 감사를 표하며 항상 나의 안부를 물어오며 더불어 용기를 북돋아주었던 소중한 친구 윤정, 소영, 희정, 현주, 경애, 현정! 너무 고맙고 서로에게 항상 좋은 일만 가득하길 바랍니다.

마지막으로 나의 곁에서 든든한 버팀목이 되어 물심양면으로 도와주고 편안한

안식처가 되어준 사랑하는 광효오빠와 믿음으로 묵묵히 지켜봐주신 존경하는 부모님, 논문 작업으로 바쁜 맘이의 빈자리를 훌륭하게 채워준 소중한 동생 희림, 지현에게 이 작은 결실을 바칩니다.

새로운 시작 앞에서 설레이는 마음으로...

송 정 화

