

ORIGINAL ARTICLE

## 부산 항만 주변지역 PM<sub>2.5</sub> 농도의 월 변화 및 특성

강나연 · 안준건<sup>1)</sup> · 이선은 · 현상민\*

한국해양과학기술원 해양환경연구센터, <sup>1)</sup>한국해양과학기술원 위해성분석연구센터

### Variations in the Monthly PM<sub>2.5</sub> Concentrations and their Characteristics around the Busan Seaport Area

Nayeon Kang, Joon Geon An<sup>1)</sup>, Seon-Eun Lee, Sangmin Hyun\*

Marine Environmental Research Center, Korea Institute of Ocean Science and Technology, Busan 49111, Korea

<sup>1)</sup>Risk Assessment Research Center, Korea Institute of Ocean Science and Technology, Geoje 53201, Korea

#### Abstract

This study investigated the variations in monthly PM<sub>2.5</sub> concentrations and their characteristics at the sampling site (35.075°N, 129.080°E) around the Busan seaport area for six months (from August 2020 to January 2021). Monthly PM<sub>2.5</sub> concentrations in the filtered samples ranged from 8.4 to 42.3 µg/m<sup>3</sup> (average=19.6±8.2 µg/m<sup>3</sup>, n=50) and were generally high in August, December, and January, and low in September, October, and November. The variations of monthly PM<sub>2.5</sub> concentrations showed similar patterns to those of the neighboring national air quality monitoring sites. The contents of Total Carbon (TC), Organic Carbon (OC), Elemental Carbon (EC), and OC/EC ratios in PM<sub>2.5</sub> showed large variability during the study period. The OC/EC ratios ranged from 4.2 to 34.4, suggesting that the relative contributions of OC and EC to the PM<sub>2.5</sub> concentrations changed temporally and might be related to their formation sources. Variations in the chemical components of and particle size distributions in PM<sub>2.5</sub> showed that high PM<sub>2.5</sub> concentrations were affected by various sources, such as sea salt and ship emission. The precursor gas concentrations were discussed in terms of monthly variations and their contributions to PM<sub>2.5</sub> concentrations. However, further research is needed to understand the characteristics and behaviors of PM<sub>2.5</sub> concentrations around the Busan seaport area.

**Key words** : PM<sub>2.5</sub>, Busan seaport area, Organic carbon, Elemental carbon, SEM-EDS

#### 1. 서론

대기환경에 영향을 주는 요인으로, 온실 가스를 비롯하여 미세먼지나 초미세먼지가 주목받기 시작한 것은 이 미 오래전 일이다. 특히, 초미세먼지(PM<sub>2.5</sub>)는 대기환경 오염도를 결정하는 요인인 동시에 인간의 건강에 직접적인 영향을 미쳐 중요한 연구 대상이 되고 있다. 기존 연구

에 의하면 PM<sub>2.5</sub>는 인간에게 호흡기, 심혈관 질환 등 위 해성 질병을 유발시킨다(Lewis et al., 2005; Samoli et al., 2005; Bai et al., 2007; Song et al., 2016). 이와 더불어 미세먼지를 이루는 전구 가스나 미세먼지의 일부 구성성분은 태양복사 에너지를 흡수하거나 산란시키고 구름의 응결핵 역할을 하며, 미세먼지 농도 변화를 야기 하는 등 직·간접적으로 기후변화와 밀접하게 관련되어

Received 2 September, 2021; Revised 24 September, 2021;

Accepted 1 October, 2021

\*Corresponding author: Sangmin Hyun, Marine Environmental Research Center, Korea Institute of Ocean Science and Technology, Busan 49111, Korea  
Phone : +82-51-664-3420  
E-mail : smhyun@kiost.ac.kr

© The Korean Environmental Sciences Society. All rights reserved.

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

있다. 따라서 PM<sub>2.5</sub>의 농도, 기원, 건강위해도 등 다방면에 걸쳐 연구가 활발히 진행되고 있다(Kaufman et al., 2002; Lohmann and Feichter, 2005; Jacob and Winner, 2009).

기술한 바와 같이 PM<sub>2.5</sub>는 대기환경과 인간의 건강에 치명적인 영향을 주기 때문에, 일찍부터 선진국에서는 대기오염물질을 관리하기 위해서 대기환경기준을 마련하고 각종 대기환경 정책을 수립, 시행하고 있다. 이와 같은 일련의 조치는 세계보건기구(WHO)의 권장사항이기도 하며, 그 중요성이 강조되면서 대기환경기준도 한층 강화되었다. 우리나라는 환경정책기본법에 의해 미세먼지, 아황산가스, 이산화질소, 오존, 일산화탄소, 납, 벤젠 농도에 대한 대기환경기준을 설정하고 있다(MOE, 2018). 특히 PM<sub>2.5</sub>에 대해서는 2015년부터 대기환경기준을 연평균 농도 25  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ , 일평균 농도 50  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 설정하였지만, 2018년부터는 PM<sub>2.5</sub> 농도기준을 연평균 15  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ , 일평균 35  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 으로 강화한 바 있다. 그러나 현재 WHO의 기준인 연평균 10  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ , 일평균 25  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 에 비하면 여전히 엄격한 기준은 아니다.

우리나라의 경우는 국가단위 또는 지자체별로 PM<sub>2.5</sub>에 대한 연구가 진행되고 있다. 부산지역도 현재 측정소 31곳에서 PM<sub>2.5</sub>와 기타 주요 대기오염물질 농도를 실시간으로 모니터링하고 있으며, 그 결과를 공개하고 있다. 또한 대학이나 연구기관에서도 부산지역 PM<sub>2.5</sub>에 관하여 다양한 측면에서 연구하고 있다. 예를 들어 부산지역 PM<sub>2.5</sub> 농도의 공간적 특성에 대한 연구결과에서는, 연간 PM<sub>2.5</sub> 농도는 일반적으로 공업지역이 주거지역에 비해 높았다고 보고된 바 있다. 또한 부산지역에서 주중과 주말의 PM<sub>2.5</sub> 농도 변동 폭 역시 주거지역보다 공업지역에서 크기 때문에, PM<sub>2.5</sub> 농도는 일정부분 산업 활동에 의해 영향을 받는 것으로 여겨지고 있다(Jeon, 2010; Jeon and Hwang, 2014; Jeon, 2020). 부산 도심지역인 연산동에서 수행된 연구결과에서는 PCA (Principal Component Analysis), PMF (Positive Matrix Factorization), CMB (Chemical Mass Balance) 수용 모델(receptor model) 등을 통해 PM<sub>2.5</sub> 농도의 증가가 황산염, 질산염에 의한 2차 생성에 주요 원인이 있다고 보고되기도 하였다(Jeong et al., 2017).

부산지역에서 PM<sub>2.5</sub> 농도에 대한 계절변화 연구는 봄과 겨울에 PM<sub>2.5</sub> 농도가 높고, 여름과 가을에 농도가 낮

아지는 경향을 보였다(Jeon, 2010; Jeon and Hwang, 2014; Jeon, 2020; Kim et al., 2020). PM<sub>2.5</sub> 농도의 계절 간 편차는 부산지역이 수도권보다 작게 나타났다. 이렇게 부산지역에서 PM<sub>2.5</sub> 농도의 계절 편차가 작은 것은 광화학반응에 의한 2차 생성과정이 활발하게 일어나기 때문으로 해석되었다(Kim et al., 2020).

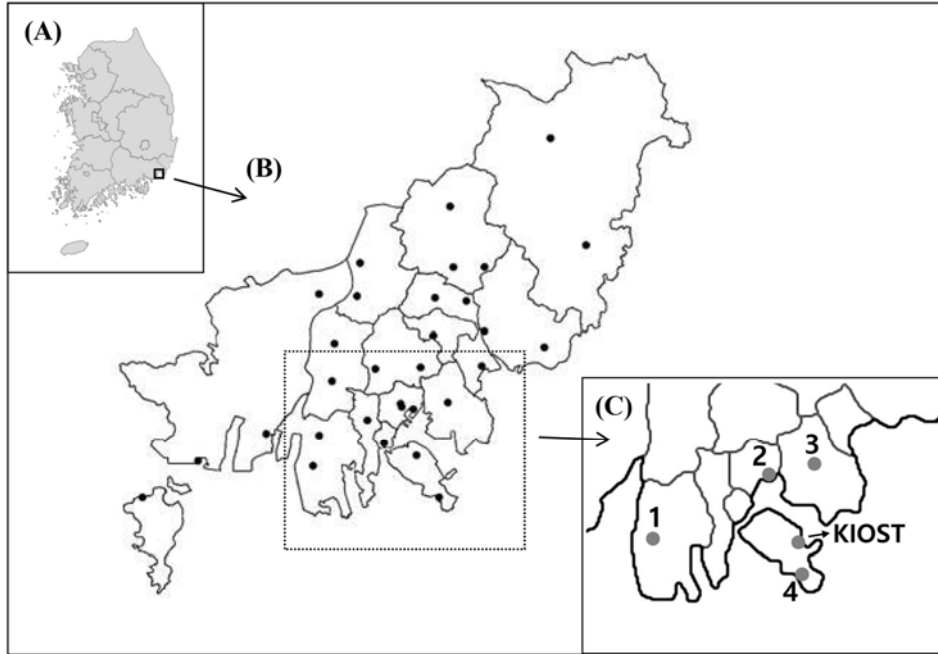
계절변동 특성 외에 부산지역에서 PM<sub>2.5</sub> 농도가 시공간적으로 분포를 달리하는 원인으로 부산 항만지역에서 배출되는 미세먼지의 영향을 들 수 있다(Hwang et al., 2020a; Kim et al., 2020). 그 외 대부분의 기존 연구에서도 부산의 높은 미세먼지 농도는 항만지역의 영향을 받는 것으로 보고하고 있으며, 부산 항만지역의 경우 PM<sub>2.5</sub>, NO<sub>x</sub>, SO<sub>x</sub> 등 대기오염물질 배출량이 실제로 많다고 보고되고 있다. Wan et al.(2016)은 부산 항만지역을 오염이 극히 심한 지역으로 보고한 좋은 예이다. 따라서 부산시 및 일선 연구기관에서는 항만지역에 대한 미세먼지 발생이나 부산시 전체에 기여하는 항만 미세먼지의 기여도 등 다양한 연구가 진행 중이다.

이 연구는 부산 항만 주변지역 PM<sub>2.5</sub> 농도의 월 변화와 그 특성을 살펴볼 목적으로 수행되었다. 또한 PM<sub>2.5</sub> 입자를 구성하는 성분의 차이 등을 알아볼 목적이다. 이를 위하여 부산 항만 주변지역을 대표하는 지역으로 부산시 동삼동 소재 한국해양과학기술원(Korea Institute of Ocean Science and Technology, KIOST)에서 채취한 PM<sub>2.5</sub> 필터시료를 활용하였으며, 비교를 위해 부산시에서 운영하는 부산항 인근지역 4개 모니터링 지점(장림동, 부산북항, 대연동, 태종대 측정소)의 자료(<http://www.airkorea.or.kr>)를 활용하였다.

## 2. 연구방법

### 2.1. 필터시료 채취 및 PM<sub>2.5</sub> 농도 결정

부산시 영도구 동삼동에 소재하고 있는 한국해양과학기술원(KIOST; 35.075°N, 129.080°E)의 제2연구동 옥상에서 PM<sub>2.5</sub> 필터시료(50개)를 채취하였다. KIOST 정점은 부산항 남쪽에 위치하고 있다(Fig. 1). 채취장비는 PM<sub>2.5</sub> 유입관(PM<sub>2.5</sub> size selective inlet)이 부착된 대용량 먼지 채취기(High Volume Air Sampler, HVAS; ECO-HVS3000-03, Ecotech, Australia)를 이용하였다. 시료채취 시 유속은 약 67.8 m<sup>3</sup>/hour로 유지하였고,



**Fig. 1.** Locations of Busan, Korea (A), national air quality monitoring sites in Busan (B), and KIOST site and four national air quality monitoring sites that were selected for the comparisons in this study (C). The station numbers 1 to 4 indicate Janggrim-dong, Busan north port, Daeyeon-dong, and Taejong-dae sites, respectively.

채취시간은 시료 당 24~96시간 간격으로 설정하였다.

HVAS에서 시료채취에 사용되는 석영 필터(quartz fiber filter; 25.4×20.3 cm, SIBATA, Japan)는 550℃에서 6시간 동안 굵고, 데시케이터 내에서 식힌 후 사용하였다. 채취된 필터시료는 밀봉하여 시료 분석 전까지 -20℃로 냉동 보관하였다. 시료채취 전후의 필터 무게는 항온항습실 내에서 전자저울(electronic analytical filter balance; LA130S-F, Satorius, Germany)을 이용해 측정하였다.

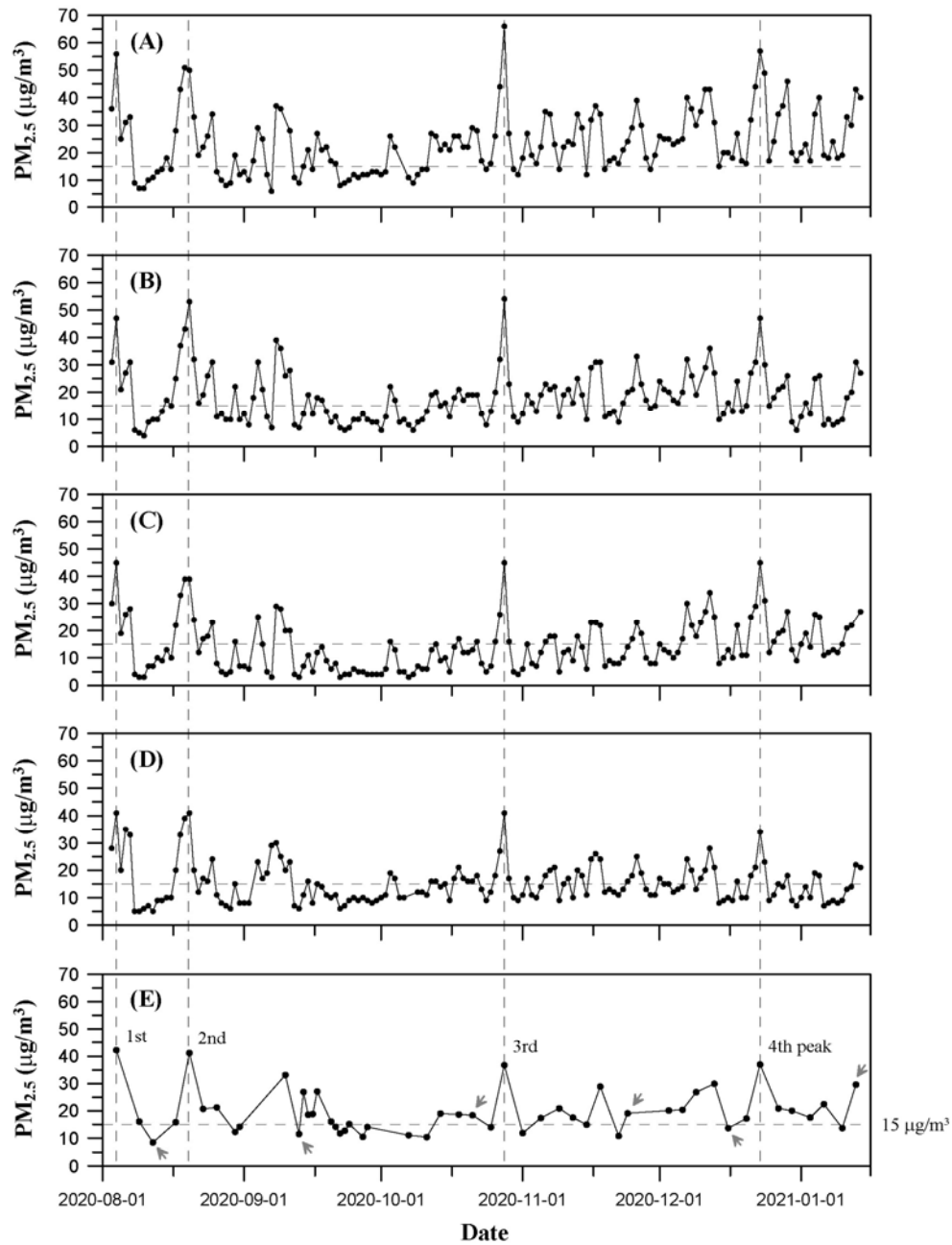
미세먼지 농도의 표준측정법으로 중량법(gravimetric method)과 베타선흡수법(beta-ray absorption method)이 있다. 중량법에 의한 PM<sub>2.5</sub> 농도는 베타선흡수법에 의한 PM<sub>2.5</sub> 농도와 높은 상관성을 보이며, 측정농도의 정확도가 높다(Lee and Park, 2019). 이번 연구에서는 필터시료를 이용하여 중량법에 의해 PM<sub>2.5</sub> 농도를 측정하였으며, 시료채취 전후의 필터무게 차이(μg)를 시료채취 시간의 총 유량(m<sup>3</sup>)으로 나누는 방법으로 PM<sub>2.5</sub> 질량농도

(μg/m<sup>3</sup>)를 계산하였다.

시료채취와 병행하여, 부산광역시 보건환경연구원에서 관리하는 부산지역 대기오염 측정소 31곳 중 부산항과 인접한 네 지점(장림동, 부산북항, 대연동, 태종대 측정소)에서 측정된 자료를 수집하였다(Fig. 1). 이 자료는 KIOST에서 수행한 시료채취 기간과 동일한 시기에 해당되는 일평균 자료(PM<sub>2.5</sub>, PM<sub>10</sub>, SO<sub>2</sub>, NO<sub>2</sub>, O<sub>3</sub>, CO)이다(<http://www.airkorea.or.kr/>). 대기오염 측정소 네 지점에서 관측된 PM<sub>2.5</sub>, PM<sub>10</sub> 농도는 베타선흡수법에 의해 측정되었다.

## 2.2. 탄소성분 분석

PM<sub>2.5</sub> 필터시료는 펀치를 이용하여 1.41 cm<sup>2</sup> 넓이로 잘라내어 분석용 시료(subsample)를 만들었다. 분석용 시료 내 탄소성분 분석은 OCEC carbon aerosol analyzer (Sunset Laboratory Inc., USA)를 이용하였다. 분석방법은 NIOSH (National Institute of Occupational Safety and Health) 870에 의한 열광학적 투과도(Thermal



**Fig. 2.** Temporal variations of PM<sub>2.5</sub> concentrations at the four sites around the Busan seaport area (A: Jangrim-dong, B: Busan north port, C: Daeyeon-dong, D: Taejong-dae), and they were compared with those of KIOST (E). PM<sub>2.5</sub> concentrations at (A) to (D) were referred from national air quality monitoring sites (<http://www.airkorea.or.kr/>). The horizontal broken lines indicate annual air quality standard (15 µg/m<sup>3</sup>). The vertical broken lines show coincident variations among the sites. The arrows in (E) indicate filter sampling points for SEM-EDS analysis.

Optical Transmittance, TOT) 분석법을 이용하였다 (Birch and Cary, 1996; Chen et al., 2013; Panteliadis et al., 2015; Cui et al., 2016; Xu et al., 2017).

TOT 분석에서는, 헬륨 대기 상태에서 오븐 온도를 870°C까지 단계적으로 올리면서 탄소가 이산화탄소로 전환되는 구간에서 분석된 탄소성분을 OC (Organic Carbon, 유기탄소)라고 정의한다. 이 단계가 끝나고 헬륨에 산소를 혼합시킨 대기 상태에서, 빛의 투과율이 감소하였다가 초기 값으로 돌아올 때까지 유리된 탄소성분을 OP (organic pyrolysis fraction, 열분해 유기탄소)라고 정의한다. 빛 투과율이 감소하였다가 서서히 증가하여 초기 투과율과 같아지는 시점을 분기점(split point)으로 하여, 그 이후에 분석된 탄소성분을 EC (Elemental Carbon, 원소탄소)로 정의한다(Birch and Cary, 1996; Chen et al., 2013).

이 연구에서 탄소성분 분석을 위해 이용한 NIOSH 870 방법은 크게 두 단계로 구분된다. 첫 번째는 OC를 측정하는 단계로, 순수 헬륨 대기 중에서 310~870°C로 승온하는 과정을 거친다. 구체적으로 OC는 4단계의 승온 과정을 거치면서 분석된다(OC1 310°C, OC2 475°C, OC3 615°C, OC4 870°C). 두 번째는 EC를 측정하는 단계로, 헬륨 98%, 산소 2% 대기 중에서 550~870°C로 승온하는 과정을 거친다. EC는 6단계의 승온 과정을 거치면서 분석된다(EC1 550°C, EC2 625°C, EC3 700°C, EC4 775°C, EC5 850°C, EC6 870°C). OC 농도는 OC1~OC4의 합에 OP를 더해준 값이며, EC 농도는 EC1~EC6의 합에서 OP를 빼준 값으로 계산한다 (Panteliadis et al., 2015; Cui et al., 2016; Xu et al., 2017).

### 2.3. SEM-EDS 분석

PM<sub>2.5</sub> 시료에 포함된 구성물질의 영상(image)과 원소 조성 등 필터시료의 물리화학적 정보를 얻기 위해, 주사 전자현미경(Scanning Electron Microscope, SEM; CX-200TA, COXEM, Korea)에 에너지 분산형 X선 분광기(energy dispersive X-ray spectroscopy, EDS; Element, EDAX, USA)가 부착된 SEM-EDS 장비를 이용하였다. 채취한 시료 50개 중에서 각 월에 대표시료 1개씩을 선정하여 총 6개 시료에 대해 분석하였다. 분석된 시료가 채집된 날은 2020년 8월 12일, 9월 13일, 10

월 21일, 11월 24일, 12월 16일, 2021년 1월 13일이다 (Fig. 2). EDS로 분석된 원소의 함량은 중량(%)으로 표시하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. PM<sub>2.5</sub> 농도 변화

KIOST에서 약 6개월간(2020년 8월 3일~2021년 1월 14일) 채취한 PM<sub>2.5</sub> 시료 50개의 농도는 최저 8.4  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ , 최고 42.3  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 이었다(Fig. 2). 전체기간의 평균 농도는  $19.6 \pm 8.2 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 으로, 연평균 대기환경기준인 15  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 을 초과하였으며, 연평균 기준의 2배인 30  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 를 초과하는 경우도 많이 나타났다. 특히 8월에는 40  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  이상의 농도가 두 번 나타났으며, 10월 말과 12월 말에도 각각 한 번씩 고농도가 나타났다. 9월 말에서 10월 중순에는 PM<sub>2.5</sub> 농도가 비교적 낮았으며, 큰 변화를 보이지 않는 특징이 있었다. 가을철인 9월과 10월에는 PM<sub>2.5</sub> 농도가 대기환경기준보다 낮은 일수가 많아, 비교적 깨끗한 대기환경이었음을 지시한다.

KIOST에서 채취한 PM<sub>2.5</sub> 농도 변화와, 비교를 위해 선정된 항만 주변지역 네 지점(장림동, 부산북항, 대연동, 태종대 측정소)의 PM<sub>2.5</sub> 농도 변화를 Fig. 2에 표시하였다. 전체적으로 지난 6개월간 농도변화 형태는 비교지점 간에 매우 유사하였으며, 지점 간 고농도가 발생한 시기 또한 정확하게 일치하였다. 그러나 구체적으로 살펴보면, 장림동의 경우는 고농도가 나타났을 때 타 지점보다 약 10~20  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  높은 농도를 보였다. KIOST와 태종대 두 지점 간에는 농도 차이가 매우 작은 반면, KIOST와 장림동의 경우는 농도 차이가 가장 크게 나타났다.

이 연구에서 PM<sub>2.5</sub> 농도는 중량법으로 측정되었고, 대기오염 측정소 네 지점의 PM<sub>2.5</sub> 농도는 베타선흡수법으로 측정되었다. 미세먼지 측정의 정확도 및 신뢰도를 평가한 기존 연구결과에 의하면, 중량법과 베타선흡수법에 의해 측정된 PM<sub>2.5</sub> 농도 차이는 크지 않았다(Lee and Park, 2019). 중량법과 베타선흡수법에 의한 PM<sub>2.5</sub> 농도는 아래의 관계식으로 나타낼 수 있다.

$$\text{PM}_{2.5}(\text{베타선흡수법}) = (0.96 \times \text{PM}_{2.5}(\text{중량법})) + 3.4 \quad (R^2=0.97) \quad (1)$$

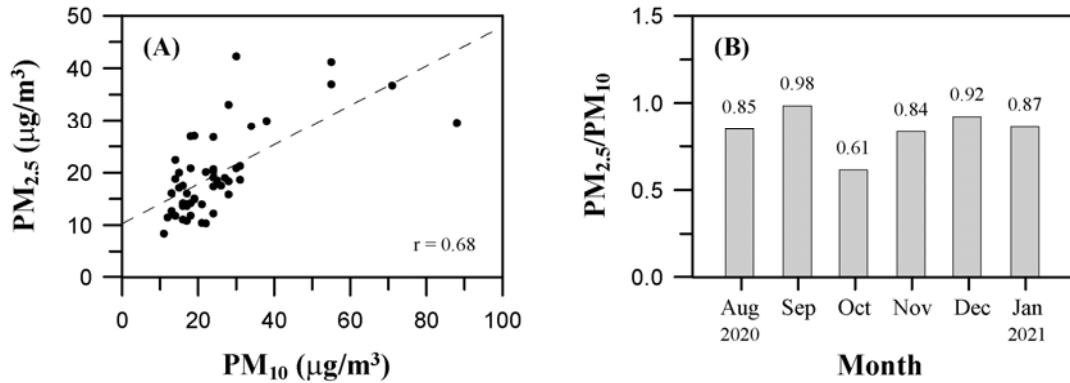


Fig. 3. Correlation between PM<sub>2.5</sub> concentrations at KIOST site and PM<sub>10</sub> concentrations at Taejong-dae site (A), and the averages of PM<sub>2.5</sub>/PM<sub>10</sub> ratios for each month (B).

위 식을 이용해서, KIOST 정점에서 중량법에 의해 측정된 PM<sub>2.5</sub> 농도 범위는 8.4~42.3  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 이며, 이 값을 PM<sub>2.5</sub>(베타선흡수법)으로 환산한 농도 범위는 11.5~44.0  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 이었다. 따라서 두 측정법에 의한 PM<sub>2.5</sub> 농도 차이가 크지 않으므로, 이 연구에서 이용된 중량법에 의한 PM<sub>2.5</sub> 농도는 신뢰할 수 있을 것으로 판단된다.

KIOST 정점과 비교지점 모두에서, 8월에 고농도 발생이 많았던 점과 9월 말에서 10월 중순 사이에 낮은 농도를 보이는 공통된 특징이 있었다. 그렇지만 장립동의 경우, 10월에도 기준 값을 초과하는 농도가 많았다. 따라서 KIOST 정점을 포함한 항만 인근지역에서 PM<sub>2.5</sub> 농도는 매우 균질한 형태로 나타난다고 할 수 있으며, 장립동에서 약간의 농도 차이는 있지만 공간적으로 유사한 변화 경향을 보였다. 한편, 부산지역에서 계절별 PM<sub>2.5</sub> 농도 변화는 봄과 겨울에 높고, 여름과 가을에 낮게 나타난다고 보고된 바 있다(Jeon, 2010; Jeon and Hwang, 2014; Jeon, 2020; Kim et al., 2020). 이와 같은 기존 연구결과를 감안한다면, 이번 연구결과에서 PM<sub>2.5</sub> 농도가 가을에 낮게 나타나는 경향은 기존 연구와 잘 일치하고 있다. 또한 겨울에 다소 높게 나타나는 현상도 일치한다고 할 수 있지만, 봄철 데이터를 활용하고 있지 않기 때문에 직접적인 비교는 할 수 없다. 그렇지만 전체적으로 기존 연구에서 밝혀진 결과와 부분적으로 일치한다고 볼 수 있으며, 연간 변화도 유사한 변화를 보일 것으로 예상된다.

전체 미세먼지 농도는 미세먼지(PM<sub>10</sub>)와 초미세먼지(PM<sub>2.5</sub>)로 구분하여 따로 공지하거나 대기환경기준에 부합하고 있는지를 판단하는 데 활용되고 있다. 따라서 PM<sub>2.5</sub>/PM<sub>10</sub> 비는 전체 미세먼지 중 초미세먼지(PM<sub>2.5</sub>)가 차지하는 비율을 지시한다. 이 연구에서는 태종대 측정소에서 관측한 PM<sub>10</sub> 농도와 KIOST에서 관측한 PM<sub>2.5</sub> 농도를 활용하여 PM<sub>2.5</sub>/PM<sub>10</sub> 비를 구하였다(Fig. 3). 6개월간 PM<sub>2.5</sub>/PM<sub>10</sub> 비는 평균  $0.86 \pm 0.29$ 였으며, 각 월별 비는 8월 0.85, 9월 0.98, 10월 0.61, 11월 0.84, 12월 0.92, 1월 0.87이었다. 전체적으로 월평균 PM<sub>2.5</sub>/PM<sub>10</sub> 비는 10월에 0.61로 가장 낮고, 나머지 달에서는 0.84 이상으로 높게 나타났다. Fig. 3B에서 낮은 PM<sub>2.5</sub>/PM<sub>10</sub> 비를 보이는 10월은 Fig. 2에 나타난 PM<sub>2.5</sub> 농도가 낮은 기간에 해당하는데, 이것은 가을철에 PM<sub>2.5</sub> 농도가 상대적으로 낮다는 것을 의미한다.

한편, 기존 연구결과에 의하면 2015~2018년 부산지역의 연평균 PM<sub>2.5</sub>/PM<sub>10</sub> 비는 0.58이었다(Jeon, 2020). 위에 언급한 바와 같이 이번 연구의 PM<sub>2.5</sub>/PM<sub>10</sub> 비는 0.86였으므로, 기존 연구결과보다 다소 높았다. 따라서 부산 전 지역의 PM<sub>2.5</sub>/PM<sub>10</sub> 비보다 KIOST 정점에서 PM<sub>2.5</sub>/PM<sub>10</sub> 비가 높게 나타났다.

### 3.2. OC, EC 농도와 OC/EC 비

미세먼지 중에는 많은 양의 유기탄소와 원소탄소가 함유되어 있으며, 특히 PM<sub>2.5</sub> 내에는 탄소성분이 약 10~40%를 차지한다고 보고되었다(Kim et al., 2007).

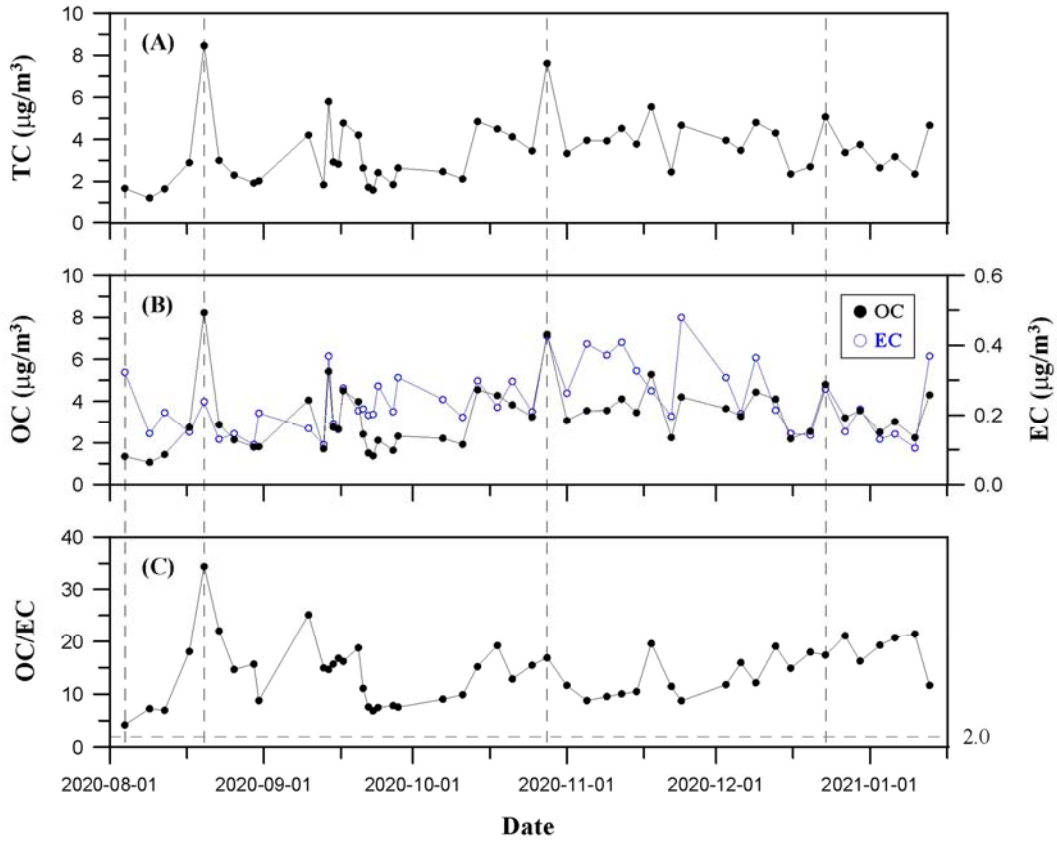


Fig. 4. Temporal variations of TC concentrations (A), OC and EC concentrations (B), and OC/EC ratios (C) in PM<sub>2.5</sub> filtered samples collected at KIOST. The horizontal broken line indicates OC/EC ratio (2.0). The vertical broken lines indicate high PM<sub>2.5</sub> concentrations as shown in Fig. 2.

KIOST에서 채취한 PM<sub>2.5</sub> 시료의 평균 농도는 19.6  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 로, 동 시료에서 탄소성분은 PM<sub>2.5</sub> 농도의 약 17.6%를 차지하였으며, 월간 매우 높은 변동성을 보였다. 따라서 이 연구에서 분석된 PM<sub>2.5</sub> 내 탄소성분은 기존 연구 결과의 범위에 부합하였다. 구체적으로 살펴보면, 조사기간 중 전체 탄소성분(TC=OC+EC)의 농도 범위는 1.22~8.46  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 이었고, OC와 EC의 농도 범위는 각각 1.07~8.22  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ , 0.11~0.48  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 이었다. 또한 TC의 평균 농도는 3.45±1.49  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 이었으며, OC와 EC의 평균 농도는 각각 3.21±1.44  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 과 0.24±0.09  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 나타났다(Fig. 4).

부산 연산동에서 채취한 PM<sub>2.5</sub>에 대한 탄소성분 연구 결과, OC와 EC의 연간 농도 범위는 각각 0.60~10.8 (평

균 4.0±2.1)  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ , 0.16~4.3 (평균 1.3±0.8)  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 나타났다(Jeong et al., 2017). 이번 연구에서 조사된 KIOST 정점과는 시기 및 장소가 달라 직접적 비교는 어렵지만, PM<sub>2.5</sub> 농도에 기여하는 OC와 EC 농도가 다를 수 있었다. 즉, OC 농도는 비슷하지만 EC 농도는 연산동에서 8배 이상 높게 나타나고 있으므로, 연산동의 경우는 PM<sub>2.5</sub> 농도에 대한 EC의 기여율이 KIOST 정점에서 나타난 것과는 큰 차이를 보였다.

미세먼지 내에 포함된 탄소성분의 특성과 생성원에 대한 다양한 연구결과가 있다(Schauer et al., 2002; Seinfeld and Pandis, 2012). 탄소성분 중 EC는 화석연료와 바이오매스 연소 등에서 일차적으로 배출되며, OC는 직접 배출뿐만 아니라 대기 중 휘발성 유기화합물

**Table 1.** Monthly averages of TC, OC and EC concentrations ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) in  $\text{PM}_{2.5}$  filtered samples collected at KIOST, and correlation coefficients between OC and EC concentrations

Month	TC		OC		EC		OC/EC ratio		Correlation coefficient (OC vs. EC)
	Average	Range	Average	Range	Average	Range	Average	Range	
August 2020 (n=9)	2.79	1.22~8.46	2.61	1.07~8.22	0.19	0.12~0.32	14.67	4.19~34.36	0.17
September (n=13)	3.03	1.58~5.80	2.81	1.38~5.43	0.22	0.11~0.37	13.13	6.84~25.09	0.48
October (n=7)	4.16	2.12~7.62	3.89	1.92~7.19	0.27	0.19~0.43	14.08	9.04~19.21	0.88
November (n=8)	4.02	2.45~5.55	3.68	2.25~5.28	0.34	0.20~0.48	11.29	8.74~19.57	0.40
December (n=9)	3.75	2.34~5.07	3.53	2.20~4.80	0.23	0.14~0.37	16.31	11.82~21.08	0.78
January 2021 (n=4)	3.21	2.36~4.67	3.02	2.25~4.30	0.19	0.11~0.37	18.26	11.65~21.43	0.97
Total (n=50)	3.45	1.22~8.46	3.21	1.07~8.22	0.24	0.11~0.48	14.23	4.19~34.36	0.51

(Volatile Organic Compounds, VOCs)의 광화학반응에 의해 2차적으로 생성된다(Seinfeld and Pandis, 2012). 이러한 사실을 바탕으로 OC/EC 비에 대한 연구 결과를 살펴보면, 자동차 연소에서 발생한 탄소성분일 경우 OC/EC 비는 1.0~4.2, 석탄 연소에서는 2.5~10.5, 바이오매스 연소에서는 7.7 정도가 된다고 보고되었다(Schauer et al., 2002). 또한 OC/EC 비가 2.0을 초과할 경우는 대기 중에서 광화학반응에 의해 2차적으로 OC가 생성된 것으로 간주되고 있다(Turpin and Huntzicker, 1995; Lee and Kang, 2001; Jung et al., 2009; Cho et al., 2016).

KIOST에서 채취한  $\text{PM}_{2.5}$  시료 50개의 OC/EC 비는 최저 4.2, 최고 34.4였다(Fig. 4). 전체기간의 평균 OC/EC 비는  $14.2 \pm 5.7$ 로, 대기 중 광화학반응으로 인해 생성된 2차 OC의 기여도가 높은 것으로 판단된다. 각 월별 OC/EC 비는 8월 14.7, 9월 13.1, 10월 14.1, 11월 11.3, 12월 16.3, 1월 18.3이었다(Table 1). 이 연구에서 OC/EC 비와  $\text{PM}_{2.5}$  농도의 변화는 유의미한 상관이 뚜렷하지 않았다. 즉, 시기에 따라  $\text{PM}_{2.5}$  농도에 기여하는 OC, EC가 다르게 작용하고 있음을 지시한다. 예를 들어, Fig. 2에 나타난  $\text{PM}_{2.5}$  농도가 높았던 첫 번째와 두 번째 피크(2020년 8월 4일, 20일)에서 OC/EC 비가 각각 4.2와 34.4로 큰 차이를 보였는데, 이러한 차이는  $\text{PM}_{2.5}$  농도에 대한 OC와 EC의 기여도가 다르기 때문으로 해석된다. 첫 번째 피크에서는  $\text{PM}_{2.5}$  농도에 EC의 기여가 상대적으로 컸기 때문에 OC/EC 비가 낮았고, 두 번째 피

크에서는 OC의 기여도가 상대적으로 커서 OC/EC 비가 높았다(Fig. 4). 기상청 자료에 의하면  $\text{PM}_{2.5}$  고농도 피크 발생일의 풍향은 첫 번째 피크가 발생했을 때는 남서풍, 두 번째 피크가 발생했을 때는 북서풍 또는 동풍이었다. KIOST를 기준으로 서쪽에는 묘박지(anchor zone), 북쪽에는 향만과 도심, 동쪽에는 바다가 위치하고 있다. 첫 번째 피크에서  $\text{PM}_{2.5}$  농도에 EC의 기여가 큰 것은 묘박지에 정박하고 있는 선박으로부터 배출된 영향으로 판단된다. 세 번째와 네 번째 피크(2020년 10월 28일, 12월 23일)에서 OC/EC 비는 각각 16.9, 17.4로, 전체평균 OC/EC 비(14.1)보다 높았으며,  $\text{PM}_{2.5}$  농도에 OC의 기여가 큰 것으로 판단된다.

OC와 EC 간의 상관관계는 탄소성분 기원의 관련성 여부를 판단하는 데 사용되고 있다(Streets et al., 2003a; Jung et al., 2009; Cho et al., 2016). 이 연구에서 전체 시료에 대한 OC와 EC 간의 상관계수(Pearson correlation coefficient; r)는 0.51, 유의확률(significance probability; p)은 0.0001이었다(Fig. 5). 유의확률 값은 일반적으로 허용되는 유의수준(significance level)인 0.05 또는 0.01보다 작으므로, OC와 EC는 통계적으로 유의한 상관관계를 보였다. 상관계수가 0.51인 것은 OC와 EC 간에 탄소성분의 기원과 관련해서 1/2 정도는 서로 상관이 있으며, 1/2는 상관이 없다는 것을 의미한다. 이 연구에서는 8월에 상관관계가 낮았으며( $r=0.17$ ), 10, 12, 1월에는 상관계수가 0.78 이상으로 유의미한 상관을 보였다(Table 1). OC와 EC 간 상관도가 낮은 8월에는 OC와



EC가 상이한 배출원 또는 상이한 생성원으로부터 기인하였다는 것을 의미한다. 반면, OC와 EC의 상관도가 높은 10, 12, 1월은 OC와 EC의 농도변화에 유사한 배출원이 관계되었음을 지시한다.

전체 OC 중 광화학반응에 의해 생성되는 2차 OC를 추정하기 위해, OC/EC 비를 이용한 아래의 식을 사용하였다(Turpin and Huntzicker, 1995; Kim et al., 2015).

$$OC_{sec} = OC_{tot} - OC_{pri} \quad (2)$$

$$OC_{pri} = EC \times (OC/EC)_{pri} \quad (3)$$

OC<sub>sec</sub>는 2차 OC (secondary organic carbon), OC<sub>tot</sub>는 전체 OC (total OC), OC<sub>pri</sub>는 배출원에서 직접 배출된 OC (primary OC), (OC/EC)<sub>pri</sub>는 배출원에서 직접 배출된 OC/EC 비이다. (OC/EC)<sub>pri</sub> 대신 (OC/EC)<sub>min</sub>이 사용되기도 하며, (OC/EC)<sub>min</sub>은 측정된 OC/EC 비 중 가장 작은 값이다(Castro et al., 1999; Kim et al., 2015). 이번 연구에서 (OC/EC)<sub>min</sub>, 즉 (OC/EC)<sub>pri</sub> 값은 8월에 4.19로 낮고, 12월에 11.82로 높았다. 8월에 전체 OC 중 2차 OC는 69.3%로 계산되었다(OC<sub>tot</sub> 2.61 μg/m<sup>3</sup>, OC<sub>sec</sub> 1.81 μg/m<sup>3</sup>). 또한 12월에 전체 OC 중 2차 OC는 22.9%로 계산되었다(OC<sub>tot</sub> 3.53 μg/m<sup>3</sup>, OC<sub>sec</sub> 0.81 μg/m<sup>3</sup>). 따라서 전체 OC 중 2차 OC는 여름(8월)에 69.3%로 높고, 겨울(12월)에 22.9%로 낮았다. 광화학 반응이 활발한 여름철에 2차 OC의 생성이 증가한 것으로 판단된다.

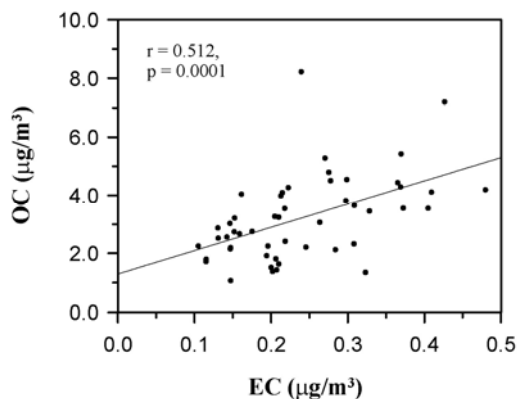


Fig. 5. Co-relationship between OC and EC concentrations in PM<sub>2.5</sub> filtered samples collected at KIOST.

부산 외 지역에서 채취한 PM<sub>2.5</sub> 시료 내 OC, EC 농도를 분석한 기존 연구결과와 이번 연구의 분석결과를 비교하였다. 대전지역에서 채취한 PM<sub>2.5</sub> 시료 내 OC 농도는 겨울에 높고(6.57 μg/m<sup>3</sup>) 여름에 낮았으며(3.07 μg/m<sup>3</sup>), EC 농도는 가을에 높고(1.23 μg/m<sup>3</sup>) 여름에 낮았다(0.49 μg/m<sup>3</sup>) (Kim et al., 2015). KIOST 정점에서 채취한 PM<sub>2.5</sub> 시료 내 OC의 월평균 농도는 10~1월에 높고(3.0 μg/m<sup>3</sup> 이상) 8~9월에 2.6~2.8 μg/m<sup>3</sup>로 낮았으며, EC의 월평균 농도는 11월에 높고(0.34 μg/m<sup>3</sup>) 8월에 낮았다(0.19 μg/m<sup>3</sup>). OC 농도는 KIOST 정점과 대전지역에서 공통적으로 겨울에 높고 여름에 낮았으며, EC 농도는 가을에 높고 여름에 낮았다. 즉, OC, EC 농도의 계절 변화는 두 정점에서 비슷한 거동을 보였다. 그러나 KIOST 정점과 대전지역에서 PM<sub>2.5</sub> 시료 내 OC 중 2차 OC가 차지하는 비율은 상이하였다. KIOST 정점에서 OC 중 2차 OC는 22.9~69.3%로, 대전지역(15~58%)보다 높았다. 그러므로 대기 중 광화학반응으로 인해 생성된 2차 OC의 기여도는 KIOST 정점이 대전지역에 비해 높게 나타났다.

부산 외 다른 지역의 기존 연구결과로, 춘천지역에서 채취한 PM<sub>2.5</sub> 시료 내 OC, EC 농도의 전체평균은 각각 9.4±5.7 μg/m<sup>3</sup>, 1.5±1.0 μg/m<sup>3</sup>로 나타났다(Cho et al., 2016). 춘천지역에서 채취한 PM<sub>2.5</sub> 시료에 대한 OC와 EC의 상관계수는 0.74로, KIOST 정점에서 OC와 EC의 상관계수(0.51)보다 높았다. KIOST 정점에서 OC와 EC의 상관계수가 12~1월에 높았던(0.85) 것과는 마찬가지로, 춘천지역에서 OC와 EC 간 상관계수도 겨울에 높게(0.93) 나타났으며, 그 상관계수 값이 KIOST에 비해 높았다. 따라서 춘천지역은 OC, EC 배출과 관련해서 배출원이 부산지역보다 단순하거나, 기원이 복잡하지 않음을 지시한다. 춘천지역의 PM<sub>2.5</sub> 농도가 연평균 34.6 μg/m<sup>3</sup>으로 높음에도 불구하고, 미세먼지 중 탄소성분 배출원이 단순한 대기환경으로 해석된다. 반면, KIOST 정점에서는 OC, EC의 다양한 배출원을 가지며, 이들이 PM<sub>2.5</sub> 농도에 기여하고 있음을 의미한다. 그러나 배출특성뿐만 아니라 내륙지역인 춘천과 해안지역인 부산의 기상특성 차이도 고려 대상이므로, OC와 EC의 배출원이 PM<sub>2.5</sub> 농도에 어느 정도의 영향을 주는지 정량적으로 판단하기는 어렵다.

전체 탄소성분 중 각 온도단계별 OC, OP, EC의 함량은

**Table 2.** Monthly averages of individual OC, OP, and EC fractions (%) on TC in PM<sub>2.5</sub> filtered samples collected at KIOST

Month	OC1	OC2	OC3	OC4	OP	EC1	EC2	EC3	EC4	EC5	EC6
August 2020 (n=9)	32.08	8.63	9.12	20.83	20.15	2.95	10.19	13.73	1.68	0.20	0.17
September (n=13)	32.11	14.66	10.83	21.08	12.89	1.46	4.88	10.12	3.72	0.69	0.20
October (n=7)	28.61	12.35	7.60	15.99	26.45	5.59	15.18	12.25	1.58	0.29	0.16
November (n=8)	28.12	12.78	6.56	13.82	29.73	6.55	18.90	11.43	1.03	0.23	0.16
December (n=9)	26.90	10.23	6.72	15.20	34.55	8.62	19.55	10.32	1.59	0.27	0.16
January 2021 (n=4)	25.41	9.46	6.90	16.40	35.91	8.58	20.59	9.40	2.13	0.49	0.20
Total (n=50)	29.49	11.75	8.32	17.69	24.57	4.99	13.45	11.28	2.10	0.38	0.18

계절변동을 보이는 것으로 보고되었다(Han et al., 2009; Lim et al., 2012; Chang and Lee, 2019). 예를 들어, OC1의 함량이 여름철에 증가하는 현상은 OC1을 구성하는 반휘발성 유기탄소(semi-volatile organic carbon)의 영향으로 판단된다. OC4는 산화된 유기 에어로졸(oxygenated organic aerosol)로 구성되며, 유기 에어로졸의 산화가 많이 일어날 수 있는 조건인 여름에 OC4의 함량이 높다. OP는 주로 바이오매스 연소에 의해 형성된 탄소성분으로 구성된다. 비난방기간인 여름에는 바이오매스의 연소가 적고 차량연료 연소에 의한 영향이 크기 때문에, 여름철 OP의 함량은 낮다. EC4와 EC5는 차량연료 연소에 의해 형성된 탄소성분으로 구성되어 있으며, 여름에 증가하는 경향을 보인다(Lim et al., 2012; Chang and Lee, 2019). KIOST에서 채취한 PM<sub>2.5</sub> 시료의 경우 OC1, OC4의 함량은 8~9월에 높았다(OC1 32.1%, OC4 21.0%). OP의 함량은 12~1월에 34.5~35.9%로 높았고, 9월에 12.9%로 낮았다. EC4, EC5의 함량은 9월에 각각 3.7%, 0.7%로 높았다(Table 2). 따라서 부산 항만지역에서는 계절별, 또는 월별 유기탄소 및 원소탄소의 기원이 달라지면서 PM<sub>2.5</sub> 농도에 기여하는 것으로 해석된다.

### 3.3. PM<sub>2.5</sub> 필터시료 내 원소 구성과 입경 변화

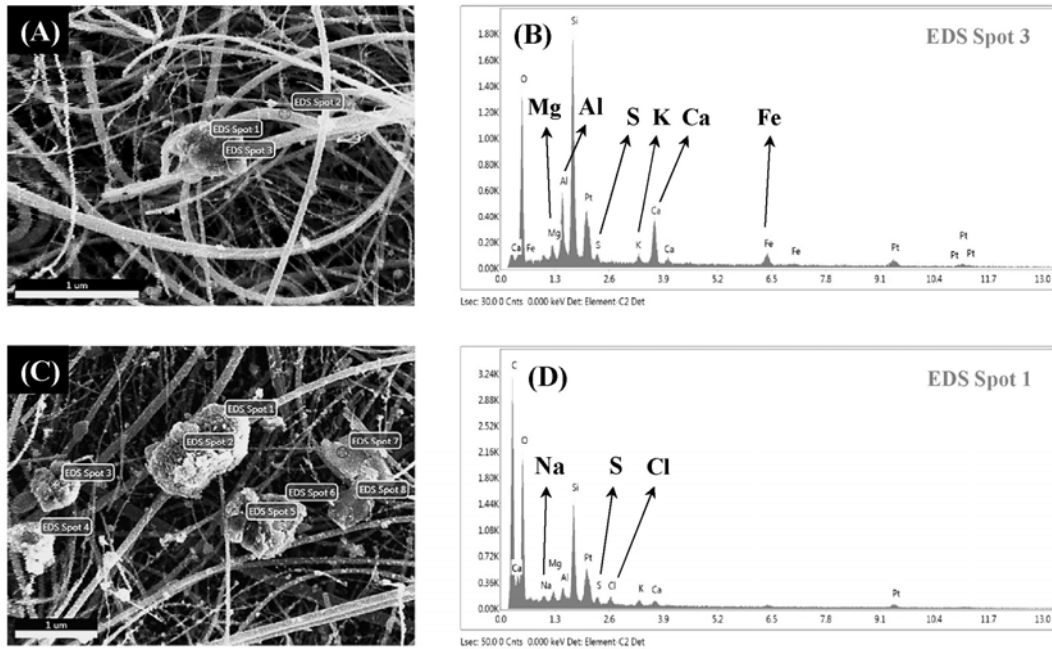
PM<sub>2.5</sub> 농도뿐만 아니라, PM<sub>2.5</sub> 입자를 구성하는 원소 조성 또는 입자크기 분포도 미세먼지의 형성과정이나 기원에 따라 달라질 수 있다(Hwang et al., 2005; Jeong et al., 2017; Hwang et al., 2020b; Ha and Park, 2021). 채취된 전체시료 중에서 선택된 6개 시료에 대해

SEM-EDS 분석을 실시한 결과, 각 시료는 구성성분 함량에서 뚜렷한 차이를 보였다(Fig. 6, Table 3).

분석결과 총 46종의 원소가 동정되었으며, 필터성분인 Si와 O를 제외하면 6개 시료에서 공통적으로 S의 함량(평균 15.1±3.6%)이 높게 나타났다(Table 3). 2013년 부산 연산동에서 조사된 기존 연구결과에 의하면 PM<sub>2.5</sub> 시료의 원소성분 중 S의 함량이 연평균 16.3%로 나타나, 이번 연구결과와 유사한 값을 보였다(Jeong et al., 2017). 따라서 부산지역에서는 공통적으로 S가 PM<sub>2.5</sub> 농도 변화에 영향을 주고 있음을 의미한다.

미세먼지를 구성하는 원소는 다양한 기원을 가진다. 토양기원 원소는 Fe, Ca, Al, K, Mg 등으로 여겨지며(Hwang et al., 2005; Jeong et al., 2017; Hwang et al., 2020b; Ha and Park, 2021), 해양기원 원소는 Na, Cl(Jeong et al., 2017), 선박연료 기원 원소는 Ni, V(Jeong et al., 2017; Hwang et al., 2020b)로 분류할 수 있다. 이번 연구에서 PM<sub>2.5</sub> 시료 내 원소조성을 기원에 따라 구분하여 살펴본 결과, 월별 원소조성이 크게 달라졌다(Table 3).

토양기원 원소의 함량(Fe+Ca+Al+K+Mg)은 1월 시료에서 가장 높았으며(34.9%), 다른 달에 비해 1.6~8.4 배였다. PM<sub>2.5</sub> 농도가 높았던 1월에는 토양기원 원소성분이 PM<sub>2.5</sub> 농도 증가에 영향을 주었음을 의미한다. 토양기원 원소 각각의 함량을 살펴보면 Ca, Al, K, Mg가 공통적으로 1월에 높았고, Fe의 경우 9월과 1월에 높은 함량(각각 17.0%, 10.9%)을 보였다(Table 3). 기존 연구에 의하면 Fe의 함량은 토양기원뿐만 아니라 산업오염원 등 인위적 배출의 영향도 받기 때문에(Hwang et al.,



**Fig. 6.** SEM-EDS images for PM<sub>2.5</sub> filtered samples collected at KIOST in September 2020 (A, B) and December 2020 (C, D). The shape and size of particles were identified by SEM. The elemental components in (B) and (D) were identified by EDS.

2020b; Ha and Park, 2021), Ca, Al, K, Mg와 상이한 월별 변화 경향을 나타낸 것으로 추정된다.

해염기원 원소의 함량(Na+Cl)은 8월 시료에서 높았으며(8.7%), 다른 달에 비해 1.8배 이상이었다(Table 3). PM<sub>2.5</sub> 농도가 높았던 8월에는 해염기원 원소성분이 PM<sub>2.5</sub> 농도 증가에 영향을 주었음을 의미한다. 기존 연구에 의하면, 부산 연산동에서 채취한 PM<sub>2.5</sub> 시료 중 해염성분의 함량은 연평균 2.4±3.8%였다(Jeong et al., 2017). 이번 연구에서는 Na+Cl의 함량이 6개 시료 평균 3.2±3.1%로, 기존 연구결과보다 다소 높게 나타났다.

선박연료 기원으로 여겨지는 Ni의 함량은 11~1월 시료에서 0.04~0.16% 범위였고, 8~10월 시료에서는 나타나지 않았다. V의 함량은 12월 시료에서 0.01%였고, 다른 달에는 나타나지 않았다(Table 3). 기존 연구에 의하면 부산 연산동에서 채취한 PM<sub>2.5</sub> 시료 중 Ni+V 함량은 연평균 0.049%였고, Ni 함량은 연평균 0.017%였다(Jeong et al., 2017). 이번 연구에서는 Ni의 함량이 6개

시료 평균 0.047%로, 기존 연구결과의 연평균 Ni 함량에 비해 약 2.8배였으며, 기존 연구결과의 연평균 Ni+V 함량과 비교하면 유사한 범위였다. 그러나 Ni, V가 선박연료 이외의 기원도 있으므로, 정량적으로 얼마나 많은 Ni, V의 함량이 선박으로부터 배출된 것인지 판단하기 어렵다.

화석연료 연소 등 인위적 기원에 의해 생성되는 미세 먼지는 입경이 1.0 μm 이하인 입자가 많은 것으로 보고되었다(Lee et al., 2006; Yin and Harrison, 2008). 분석된 6개 PM<sub>2.5</sub> 시료의 입자크기 분포를 Fig. 7에 표시하였다. 입경이 1.0 μm 이하인 입자의 함량은 최소 38%에서 최고 70%까지 변화하였다. 그러나 전체적으로는 동계인 11, 12, 1월에 공통적으로 60% 이상을 보였다. 기존 연구결과와 같이, 1.0 μm 이하인 입자가 인위적 기원과 관련된다는 사실을 받아들인다면, 이번 연구의 동계 시료에서 1.0 μm 이하 입자의 함량이 높아진 것은 겨울철 난방 수요에 따른 화석연료 사용 증가에 의한 현상으로

**Table 3.** Elemental components (weight%) of the representative six PM<sub>2.5</sub> samples collected at KIOST

Element (wt%)	collected month and corresponding sample (1~6)					
	(1) Aug 2020	(2) Sep	(3) Oct	(4) Nov	(5) Dec	(6) Jan 2021
Si	39.98	29.94	27.66	28.12	25.45	18.49
O	22.77	17.05	15.75	16.00	14.44	10.53
S	9.98	14.64	13.26	14.70	18.43	19.87
Fe	1.42	17.01	8.48	11.73	8.14	10.89
C	7.60	3.29	9.90	8.64	7.30	6.68
Pb	0.00	12.62	9.33	0.78	0.00	0.00
Ca	1.23	0.00	1.35	4.43	5.22	8.48
Al	0.69	0.00	2.88	2.15	4.11	8.01
Na	6.57	2.10	0.06	0.76	1.93	1.54
K	0.20	0.00	2.64	1.55	2.98	4.97
Mo	0.98	2.92	1.62	2.26	2.56	1.60
Cl	2.17	0.00	0.40	0.57	2.92	0.22
Br	0.00	0.00	1.12	0.47	1.12	3.30
Mg	0.62	0.00	0.41	0.68	1.53	2.50
W	2.81	0.00	1.03	0.20	0.23	0.59
Lu	1.79	0.00	0.98	0.75	0.51	0.00
Zn	0.67	0.00	0.37	1.71	0.48	0.27
Ba	0.00	0.00	1.16	1.17	0.33	0.31
N	0.21	0.43	0.28	0.68	1.00	0.26
Ti	0.00	0.00	0.13	0.59	0.34	0.55
Cr	0.27	0.00	0.15	0.58	0.23	0.13
In	0.00	0.00	0.32	0.25	0.06	0.26
Zr	0.00	0.00	0.51	0.15	0.03	0.06
Cu	0.00	0.00	0.18	0.14	0.06	0.02
Ni	0.00	0.00	0.00	0.16	0.09	0.04
Etc.	0.06	0.00	0.00	0.81	0.50	0.43
Total	100	100	100	100	100	100

※ Etc. : Sum of As, Au, B, Cd, Ce, Co, F, I, La, Mn, Os, P, Pd, Pt, Sb, Sn, Ta, Tl, U, V, and Y.

해석할 수 있다.

SEM-EDS 분석이 수행된 시료가 채집된 날의 풍향을 기상청 자료에서 확인한 결과, 2020년 8월 12일 남서풍, 9월 13일 북풍 또는 동풍, 10월 21일 북서풍, 11월 24일 북풍 또는 북서풍, 12월 16일 서풍, 2021년 1월 13일 서풍이었다. 8월 시료는 6개 시료 중 유일하게 남풍의 영향을 받았으며, 8월 시료에서 Na, Cl의 함량이 높았다. KIOST 정점을 기준으로 남쪽에는 바다가 위치하고 있

으며, 남풍의 영향으로 8월 시료에서 해염기원 원소의 함량이 높게 나타난 것으로 판단된다. 11~1월 시료는 서풍의 영향을 받았으며, 이들 시료에서 선박연료 기원 원소인 Ni의 함량이 높게 나타났고, 1.0 μm 이하 입자의 함량이 60% 이상으로 높았다. KIOST 정점을 기준으로 서쪽에는 묘박지가 위치하고 있기 때문에, 11~1월 시료는 묘박지에 정박하고 있는 선박으로부터 배출된 영향을 받은 것으로 추정된다.

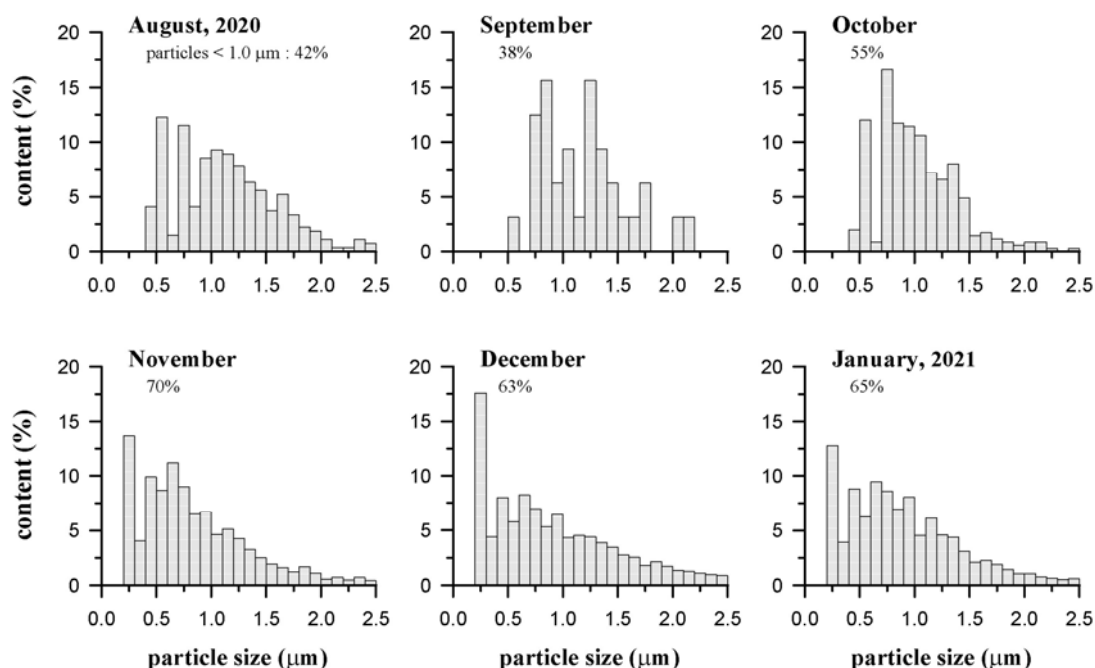


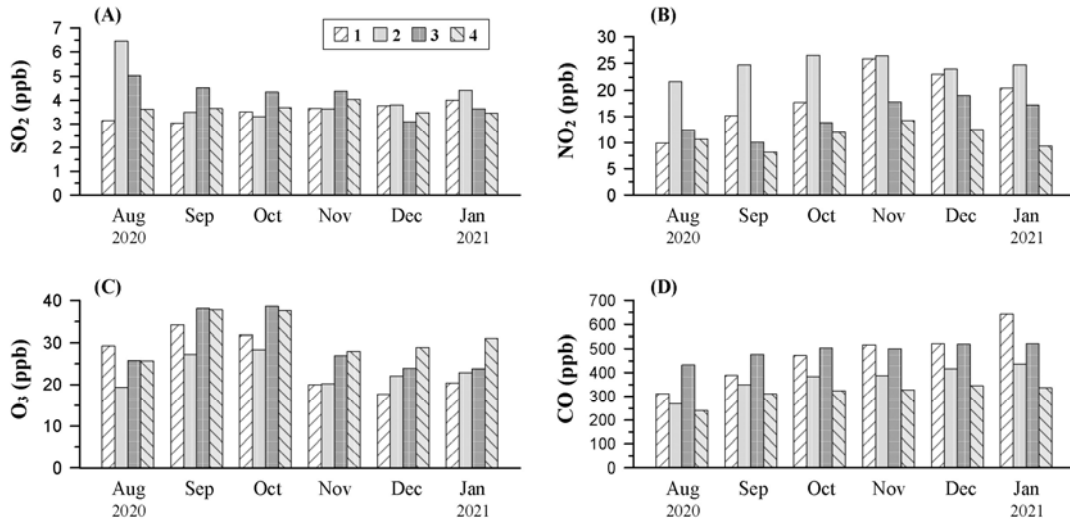
Fig. 7. Particle size distributions of the representative six PM<sub>2.5</sub> samples. The contents of small particles less than 1.0 µm vary between 38% and 70%.

부산시 또는 연구지역인 항만 주변에서 PM<sub>2.5</sub>의 구성 성분이 계절적으로 변화한다는 것은 계절별 미세먼지 기원이 다르다는 것을 의미한다. 이미 논의하였지만, 9월 말에서 10월 초에는 PM<sub>2.5</sub> 농도가 낮았으며 큰 변동이 없었다(Fig. 2). PM<sub>2.5</sub> 농도가 9월 말에 낮아진 것은 동기간 낮아진 1.0 µm 이하 입자의 함량과 관련이 있는 것으로 해석된다. 9월의 1.0 µm 이하 입자 함량(38%)을 인위적 기원에 의한 입자의 기저 농도(baseline concentration)로 가정한 경우, 11월의 1.0 µm 이하 입자 함량(70%)은 9월에 비해 2배 정도 높아졌으므로, 11월에 화석연료 연소나 선박으로부터의 배출 등 인위적 기원으로 인한 PM<sub>2.5</sub>가 약 2배 가까이 증가하였음을 지시한다. 이와 같은 배출요인 외에도 1.0 µm 이하 입자의 함량은 일사량과 기온 감소에 따른 대기 중 화학반응 감소 등 다양한 기상학적 요인에 의해 영향받는 것으로 보고되었다(Jeon, 2010; Jeon and Hwang, 2014; Cho et al., 2016).

### 3.4. 가스상 대기오염물질의 농도

PM<sub>2.5</sub> 농도 변화는 다양한 요인에 의해 조절되며, 이미 논의한 탄소성분, 토양 및 해염 기원 원소 등과 더불어 가스상 대기오염물질도 궁극적으로 PM<sub>2.5</sub> 농도에 기여한다. 따라서 이 연구에서 직접적으로 조사되지는 않았지만, 부산항 인접지역인 대기오염 측정소 네 지점에서 조사기간 동안 얻어진 SO<sub>2</sub>, NO<sub>2</sub>, O<sub>3</sub>, CO 농도 자료를 비교 검토하였다(Fig. 8).

SO<sub>2</sub> 농도의 시공간적 특성은 8월, 부산북항에서 다른 지점에 비해 약 1.3~2.1배 높게 나타났다(Fig. 8A). 주목할 점은 장림동과 부산북항의 8월 자료를 비교하였을 때, PM<sub>2.5</sub> 농도는 장림동이 부산북항보다 다소 높게 나타났지만 SO<sub>2</sub> 농도는 부산북항이 장림동보다 2배 정도 높았다. 따라서 부산북항에서 SO<sub>2</sub> 농도는 PM<sub>2.5</sub> 농도에 크게 기여하고 있다고 판단된다. 이와 같은 결과는 부산지역의 SO<sub>x</sub> 배출이 비도로 이동 오염원, 즉 항만지역의 선박 등에 의해 기여된다는 해석과 일치한다(Kim et al., 2020). 또한 3.3절에서 논의한 바와 같이 PM<sub>2.5</sub> 필터시료 중



**Fig. 8.** Monthly averages of SO<sub>2</sub>, NO<sub>2</sub>, O<sub>3</sub>, and CO concentrations at the four comparison sites. Concentrations were referred from national air quality monitoring sites (<http://www.airkorea.or.kr/>). The station numbers 1 to 4 indicate Jangrim-dong, Busan north port, Daeyeon-dong, and Taejong-dae sites, respectively.

S의 함량이 평균 15.1%로 상대적으로 높게 나타났으므로, 부산항 주변지역에서 대기 중 SO<sub>x</sub> 농도 증가는 PM<sub>2.5</sub> 농도에 영향을 준다고 판단된다.

연구기간 내 부산북항 측정소에서 관측된 NO<sub>2</sub> 농도는 다른 측정소에서 관측된 NO<sub>2</sub> 농도에 비해 최대 3.0배 높았다. 또한 장림동에서는 동계인 11~1월에 NO<sub>2</sub> 농도가 높아지는 경향을 보였다(Fig. 8B). 부산지역에서 NO<sub>x</sub> 배출은 비도로 이동 오염원이 52%, 도로 이동 오염원이 29%를 차지하여, 선박과 차량으로 인한 배출이 많다고 보고되었다(Kim et al., 2020). 이와 같은 기존 연구결과를 참조한다면, NO<sub>2</sub> 농도의 시공간적 변화는 배출원 특성과 관련이 있는 것으로 해석되며, 또한 장림동과 부산북항에서 전체적으로 다소 높은 PM<sub>2.5</sub> 농도와 관련된다.

O<sub>3</sub> 농도는 관측된 네 지점에서 공통적으로 9월과 10월에 높았다(Fig. 8C). O<sub>3</sub> 농도가 높은 9월과 10월은 PM<sub>2.5</sub> 농도가 다른 시기보다 낮아진 기간으로, 비교적 깨끗한 대기환경이 유지되는 기간에 해당하였다. 기존 연구에 의하면 오존은 질소산화물이 만들어지는 과정에서 소모되는 경향이 있다(Lee et al., 2014; Hwang et al., 2020a). 8월부터 10월까지 부산북항 측정소에서 관측된 O<sub>3</sub> 농도가 다른 측정소에서 관측된 O<sub>3</sub> 농도에 비해 낮은

것은 NO가 NO<sub>2</sub>로 산화되는 과정에서 O<sub>3</sub>가 소모되었기 때문으로 판단된다.

대기오염 측정소 네 지점에서 관측된 CO 농도는 공통적으로 8월부터 1월까지 농도가 점차 높아지는 경향을 보이고 있으며, 특히 장림동 측정소에서 관측된 CO 농도는 다른 측정소에서 관측된 CO 농도에 비해 연구기간 내 증가 경향이 뚜렷하였다. 장림동 측정소에서 관측된 1월의 CO 농도는 8월의 CO 농도에 비해 약 2배 높아졌다(Fig. 8D). 기존 연구에 의하면 기온이 낮아지는 가을과 겨울에는 화석연료 사용이 증가하여 대기 중으로 배출되는 탄소성분의 농도가 높아진다(Streets et al., 2003a; Streets et al., 2003b; Kim et al., 2015). 그러므로 연구기간 내 CO 농도가 점차 증가하는 경향은 겨울철 난방 수요에 따른 화석연료 사용 증가로 해석할 수 있다. 이 연구에서 CO 농도가 높아진 것은 PM<sub>2.5</sub> 농도가 12~1월에 높게 나타난 것과 변화 경향이 일치하며, 겨울철 화석연료 사용 증가로 인한 영향으로 해석된다.

#### 4. 결론

부산 소재 KIOST에서 HVAS를 사용하여 PM<sub>2.5</sub> 필터시료를 채취하고, 중량법으로 측정된 PM<sub>2.5</sub>의 질량

농도와 탄소성분 농도를 분석하였다. 또한 PM<sub>2.5</sub> 시료 내 원소구성과 입경을 분석하였다. 이와 더불어 부산 항만 주변지역 대기오염 측정소 네 지점에서 관측한 자료를 활용하여, PM<sub>2.5</sub> 농도의 월 변화와 그 특성을 살펴보았다. 또한 PM<sub>2.5</sub> 입자의 특성과 구성성분 차이 등을 연구하였다.

1) 약 6개월간 KIOST에서 채취한 PM<sub>2.5</sub> 시료의 농도는 월별로 큰 변화를 보였으며, 변화 양상은 항만 주변지역 비교정점에서 얻어진 관측 자료와 잘 일치하였다. 전체적으로는 하계인 8월과 동계인 12, 1월에 월평균 20.8~22.9  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 높았고, 추계인 9, 10, 11월에는 월평균 18.3  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  이하로 낮았다. 또한 정점 간 PM<sub>2.5</sub> 농도는 KIOST에서 비교적 낮았으며, 장림동 측정소에서는 고농도일 때 KIOST 정점에 비해 10  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  이상 높았다.

2) PM<sub>2.5</sub> 시료 내 탄소성분은 PM<sub>2.5</sub> 농도의 약 17.6%를 차지하고 있으며 월간 높은 변동성을 보였다. 전체 탄소성분 농도는 10, 11, 12월에 월평균 3.8~4.2  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 높았고, 8, 9, 1월에 월평균 3.2  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  이하로 낮았다. 2020년 8월의 PM<sub>2.5</sub> 농도가 높았던 첫 번째와 두 번째 피크에서 OC/EC 비는 각각 4.2와 34.4로 큰 차이를 보였다. 첫 번째 피크에서는 PM<sub>2.5</sub> 농도에 EC의 기여가 상대적으로 컸으며, 이와 반대로 두 번째 피크에서는 PM<sub>2.5</sub> 농도에 OC의 기여가 컸다. 2020년 10월과 12월의 PM<sub>2.5</sub> 고농도 피크에서 OC/EC 비는 각각 16.9, 17.4로, 전체평균 OC/EC 비(14.1)보다 높았으며 PM<sub>2.5</sub> 농도에 OC의 기여가 다소 컸다. 전체 OC 중 2차 OC는 22.9~69.3%를 차지하였다. 탄소성분인 OC, OP, EC 함량은 월 변화를 보이며 PM<sub>2.5</sub> 농도에 기여하는 것으로 판단되었다.

3) SEM-EDS에 의한 PM<sub>2.5</sub> 시료의 원소 구성과 입경 분석 결과, PM<sub>2.5</sub>의 원소 구성성분 중 S의 함량이 우세하므로(15.1±3.6%), 연구지역에서는 S가 PM<sub>2.5</sub> 농도 변화에 영향을 주고 있는 것으로 판단되었다. 하계인 8월과 동계인 1월에 PM<sub>2.5</sub> 농도가 높은 것은 각각 해염기원, 토양기원 원소성분이 PM<sub>2.5</sub> 농도 증가에 영향을 주기 때문이다. 11~1월에 Ni 함량이 높은 것은 모박지에 정착한 선박으로부터 배출된 영향으로 판단되었다. PM<sub>2.5</sub> 시료 내 1.0  $\mu\text{m}$  이하인 입자의 함량은 11~1월에 높았고(63~70%), 8~9월에 낮았다(38~42%). 11~1월의 동계

시료에서 1.0  $\mu\text{m}$  이하 입자의 함량이 높아진 것은 화석연료 사용 증가, 선박으로부터 배출된 영향, 기상여건에 따른 변화로 판단되었다.

4) KIOST에서 채취한 PM<sub>2.5</sub> 시료의 농도와 비교지점 네 곳에서 얻어진 가스상 대기오염물질 농도의 변화에서는, 가스성분 배출이 PM<sub>2.5</sub> 농도에 관련되는 것으로 나타났다. SO<sub>2</sub> 농도는 8월에 부산북항의 PM<sub>2.5</sub> 농도에 크게 기여하였고, NO<sub>2</sub> 농도는 전 기간 부산북항과 동계 장림동의 PM<sub>2.5</sub> 농도와 관련 있었다. O<sub>3</sub> 농도는 9월과 10월에 연구지역 전체에서 높게 나타나고 있으며, 가을철 낮은 PM<sub>2.5</sub> 농도 기간과 일치한다. 또한 NO가 산화되는 과정과 관련된다. CO 농도는 동계에 장림동에서 높아 화석연료 사용 증가에 의한 것으로 판단되지만, PM<sub>2.5</sub> 농도에 얼마나 기여하는지 등에 관해서는 추가 연구가 필요하다.

## 감사의 글

이 연구는 과학기술정보통신부의 기후변화대응기술 개발사업인 ‘부산 항만지역에서 미세먼지 발생과 거동에 대한 모니터링(과제번호 PN90430)’의 지원을 받아 수행되었습니다. PM<sub>2.5</sub> 시료의 SEM-EDS 분석은 강원대학교 연계형 융합 이미징 특화 센터의 장비를 이용하여 분석되었습니다. 또한 초고를 심사해주신 익명의 심사위원님께 감사드립니다.

## REFERENCES

- Bai, N., Khazaaci, M., van Eeden, S. F., Laher, I., 2007, The pharmacology of particulate matter air pollution-induced cardiovascular dysfunction, *Pharmacol. Ther.*, 113, 16-29.
- Birch, M. E., Cary, R. A., 1996, Elemental carbon-based method for monitoring occupational exposures to particulate diesel exhaust, *Aerosol Sci. Technol.*, 25, 221-241.
- Castro, L. M., Pio, C. A., Harrison, R. M., Smith, D. J. T., 1999, Carbonaceous aerosol in urban and rural European atmospheres: estimation of secondary organic carbon concentrations, *Atmos. Environ.*, 33, 2771-2781.
- Chang, Y. W., Lee, J. Y., 2019, Characteristics of temperature-resolved OC and EC fractions in PM<sub>2.5</sub> measured at

- Anmyeon island in Korea, *J. Korean Soc. Atmos. Environ.*, 35, 658-669.
- Chen, B., Andersson, A., Lee, M., Kirillova, E. N., Xiao, Q., Krusa, M., Shi, M., Hu, K., Lu, Z., Streets, D. G., Du, K., Gustafsson, O., 2013, Source forensics of black carbon aerosols from China, *Environ. Sci. Technol.*, 47, 9102-9108.
- Cho, S. H., Kim, P. R., Han, Y. J., Kim, H. W., Yi, S. M., 2016, Characteristics of ionic and carbonaceous compounds in PM<sub>2.5</sub> and high concentration events in Chuncheon, Korea, *J. Korean Soc. Atmos. Environ.*, 32, 435-447.
- Cui, X., Wang, X., Yang, L., Chen, B., Chen, J., Andersson, A., Gustafsson, O., 2016, Radiative absorption enhancement from coatings on black carbon aerosols, *Sci. Total Environ.*, 551-552, 51-56.
- Ha, E. J., Park, J. H., 2021, Analysis of deposited dust particles using SEM/EDX, *J. Environ. Sci. Int.*, 30, 279-287.
- Han, Y. M., Lee, S. C., Cao, J. J., Ho, K. F., An, Z. S., 2009, Spatial distribution and seasonal variation of char-EC and soot-EC in the atmosphere over China, *Atmos. Environ.*, 43, 6066-6073.
- Hwang, H. J., Oh, M. J., Kang, S. E., Kim, H. K., Ro, C. U., 2005, Characterization of aerosols collected at a subway station platform using Low-Z particle electron probe X-ray microanalysis, *J. Korean Soc. Atmos. Environ.*, 21, 639-647.
- Hwang, I. J., Yi, S. M., Park, J. S., 2020b, Estimation of source apportionment for filter-based PM<sub>2.5</sub> data using the EPA-PMF model at air pollution monitoring supersites, *J. Korean Soc. Atmos. Environ.*, 36, 620-632.
- Hwang, K. C., An, J. G., Lee, S. H., Choi, W. S., Yim, U. H., 2020a, A Study on the ozone formation potential of volatile organic compounds in Busan using SIFT-MS, *J. Korean Soc. Atmos. Environ.*, 36, 645-668.
- Jacob, D. J., Winner, D. A., 2009, Effect of climate change on air quality, *Atmos. Environ.*, 43, 51-63.
- Jeon, B. I., 2010, Characteristics of spacio-temporal variation for PM<sub>10</sub> and PM<sub>2.5</sub> concentration in Busan, *J. Environ. Sci.*, 19, 1013-1023.
- Jeon, B. I., 2020, Spaciotemporal variation of PM<sub>10</sub> and PM<sub>2.5</sub> concentration for 2015 to 2018 in Busan, *J. Environ. Sci. Int.*, 29, 749-760.
- Jeon, B. I., Hwang, Y. S., 2014, Characteristics of weekday/weekend PM<sub>10</sub> and PM<sub>2.5</sub> concentrations at Busan, *J. Environ. Sci. Int.*, 23, 1241-1251.
- Jeong, J. H., Shon, Z. H., Kang, M. S., Song, S. K., Kim, Y. K., Park, J. S., Kim, H. J., 2017, Comparison of source apportionment of PM<sub>2.5</sub> using receptor models in the main hub port city of East Asia: Busan, *Atmos. Environ.*, 148, 115-127.
- Jung, J. H., Kim, S. R., Choi, B. R., Kim, K. S., Huh, J. B., Yi, S. M., Han, Y. J., 2009, A Study on the characteristics of carbonaceous compounds in PM<sub>2.5</sub> measured in Chuncheon and Seoul, *J. Korean Soc. Atmos. Environ.*, 25, 141-153.
- Kaufman, Y. J., Tanre, D., Boucher, O., 2002, A Satellite view of aerosols in the climate system, *Nature*, 419, 215-223.
- Kim, H. S., Huh, J. B., Hopke, P. K., Holsen, T. M., Yi, S. M., 2007, Characteristics of the major chemical constituents of PM<sub>2.5</sub> and smog events in Seoul, Korea in 2003 and 2004, *Atmos. Environ.*, 41, 6762-6770.
- Kim, H. S., Jung, J. S., Lee, J. H., Lee, S. I., 2015, Seasonal characteristics of organic carbon and elemental carbon in PM<sub>2.5</sub> in Daejeon, *J. Korean Soc. Atmos. Environ.*, 31, 28-40.
- Kim, J. M., Jo, Y. J., Yang, G. H., Heo, G. K., Kim, C. H., 2020, Analysis of recent trends of particulate matter observed in Busan - comparative study on Busan vs. Seoul metropolitan area (I), *J. Environ. Sci. Int.*, 29, 177-189.
- Lee, B. J., Park, S. S., 2019, Evaluation of PM<sub>1.0</sub> and PM<sub>2.5</sub> concentrations from online light scattering dust monitors using gravimetric and beta-ray absorption methods, *J. Korean Soc. Atmos. Environ.*, 35, 357-369.
- Lee, H. S., Kang, B. W., 2001, Chemical characteristics of principal PM<sub>2.5</sub> species in Chongju, South Korea, *Atmos. Environ.*, 35, 739-746.
- Lee, S. C., Cheng, Y., Ho, K. F., Cao, J. J., Louie, P. K., Chow, J. C., Watson, J. G., 2006, PM<sub>1.0</sub> and PM<sub>2.5</sub> characteristics in the roadside environment of Hong Kong, *Aerosol Sci. Technol.*, 40, 157-165.
- Lee, Y. K., Kim, W. S., Hong, S. M., Shin, E. S., 2014, Comparison of air pollution characteristics in the center lane-bus stop and the surrounding areas, *J. Korean Soc. Atmos. Environ.*, 30, 378-386.
- Lewis, T. C., Robins, T. G., Dvonch, J. T., Keeler, G. J., Yip, F. Y., Mentz, G. B., Lin, X., Parker, E. A., Israel, B. A.,



- Gonzalez, L., Hill, Y., 2005, Air pollution-associated changes in lung function among asthmatic children in Detroit, *Environ. Health Perspectives*, 113, 1068-1075.
- Lim, S., Lee, M., Lee, G., Kim, S., Yoon, S., Kang, K., 2012, Ionic and carbonaceous compositions of PM<sub>10</sub>, PM<sub>2.5</sub> and PM<sub>1.0</sub> at Gosan ABC Superstation and their ratios as source signature, *Atmos. Chem. Phys.*, 12, 2007-2024.
- Lohmann, U., Feichter, J., 2005, Global indirect aerosol effects: a review. *Atmos. Chem. Phys.*, 5, 715-737.
- MOE, 2018, White paper of environment, Ministry of Environment, Sejong, Korea.
- Panteliadis, P., Hafkenscheid, T., Cary, B., Diapouli, E., Fischer, A., Favez, O., Quincey, P., Viana, M., Hitzenberger, R., Vecchi, R., Saraga, D., Sciare, J., Jaffrezo, J. L., John, A., Schwarz, J., Giannoni, M., Novak, J., Karanasiou, A., Fermo, P., Maenhaut, W., 2015, ECOC comparison exercise with identical thermal protocols after temperature offset correction - instrument diagnostics by in-depth evaluation of operational parameters, *Atmos. Meas. Tech.*, 8, 779-792.
- Samoli, E., Analitis, A., Touloumi, G., Schwartz, J., Anderson, H. R., Sunyer, J., Bisanti, L., Zmirou, D., Vonk, J. M., Pekkanen, J., Goodman, P., Paldy, A., Schindler, C., Katsouyanni, K., 2005, Estimating the exposure-response relationships between particulate matter and mortality within the APHEA multicity project, *Environ. Health Perspectives*, 113, 88-95.
- Schauer, J. J., Kleeman, M. J., Cass, G. R., Simoneit, B. R. T., 2002, Measurement of emissions from air pollution sources. 5. C<sub>1</sub>-C<sub>32</sub> organic compounds from gasoline-powered motor vehicles, *Environ. Sci. Technol.*, 36, 1169-1180.
- Seinfeld, J. H., Pandis, S. N., 2012, *Atmospheric chemistry and physics: from air pollution to climate change*, John Wiley and Sons, New York.
- Song, Y., Wang, X., Maher, B. A., Li, F., Xu, C., Liu, X., Sun, X., Zhang, Z., 2016, The spatial-temporal characteristics and health impacts of ambient fine particulate matter in China, *J. Clean. Prod.*, 112, 1312-1318.
- Streets, D. G., Bond, T. C., Carmichael, G. R., Fernandes, S. D., Fu, Q., He, D., Klimont, Z., Nelson, S. M., Tsai, N. Y., Wang, M. Q., Woo, J. H., Yarber, K. F., 2003a, An inventory of gaseous and primary aerosol emissions in Asia in the year 2000, *J. Geophys. Res.*, 108, 8809.
- Streets, D. G., Yarber, K. F., Woo, J. H., Carmichael, G. R., 2003b, Biomass burning in Asia: annual and seasonal estimates and atmospheric emissions, *Global Biogeochem. Cycles*, 17, 1099.
- Turpin, B. J., Huntzicker, J. J., 1995, Identification of secondary organic aerosol episodes and quantitation of primary and secondary organic aerosol concentrations during SCAQS, *Atmos. Environ.*, 29, 3527-3544.
- Wan, Z., Zhu, M., Chen, S., Sperling, D., 2016, Three steps to a green shipping industry, *Nature*, 530, 275-277.
- Xu, W., Wang, F., Li, J., Tian, L., Jiang, X., Yang, J., Chen, B., 2017, Historical variation in black carbon deposition and sources to Northern China sediments, *Chemosphere*, 172, 242-248.
- Yin, J., Harrison, R. M., 2008, Pragmatic mass closure study for PM<sub>1.0</sub>, PM<sub>2.5</sub> and PM<sub>10</sub> at roadside, urban background and rural sites, *Atmos. Environ.*, 42, 980-988.

- 
- Research Specialist. Na-Yeon Kang  
Marine Environmental Research Center, Korea Institute of Ocean Science and Technology  
nayeon@kiost.ac.kr
  - Research Specialist. Joon-Geon An  
Risk Assessment Research Center, Korea Institute of Ocean Science and Technology  
keemo@kiost.ac.kr
  - Research Specialist. Seon-Eun Lee  
Marine Environmental Research Center, Korea Institute of Ocean Science and Technology  
selee@kiost.ac.kr
  - Principal Research Scientist. Sang-Min Hyun  
Marine Environmental Research Center, Korea Institute of Ocean Science and Technology  
smhyun@kiost.ac.kr