

논문

부산 항만지역 초미세먼지 주원소성분 연구 - 원소성분 XRF 비교 분석 중심

Source Identification of PM_{2.5} Major Elemental Components at the Harbor Industrial Area in Busan - Comparison of Trace Elemental Concentrations Using Two XRFs

이용민¹⁾, 송명기¹⁾, 김은영, 오세호²⁾, 박채형¹⁾, 최운선¹⁾, 이태형³⁾,
손장호⁴⁾, 배민석^{1),*}

국립환경과학원 대기환경연구과, ¹⁾국립목포대학교 환경공학과,

²⁾국립기상과학원 미래기반연구부, ³⁾한국외국어대학교 환경학과,

⁴⁾동의대학교 환경공학과

접수일 2020년 2월 10일
수정일 2020년 3월 22일
채택일 2020년 3월 23일

Received 10 February 2020
Revised 22 March 2020
Accepted 23 March 2020

*Corresponding author

Tel : +82-(0)61-450-2485

E-mail : minsbae@mokpo.ac.kr

Yongmin Lee, Myoungki Song¹⁾, Eunyoung Kim, Sea-Ho Oh²⁾, Chaehyeong Park¹⁾,
Wunseon Choi¹⁾, Taehyoung Lee³⁾, Zang-Ho Shon⁴⁾, Min-Suk Bae^{1),*}

Air Quality Research Division, National Institute of Environmental Research, Incheon, Republic of Korea

¹⁾Department of Environmental Engineering, Mokpo National University, Muan, Republic of Korea

²⁾Innovative Meteorological Research Department, National Institute of Meteorological Sciences, Jeju, Republic of Korea

³⁾Department of Environmental Science, Hankuk University of Foreign Studies, Gyeonggi, Republic of Korea

⁴⁾Department of Environmental Engineering, Dong-Eui University, Busan, Republic of Korea

Abstract Harbor industrial area is of importance characterized by high levels of air pollutants that are emitted from ship traffic and other harbor activities such as yard tractors with uncontrolled emissions. In the present study, the concentrations of PM_{2.5} mass, organic carbon, elemental carbon, ions, and trace elements (Na, Mg, Si, S, Cl, K, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Ba, Fe, Ni, Cu, Zn, As, Se, Br and Pb) were investigated in the Busan New Port between Feb. 11 and Mar. 4, 2019. Daily variations were investigated. Moreover, trace elemental concentrations were validated using two XRF analyses. The effect of major wind sectors based on conditional probability functions was determined to assess the potential contribution of harbor activities such as scrap metal handling operations. The harbor sector was also associated with relatively increased levels of trace elements such as OC, EC, Fe, Mn as well as SO₄²⁻. Fe and Mn was evidenced for harbor emission sector. Therefore this results can contribute to establish the reduction strategies related to pollutant sources and emission characteristics in harbor industrial areas.

Key words: PM_{2.5}, Ship emissions, Busan port, XRF

1. 배경

대기 중 미세먼지는 산업활동, 주거 및 해상, 철도, 항공 등과 같은 다양한 배출원에 의해 영향을 받는다 (Ledoux *et al.*, 2018; Fuzzi *et al.*, 2015; Viana *et al.*, 2008; Putaud *et al.*, 2004). 하지만 대기오염물질과 관련된 연구는 지난 수십년 동안 육상 배출원을 중심

으로 집중되어 왔다 (Ledoux *et al.*, 2018).

최근, 항만지역의 대기오염물질은 선박뿐만 아니라 항만하역장비, 물류수송 차량 등 다양한 배출원으로부터 발생하고 있으며, 항만지역의 대기오염물질은 항만 인근의 대기 환경에 큰 영향을 미치는 것으로 알려져 있다 (Fan *et al.*, 2016; Zheng *et al.*, 2011; Eyring *et al.*, 2010). 최근 연구에 따르면 항만지역 배출원에

의한 대기오염물질은 동아시아지역의 24,000명 이상의 신생아 사망 원인이 되며, 대기 중 약 $1.96 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 의 $\text{PM}_{2.5}$ 를 증가시키는 것으로 보고되었다(Liu *et al.*, 2017; Zhao *et al.*, 2013). 한편 우리나라는 중국, 싱가포르와 함께 3대 주요 항구 국가로 전체 수출입 물동량의 99.7%를 해양 수송에 의지하고 있기 때문에 항만지역의 대기오염물질 관리가 필요한 실정이다(Ministry of Oceans and Fisheries, www.mof.go.kr).

선박 및 항만 장비 등에 의한 대기오염물질의 중요성이 부각됨에 따라 국제해사기구(International Maritime Organization, IMO)의 제 72차 해양보호위원회(Marine Environment Protection Committee, MEPC)에서는 2020년부터 전 세계 해역 내 항해하는 선박에서 사용되는 연료유의 황산화물 함유량을 3.5% (m/m)에서 0.5% (m/m)로 감축 규제를 시작하였다. 우리나라도 2020년부터 동일 수준의 감축 규제를 진행하고 있으며, 기존 경유를 사용한 컨테이너 하역 장비 등의 연료를 LNG 등으로 전환하고자 노력하고 있다(IMO, 2018). 이는 과거 선박 및 항만 장비의 연료로 벙커C유 및 경유 등의 연료를 사용한 것과 무관하지 않으며, 상기 규제는 항만 내외에서 발생하는 NO_x 와 SO_x 를 저감하기 위한 방안이다. 하지만, 감축 규제에 대한 정책 실효성 등은 지금까지 국내 항만지역의 측정자료 부재 등으로 과학적인 효과를 입증하기 매우 어려우며, 항만 미세먼지의 화학적 특성에 대한 연구 역시 현재까지 미비한 실정이다.

이에, 본 연구에서는 항만지역의 미세먼지 농도를 측정하고, 미세먼지의 화학적 특성 및 발생원을 확인하고자 연구를 수행하였다. 이를 위하여 부산 신항만에서 2019년 2월부터 약 3주간 미세먼지를 포집하여, OC, EC, 중금속 등의 33개 항목을 분석하였다. 또한 분석 결과를 바탕으로 항만지역에서 배출되는 미세먼지의 화학적 특성 및 배출원을 분석하였다. 연구 결과는 향후 항만지역 미세먼지 저감을 위한 기초자료로 활용될 수 있다.

2. 연구 방법

2.1 연구 지역 및 시료 채취 방법

본 연구는 부산광역시 강서구와 창원시 진해구의 경계에 있는 부산신항에서 수행하였다. 부산신항은 45개 선석 규모로 개발되어 연간 컨테이너 13,250,000 TEU (twenty-foot equivalent unit) 처리능력을 갖추고 있으며, 부산신항의 구조는 그림 1과 같다.

시료 채취 지점은 부산신항만 다목적터미널 옥상이고, 시료 채취 기간은 2019년 2월 11일부터 3월 4일까지 약 3주간 수행하였다. 시료 채취는 자체 제작한 두대의 $\text{PM}_{2.5}$ 포집기를 이용하여, 질량유량계(VICD240-8SW-AIR-100L, (주)MFC Korea, Repulib of Korea)를 이용한 42 L/min 유량 하에, 4시간 간격으로 초미세먼지를 자동 포집하였다.

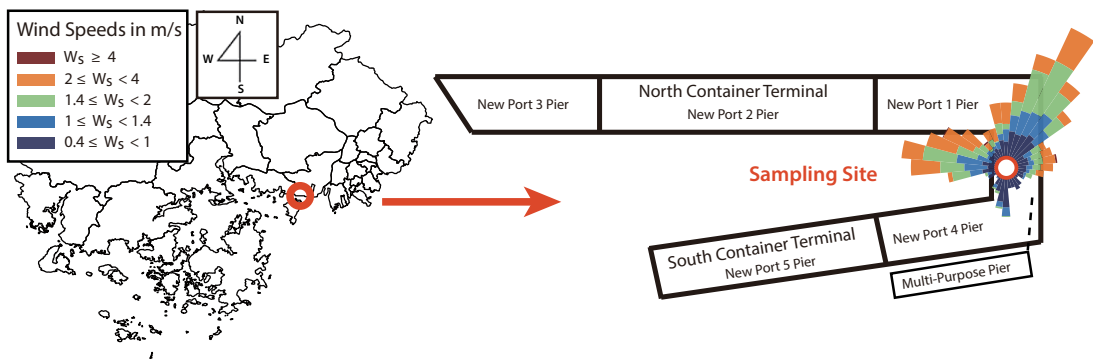


Fig. 1. Sampling location of the Busan new port.

두 대의 포집기 중 한 대는 직경 47 mm 테프론필터 (PTFE, R2PJ047, Pall Corp., USA)를 사용하여 초미세 먼지를 포집 후, 원소성분을 분석하였으며, 다른 한 대는 석영 여과지 (Pallflex, 2500QATUP, Pall Corp., USA)를 이용하여, 포집 후 유기탄소 (organic carbon, OC), 원소탄소 (elemental carbon, EC) 및 이온성분을 분석하였다.

2.2 XRF를 이용한 원소성분 분석

본 연구는 테프론필터 내 포집된 초미세먼지를 에너지분석 X-선 형광분광법 (Energy Dispersive X-ray Fluorescence Spectrometer, ED-XRF (ARL QUANT'X EDXRF Spectrometer, Thermo. Inc., USA))을 이용하여, 총 21 중금속 성분 (Na, Mg, Si, S, Cl, K, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Ba, Fe, Ni, Cu, Zn, As, Se, Br, Pb)을 분석하였다. 간략히, ED-XRF는 다중 채널의 에너지 분산형 원리를 기초로, 모든 방출된 X-선들을 동시에 측정하기 때문에 테프론 필터에 채취한 초미세먼지 시료 중 원소성분의 정성, 정량분석을 정확히 산출할 수 있다. 본 연구에 원소별 분석 조건을 보여준다 (표 1). 간략히, Na, Mg, Al, Si, S 경우 Low Z_a 상태에서 간섭 필터 조건을 사용하지 않고 4 kV 하에 에너지 강도를 측정하였다. Br, Pb, Se, As의 경우, Mid Z_c , Pd Thick 필터 조건에서 28 kV 하에 분석을 진행하여 에너지 강도를 측정한 후 최종 정량 분석을 진행하였다.

본 연구에서 사용된 표준시료는 캐나다 Micromatter사 (<http://www.micromatter.com/>)로부터 개별 성

분별 정성, 정량 함침된 표준필터를 이용하여 1차 검량한 후, 저농도 보정을 위해 미국 Cooper사 (<http://cooperenvironmental.com/>)에서 정성, 정량 검량 필터를 기준으로 재검증하여, 성분별 정확, 정밀도를 향상하였다. 그림 2는 본 ED-XRF 표준시료의 검량선을 나타낸 것이다.

ED-XRF를 이용한 대기 중 초미세먼지의 원소성분 중 지각성분을 제외한 미량원소 (예; V, As 등)는 필터 내 극미량으로 존재하므로, 분석 신뢰성 판정을 위한 분석최저저한계 (method detection limit, MDL) 분석은 필수적이다. 본 연구에서는 저농도 시료에 대한 7 번 재차 분석한 결과에 대해 표준편차를 계산하여 pi를 곱한 후, 분석최저저한계 (MDL)를 산정하였다 (표 2). 필터 내 단위 면적 (cm^2)당 분석 결과 Na는 16.53 ng/cm^2 , V 0.39 ng/cm^2 , Fe 13.47 ng/cm^2 등으로 분석되었다. 이는 일반 대기 중 저유량 ($16.7 \text{ Liter per minute, LPM}$)을 이용하여 24시간 포집한 초미세먼지에 대한 원소성분을 분석하기에 적합한 최저저한계를 나

Table 1. Analytical conditions of X-ray fluorescence spectrometry for $\text{PM}_{2.5}$ trace elements.

Condition	Filter	Voltage (kV)	Analytes
Low Z_a	No filter	4	Na, Mg, Al, Si, S
Low Z_b	C thick	8	K, Ca, Cl, Cd, Sn
Low Z_c	Al	12	Cr, Mn, V, Ti, Ba
Mid Z_a	Pd thin	16	Fe, Co, Ni
Mid Z_b	C thick	20	Cu, Zn
Mid Z_c	Pd thick	28	Br, Pb, Se, As

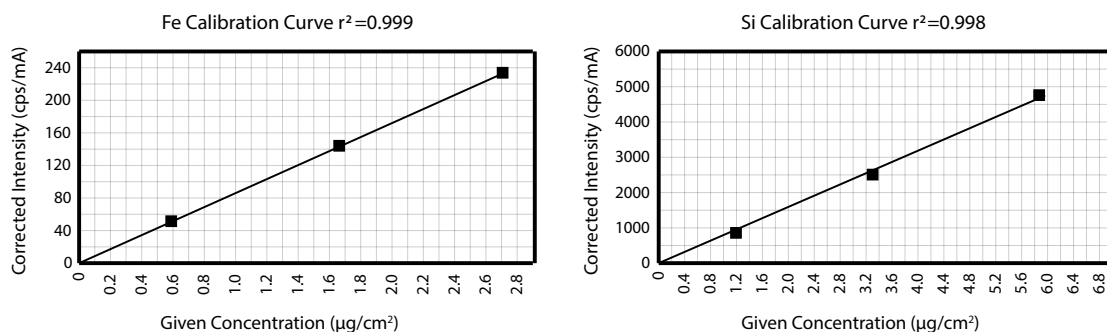


Fig. 2. Calibration curves for Fe and Si using energy dispersive X-ray fluorescence spectrometer.

Table 2. Method detection limit for target elements using energy dispersive X-ray fluorescence spectrometer.

ng/cm ²	MDL	ng/cm ²	MDL
Na	16.53	Mn	1.85
Mg	8.09	Ba	2.98
Al	12.75	Fe	13.47
Si	10.61	Ni	1.17
S	15.4	Cu	0.46
Cl	6.63	Zn	2.34
K	5.53	As	2.71
Ca	8.4	Se	0.73
Ti	7.13	Br	0.93
V	0.39	Pb	6.1
Cr	1.39		

타낸다. 향후, 분석 조건 등을 개선하여, 보다 낮은 MDL 및 본 연구에서 나타내지 않은 Co 등과 같은 원소성분에 대한 검량 및 MDL를 분석할 계획이다.

2.3 유기탄소, 원소탄소 분석

본 연구에서는 4시간 간격 자동필터샘플러에 의해 포집된 석영 시료를 OC 및 EC를 선분리한 후, 남은 잔량에 대해서 이온성분을 분석하였다. OC 및 EC 분석을 위하여 National Institute of Occupational Safety & Health (NIOSH 5040) 프로토콜(protocol)을 기초로 한, 탄소분석기(Lab based OCEC Carbon Aerosol Analyzer, Sunset laboratory Inc., USA)를 이용하였다. 탄소분석기는 열광학적 투과도법을 이용한 분석법으로 OC, EC를 열분해하여 최종 환원된 CH₄를 일차적으로 정량 분석하고, 이를 다시 레이저 광투과에 의해 OC 및 EC의 분율을 보정하는 방법이다(Lee *et al.*, 2019). 전체시료의 10% 재차 분석 및 단당을 이용한 외부표준물질을 이용하여 5% 이내 정확 정밀도를 유지하였다.

2.4 이온성분 분석

OC 및 EC를 분석 후, 남은 잔량에 대해서 이온성분을 분석하였다. 본 연구에서는 수용성 음이온(F⁻, Cl⁻, NO₃⁻, PO₃⁻, SO₄²⁻) 및 양이온(Na⁺, NH₄⁺, K⁺, Ca²⁺, Mg²⁺)을 분석하고자 두 대의 이온크로마토그래피를

동시 이용하였다. 이온성분 분석을 위해 35 mL의 증류수를 이용하여 4°C로 설정된 유체 순환기(CA-111, Eyela, Japan)와 초음파기(8800, Branson, USA)를 이용하여 120분 동안 추출하였다. 최종 추출액은 음이온 이온크로마토그래피(Metrohm 883 Switzerland, Metrosep A Supp 150/4.0 column, 3.7 mM Na₂CO₃ & 1.0 mM NaHCO₃) 및 양이온 이온크로마토그래피(Metrohm 930 Switzerland, Metrosep C4-250/4.0 column, 5 mM HNO₃)에 250 µL 동시 주입하여 각각 전기전도도 검출기에 의해서 분석되었다. 5가지 음이온 표준시료(0.25~4 ppm), 양이온 표준시료(0.25~4 ppm)로 정량화했으며, 전체시료의 10% 재차 분석정밀도를 확인하였으며, 매 15개 시료 분석 후 대표 표준시료를 분석하여, 검량선에 대한 일관성 등을 확인하였다(Lee *et al.*, 2019).

2.5 CPF 분석

부산신항만 오염원으로부터 수용 측정값의 기여율 분석을 위해 측정 성분에 질량농도, 풍향 및 풍속 자료를 이용, CPF (Conditional Probability Functions) 분석을 수행하였다. CPF는 풍향, 풍속을 고려해 고농도 오염원의 위치를 추정할 수 있는 통계적 확률 모델이다. CPF 분석은 관측지점에서 측정된 농도를 각 관측시간의 풍향을 고려할 경우 오염원의 잠재적인 위치를 추정하는 데 유용하며, 대기오염물질의 농도가 임의의 조건을 만족할 때 빈도수(확률)를 계산한다. 일반적으로 고농도 사례일에 대한 근원지를 분석하기 위해 이용한다. 본 연구에 사용한 CPF 모델은 아래와 같은 식에 의해 계산된다.

$$CPF = \frac{n_{\Delta\theta i}}{m_{\Delta\theta i}} \times W$$

$$W = \begin{cases} 1.0 & 150 < n_{\Delta\theta i} \\ 0.6 & 100 < n_{\Delta\theta i} \leq 150 \\ 0.4 & 50 < n_{\Delta\theta i} \leq 100 \\ 0.2 & n_{\Delta\theta i} \leq 50 \end{cases}$$

여기서, $n_{\Delta\theta i}$ 은 풍향 θ , 풍속 i 에서의 고농도로 지정된 시료 농도이며, $m_{\Delta\theta i}$ 은 풍향 θ , 풍속 i 에서의 전체 샘플

플 개수이다. 풍속이 0.4 m/s 미만인 자료의 경우 풍향에 대한 불확도가 높아 제외하였다. 관측 풍향풍속 자료를 기반으로 관측지점 상위 30% 농도 가중치 계산하여 최종 계산값을 나타냈다. CPF 결과는 상위 농도에 대한 임계치 이상의 전체 풍향의 빈도수를 기본으로 계산되므로, 측정 빈도수가 낮을 경우 상대 불확도가 증가할 수 있다. 이에, 빈도수에 따른 가중치를 적용하여 최종 계산하였다(Uria-Tellaetxe and Carlslaw, 2014).

본 연구에서는 항만지역의 미세먼지를 포집하여, PM_{2.5}, OC, EC, 원소성분, 이온성분을 분석하여, 항만 지역에서 배출되는 미세먼지에 대해 CPF 분석을 통해 배출원을 분석하였다.

3. 결 과

3.1 원소성분 비교측정 결과

본 연구에서는 ED-XRF를 이용하여 분석한 결과에

대한 신뢰성을 나타내고자, 포집 시료를 미국 Cooper 사에 분석 의뢰한 후, 동일 시료에 대해서 분석 결과와 비교하였다(그림 3). 비교 분석 결과, Si 경우 r^2 0.979와 함께 기울기 0.996으로 매우 높은 일치성을 나타냈으며, Ca, S, Cl, Al, Fe 등 거의 모든 분석 성분에 대해서 Cooper사와 본 연구의 분석 결과는 0.98 이상의 높은 상관관계 결정계수를 나타내었다. Ba의 경우, 상대적으로 낮은 r^2 0.669와, V의 낮은 기울기 0.795는 향후 좀 더 세밀한 비교 검증을 통해, 정확도를 향상할 계획이다. 이는, 시료 내 극미량에 따른 MDL에 근접한 두 XRF의 불확도에 따른 결과로 해석된다. 최종적으로 본 연구의 XRF 원소분석 결과는 높은 신뢰성을 나타냈다.

3.2 PM_{2.5} 농도 및 구성 성분

본 연구에서 측정된 PM_{2.5}, SO₄²⁻, OC, S, NO₃⁻ 및 Ti, Mn, Br의 농도를 그림 4 및 표 3에 나타내었다. 연구 기간에 측정된 PM_{2.5} 농도는 15~61 µg/m³ 범위, 평균 32.10 µg/m³으로 나타났으며, 25 µg/m³을 초과

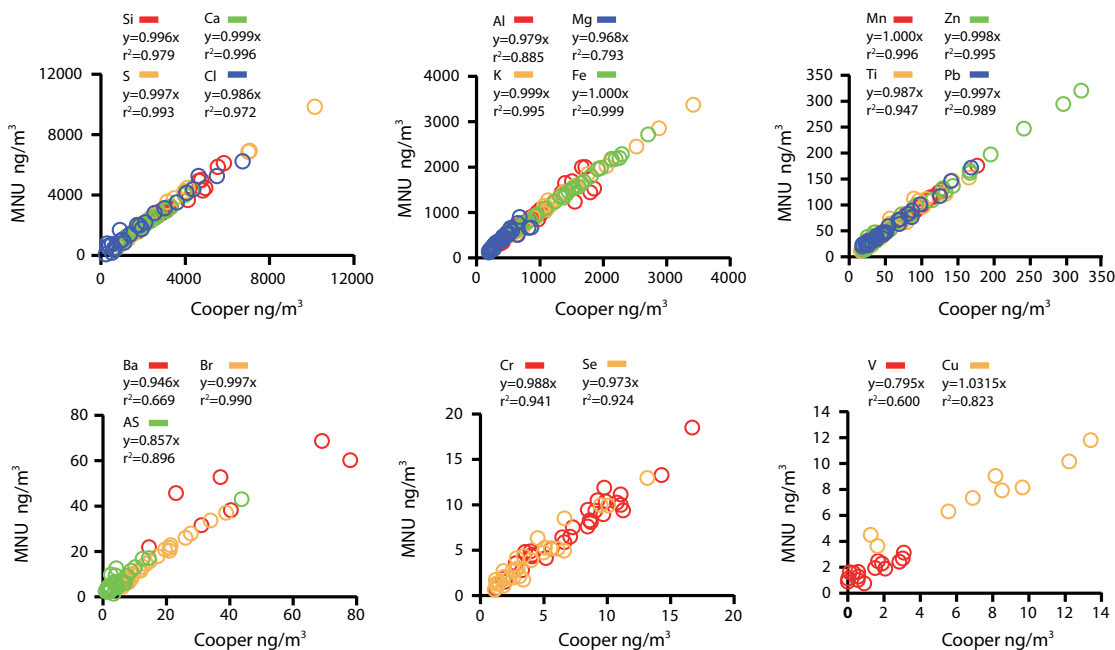


Fig. 3. Comparison of trace elements concentrations using two XRF analyses.

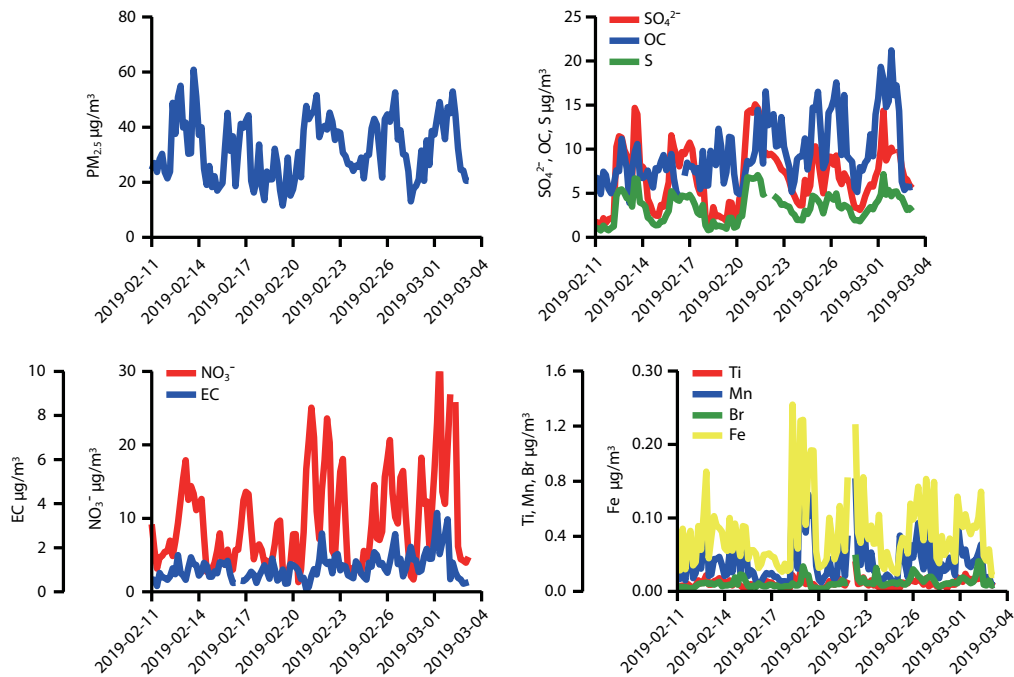


Fig. 4. Time series concentrations of PM_{2.5}, sulfate, OC, S, nitrate, EC, and trace elements.

하는 날은 전체 측정기간 21일 중 20일로 관측되었다. PM_{2.5}의 구성 성분을 확인하기 위하여 OC, EC, 수용성 이온성분 및 21개의 원소성분 등 총 33개의 성분을 분석하였다. 그 결과 표 3과 같이 S의 대부분이 SO₄²⁻으로 존재할 것으로 가정할 때, S를 제외한 OC, EC, SO₄²⁻, NO₃⁻, Fe, Mn, Br, Ti의 9가지 성분이 중량비 기준 PM_{2.5}의 85%를 차지하는 것으로 나타났다. 구체적으로 OC, EC에 의한 탄소성분이 전체 PM_{2.5}의 약 32.87%, SO₄²⁻, NO₃⁻의 수용성 이온성분이 50.69%, S, Fe, Mn, Br, Ti의 원소성분이 전체 PM_{2.5}의 1.50%를 차지하였다.

일반적으로 탄소화합물 중 EC는 석탄, 바이오매스, 디젤 연소 등에 의하여 배출되며, 대부분 배출원에서 직접 배출되는 1차 오염물질이다 (Sandrini *et al.*, 2014; Chow *et al.*, 2010). 반면 OC는 형성과정에 따라 1차 유기탄소(primary organic carbon, POC)와 광화학 반응에 의해 형성된 2차 유기탄소(secondary organic carbon, SOC)로 분류된다(Gentner *et al.*, 2012).

PM_{2.5}의 OC 중 SOC 비율을 추정할 때, OC/EC비 2.5 이상에서 SOC의 기여도가 큰 것으로 알려져 있다 (Turpin and Huntzicker, 1995). 본 연구에서 측정된 OC/EC의 비율은 8.68로 높은 농도의 SOC를 함유할 가능성이 크다.

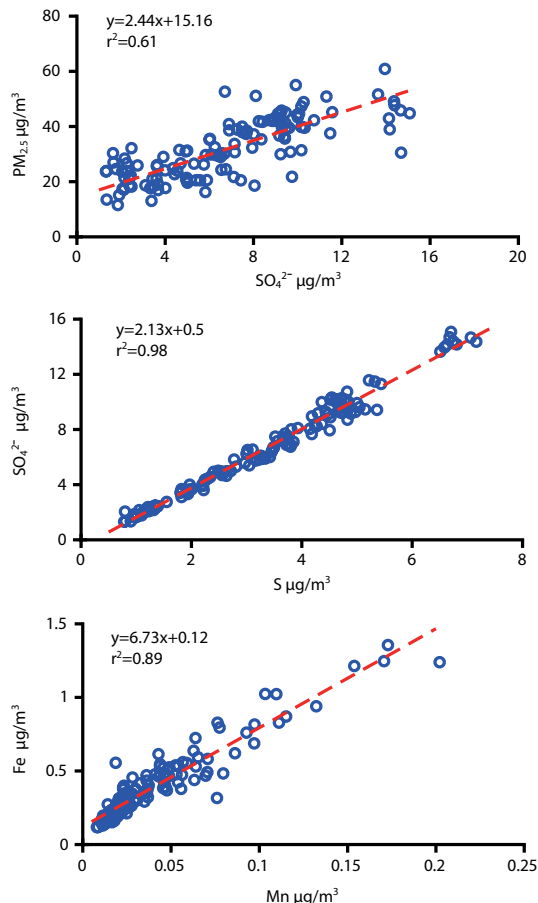
연구 기간 중 수용성 이온성분인 SO₄²⁻, NO₃⁻는 각각 6.83 μg/m³, 9.44 μg/m³로 측정되었으며, PM_{2.5}에서 차지하는 비율은 SO₄²⁻ 21.28%, NO₃⁻ 29.41%로 나타났다. 선행연구에 의하면 휘발유와 경유 연소 시 발생하는 NO_x와 SO_x의 비율은 각각 13:1 및 8:1로 알려져 있으며, 석탄 연료에 의한 연소 시 발생되는 NO_x와 SO_x의 비율은 1:2로 보고되고 있다. 이를 바탕으로 NO₃⁻와 SO₄²⁻의 질량비는 PM_{2.5} 형성에 영향을 미치는 점오염원 및 이동오염원의 기여량을 추정할 수 있으며, 일반적으로 NO₃⁻/SO₄²⁻ 질량비가 높을수록 경유연소 등 이동오염원에 의한 영향이 크다는 것을 의미한다(Wang *et al.*, 2006). 본 연구에서 NO₃⁻/SO₄²⁻ 질량비는 1.38로 나타났다. 국내 미세먼

Table 3. Concentrations of PM_{2.5}, sulfate, OC, S, nitrate, EC, and trace elements.

Compounds	Unit	AVG.	STD.
PM _{2.5}	μg/m ³	32.10	10.88
OC	μg/m ³	9.46	3.64
EC	μg/m ³	1.09	0.59
SO ₄ ²⁻	μg/m ³	6.83	3.52
NO ₃ ⁻	μg/m ³	9.44	6.40
Na	ng/m ³	368.84	113.23
Mg	ng/m ³	108.67	33.61
Si	ng/m ³	526.57	1359.70
S	ng/m ³	3435.17	1632.43
Cl	ng/m ³	343.46	348.70
K	ng/m ³	452.40	207.81
Ca	ng/m ³	100.96	44.71
Ti	ng/m ³	11.04	5.53
V	ng/m ³	10.82	15.12
Cr	ng/m ³	11.85	15.31
Mn	ng/m ³	43.37	35.87
Ba	ng/m ³	8.58	3.87
Fe	ng/m ³	415.11	253.63
Ni	ng/m ³	16.91	14.60
Cu	ng/m ³	5.43	6.90
Zn	ng/m ³	95.62	57.86
As	ng/m ³	6.39	5.83
Se	ng/m ³	2.71	1.81
Br	ng/m ³	12.11	7.65
Pb	ng/m ³	23.46	12.20

지 관련 선행 연구 결과에서 평택지역의 NO₃⁻/SO₄²⁻ 질량비는 약 0.57, 부산 북항 지역 NO₃⁻/SO₄²⁻ 질량비는 약 0.38, 전주 지역 NO₃⁻/SO₄²⁻ 질량비는 약 0.89로 나타났다(Jo *et al.*, 2018; Heo *et al.*, 2018; Jeong *et al.*, 2017). 실험 방법 및 계절에 따른 연구 시기가 다르기 때문에 본 연구 결과와 선행 연구 결과를 직접적으로 비교하기는 한계가 있다. 하지만, 본 연구 지역인 부산 신항만은 선행 연구 지역들과 비교했을 때 석탄 연료 등에 의한 고정오염원보다 이동오염원에 대한 영향이 상대적으로 크다.

S, Fe, Mn, Br, Ti 등의 5개 원소성분이 PM_{2.5}에서 차지하는 비율은 12.20%로 나타났다. 성분별로는 S 10.70% (3,435.17 ng/m³), Fe 1.29% (415.11 ng/m³), Mn 0.14% (43.37 ng/m³), Br 0.04% (12.11 ng/m³), Ti 0.03% (11.04 ng/m³) 순으로 나타났다. 측정된 원소성분 중 PM_{2.5} 형성에 영향을 미치는 성분을 확인한 결

**Fig. 5.** Scatter plots between PM_{2.5} & SO₄²⁻, SO₄²⁻ & S, and Fe & Mn.

과 그림 5와 같은 결과를 얻었다. 그림에서와 같이 PM_{2.5}는 SO₄²⁻와 결정계수 0.61의 상관성을 나타내었으며, SO₄²⁻는 S와 결정계수 0.98의 상관성을 나타내었다. 이는, 미세먼지 내 S는 대부분 SO₄²⁻로 존재하여, 또는 같은 원인을 갖는 bisulfite ion (HSO₃⁻), methane sulfonic acid (MSA) 등 유기황(organo sulfur) 등이 공존할 가능성이 있다. 또한 Fe와 Mn의 농도는 결정계수 0.89의 상관성을 나타내 Fe 및 Mn은 동일 배출원에 의해 발생됨을 확인할 수 있었다.

본 연구의 시료 채취 기간은 2019년 2월 11일부터 3월 4일까지 약 3주간으로 특정 계절에 수행되었다. 따라서 연구 기간, 계절적 특성, 지역적 특성 등에 따라

Table 4. Previous results for PM_{2.5}, OC, EC, Fe, and Mn.

Sampling site	PM _{2.5} ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	OC ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	EC ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	Fe (ng/m^3)	Mn (ng/m^3)	Reference	Research period
Yangshan Harbor in China	44.02	0.41	0.63	97.71	5.11	Mamoudou <i>et al.</i> , 2018	For one year in 2016
Busan North Port	26	4	1.3	244	25	Jeong <i>et al.</i> , 2017	For one year in 2013
Thessaloniki's port in Greece	66	10.5	2.3	3412	291	Tolis <i>et al.</i> , 2015	For one year in 2013
Taichung Harbor in China	44.77	–	–	253	21	Fang and Lee, 2008	From March 2004 to January 2005
Hok Tsui in Hong Kong	24.2	3.96	1.73	127.5	7.5	Louie <i>et al.</i> , 2005	From January 29, 2014 to April 21, 2014
Hung Hom in Hong Kong	50.92	9.45	5.80	250	9960	Ho <i>et al.</i> , 2003	From November 2000 to February 2001
Patras in Greece	–			348	7.3	Manousakas <i>et al.</i> , 2018	For one year in 2012
Gothenburg in Sweden	6.15			57	3	Molnár <i>et al.</i> , 2017	From September 2008 to September 2009
This study	32.10	9.46	1.09	415.11	43.37	–	

변화되는 미세먼지의 농도를 직접적으로 비교하기에는 한계가 있다. 하지만 측정기반을 바탕으로 한 연구 결과가 매우 미비한 점을 감안할 때, 항만 주변 지역의 미세먼지 농도와 특성을 평가했다는 점에서 차별성을 나타내며, 본 연구 결과를 선행연구 결과와 비교하였다(표 4). PM_{2.5} 농도는 중국 Yangshan Harbor 및 Taichung Harbor, 홍콩 Hung Hom, 그리스 Thessaloniki's port에서 44 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 이상으로 본 연구 지역보다 높았으며, 이외의 부산 북항 및 스웨덴 Gothenburg 등의 3개 지역은 26 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 이하로 본 연구 지역보다 낮았다.

선행연구에서 분석된 항만지역 중금속 성분 Fe, Mn 농도를 살펴보면, Thessaloniki's port 3,412 ng/m^3 , 291 ng/m^3 (Tolis *et al.*, 2015), 홍콩 Hung Hom 250 ng/m^3 , 9,960 ng/m^3 (Ho *et al.*, 2003), 중국 Taichung Harbor에서 253 ng/m^3 , 21 ng/m^3 로 분석되었다. 본 연구에서는 415.11 ng/m^3 , 43.37 ng/m^3 로 나타나 중국 지역보다 높은 농도 결과를 나타냈다. 이는, 향후 우리나라 항만지역에서 발생하는 성분별 미세먼지 저감 대책을 수립하는 데 있어 기초자료를 제공할 수 있다.

3.3 CPF 모델에 의한 국지적 오염 배출원 추적

수용체 모델링을 이용한 국소 및 원거리 배출원 식별은 대기오염 관리에 있어서 중요하며, 대표적인 방법으로 CPF 모델이 있다(Ashbaugh *et al.*, 1985). CPF는 특정 풍속 부분에서 특정 항목의 농도가 특정 값보다 높을 확률을 계산한다. 즉, 풍속, 풍향 및 시간에 따라 일부 항목에 대한 데이터를 배제하고 측정 지점에 영향을 미치는 항목 유형을 분리하는 역할을 한다(Malby *et al.*, 2013).

연구 기간 동안 항만지역 오염원의 기원 파악을 위해 측정 성분에 대한 질량농도, 풍향 및 풍속 자료를 이용하여 CPF를 계산하여 그림 6 및 표 5에 나타내었다. CPF 분석은 본 연구에서 상위 30% 고농도에 대한 근원지를 분석하기 위해 이용한 것으로, 측정소의 고농도 영향에 대한 방향을 이해하는 데 신뢰성이 높은 결과를 산출한다.

본 연구에서는 PM_{2.5}, SO₄²⁻, S, OC, EC, NO₃⁻, Mn, Fe에 대한 CPF 분석 결과, 크게 두 배출원에 따른 영향으로 분석되었다. 첫째, 0~40도 원인과 260~300도 원인이다. 배출원에 따른 지역 특성을 고려해 볼 때, 0~40도 원인은 배후 산업단지 및 지역 도로 차량배출의 복합영향으로 판단할 수 있으며, 260~300도는 항

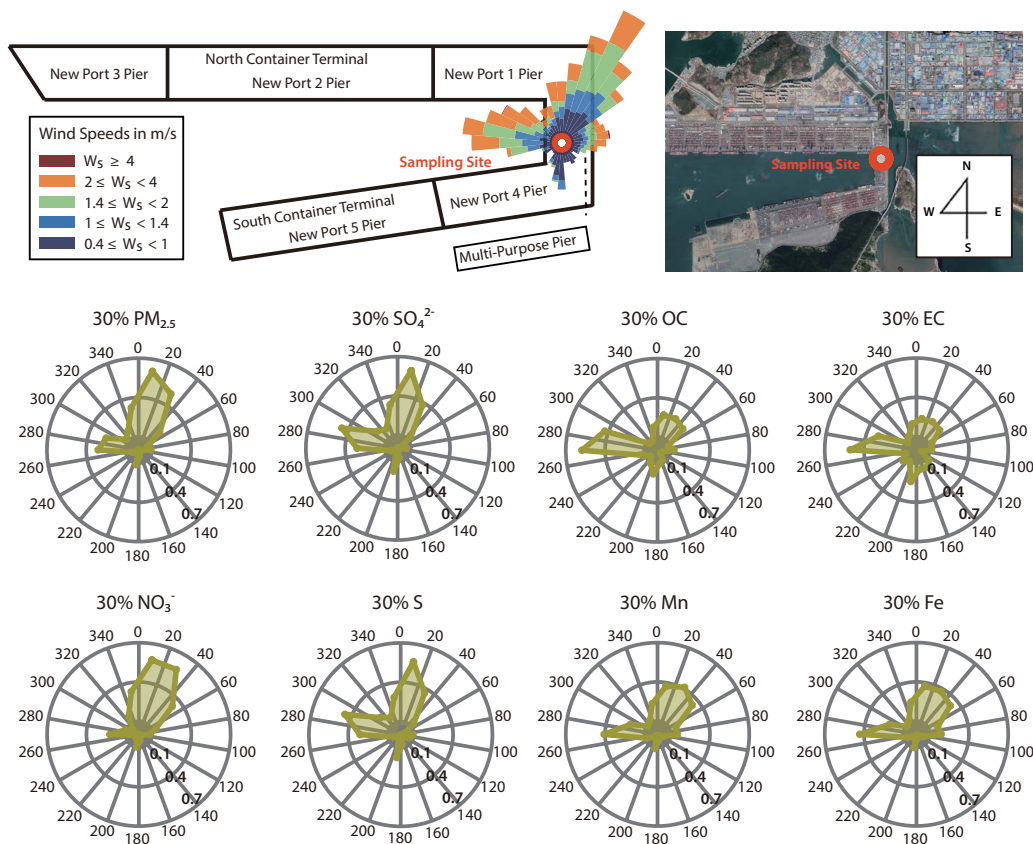


Fig. 6. CPF results of PM_{2.5}, SO₄²⁻, S, OC, EC, NO₃⁻, Mn, and Fe.

Table 5. CPF results of PM_{2.5}, SO₄²⁻, S, OC, EC, NO₃⁻, Mn, and Fe.

Compounds	0~20	20~40	260~280	280~300
PM _{2.5}	0.61	0.49	0.31	0.26
SO ₄ ²⁻	0.60	0.38	0.31	0.45
S	0.56	0.37	0.31	0.45
OC	0.27	0.28	0.58	0.43
EC	0.24	0.25	0.51	0.31
NO ₃ ⁻	0.58	0.57	0.22	0.11
Mn	0.37	0.41	0.41	0.22
Fe	0.37	0.38	0.43	0.22

만배출이 강하게 영향을 준 것으로 해석된다. 예를 들어, 항만지역인 260~280도에서 OC가 0.58로 가장 높게 나타났으며, EC 또한 0.51로 매우 높게 나타났다. Mn의 경우 0.41, Fe의 경우 0.43으로 높게 나타났다.

항목별로 살펴보면 PM_{2.5}는 0~20도 원인이 0.61, 260~280도 원인이 0.31로 0~40도 원인과 260~300도 원인이 약 1:0.5의 비율을 나타내었다. OC의 경우 0~20도 원인이 0.27, 260~280도 원인이 0.58로 260~280도에서 상대적으로 크게 분석되었다. 이를, PM_{2.5} CPF 결과의 비율로 살펴보면, 260~280도 및 0~20도에서 OC/PM_{2.5} CPF 비율이 1.87 및 0.44로 큰 차이를 나타냈다. 이는 전체 PM_{2.5} 내 OC의 발생원이 항만지역으로부터 크게 기인함을 의미한다. EC 또한 OC와 같은 경향을 나타내므로, 항만지역이 발행 지역임을 의미한다. 항만지역은 선박 배출뿐만 아니라, 트렉터 등 항만하역장비, 물류수송 차량 등 다양한 배출원으로부터 발생하고 있으므로, 물류차량에 의한 영향으로 판단되며, 향후 이에 대한 배출저감 장

치 등 대책이 요구된다. 수용성 이온성분인 SO_4^{2-} 및 NO_3^- 는 0~40도 원인에서 각각 0.98, 1.15였으며, 260~300도 원인이 각각 0.76, 0.33으로 나타나 SO_4^{2-} 의 경우 배후 산업단지 및 항만의 영향이 비슷한 반면 NO_3^- 는 배후 산업단지를 포함한 복합배출영향이 큰 것으로 판단된다. 특히, 원소성분인 S, Mn, Fe의 합은 0~40도 원인에서 2.46이었으며, 260~300도 원인에서 2.04로 나타났으며, Fe와 Mn의 농도에 대한 높은 상관관계 결정계수를 고려해 볼 때 동일 항만 배출원으로부터 영향을 받는다고 할 수 있다.

4. 결 론

본 연구에서는 항만지역의 미세먼지를 포집하여, $\text{PM}_{2.5}$, OC, EC, 원소성분, 이온성분을 분석하여, 항만 지역에서 배출되는 미세먼지에 대해 CPF 분석을 통해 배출원을 분석하였다. 연구 결과, 연구 지역의 초미세먼지는 조사 기간 동안 평균 $32.10 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 으로 나타났다. 초미세먼지의 구성은 탄소성분 32.87%, 수용성 이온성분 50.69%으로 분석되었다. CPF 분석에 의한 항만 내 초미세먼지 배출원을 살펴본 결과 연구 지역의 초미세먼지는 특정 항만지역 오염원에 대한 배출 영향이 크다. 본 연구 결과를 바탕으로 항만지역의 초미세먼지의 농도 및 발생 구성 성분을 분석하였다. 하지만 항만지역에 대한 국내 연구가 매우 부족한 상태이며, 본 연구의 결과가 국내 항만지역의 초미세먼지 전체적인 특성을 대표하기에는 한계가 있을지라도, 항만지역의 초미세먼지 농도 및 S, OC, EC, NO_3^- , Mn, Fe 등에 대한 대기 중 기여량을 분석하는데 기초자료를 제공한다. 다만 본 연구는 특정 계절에 대한 항만지역의 초미세먼지를 관찰한 것이기 때문에 항만지역 초미세먼지에 대한 추가적인 연구가 필요할 것으로 판단된다. 향후, 항만지역 모니터링 체계 구축을 통해, 항만지역 선박 및 항만하역장비 등 배출원 형태에 따른 미세먼지 발생원을 좀 더 구체적으로 파악하고, 고농도 미세먼지 발생 시 즉각

적인 대책 마련 등, 시스템 구축 방안을 도출해야 한다.

감사의 글

본 논문은 정부 재원으로 한국연구재단(2018R1A2A1A05077650 및 NRF-2017M3D8A1092222)의 지원을 받아 수행하였습니다.

References

- Ashbaugh, L.L., Malm, W.C., Sadeh, W.Z. (1985) A residence time probability analysis of sulfur concentrations at grand Canyon National Park, Atmospheric Environment (1967), 19(8), 1263-1270, [https://doi.org/10.1016/0004-6981\(85\)90256-2](https://doi.org/10.1016/0004-6981(85)90256-2)
- Chow, J.C., Watson, J.G., Lowenthal, D.H., Chen, L.-W.A., Motallabi, N. (2010) Black and Organic Carbon Emission Inventories: Review and Application to California, Journal of the Air & Waste Management Association, 60(4), 497-507, <https://doi.org/10.3155/1047-3289.60.4.497>
- Eyring, V., Isaksen, I.S.A., Bernsten, T., Collins, W.J., Corbett, J.J., Endresen, O., Grainger, R.G., Moldanova, J., Schlager, H., Stevenson, D.S. (2010) Transport impacts on atmosphere and climate: Shipping, Atmospheric Environment, 44(37), 4735-4771, <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2009.04.059>
- Fan, Q., Zhang, Y., Ma, W., Ma, H., Feng, J., Yu, Q., Yang, X., Ng, S. K.W., Fu, Q., Chen, L. (2016) Spatial and Seasonal Dynamics of Ship Emissions over the Yangtze River Delta and East China Sea and Their Potential Environmental Influence, Environmental Science & Technology, 50(3), 1322-1329, <https://doi.org/10.1021/acs.est.5b03965>
- Fang, G.-C., Lee, J.-F. (2008) Study of Atmospheric Particulates and Metallic Pollutants in Harbor and Traffic Areas in Central Taiwan, Environmental Engineering Science, 25(6), 809-820, <https://doi.org/10.1089/ees.2006.0276>
- Fuzzi, S., Baltensperger, U., Carslaw, K., Decesari, S., Denier van der Gon, H., Facchini, M.C., Fowler, D., Koren, I., Langford, B., Lohmann, U., Nemitz, E., Pandis, S., Riipinen,

- I., Rudich, Y., Schaap, M., Slowik, J.G., Spracklen, D.V., Vignati, E., Wild, M., Williams, M., Gilardoni, S. (2015) Particulate matter, air quality and climate: lessons learned and future needs, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 15, 8217-8299, <https://doi.org/10.5194/acp-15-8217-2015>
- Gentner, D.R., Isaacman, G., Worton, D.R., Chan, A.W.H., Dallmann, T.R., Davis, L., Liu, S., Day, D.A., Russell, L.M., Wilson, K.R., Weber, R., Guha, A., Harley, R.A., Goldstein, A.H. (2012) Elucidating secondary organic aerosol from diesel and gasoline vehicles through detailed characterization of organic carbon emissions, *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 109(45), 18318-18323, <https://doi.org/10.1073/pnas.1212272109>
- Heo, J., Kim, C., Min, Y., Kim, H., Sung, Y., Kim, J., Lee, K., Heo, J. (2018) Source Apportionment of PM₁₀ at Pyeongtaek Area Using Positive Matrix Factorization (PMF) Model, *Journal of Korean Society for Atmospheric Environment*, 34(6), 849-868, (in Korean with English abstract), <https://doi.org/10.5572/KOSAE.2018.34.6.849>
- Ho, K.F., Lee, S.C., Chan, C.K., Yu, J.C., Chow, J.C., Yao, X.H. (2003) Characterization of chemical species in PM_{2.5} and PM₁₀ aerosols in Hong Kong, *Atmospheric Environment*, 37(1), 31-39, [https://doi.org/10.1016/S1352-2310\(02\)00804-X](https://doi.org/10.1016/S1352-2310(02)00804-X)
- International Maritime Organization (IMO). (2018) Marine Environment Protection Committee (MEPC), 72nd session, 9-13 April 2018, <http://www.imo.org/en/Media-Centre/MeetingSummaries/MEPC/Pages/MEPC-72nd-session.aspx>
- Jeong, J.-H., Shon, Z.-H., Kang, M., Song, S.-K., Kim, Y.-K., Park, J., Kim, H. (2017) Comparison of source apportionment of PM_{2.5} using receptor models in the main hub port city of East Asia: Busan, *Atmospheric Environment*, 148, 115-127, <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2016.10.055>
- Jo, G., Kim, D., Song, M. (2018) PM_{2.5} Concentrations and Chemical Compositions in Jeonju from 2017 to 2018, *Journal of Korean Society for Atmospheric Environment*, 34(6), 876-888, (in Korean with English abstract), <https://doi.org/10.5572/KOSAE.2018.34.6.876>
- Ledoux, F., Roche, C., Cazier, F., Beaugard, C., Courcot, D. (2018) Influence of ship emissions on NO_x, SO₂, O₃ and PM concentrations in a North-Sea harbor in France, *Journal of Environmental Sciences*, 71, 56-66, <https://doi.org/10.1016/j.jes.2018.03.030>
- Lee, Y., Kim, E., Oh, S., Park, M., Chong, J., Lee, H., Song, H., Kwak, N., Lee, E., Kim, K., Park, K., Bae, M. (2019) Assessment between MSA and Land Originated Secondary Organic Products of PM_{2.5} Using LC/MSMS in Gwangju Area, *Journal of Korean Society for Atmospheric Environment*, 35(5), 636-646, (in Korean with English abstract), <https://doi.org/10.5572/KOSAE.2019.35.5.636>
- Liu, Z., Lu, X., Feng, J., Fan, Q., Zhang, Y., Yang, X. (2017) Influence of Ship Emissions on Urban Air Quality: A Comprehensive Study Using Highly Time-Resolved Online Measurements and Numerical Simulation in Shanghai, *Environmental Science & Technology*, 51(1), 202-211, <https://doi.org/10.1021/acs.est.6b03834>
- Louie, P., Watson, J., Chow, J., Chen, A., Sin, D., Lau, A. (2005) Seasonal characteristics and regional transport of PM in Hong Kong, *Atmospheric Environment*, 39(9), 1695-1710, <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2004.11.017>
- Malby, A.R., Whyatt, J.D., Timmis, R.J. (2013) Conditional extraction of air-pollutant source signals from air-quality monitoring, *Atmospheric Environment*, 74, 112-122, <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2013.03.028>
- Mamoudou, I., Zhang, F., Chen, Q., Wang, P., Chen, Y. (2018) Characteristics of PM_{2.5} from ship emissions and their impacts on the ambient air: A case study in Yangshan Harbor, Shanghai, *Science of the Total Environment*, 640-641, 207-216, <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.05.261>
- Manousakas, M., Diapouli, E., Papaefthymiou, H., Kantarelou, V., Zarkadas, C., Kalogridis, A.-C., Karydas, A.-G., Eleftheriadis, K. (2018) XRF characterization and source apportionment of PM₁₀ samples collected in a coastal city, *X-Ray Spectrometry*, 47(3), 190-200, <https://doi.org/10.1002/xrs.2817>
- Molnár, P., Tang, L., Sjöberg, K., Wichmann, J. (2017) Long-range transport clusters and positive matrix factorization source apportionment for investigating transboundary PM_{2.5} in Gothenburg, Sweden, *Environmental Science: Processes & Impacts*, 19, 1270-1277, <https://doi.org/10.1039/C7EM00122C>
- Putaud, J.-P., Raes, F., Van Dingenen, R., Brüggemann, E., Facchini, M.-C., Decesari, S., Fuzzi, S., Gehrig, R., Hüglin, C., Laj, P., Lorbeer, G., Maenhaut, W., Mihalopoulos, N., Müller, K., Querol, X., Rodriguez, S., Schneider, J., Spindler, G., Brink, H. ten, Tørseth, K., Wiedensohler, A. (2004) A European aerosol phenomenology-2: chemical characteristics of particulate matter at kerbside, urban, rural and background sites in Europe, *Atmospheric Environment*, 38(16), 2579-2595, <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2004.01.041>

- Sandrini, S., Fuzzi, S., Piazzalunga, A., Prati, P., Bonasoni, P., Cavalli, F., Bove, M.C., Calvello, M., Cappelletti, D., Colombi, C., Contini, D., de Gennaro, G., Di Gilio, A., Fermo, P., Ferrero, L., Gianelle, V., Giugliano, M., Ielpo, P., Lonati, G., Marinoni, A., Massabo, D., Molteni, U., Moroni, B., Pavese, G., Perrino, C., Perrone, M.G., Perrone, M.R., Putaud, J.-P., Sargolini, T., Vecchi, R., Gilardoni, S. (2014) Spatial and seasonal variability of carbonaceous aerosol across Italy, *Atmospheric Environment*, 99, 587-598, <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2014.10.032>
- Tolis, E.I., Saraga, D.E., Filiou, K.F., Tziavos, N.I., Tsiaousis, C.P., Dinas, A., Bartzis, J.G. (2015) One-year intensive characterization on PM_{2.5} nearby port area of Thessaloniki, Greece, *Environmental Science and Pollution Research*, 22, 6812-6826, <https://doi.org/10.1007/s11356-014-3883-7>
- Turpin, B.J., Huntzicker, J.J. (1995) Identification of secondary organic aerosol episodes and quantitation of primary and secondary organic aerosol concentrations during SCAQS, *Atmospheric Environment*, 29(23), 3527-3544, [https://doi.org/10.1016/1352-2310\(94\)00276-Q](https://doi.org/10.1016/1352-2310(94)00276-Q)
- Uria-Tellaetxe, I., Carslaw, D.C. (2014) Conditional bivariate probability function for source identification, *Environmental Modelling & Software*, 59, 1-9, <https://doi.org/10.1016/j.envsoft.2014.05.002>
- Viana, M., Kuhlbusch, T.A.J., Querol, X., Alastuey, A., Harrison, R.M., Hopke, P.K., Winiwarter, W., Vallius, M., Szidat, S., Prévôt, A.S.H., Hueglin, C., Bloemen, H., Wahlin, P., Vecchi, R., Miranda, A.I., Kasper-Giebl, A., Maenhaut, W., Hittenberger, R. (2008) Source apportionment of particulate matter in Europe: A review of methods and results, *Journal of Aerosol Science*, 39(10), 827-849, <https://doi.org/10.1016/j.jaerosci.2008.05.007>
- Wang, Y., Zhuang, G., Zhang, X., Huang, K., Xu, C., Tang, A., Chen, J., An, Z. (2006) The ion chemistry, seasonal cycle, and sources of PM_{2.5} and TSP aerosol in Shanghai, *Atmospheric Environment*, 40(16), 2935-2952, <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2005.12.051>
- Zhao, M., Zhang, Y., Ma, W., Fu, Q., Yang, X., Li, C., Zhou, B., Yu, Q., Chen, L. (2013) Characteristics and ship traffic source identification of air pollutants in China's largest port, *Atmospheric Environment*, 64, 277-286, <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2012.10.007>
- Zheng, M., Cheng, Y., Zeng, L., Zhang, Y. (2011) Developing chemical signatures of particulate air pollution in the Pearl River Delta region, China, *Journal of Environmental Sciences*, 23, 1143-1149, [https://doi.org/10.1016/S1001-0742\(10\)60526-8](https://doi.org/10.1016/S1001-0742(10)60526-8)

Authors Information

이용민 (국립환경과학원 전문위원)
 송명기 (국립목포대학교 연구교수)
 김은영 (국립환경과학원 전문위원)
 오세호 (국립기상과학원 미래기반연구부 연구원)
 박채형 (국립목포대학교 석사과정연구원)
 최운선 (국립목포대학교 석사과정연구원)
 이태형 (한국외국어대학교 교수)
 손장호 (동의대학교 교수)
 배민석 (국립목포대학교 교수)