

# 부산 항만지역 미세먼지 거동특성과 배출량 관리에 따른 대기질 영향 연구

장은화, 송도규, 강남희

대기환경연구부 대기진단평가팀

## Impact on Ambient PM<sub>2.5</sub> in Busan from Shipping Emissions and Sulphur Abatement Strategy in Shipping Fuel Oils

Jang Eun-hwa, Song Do-kyu and Kang Nam-hee

*Air Quality Monitoring and Assessment Team*

### Abstract

PM<sub>2.5</sub> pollution has been of concern recently as the adverse effects on health it causes are being recognised. Due to the well-known contributions of PM<sub>2.5</sub> to increment of mortality from cardiopulmonary and cardiovascular diseases, there has been steady effort to regulate PM<sub>2.5</sub> level worldwide. According to the National Emissions Estimates, the largest contribution to the PM<sub>2.5</sub> emissions in Busan is caused by the shipping-related activities, as Busan contains the largest port and harbour area in the country. Thus, various strategies for PM<sub>2.5</sub> reductions from ships are under implemented not only on national scale but also on local scale. The control of sulphur content in shipping fuels is the one of the recent strong regulations where the sulphur content should be gradually reduced to the limit value from 3.5% to 0.1%. However, it is difficult to identify and quantify the effect of shipping fuel regulations on air quality in Busan, as the ambient PM<sub>2.5</sub> is associated either with direct emissions from local sources or with secondary formation in the air, having complex atmospheric chemistry depending on various meteorological conditions. Thus, in this study, the characteristics of observations are reviewed, and the impacts of shipping emission control strategy on ambient PM<sub>2.5</sub> are extensively analysed in the aspect of sources and reactivity issues, by adopting both receptor modelling (PMF) and chemical transport modelling (CMAQ) approaches.

**Key words** : Sulphur, Secondary inorganic/organic aerosols, CMAQ, PMF, CPF

## 1. 서론

2021년 국립환경과학원이 발표한 대기오염물질 배출량(CAPSS) 자료에 의하면 2018년도 기준으로 비도로 이동오염원인 선박에 기인한 배출량은 부산지역에서 발생하는 초미세먼지 전체배출량 중 41.2%로 최대 비중을 차지하는 것으로 나타나<sup>1)</sup>, 선박은 부산지역의 대기질 개선을 위해 집중적으로 관리해야 하는 배출원으로 분류되고 있다. 하지만 선박에서 배출되는 대기오염물질에 대한 우려는 항구도시인 부산에 국한되는 것은 아니다. Donato 등(2014) 따르면 선박에 의한 배출은 인류가 배출하는 질소산화물(NOx) 및 황산화물(SOx)의 각각 15% 및 5~8%를 차지하는 것으로 추정되며, ‘선박’이라는 이동오염원의 특성상 전지구적으로 영향지역이 넓게 분포함에도 불구하고 규제되지 않는 해상에서의 선박배출량 관리는 다소 소홀한 편이다<sup>2)</sup>. 하지만 해상선박에서 배출되는 대기오염물질의 70%가 내륙 400km 안쪽까지의 대기질에도 영향을 미칠 수 있는 것으로 알려져 있어<sup>3)</sup>, 최근에는 선박에서 발생하는 대기오염물질 배출량을 줄이기 위한 노력들이 전지구적인 규모로 이루어지고 있다<sup>4)</sup>. 이에 국제해사기구(International Maritime Organization, IMO)를 중심으로 한 환경규제가 점차 강화됨에 따라, 전세계 10대 컨테이너항만 도시인 부산의 경우도 2020년도부터 2022년도까지 단계적으로 친환경 선박연료로 전환하고 있으며, 2019년 선박연료 중 3.5%를 차지하던 황(S)함량을 2020년 0.5%, 2021년 0.1% 수준까지 규제하고 있다. 따라서 부산지역 배출량의 최대비중을 차지하고 있는 항만지역의 대기오염물질 배출량 관리가 부산지역 대기질에 미치는 영향 및 개선 효과를 정량적으로 평가해 볼 필요가 있다. 특히 선박연료의 황함량 감소로 인해 미세먼지 생성의 전구물질인 아황산가스(SO<sub>2</sub>) 배출량이 감소될 것으로 예상하는 바, 본 연구에서는 선박연료 규제 전·후 부산지역 미세

먼지 특성변화에 관한 연구를 하고자 하며, 특히 1군 발암물질로 알려진 초미세먼지(PM<sub>2.5</sub>)에 초점을 맞추고자 한다. 따라서 선박배출과 관련한 초미세먼지(PM<sub>2.5</sub>) 발생량을 추정하고, 대기측정자료(입자상·가스상)의 추이를 분석하였다. 더불어 항만지역의 대기오염물질 배출량 규제가 부산지역 초미세먼지의 농도 및 조성 등 특성변화에 미치는 영향을 수용모델과 수치모델의 병행분석으로 종합적으로 분석하고자 하였다.

## 2. 재료 및 방법

### 2.1 연구대상

국제해사기구의 환경규제 강화로 2020년부터 2022년도까지 선박연료의 황함량을 단계적으로 규제함에 따라, 이와 관련한 부산지역 대기질 영향정도를 연구하기 위해 본 연구에서는 2019년부터 2021년 9월까지 기간의 선박배출량과 대기질 측정자료를 집중 분석하였다. 측정자료로는 부산지역 항만측정소(부산신항 및 북항)의 대기오염물질 6항목(SO<sub>2</sub>, NOx, CO, O<sub>3</sub>, PM<sub>2.5</sub>, PM<sub>10</sub>), 항만지역을 포함한 3개지점(부산신항, 장림동, 연산동)에서 실시간으로 자동측정되는 초미세먼지 주요구성성분 14항목(OC<sub>1</sub>~OC<sub>4</sub>, EC<sub>1</sub>~EC<sub>2</sub>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, K<sup>+</sup>) 및 매일 수동으로 분석되는 초미세먼지 중 금속성분 20항목(Al, As, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Li, Mn, Mo, Ni, Pb, Sb, Se, Si, Sr, Ti, Tl, V, Zn)을 활용하여 초미세먼지 생성과 관련한 특성을 분석하고자 하였다. 또한 항만지역(북항)에서 선택적다중이온질량분석기(SIFT-MS)가 탑재된 차량을 이용하여 분기별 연속 5일간 30여초 간격으로 측정된 휘발성유기화합물(VOC)을 포함한 가스상물질 70항목 특성분석을 통해 선박배출에 의한 유기성 초미세먼지 생성기여도를 유추해 보고자 하였다. 본 연구에 사용된 측정항목 및 측정지점 등의 정보는 표1 및 그림 1에 요약하였다.

Table 1. Information on analysed species in this study

AQM (Hourly)	Ionics & Carbons (Hourly) ICP Metals (Daily)	SIFT-MS VOC (every 30~40s)	
BukHang	SinHang	BukHang A	
SinHang	JangRim	BukHang B	
YeonSan	YeonSan		
PM <sub>2.5</sub>	OC <sub>1</sub> ~OC <sub>4</sub>	methane	vinyl chloride;
PM <sub>10</sub>	EC <sub>1</sub> ~EC <sub>2</sub>	ethane; ethene	1,2-dichloroethane
			1,1,1-trichloroethane

continued table 1

AQM (Hourly)	Ionics & Carbons (Hourly) ICP Metals (Daily)	SIFT-MS VOC (every 30~40s)	
CO	Cl	propane	1,1,2-trichloroethane
SO <sub>2</sub>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	butane	ethyl chloride; 1,1-dichloroethane
NO <sub>x</sub>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	pentane(iso+n)	dichloropropene
O <sub>3</sub>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	hexane	1,2-dichloropropane
	Na <sup>+</sup>	heptane	1,2,4-trichlorobenzene
	K <sup>+</sup>	octane(iso+n)	1,4-dichlorobenzene
	Ca <sup>2+</sup>	nonane	chlorobenzene
	Mg <sup>2+</sup>	decane	1-chlorotoluene
	Al	undecane	Freon11; Freon113; Freon114
	As	dodecane	Freon12;Freon114
	Cd	cyclopentane	carbon tetrachloride
	Co	cyclohexane	tetrachloroethylene
	Cr	2-methylpentane	hexachlorobutadiene
	Cu	propene	carbonyl sulfide
	Fe	2-butene	dimethyl sulfide
	Li	1-pentene	carbon disulfide
	Mn	1-hexene	sulfuric acid
	Mo	1,3-butadiene	methyl mercaptan
	Ni	acetylene	acetonitrile
	Pb	isoprene	ammonia
	Sb	myrcene	methanol
	Se	benzene; dimethyl sulfoxide	ethanol; formic acid
	Si	toluene	formaldehyde
	Sr	xylenes + ethylbenzene	acetaldehyde
	Ti	styrene	propanal; popylene oxide
	Tl	C3-alkylbenzene	acetone
	V	naphthalene	butanone
	Zn	bromoform	methyl isobutyl ketone
		chloroform; dichloromethane	tetrahydrofuran
		;tetrachloroethane	
		methyl bromide	methyl tert-butyl ether
		1,2-dibromoethane	vinyl acetate
		trichloroethylene	acetic acid
		dichloroethene(1,1 and 1,2)	butanoic acid



Fig. 1. Sampling sites (yellow star for AQM and red circle for VOC monitoring sites).

### 2.2 항만 미세먼지 배출량 추이분석

본 연구의 선박에서 발생하는 대기오염물질 배출량 계산은 국립환경과학원에서 추정된 방법 등을 참고하였다<sup>1, 5)</sup>. 선박의 접안 및 정박 시 소모되는 연료추정량에 오염물질별 배출계수를 곱하여 선박에서 직접적으로 배출되는 초미세먼지 배출량을 계산하였다(식 1~3). 선박의 황함량 규제시행 전년도부터(2019년) 현재까지(2021년 9월) 북항(제1~제8부두, 연합부두, 신감만부두, 감만부두, 신선대부두) 및 부산신항(제1~제5부두, 다목적부두)을 대상으로, 해운항만물류정보(PORT-MIS)에서 수집한 개별 선박의 상세운항정보 자료를 활용하였다. 한편 황함량 규제 등 선박의 연료개선 전후 초미세먼지 전구물질(SO<sub>2</sub>, NO<sub>3</sub>, NH<sub>3</sub>)의 감소로 인한 배출량 변화 여부를 분석하기 위해, 초미세먼지 직접배출량 산정과 같은 방법으로 계산된 전구물질별 배출량을 이용하여, 2차생성 초미세먼지 배출량을 추정하였으며(식 4), 배출량전환계수는 환경부 자료를 참고하였다<sup>5)</sup>. 접안·정박 및 내항선·외항선에 따른 선박연료 중 황함량 규제시기 및 규제강도가 다양하므로(그림 2), 선박을 4가지 조합(내항선 접안, 외항선 접안, 내항선 정박, 외항선 정박)으로 구분하여 배출량을 계산하였다.

$$Fhwj = SFOC \times T \times 0.2 \dots\dots\dots (식1)$$

- Fhwj : 정박시(hotelling) w톤급 선박(j)의 연료사용량(tonne)
- SFOC : w톤급 선박의 최대출력 연료소비계수 (tonne/day),  $0.001 \times \text{tonne} + 16.263$
- T : w톤급 선박(j)의 정박기간 (day)
- 0.2 : 최대출력 연료소비량 대비 정박 중 연료소비량(assumption)

$$Fnwj = D \times 2 \times 1/M \times \rho \dots\dots\dots (식2)$$

- Fnwj : 접안시(navigation) w톤급 선박(j)의 연료사용량(tonne)
- D : 접안시설부터 정박지까지의 거리, 도선거리 (km)
- 2 : 입·출항수
- M : 에너지경제연구원의 w톤급 선박의 연료경제값(km/kl)
- ρ : B-C유의 비중(0.9593 tonne/kl)

$$Eij = (Fhwj + Fnwj) \times EFi / 1,000 \dots\dots\dots (식3)$$

- Eij : 선박(j)의 오염물질(i) 배출량(tonne)

- EFi : B-C유의 오염물질(i)의 배출계수 (kg/tonne-fuel)  
(5.6 for PM<sub>2.5</sub>, 79.3 for NOx, 20·황함량(%) for SO<sub>2</sub>, 2.7 for VOC)

$$Eij (2nd) = 0.345 \times E_{SO2j} + 0.079 \times E_{NOxj} + 0.024 \times E_{VOCj} \dots\dots\dots (식4)$$

- Eij (2nd) : 선박(j)의 오염물질별(SO<sub>2</sub>, NOx, VOC) 배출량(tonne)
- 0.345 : 배출된 아황산가스의 2차생성 초미세먼지 전환계수
- 0.079 : 배출된 질소산화물의 2차생성 초미세먼지 전환계수
- 0.024 : 배출된 휘발성유기화합물질의 2차생성 초미세먼지 전환계수

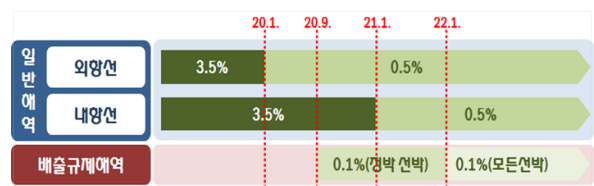


Fig. 2. Emissions reduction regulations on sulphur content in shipping fuels.

### 2.3 항만지역 초미세먼지 특성분석

부산지역은 국내 최대 항구도시로 선박에서 배출되는 대기오염물질이 부산시 대기질에 큰 영향을 미치는 것으로 알려져 있다. 따라서 2020년부터 점진적으로 시행되고 있는 선박의 연료개선으로 인한 부산지역 대기질 변화를 연구하기 위해 3년간(2019년~2021년 9월) 측정된 가스상 및 입자상 대기오염물질의 추이를 분석하였다. 또한 선박연료의 황함량 규제에 따른 대기 중 전구물질 배출량 변화에 기인한 초미세먼지 성분변화를 파악하기 위해 부산신항 측정소의 초미세먼지 구성성분도 함께 분석하였다.

### 2.4 항만지역 초미세먼지 주요오염원 분석

대기 중 측정되는 초미세먼지(PM<sub>2.5</sub>) 농도는 오염원에서 직접적으로 배출되는 1차배출의 강도에 영향을 받는다. 또한 아황산가스(SO<sub>2</sub>) 및 질소산화물(NOx) 등 국지적 오염원에서 배출되는 가스상물질이 기상조건에 따라 대기 중 화학반응을 거쳐 2차적으로 초미세먼지 생성에 기여하기도 한다. 뿐만 아니라 국내외 미세먼지 및 전구물질의 유입 등 기류조건에 따라 초미세

먼지 농도가 영향을 받기도 한다. 결론적으로 대기 중 초미세먼지 농도는 서로 다른 비중을 가지는 다양한 요인에 의해 결정되므로, 요인별 기여도를 구분하기 쉽지 않다. 하지만 초미세먼지 발생과 관련한 오염원에 관한 정량적 이해는 저감대책 수립을 위한 선결 과제이기도 하다. 따라서 본 연구에서는 EPA에서 개발한 요인분석 기법 중 가장 진화된 수용모델링(receptor modelling) 중 하나인 양행렬인자(Positive Matrix Factorization, PMF v.5.0)를 활용하여, 초미세먼지 농도를 결정하는 주요 오염원을 분류하고 오염원별 기여정도를 분석하고자 하였다<sup>6)</sup>.

$$X_{ij} = \sum_{k=1}^p G_{ik} F_{kj} + E_{ij} \quad \text{..... (식5)}$$

- $X_{ij}$  : i번째 시료중 j번째 물질의 측정농도
- $G_{ik}$  : i번째 시료중 k요인의 기여도 (factor contributions)
- $F_{kj}$  : k요인 중 j물질의 분율 (fraction profile)
- $E_{ij}$  : 모델의 잔차

### 2.5 항만지역 휘발성유기화합물 주요오염원 분석

직접배출과 관련한 원소탄소(EC), 무기성 가스상물질의 화학반응에 의해 생성되어 황산염 및 질산염 등으로 존재하는 2차 무기성어로졸(Secundary Inorganic Aerosol, SIA), 휘발성유기화합물(VOC)등이 대기중 응축·응집·화학반응을 거쳐 생성되는 2차 유기성어로졸(Secundary Organic Aerosol, SOA)과 관련한 유기탄소(OC) 등이 초미세먼지 농도의 대부분을 차지한다. 본 연구에서는 선택적다중이온질량분석기(SIFT-MS)로 30여초 단위로 측정된 70개 물질을 입력자료로 수용모델(PMF) 모델을 수행하여 선박배출과 관련한 가스상물질의 화학지문을 추출하고자 하였다. 선박배출을 분류하기 위한 지시자는 선행 문헌연

구를 참조하였으며, 추가적으로 풍상·하측의 농도차이로 선박배출과 연관이 큰 가스상물질을 선별하고자 하였다. 최종적으로는 PMF 결과를 기반으로, 항만지역에서 배출되는 유기성가스상물질이 2차생성 초미세먼지 특히 유기성어로졸 생성에 미치는 영향 및 잠재오존생성량을 정량적으로 추정하였다.

### 2.6 항만지역 배출량 관리에 따른 부산지역 대기질 영향평가

기 언급한 대로 초미세먼지는 배출과 화학반응 등 복합적인 영향에 의해 결정되므로 배출량 관리에 따른 대기질 농도변화를 역산하기가 쉽지 않다. 따라서 본 연구에서는 항만지역 배출량 관리에 따른 부산지역 대기질의 공간적 영향을 평가하기 위해, 3차원 수치모델(CMAQ- WRF\_FNL -SMOKE)을 활용하여 선박관련 배출량 조절에 따른 초미세먼지(PM<sub>2.5</sub>) 및 구성성분(EC, OC, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>)의 공간분포 변화를 모사하고자 하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1 선박 초미세먼지 배출량

개별선박의 운항정보에 따른 정박·접안모드별 연료사용량으로 추정된 1차배출 및 2차생성 초미세먼지 배출량은 그림 3에 요약하였다. 그림 3a에서 보듯이 2020년 1월부터 선박의 연료 중 황함량 규제가 외항선의 경우 3.5%에서 0.5%로 강화되면서 초미세먼지 배출량합계(1차+2차, 이하 ‘배출량’)가 급격하게 감소하기 시작하였다. 이어 2020년 9월부터 정박하는 모든 선박에 대한 황함량의 규제가 0.1%로 강화되고, 2021년 1월부터 내항선의 유류중 황함량도 3.5%에서 0.5%로 추가적으로 강화되면서, 2019년부터 현재까지 초미세먼지 배출량이 점차적으로 감소하고 있다. 그림

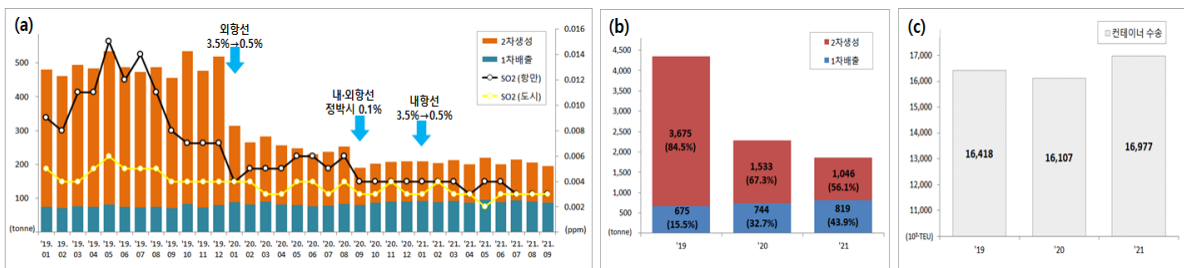


Fig. 3. (a) Estimated monthly PM<sub>2.5</sub> emissions from shipping, (b) comparison of annual PM<sub>2.5</sub> emissions between January and September, (c) container transportation.

3b)에서와 같이 동기간(1~9월) 선박에 의한 초미세먼지 연간배출량을 비교한 결과, 컨테이너 수송량 등 물류 증가에 따라(그림 3c) 선박에서 배출된 1차 초미세먼지는 2019년 675톤에서 2021년 819톤으로 21.3% 증가한 반면, 2차로 생성된 초미세먼지는 3,675톤에서 1,046톤으로 71.5% 감소하여, 부산지역 항만의 선박으로 인한 초미세먼지 배출량은 2019년(4,350톤) 대비 2021년(1,865톤)에는 57.1% 감소한 것으로 추정되었다.

한편, 주풍향이 남풍계열인 바람으로 선박의 배출영향이 부산지역 내륙지역의 대기질에 영향이 클 것으로 예상되는 하절기(6~8월), 도시대기측정소(28개소)의 대기중 아황산가스(SO<sub>2</sub>) 평균농도는 2019년 0.005 ppm, 2020년 0.004 ppm, 2021년 0.003 ppm으로 점차적으로 감소하고 있으며, 항만측정소(2개소)의 아황산가스(SO<sub>2</sub>) 평균농도는 2019년 0.012 ppm, 2020년 0.006 ppm, 2021년 0.003 ppm으로 큰 폭으로 감소하여, 선박 유류중 황함량 규제는 부산지역의 가스상 대기오염물질 농도저감에 직접적으로 영향을 주는 것으로 판단된다. 한편 대기 중 아황산가스(SO<sub>2</sub>) 농도감소에 따른 2차생성 초미세먼지 성분인 황산염(NH<sub>4</sub>HSO<sub>3</sub> 및 (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)의 감소도 예상되는데, 3.2장에서는 항만지역(북항 및 부산신항)에서의 가스상물질과 입자상물질의 농도변화와 초미세먼지의 구성성분별 농도변화에 대해 자세하게 분석해 보고자 하였다.

### 3.2 항만지역 미세먼지 현황

#### 3.2.1 미세먼지 농도 특성

부산지역의 대기중 미세먼지(PM<sub>10</sub>) 및 초미세먼지(PM<sub>2.5</sub>) 연평균 농도는 지속적으로 감소하고 있는 추세이다. 하지만 미세먼지가 연간 환경기준(50 $\mu$ g/m<sup>3</sup>)을 만족하는 수준까지 감소한 반면, 1군 발암물질로 알려진 초미세먼지의 경우는 아직 연간 환경기준(15  $\mu$ g/m<sup>3</sup>)을 만족하지 못하고 있다(그림 4a). 따라서 부산시는 환경부 대기정책지원시스템(CAPSS)에서 부산지역의 최대 초미세먼지 발생원으로 알려진 선박 배출량을 줄이기 위해 다각도로 노력하고 있다. 특히 선박 유류중 황함량 규제는 국제해사협회(IMO) 주관으로 선박 배출량을 줄이기 위한 전세계적인 조치이기도 하다. 그림 3a)에서와 같이 황함량 규제를 통한 선박 연료 개선과 항만지역 대기 중 아황산가스(SO<sub>2</sub>) 농도가 감소하는 것은 직접적인 관련이 있는 것으로 판단되나, 그림 4b)에서와 같이 부산지역에서 초미세먼지 농도가

점차적으로 감소하는데 항만지역 배출량 관리가 어느 정도 기여하였는지를 연구해 볼 필요가 있다.

#### 3.2.2 항만지역 가스상물질 농도 특성

최근 3년(2019년~2021년 9월)간 항만지역(부산신항 및 북항 대기오염측정소) 대기 중 가스상물질의 연도별 농도를 비교하였다.

선박 연료 중 황함량 규제 2020년부터 배출량이 크게 감소(그림 3a)한 것과 동일시기, 항만지역 대기 중 아황산가스(SO<sub>2</sub>) 농도도 큰 폭으로 감소하는 것으로 나타나(그림 5b, 5g), 선박의 유류 중 황함량 규제는 대기오염물질 저감에 직접적인 영향이 있는 것으로 판단된다. 다만 매년 배출량의 계절적 변동성이 크지 않음에도 불구하고(그림 3a), 실제 대기 중 대기오염물질은 계절적·시간적 변동성을 보여 선박에서 배출되는 대기오염물질이 부산지역 대기질에 미치는 영향은 기상조건과 관련이 있음을 시사한다. 예를 들어 그림 5b 및 5e와 같이 북항지점에서 아황산가스(SO<sub>2</sub>) 농도는 남풍이 주풍향인 여름철 높은 경향을 보이며, 이는 측정소가 남쪽에 위치한 부두의 영향을 받기 때문으로 판단된다. 또한 야간시간 대비 주간시간의 대기 중 아황산가스(SO<sub>2</sub>) 농도증가는 해륙풍 및 선박활동도 증가 등이 주된 요인으로 판단된다. 반면 부산신항 지점의 아황산가스(SO<sub>2</sub>) 농도의 계절적·일별 변화는 북항과 다소 차이가 있었다. 그림 5g 및 5j)에서와 같이 아황산가스(SO<sub>2</sub>) 농도는 새벽시간을 제외하고는 변동성이 크지 않은 편이었으며, 계절적으로는 하절기 외에도 서풍계열의 바람이 부는 겨울~봄철도 농도가 높은 것으로 나타났다. 이는 측정소의 서쪽에 위치한 부두의 영향이 주요요인으로 판단된다.

그림 5e 및 5j와 같이, 일산화질소(NO)는 다른 대기오염물질 대비 국지적인 배출원의 영향이 큰 물질이었다. 그림 5a와 5f)에서와 같이 질소산화물(NO<sub>x</sub>) 경우 두 지점 모두에서 2019년 대비 2020~2021년에는 약간 감소하는 경향을 보였다. 흥미롭게도 연료의 불완전 연소시 발생되는 일산화탄소(CO)는 2019~2020년 대비 2021년도에 큰 폭으로 감소하였다(그림 5c, 5h). 한편 지속적으로 감소하고 있는 오존(O<sub>3</sub>) 농도는(그림 5d, 5i) 항만지역의 VOC 및 NO<sub>x</sub> 등 오존생성 전구물질의 감소가 주요원인으로 판단된다.

#### 3.2.3 항만지역 초미세먼지 구성성분 특성

서론에 언급한 대로 초미세먼지는 화석연료의 연소

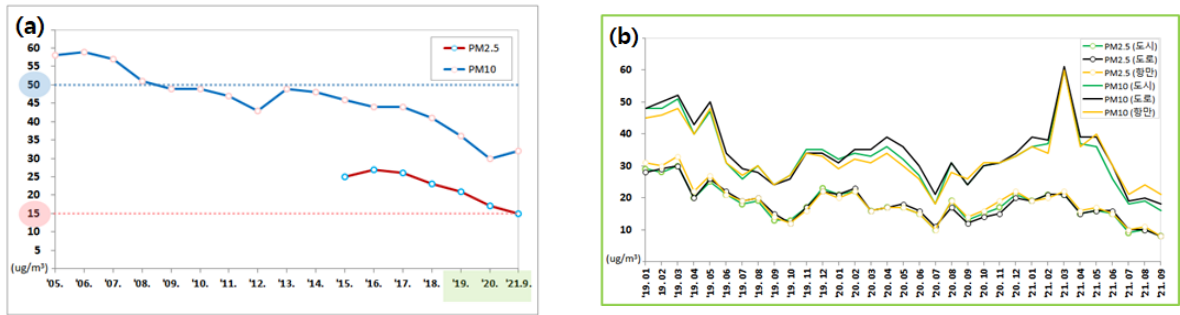


Fig. 4. (a) Trends of annual mean concentration for particulate matters (PM<sub>2.5</sub> and PM<sub>10</sub>) at urban background sites in Busan, (b) Monthly mean concentrations of particulate matters (PM<sub>2.5</sub> and PM<sub>10</sub>) at three urban sites (urban background sites, traffic sites and harbour sites) between January 2019 and September 2021.

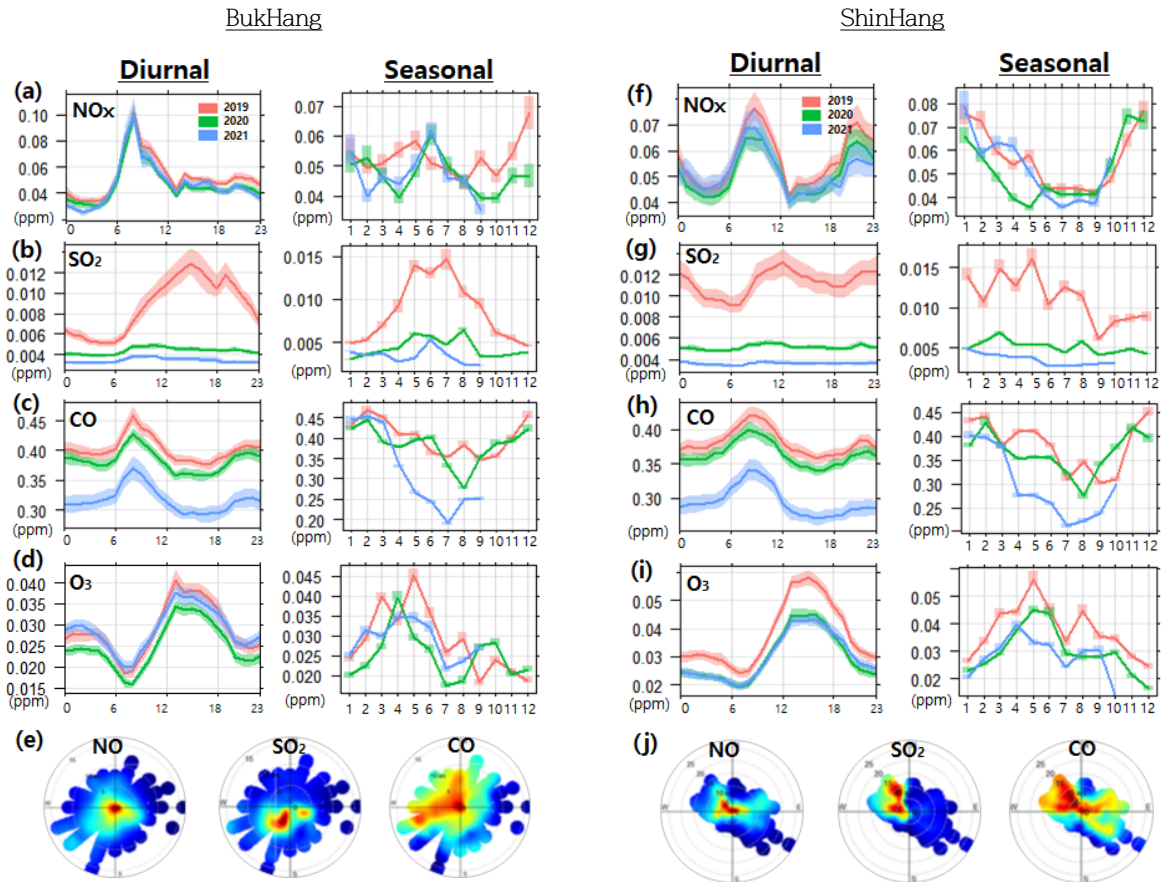


Fig. 5. (a)-(d) and (f)-(i), diurnal and monthly variations of gaseous pollutants at two harbour sites (between January 2019 and September 2021); (e) and (j), pollution rose plotted with hourly measurements of air pollutants and nearby hourly meteorological data.

등의 과정에서 대기중으로 1차적으로 배출(이하 ‘직접 배출’) 되기도 하지만, 상당 부분은 가스상으로 배출된 전구물질(SO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub>, VOC 등이 대기 중 화학반응을 거쳐 생성(이하 ‘이차생성’) 된다. 따라서 최근 시행된 항만지역 선박의 연료개선 등으로 인해 대기중으로 배출되는 미세먼지 전구물질 감소가 항만지역 및 부산내

륙지역의 실질적인 초미세먼지 농도 감소에 기여했는지 또는 초미세먼지 구성성분의 변화를 유발했는지 여부는 구성성분의 변화를 분석해 볼 필요가 있다.

그림 6a에서 보듯이, 질산이온(NO<sub>3</sub>)은 출근시간대 최대농도를 기록한 뒤 오후에 급격히 감소하다 야간에 다시 상승하는 일변화를 보였으며, 특히 하절기 대비

동절기의 농도가 높은 경향을 보였다. 이는 배출요인 외에도 기온이 높은 경우는 가스상 형태로 기온이 낮은 경우는 입자상 형태로 분배되기 쉬운 질산성분의 반휘발성(semi-volatile) 특성을 반영한 것으로 판단된다.

연도별 초미세먼지 구성성분 변화 분석결과, 그림 6b에서와 같이 3개지점 모두 2020년도부터 황산이온( $\text{SO}_4^{2-}$ )의 농도가 크게 감소하였으며, 이는 2020년도부터 부산지역의 황산화물 최대 배출원인 선박의 연료 개선(황함량 3.5% → 0.5%)을 통해 초미세먼지 전구물질인 아황산가스( $\text{SO}_2$ ) 배출량이 감소되고 이어 이차생성 초미세먼지 저감에도 어느정도 효과가 있었음을 보여준다. 한편 2020년 8월 황산이온의 고농도 발생은 일본 규슈지방에서 폭발한 화재가 남풍을 따라 부산 지역에 유입된 영향인 것으로 기 분석되었다<sup>7)</sup>.

유기탄소(OC)의 일변동성은 항만지역(부산신항)과 공업지역(장림동)이 출퇴근 시간대 농도가 높은 이산형 분포를 보인 반면, 상업·주거지역(연산동) 야간시간대 농도가 상승하는 것으로 나타나(그림 6e), 도심지역 초미세먼지를 구성하는 유기물(OM)의 주요 배출원은

다른 두 지점과 다소 이질적인 것으로 판단된다. 흥미롭게도 부산신항 및 장림동에서 2020년도 동절기 기간 유기탄소 농도는 2019년도 대비 크게 감소한 반면 연산동의 감소량은 크지 않았다. 이는 항만지역 선박 연료의 변화에 의한 대기 중 휘발성오염물질(VOC) 등 이차생성 초미세먼지 전구물질의 배출량 감소 영향인지 또는 코로나 등으로 인해 공업지역의 활동도 감소 등으로 인한 배출량 감소 영향인지 여부를 파악하기 위해서는, 각 지점별로 초미세먼지 농도의 주요 오염원별 영향정도를 정량적으로 분류해 볼 필요가 있다.

그림 6d에서는 연료의 불완전 연소에서 발생하는 직접배출 지표성분인 원소탄소(EC)가 3개지점 모두 출근 시간대 최대 농도를 보였으며 이는 자동차 내연기관의 연료연소로 인한 배출(exhaust emissions)과 관련이 있는 것으로 판단된다. 흥미롭게도 열적휘발도에 따라 유기탄소(OC)를 분류하여 분석한 경우(그림 6f), 4가지 유기탄소( $\text{OC}_1 \sim \text{OC}_4$ ) 중 고열에서 휘발되는  $\text{OC}_4$ 의 일변동성은 원소탄소(EC)와 유사하였으며, 이는 다환방향족탄화수소(PAHs) 등 자동차 배기가스에서 배출되는 고분자 유기화합물질과 관련되는 것으로

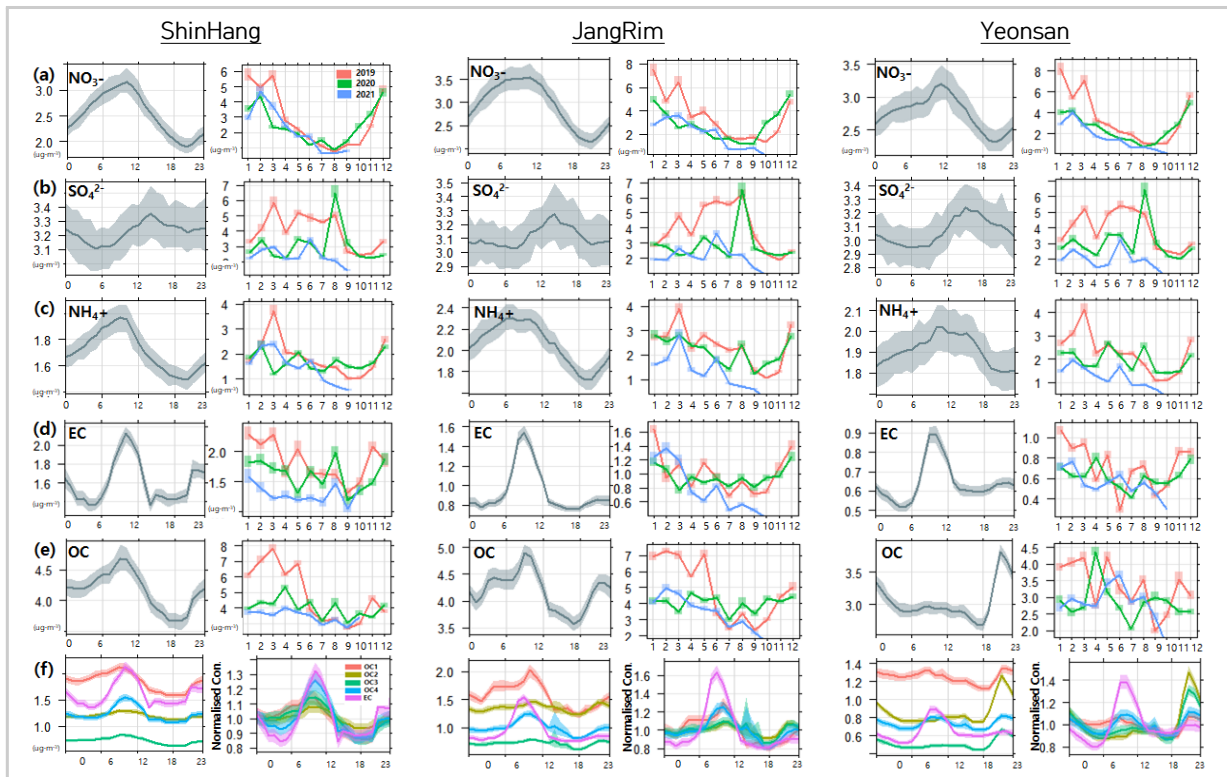


Fig. 6. (a)-(d) and (f)-(i) The diurnal and monthly variations of gaseous pollutants at two harbour sites (January 2019 - September 2021); (e) and (j) pollution rose plotted with hourly measurements of air pollutants and nearby hourly meteorological data.



판단된다. 도시대지 중 다환방향족탄화수소의 주요오염원이 자동차라는 결과는 기 연구되었다<sup>8)</sup>. 한편 휘발성유기화합물질(VOC)의 응축등으로 발생하여 열적회발도가 큰 OC<sub>1</sub>의 경우 항만지역과 공업지역에서는 오전시간대 높은 경향을 보였으나, 도심지역에서는 일변화가 크지 않아 앞서 언급한 대로 초미세먼지 구성성분인 유기물질의 주요 오염원이 지역마다 다를 수 있음을 보여준다. 따라서 초미세먼지 농도의 상당부분을 차지하는 유기탄소를 이해하고 저감을 위한 대책을 수립하기 위해서는 휘발성유기화합물질(VOC) 등 유기성 가스상오염물질의 주요오염원의 이해가 선행되어야 한다.

초미세먼지 구성성분인 이온(SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 등)은 대부분 염의(NH<sub>4</sub>HSO<sub>3</sub>, (HH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> 등) 형태로 존재하므로, 그림 7에서와 같이 미국 EPA에서 제시한 mass closure 방법으로 주요물질별 농도를 재산정하였다<sup>9)</sup>. 항만지역의 배출량 변화 특히 선박의 연료개선으로 인한 아황산가스(SO<sub>2</sub>) 배출량 감소가 초미세먼지 구성성분 비율에 미치는 영향을 알아보기 위해, 주풍향이 남풍인 즉 부산 내륙지역에서 항만 영향이 상대적으로 큰 계절(5~8월)에 대해 지점별 재산정 농도를 비교하였다.

그림 7a와 같이 3개지점 모두 대부분의 물질이 3년간 지속적으로 감소하였으며, 이중 황산염(NH<sub>4</sub>HSO<sub>3</sub>, (HH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)의 감소폭이 최대로 나타났(45.8~57.4%). 특히 초미세먼지 직접배출 대비 무기성물질(Secondary inorganic Aerosol, SIA)의 이차생성 정도를 설명하는 비(황산염/원소탄소)는 도심지역인 연산동이 최대를 보였고, 3년간 비율의 감소율 역시 연산동이 최대폭인 것으로 나타나, 항만지역의 선박연료 중 황함량 감소는 부산 내륙지역의 초미세먼지 중 무기성분의 감소에 일부 기여한 것으로 판단된다. 다만 3개 지점 모두 직접배출 대비 유기성물질(Secondary organic aerosol, SOA) 2차생성 비율(유기물/원소탄

소)은 오히려 증가하여, 부산지역의 초미세먼지 중 무기성물질 상대적 기여도는 점차 감소하고 있지만 유기성물질의 상대적 기여도가 증가하고 있는 경향임을 확인할 수 있다(그림 7b). 향후 부산지역의 초미세먼지 농도를 환경기준 이하까지 저감하기 위해서는 화석연료의 사용량 감소 등 초미세먼지 중 유기성에어로졸 생성에 관여하는 휘발성유기화합물질(VOC) 등의 배출량 관리가 중요할 것임을 시사한다.

### 3.3 항만지역 미세먼지 주요오염원

#### 3.3.1 수용모델링을 활용한 미세먼지 주요오염원 비교(항만, 공업, 도시)

지역별로 초미세먼지(PM<sub>2.5</sub>) 농도를 결정하는 주요오염원을 분류하고 오염원별 기여도를 산정하기 위해 본 연구에서는 수용모델링(Positive Matrix Factorisation, PMF)을 수행하였다. 표1에 요약된 대로, 3개지점 모두 이온성분 8항목, 탄소성분 6항목, 금속성분 20항목을 입력자료로 준비하였고, 금속성분 자료의 시간해상도(일평균)와 일치시키기 위해 이온 및 탄소성분의 시간 평균자료로 일평균자료를 계산하였다. 수용모델링에 필요한 불확도(U)는 농도(C)가 방법검출한계(MDL) 이상일 때는  $U = 0.1C + MDL/3$ , 미만일 때는  $U = 0.2C + MDL/3$ 로 계산하였으며, 결측치의 경우 농도는 그 물질의 기하평균( $C_{geomean}$ ), 불확도는 기하평균의 4배( $4 \times C_{geomean}$ )로 치환하였다. 3개 지점 각각에 대해 수용모델링을 수행하였으며, 주요요인을 3개~10개로 변경하면서 시행오차법(trial & error), 표본재추출법(bootstrapping, n=100), 문헌고찰 등을 통해 물리적으로 의미있는 안정적인 해를 찾고자 하였다. 부산신항은 5개, 장림동은 7개, 연산동은 6개의 주요요인이 초미세먼지 농도를 결정하는 것으로 분석되었다.

그림 8a의 PMF 소스프로파일은 해염기원을 설명하는 지시자인 나트륨이온(Na<sup>+</sup>) 50.9%, 염소이온(Cl<sup>-</sup>) 43.8% 및 마그네슘이온(Mg<sup>2+</sup>) 74.1%로 설명되었다.

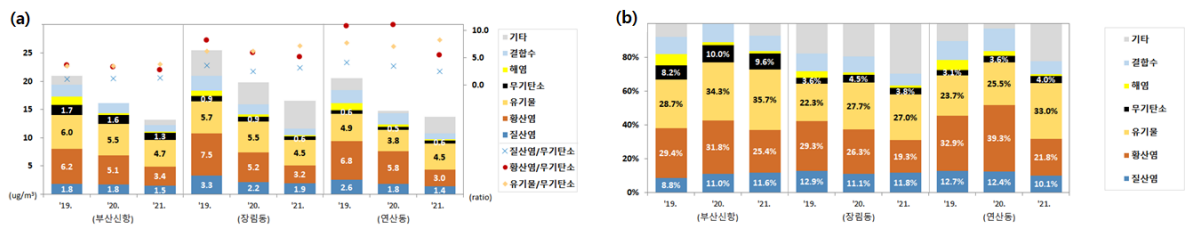


Fig. 7. Temporal and spatial variations of PM<sub>2.5</sub> speciations during summer periods (May - August) from 2019 to 2021. (a) concentrations, (b) relative contributions.

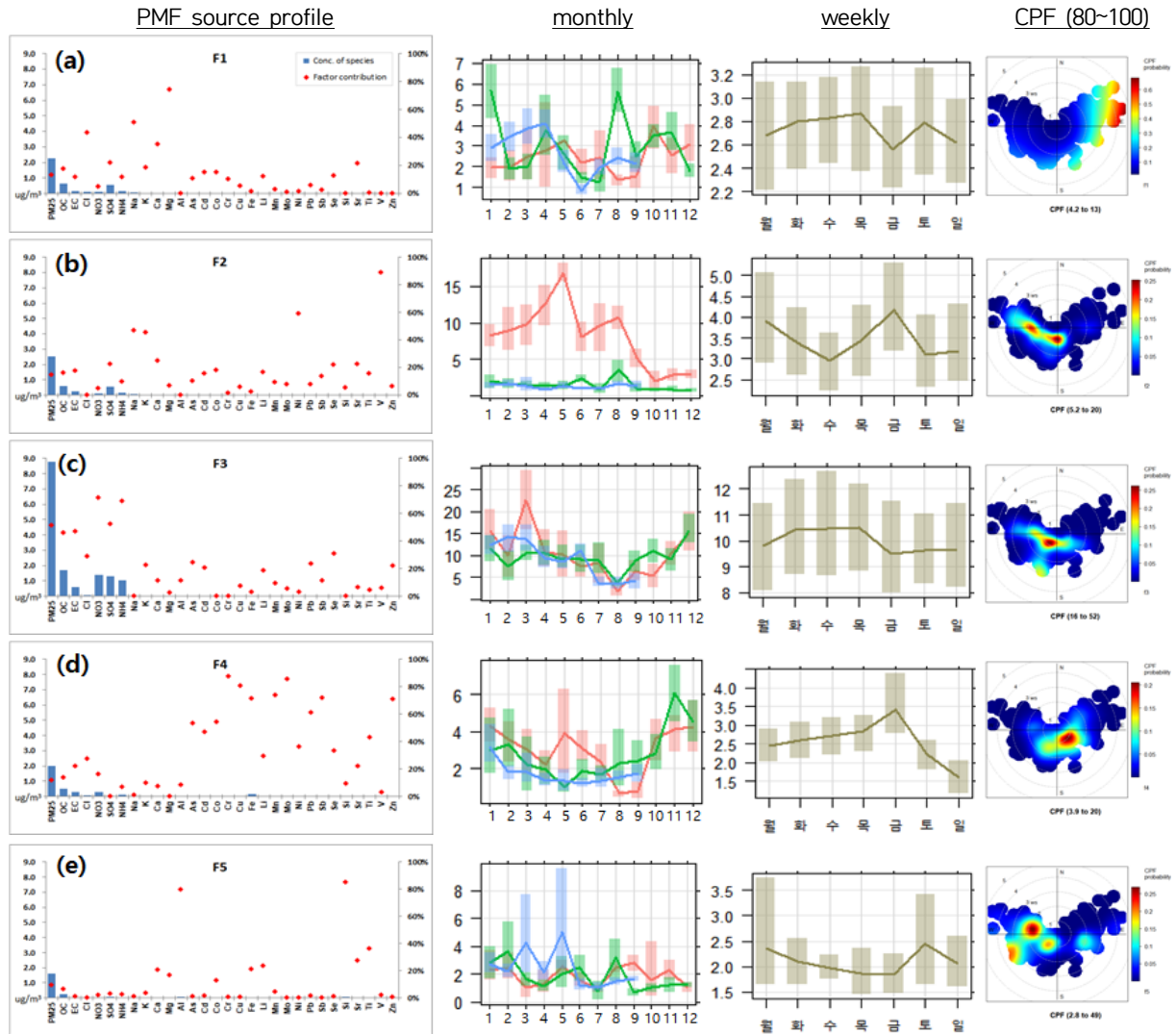


Fig. 8. PMF source profiles for ambient PM<sub>2.5</sub> at harbour site (Shinhang) and source-specific spatio-temporal variations.

R(openair package)의 분포조건부확률함수(Conditional Probability Function, CPF)로 각 지점에서 상위 20%에 해당하는(80%~100%) 초미세먼지의 풍향·풍속별 공간분포를 분석한 결과, 3개 지점모두(그림 8a, 9a, 9h) 동풍 및 남풍계열 등의 바람이 강하게 불어올 때 농도가 높은 경향을 보였다.

그림 8b의 PMF 소스프로파일은 바나듐(V) 89.0%, 니켈(Ni) 59.1%, 나트륨이온(Na<sup>+</sup>) 47.2%, 황산이온(SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>) 22.7%로 설명되었다. 많은 문헌연구에서 바나듐(V), 니켈(Ni) 및 황산이온(SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>)은 선박의 연료인 중유연소를 설명하는 지시자로 쓰이고 있다. 나트륨의 경우 해염을 설명하는 지시자로 일반적으로 쓰이지만, Xiao 등에 따르면 항만지역 선박의 연료연소 배출가

스 중 포함되어 있는 것으로도 조사되었다<sup>10)</sup>. PMF 모델링으로 분리한 중유연소 요인으로 인한 초미세먼지 농도의 계절적·공간적 특징을 분석한 결과(그림 8b, 9b, 9i), 3개 지점모두 국지적 기상은 남풍계열의 바람이 불 때, 계절적으로는 봄철~여름철 농도가 높은 경향을 보였으며 주말·주중 특징은 크지 않았다. 한편 PMF 모델의 중유연소 요인과 관련한 1~9월의 초미세먼지 평균농도는 부산신항의 경우 9.55 μg/m<sup>3</sup> (2019년), 1.84 μg/m<sup>3</sup> (2020년), 1.33 μg/m<sup>3</sup> (2021년)으로, 2021년은 2019년 대비 86.1% 감소한 것으로 분석되었으며, 장림동의 경우 4.75 μg/m<sup>3</sup> (2019년), 1.10 μg/m<sup>3</sup> (2020년), 0.73 μg/m<sup>3</sup> (2021년)으로 84.7% 감소하였고, 연산동은 6.36 μg/m<sup>3</sup> (2019년), 1.66 μg/m<sup>3</sup>

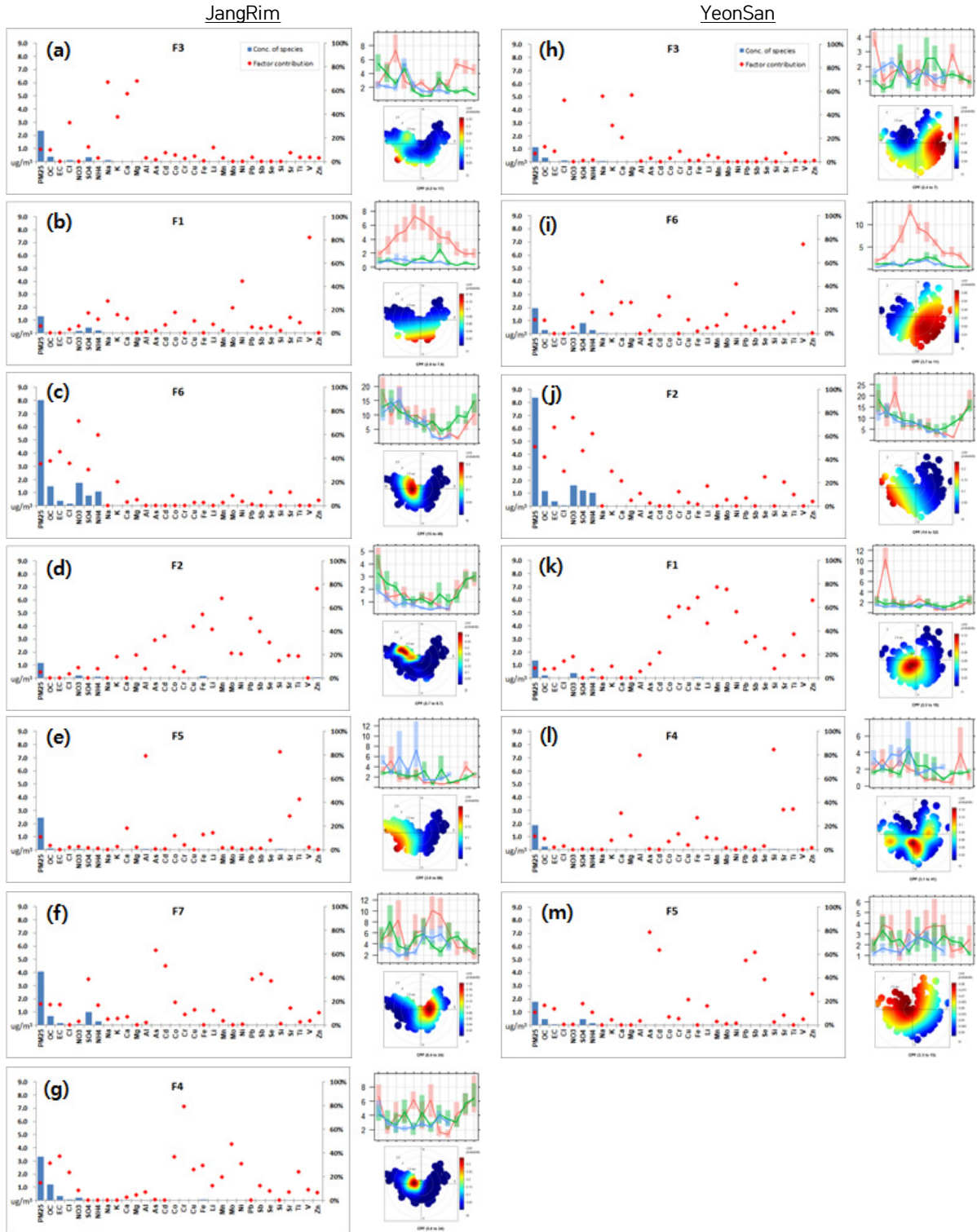


Fig 9. (a) - (g) PMF source profiles of ambient  $\text{PM}_{2.5}$  for industrial urban site (JangRimdong), (h) - (m) PMF source profiles of ambient  $\text{PM}_{2.5}$  for urban background site (Yansandong).

(2020년),  $1.19 \mu\text{g}/\text{m}^3$  (2021년)으로 81.3% 감소한 것으로 분석되었다. 2020년도부터 선박 연료중 황함량

규제가 강화됨에 따라 중유연소 요인의 기여도가 크게 감소하고 있는 것으로 판단된다.

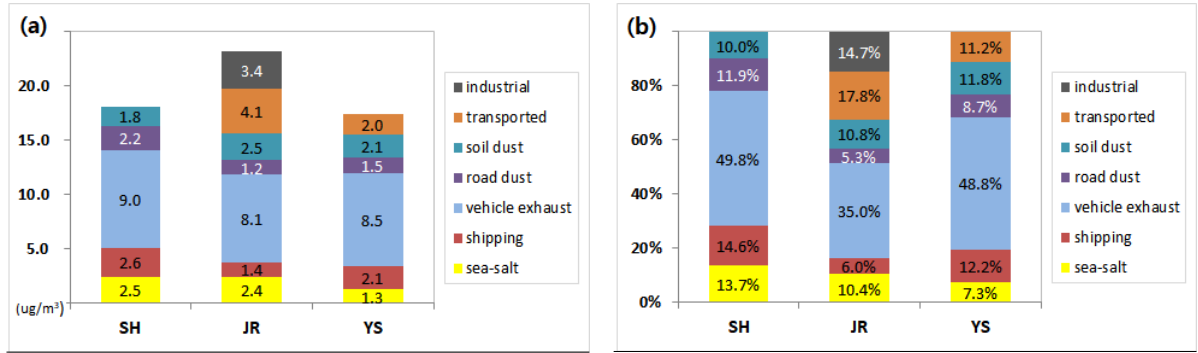


Fig 10. (a) PMF-resolved PM<sub>2.5</sub> concentrations at three sites and (b) source-specific relative contribution to PM<sub>2.5</sub> levels from January 2019 to September 2021.

그림 8c의 PMF 소스프로파일은 무기성이온인 질산이온(NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, 71.5%)·암모늄이온(NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, 69.1%)·황산이온(SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, 52.1%)과 탄소성분인 유기탄소(OC, 46.0%)·무기탄소(EC, 46.8%) 등 도시대기 초미세먼지 중 내연기관에서 배출되는 이동오염원(exhaust vehicular emissions)과 관련한 지시자로 설명이 되었다. 3개지점 모두(그림 8c, 9c, 9j) 겨울철 농도가 높았으며, 이는 낮은 기온 조건에서 내연기관의 cold-start 증가 및 배출가스(NOx)가 가스상 형태보다 질산염(NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>) 등 입자상물질 형태로 분포(G-P partitioning)하려는 초미세먼지의 화학적 특성과 관련이 있는 것으로 판단된다.

그림 8d의 PMF 소스프로파일은 도로재비산 먼지, 타이어 및 브레이크 마모등과 관련한 이동오염원의 비연소 배출물질(non-exhaust vehicular emissions)을 설명하는 금속성분들로 구분되었다<sup>11, 12)</sup>. 3개지점(그림 8d, 9d, 9k) 모두 여름철 대비 겨울철 초미세먼지 농도가 높은 편으로, 내연기관에서 배출되는 오염원(그림 8c)의 계절적 특성과 유사하였으나 그 요인은 상이할 것으로 판단된다. 비교적 강한 풍속 및 건조한 기상조건은 도로변 초미세먼지의 재비산을 위한 호조건으로 겨울철 초미세먼지 발생 기여도를 증가시킨 것으로 판단된다. 도로재비산 요인의 경우 주말·주중의 농도차이가 뚜렷하였으며, 이는 주말동안 차량이동량 및 활동도 감소 등에 따른 도로재배산 요인의 감소와 관련있는 것으로 판단된다.

그림 8e의 PMF 소스프로파일은 토양먼지 지시자 금속성분인 규소(Si) 85.2% 및 알루미늄(Al) 79.7% 으로 설명되었다. 3개지점 모두(그림 8e, 9e, 9l) 겨울~봄철 특히 황사발생일의 경우 이 요인으로 인한 초미세먼지 농도가 높은 경향을 보였다.

그 밖에 공업지역인 장림동에서는 구리, 크롬, 철 등 산업활동과 관련한 요인(그림 9g)이 초미세먼지 농도를 결정하는 주요 요인으로 분석되었다. 장림동(그림 9f) 및 연산동(그림 9m)에서는 황산이온(SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>), 카드뮴(Cd) 및 비소(As)로 설명되는 장거리이동으로 인한 초미세먼지 기여가 주요 요인인 중 하나로 분석되었다.

그림 10a, 10b에서와 같이 본 연구기간(2019년 1월~2021년 9월) 초미세먼지 평균농도는 장림동(23.2 ug/m<sup>3</sup>), 부산신항(18.1 ug/m<sup>3</sup>), 연산동(17.5 ug/m<sup>3</sup>) 순이나, PMF로 분류한 오염원별 기여농도는 상이하였다. 이 중 선박배출과 관련한 초미세먼지 평균농도는 부산신항(2.6 ug/m<sup>3</sup>), 연산동(2.1 ug/m<sup>3</sup>), 장림동(1.4 ug/m<sup>3</sup>) 순으로 나타났으며, 장림동의 경우 산업활동에 의한 초미세먼지(3.4 ug/m<sup>3</sup>) 농도 기여도가 14.7%로 다른 지점 대비 높은 편이었다.

### 3.3.2 수용모델링 결과기반 항만배출에 의한 무기성미세먼지(SIA) 생성영향

배출량 자료에 의하면 항만지역의 초미세먼지 최대배출원은 '선박연료연소'로 알려져 있다. 따라서 본 연구에서는 2020년도부터 선박연료의 황함량 규제가 3.5%에서 0.5%로 강화하면서 부산시 대기질 개선에 효과가 있었는지를 다각도로 검토하고자 하였다. 3.1장 및 3.2장에서 기 분석한 측정값의 경우, 대기중 가스상물질인 아황산가스(SO<sub>2</sub>)와 초미세먼지 구성성분인 황산이온(SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>)이 2020년도부터 급격하게 감소하였으나, 이 중 선박연료의 황함량 규제에 의한 효과를 산술적으로 정량하기가 쉽지 않다. 왜냐하면 대기중 아황산가스농도 및 초미세먼지 중 황산이온농도는 서로 다른 비율로 배출되는 다양한 오염원에 의해 결정되기 때문이다. 따라서 이번 장에서는 수용모델 결과

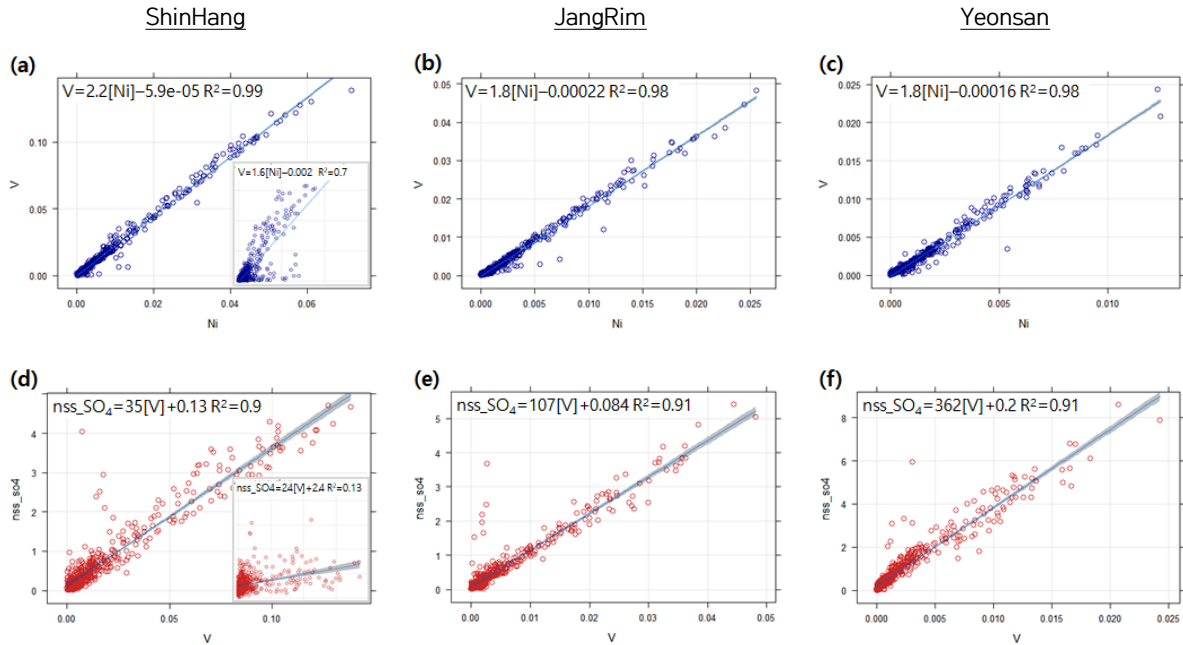


Fig. 11. The relationships between species derived from PMF-shipping factor.

에서 오염원별로 추출한 물질별 농도자료를 이용하여 선박연료의 황함량 규제 효과를 검토하고자 하였다.

그림 11a와 같이 부산신항 지점에서 초미세먼지 중 중유연소의 지시자로 알려진 바나듐(V)과 니켈(Ni)의 측정농도는 양의 상관관계( $R^2 = 0.7$ )를 보이긴 하나, 니켈(Ni)은 지각성분 및 도로변 재비산먼지 등과도 관련이 있으므로, 순수 선박배출에서 기인한 두 물질간의 비율을 파악하기 쉽지 않다. 하지만 수용모델링 중 유연소 오염원에서 추출한 바나듐과 니켈 농도로 분석한 상관관계는 큰 것으로 나타났다. 니켈 대비 바나듐 농도비(V/Ni)의 경우, 부산신항(그림 11a)은 2.2( $R^2 = 0.99$ ), 장림동(그림 11b) 및 연산동(그림 11c)은 1.8( $R^2 = 0.98$ )로 분석되어, 항만지역에서 배출되는 V의 비중이 내륙으로 이동하는 경우 줄어드는 것으로 분석되었다. Manousakas 등이 PMF로 분류한 선박배출과 관련한 소스프로파일의 V/Ni 농도비는 3으로 분석되었고<sup>13)</sup>, Donateo 등의 연구결과에 따르면 선박배출가스에서 측정한 V/Ni 농도비는 3.2으로 분석되었다<sup>2)</sup>. 한편 Becagli 등이 조사한 결과에 따르면 선박배출가스의 V/Ni 농도비는 2.3~3.5, 대륙지각의 V/Ni 농도비는 2.06 이었다<sup>14)</sup>. Viana (2009) 연구에서는 바람이 해안가나 항구쪽에서 불어올 때 대기중 V/Ni 농도비는 약 4.0으로 측정되었다<sup>15)</sup>. Gentner 등이 선박

연료의 성분을 분석한 결과, V/Ni 조성비는 약 2.5로 측정되었다<sup>16)</sup>.

항만대기 중 황산이온을 포함한 에어로졸은 선박의 연료연소와 같은 인위적오염원에 의해 발생되기도 하지만, 해상에서 DMS등 플랑크톤에서 발생하는 자연적오염원 및 지각 구성성분에 의해 생성되기도 한다<sup>17)</sup>. 따라서 수용모델에서 오염원별로 추출한 황산이온( $SO_4^{2-}$ ) 및 나트륨이온( $Na^+$ ) 농도를 활용하여 Donateo 등과 Cesari 등이 제시한 관계식( $[nss-SO_4^{2-}] = [SO_4^{2-}] - 0.25 \times [Na^+]$ )을 이용하여 인위적배출에 의한 비해염황산이온( $nss-SO_4^{2-}$ ) 농도를 추정하고, 선박연료의 지표인 바나듐(V)과의 관계식을 분석하였다<sup>2, 18)</sup>. 앞서 니켈과 바나듐의 농도비(V/Ni)에서와 마찬가지로 부산신항(그림 11d) 지점에서 바나듐 대비 비해염 황산이온 농도비( $nss-SO_4^{2-}/V$ )는 전반적으로 양의 상관관계를 가지나, 상관관계는 비교적 낮은 편이었다( $R^2 = 0.13$ ). 하지만, PMF의 중유연소로 추출된 자료로 농도비( $nss-SO_4^{2-}/V$ )를 분석한 결과 부산신항(그림 11d)은 35( $R^2 = 0.9$ ), 장림동(그림 11e)은 107( $R^2 = 0.91$ ), 연산동(그림 11f)은 362( $R^2 = 0.91$ )로 내륙으로 갈수록 황산이온의 상대적 비율이 급격하게 증가하였다. 이는 항만지역에서 발생한  $SO_2$ 가스가 입자상인 황산염으로 전환되는 비율 즉 이차생성 정도가 내륙으로

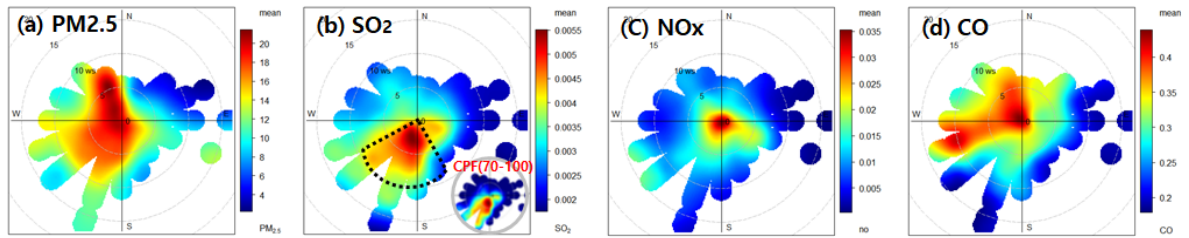


Fig. 12. Distribution of hourly measurements for air pollutants at Bukhang from January 2020 to September 2021 depending on meteorological conditions.

이동하면서 점차 증가하기 때문인 것으로 판단된다. 문헌연구에 따르면 컨테이너에서 직접배출되는 초미세먼지 중  $nss\_SO_4^{2-}/V$  농도비는 11~27, 여름철 도시 대기 중 선박의 중유연소와 관련해 생성된 입자의  $nss\_SO_4^{2-}/V$  농도비는 110~270으로 조사되었다<sup>14)</sup>. Donato 등의 연구결과에 따르면 도시대기 중 선박배출과 관련한 에어로졸의  $nss\_SO_4^{2-}/V$  농도비 200~400로 분석되었다<sup>2)</sup>.

수용모델링 결과 중유연소 오염원으로 분류된 물질들로 재산정한 1~9월 황산염 평균농도는 항만지역인 부산신항 지점의 경우 2019년  $2.61 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 에서 2021년  $0.34 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 감소하였고, 상업·주거지역인 연산동 지점의 경우 2019년  $3.51 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 에서 2021년  $0.59 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 감소하여, 항만지역 선박의 연료개선으로 인한 황함량 규제가 초미세먼지 주요구성성분 중 이차생성무기성이온(SIA)인 황산염을 감소에 기여하고, 최종적으로는 부산 내륙지역의 초미세먼지 농도 저감에 일부 기여한 것으로 판단된다.

### 3.4 항만지역 휘발성유기화합물질 등 가스상물질 주요오염원

#### 3.4.1 공간분석(Spatial Analysis)

3.1장 및 3.2장에서 대기 중 측정자료를 분석한 결과, 2019년 대비 2021년 부산지역 초미세먼지 농도는 감소하였으며, 특히 황산염 등의 이차생성 무기성이온(SIA) 성분의 증가폭이 큰 편으로, 이는 초미세먼지 중 유기물( $k \times OC$ )의 비중이 상대적으로 증가하고 있는 추세를 시사한다. 따라서 본 장에서는 항만지역에서 측정된 유기성아어로졸의 전구물질인 휘발성유기화합물질(VOC) 및 기타 가스상물질의 특징을 분석해 보고자 하였다. 부산북항 제5부두에서 SIFT-MS로 측정된 70여개의 가스상물질(표 1 및 그림 1 참고) 및 대기오염측정망에서 실시간으로 관측되고 있는 입자상·가스상물질의 공간적 분포특성을 분석하였다.

휘발성유기화합물(VOC) 측정일을 포함하는 기간동안(2020년~2021년 9월) 대기오염측정망(북항)에서 관측된 초미세먼지( $PM_{2.5}$ ) 농도는 북서풍 또는 남풍계열 바람이 불 때 높은 경향을 보였으며(그림 12a), 황함량이 높은 선박의 연료연소와 관련있는 아황산가스( $SO_2$ )는 남풍계열의 바람이 불 때 높은 경향을 보였다(그림 12b). 질소산화물( $NO_x$ )은 국지적배출 요인이 큰 것으로 나타났고(그림 12c), 연료의 불완전 연소시 발생되는 일산화탄소( $CO$ )는 서풍~북풍 계열의 바람이 불어 올 때 농도가 높아지는 경향을 보였다(그림 12d).

본 연구에서는 그림 12b와 같이 선박배출의 영향이 있는 풍향( $140 \leq WD \leq 250$ ) 일때 SIFT-MS 2개의 측정지점 중 풍상측(부산항연안 여객터미널 지점) 대비 풍하측(부산항 제5부두 지점)에서 순증가하는 가스상물질의 농도는 선박에 의한 배출영향으로 가정하였다(그림 1 조사지점 참고). 단 두지점간 농도차이 비교를 위해 두 지점 모두 5분 평균자료가 있는 경우 시간평균 자료를 생산하였고, 선박배출 영향을 구분하기 위한 풍향( $140 \sim 250$ )은 종관기상(대청동) 시간자료를 활용하였다. 식 6과 같이 단면공간분석(cross-sectional spatial analysis)을 이용한 선박배출 화학지문 산정법은 기 연구된 방법을 적용하였다<sup>8)</sup>.

$$RC_i = (C_i \text{ downwind} - C_i \text{ windward}) / C_i \text{ downwind} \dots\dots\dots (식6)$$

- $RC_i$ : 풍하측 지점에서 선박배출과 관련한 오염물질 i의 상대기여농도(%)
- $C_i \text{ downwind}$ : 풍하측 지점에서 오염물질 i의 농도(ppb<sub>v</sub>)
- $C_i \text{ windward}$ : 풍상측 지점에서 오염물질 i의 농도(ppb<sub>v</sub>)

그림 13에서와 같이, 항만배출에 의한 상대기여농도가 높을 것으로 예상되는 물질은  $C > 4$ 인 고분자알칸, 벤젠·톨루엔을 포함하는 방향족, 할로젠족, 황산 등 황

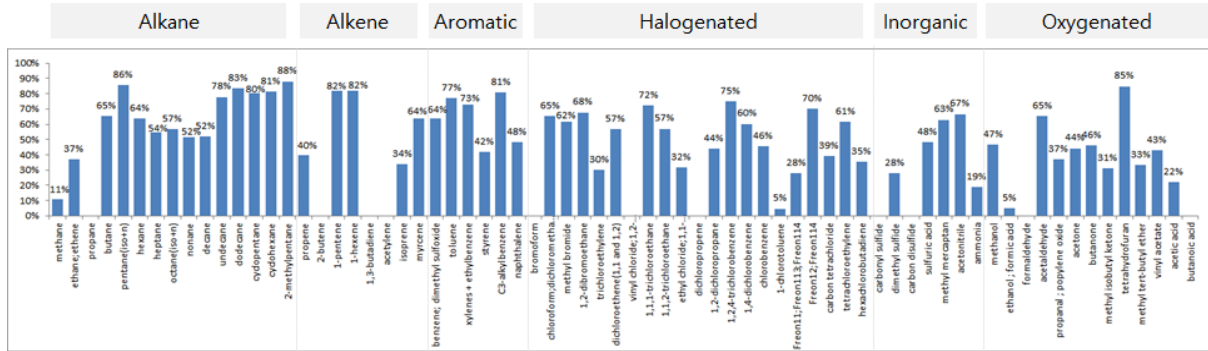


Fig. 13. Estimated shipping emissions source profiles for gaseous pollutants at port based on the spatial analysis.

(S)원소를 포함하는 무기성물질, 아세트알데하이드 등을 포함하는 산화성물질 이었다. 하지만 사실상 풍상측과 풍하측 사이에 선박배출원만 존재하는 것이 아니므로, 3.4.2장에서는 풍하측 지점에서 SHIT-MS로 측정된 가스상물질의 시간평균농도 자료를 활용하여 수용모델 기술을 적용하고 선박배출과 관련한 휘발성 유기성화합물을 포함한 가스상물질의 소스프로파일을 분석하고자 하였다.

### 3.4.2 수용모델링을 활용한 항만지역 가스상물질 주요오염원 분석

수용모델링의 입력자료 준비 및 분석과정은 3.3.1장에 기 설명하였다. 부산항 제5부두 지점에서 SIFT-MS로 측정된 가스상물질 70항목별 시간평균농도 자료를 활용하였고, PMF 수용모델링에서 오염원 분류시 비연소/연소 관련 오염원을 구분하기 위해 연료의 불완전연소를 설명해주는 대기오염측정소(북항)의 일산화탄소(CO) 항목도 입력자료에 포함시켜, 총 71항목을 입력자료로 사용하였다. 모델링 수행결과로 분류된 오염원별 70개항목 합계농도 산출시, 오염원별 화학지문에 차이에 따른 물질별 휘발도 특성영향을 최소화 하기 위해 측정자료(ppbv)에 기온·기압을 보정한 환산농도( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )를 모델 입력값으로 사용하였다. 주요요인을 3~9개로 변경하면서 분석한 결과, 5개로 분류하는 경우 모델링 해가 가장 안정적이었으며, 가스상물질의 PMF 소스프로파일 및 오염원별 시공간적 특성을 분석한 결과는 그림 14~16에 나타내었다.

그림 14a의 첫 번째 PMF 소스프로파일(F1)은 고분자알칸(펜탄 39.7%, 헥산 39.7%, 헵탄 37.9%, 옥탄 53.0%, 노난 49.5%, 데칸 58.2%, 언데칸 58.7%, 도데칸 66.4%), 일부 방향족물질(스타이렌 43.3%), 대부분의 할로겐족물질(에틸클로라이드 24.4% ~ 브로모포

름 70.2%), 황함유물질(이황화탄소 58.3%, 황산 51.7%, 황화카르보닐 42.0%) 및 산화성유기물(아세트산 44.1%, MTBE 39.2% 등)의 상대적 기여도가 컸다. 이 물질들은 3.4.1장 단면공간분석 결과(그림 13)에서 선박배출과 관련이 있을 것으로 예상되는 가스상물질과 대부분 일치하였다. 또한 불완전연소 지시자인 일산화탄소(CO)의 상대적 기여도는 8.2%로 분석되어 연소관련 오염원으로 추정되었다. 그림 15a에서 보듯이 일변화는 오후시간대 농도가 높은 경향을 보였으며, 계절적으로는 하절기 농도가 높았으며, 남풍계열 특히 남동풍 계열의 바람이 불 때 농도가 높은 것으로 나타났다. 자동차의 배출가스 대비 선박 배출가스에는 C>9 이상의 알칸, 방향족 등 고분자물질의 비중이 크다는 연구결과도 있다<sup>10)</sup>. 따라서 이 요인은 컨테이너선 등 선박에서 배출되는 가스상물질과 관련 있는 것으로 판단된다.

두 번째 PMF 소스프로파일(F2)은 불완전연소 지시자인 일산화탄소(CO)가 34.7%로 큰 비중을 차지하였으며, 저분자알칸(메탄 29.1%, 프로판 25.5%), 알켄(1,3부타디엔 29.8%, 아세틸렌 31.3%) 등으로 설명되었다(그림 14b). 그림 15b에서 보듯이 시간별 농도 변동폭은 큰 편이었으며, 전반적으로 오전보다는 오후가 높은 농도 수준을 나타내었다. 계절적 농도분포 분석 결과 흥미롭게도 이 요인과 관련한 가스상물질 농도가 2020년 8월말부터 급격하게 감소하였는데, 이는 2020년 9월 1일부터 내외항선에 시행된 정박시 초저유황유 사용(외항선 0.5% → 0.1%, 내항선 3.5% → 0.1%) 규제시기와 일치한다. 첫 번째 요인처럼 남풍계열의 바람이 불 때 농도가 증가하는 경향이 있었으나, 풍속이 약할 때 농도가 높아지는 국지적 배출영향은 첫 번째 요인보다 더 큰 것으로 나타났다. 따라서 두 번째 요인도 선박배출과 관련한 것으로 판단되며 국지적 배

출영향이 큰 것은 정박시 배출과 관련있는 것으로 판단된다. 다만 PMF 모델링에서 선박배출 요인이 두개로 분리된 것은 2020년 9월부터 정박선박에 대한 연료규제 강화와 관련한 대기질 변동성을 PMF에서는 기존 배출요인과는 다른 요인으로 분류했기 때문으로 판단된다. 두 번째 요인의 소스프로파일은 첫 번째 소스프로파일처럼 황을 포함한 물질 및 기타 가스상물질의

기여도가 크진 않았으며, 이는 연료개선으로 엔진 실린더내 황에 의한 부식을 막기 위해 쓰이는 윤활유 소비량 감소가 유기성물질 배출을 감소시킨다는 연구결과와 연관이 있는 것으로 판단된다<sup>19, 20</sup>.

그림 14c의 PMF 소스프로파일(F3)은 불완전연소 지시자인 일산화탄소(CO)의 비중은 3.2% 낮은 수준이었으며, 고분자알칸(사이클로펜탄 43.6%, 싸이클로헥

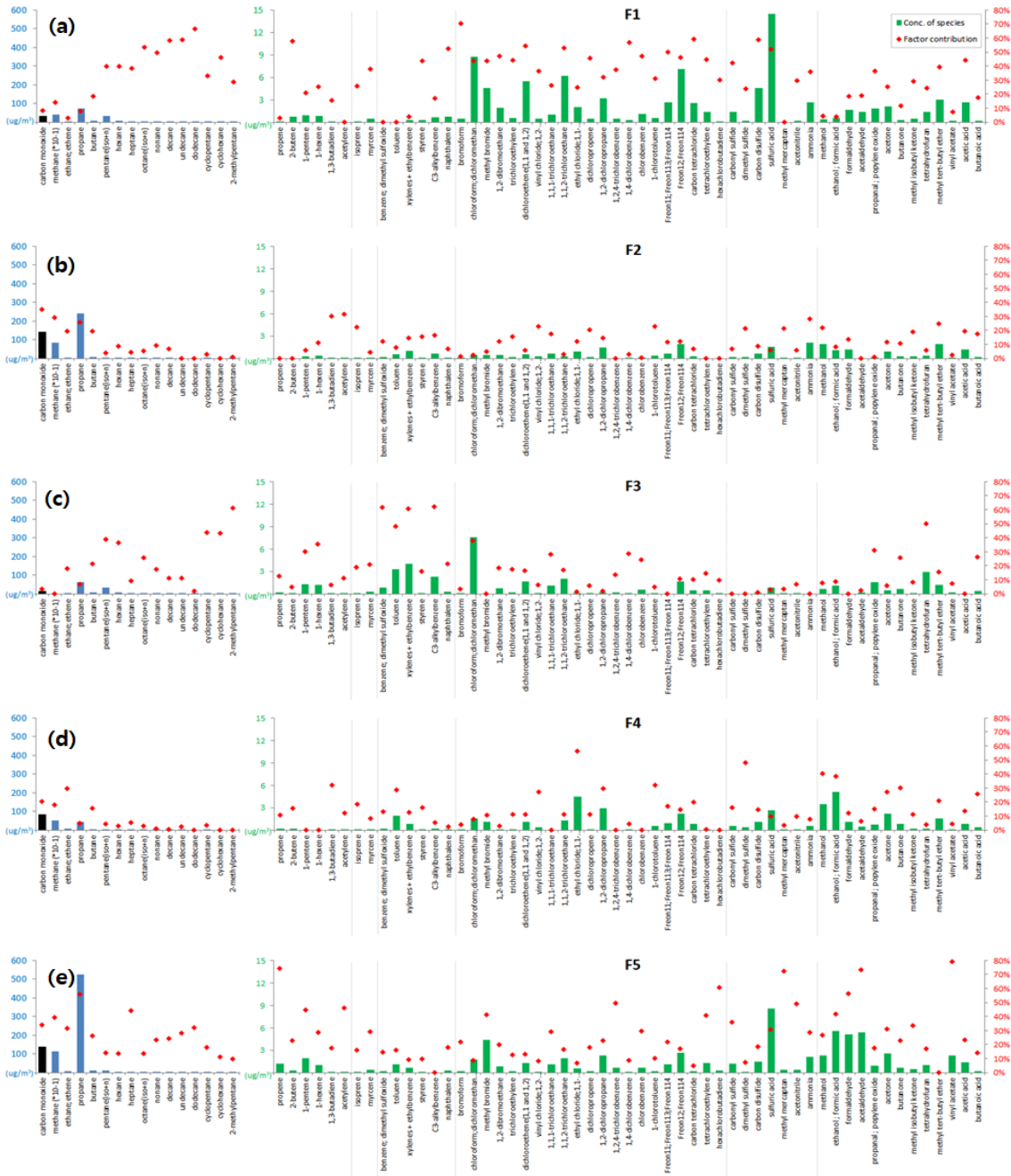


Fig. 14. PMF source profiles of gaseous species at harbour site (Bukhang A).



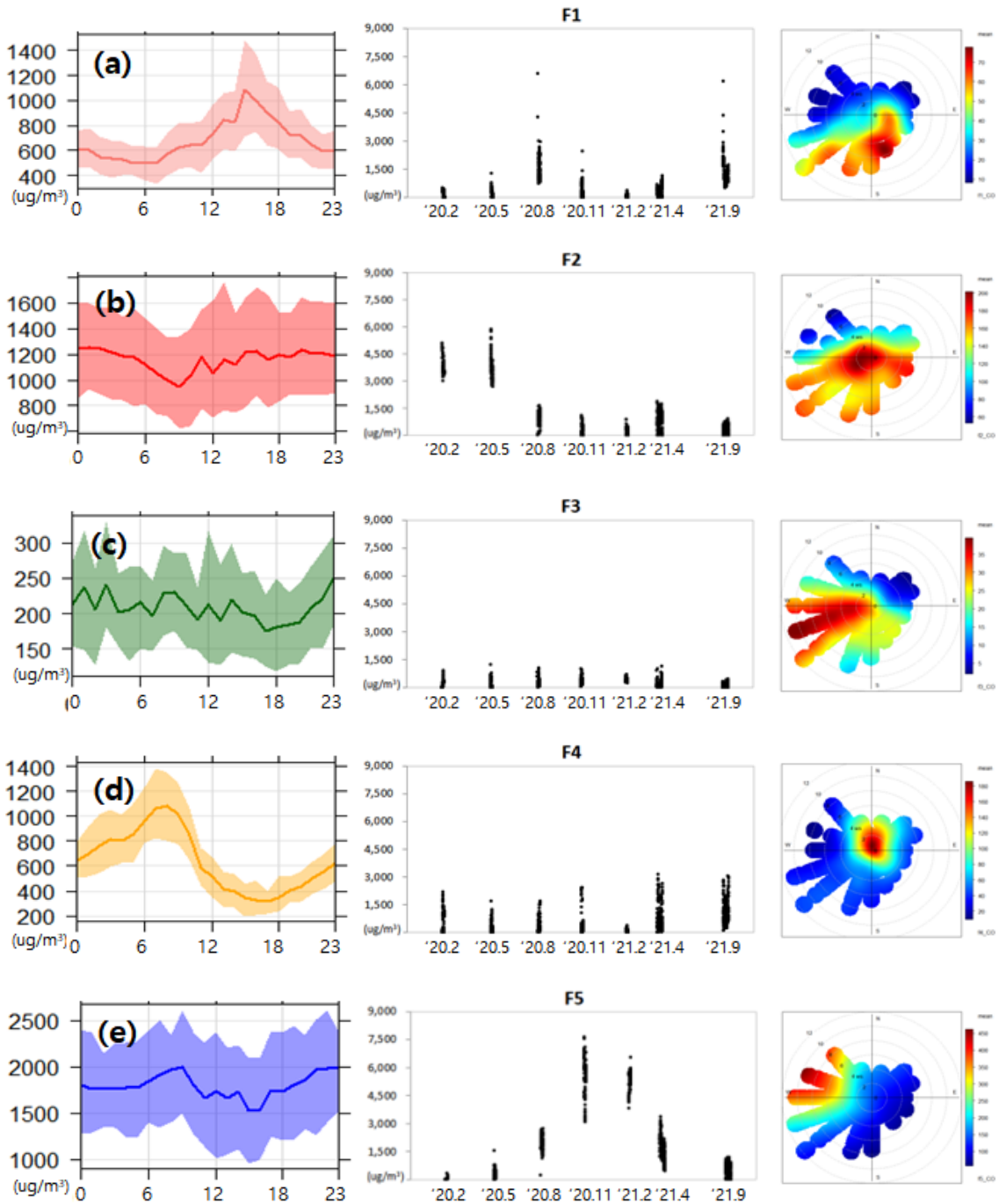


Fig. 15. The spatial and temporal variations of PMF source-specific sum of gaseous pollutants concentrations.

산 43.2%, 2메틸펜탄 61.2%), 방향족탄화수소(벤젠 61.2%, 톨루엔 47.8%, 자일렌+에틸벤젠 60.3%, C3-알킬벤젠 62.0%)와 에테르물질인 테트라하이드로퓨란 (49.8%)로 설명되었다. 도심지역에서 방향족탄화수소 물질 중 BTEX의 최대 배출원은 가정용-상업용 용매사용이라는 것은 국내-외 배출량보고서 및 많은 연구는

문에서 공통적으로 언급되었다<sup>1, 21, 22, 23</sup>. 테트라하이드로퓨란은 공업용 접착제, 특수페인트, 고무합성 등을 위한 추출용매로 흔히 사용된다. 그림 15c에서와 같이 일변동성 및 계절변동성은 크지 않은 편이었으며, 내륙지역에서 부두지점까지 서풍계열의 바람이 불 때 농도가 높아지는 경향을 보였다. 따라서 이 요인은

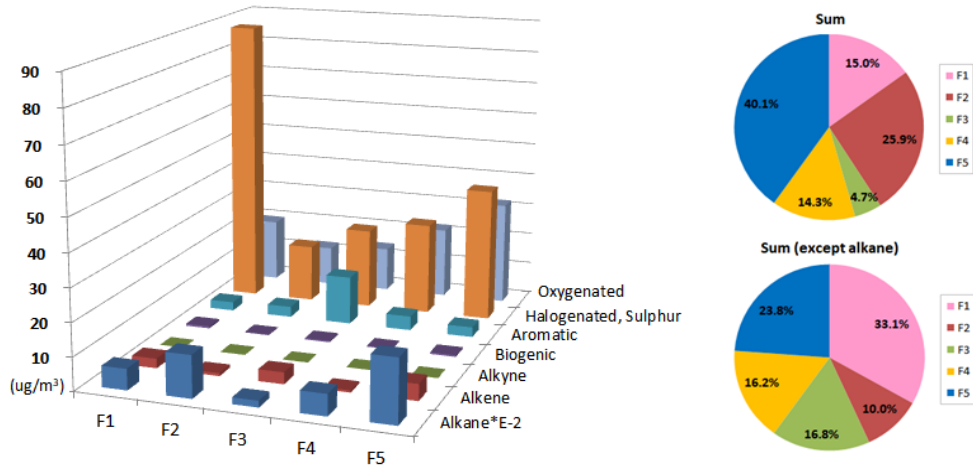


Fig. 16. PMF source-specific sum of gaseous pollutants' concentrations depending on chemical functional groups.

가정용·상업용 용매사용과 관련한 소스프로파일로 판단된다.

그림 14d의 PMF 소스프로파일(F4)은 불완전연소 지시자인 일산화탄소(CO)의 비중은 20.1%로 비교적 높은 수준이었다. 알칸 중 에탄(29.2%), 알켄 중 1,3 부타디엔(32.1%), 방향족 중 톨루엔(28.6%), 할로겐족 중 에틸클로라이드 또는 1,1-디클로로에탄(55.9%), 산화물 중 알콜계열인 메탄올(40.2%)과 에탄올(38.1%) 등으로 설명이 되었다. 그림 15d에서와 같이 오전시간대 최대농도를 보였으며 측정지점에서의 국지적배출 영향이 컸다.

그림 14e의 PMF 소스프로파일(F5)은 불완전연소 지시자인 일산화탄소(CO)의 기여도가 33.9%로 2번째 요인과 함께 최대 비중을 차지하였다. 알칸 중 프로판(55.5%)과 헵탄(43.8%), 알켄 중 프로펜(74.1%), 1-펜텐(44.4%), 아세틸렌(45.8%) 등으로 요인이 설명되었다. 도시대기 중 프로판(propane)은 가솔린 차량에서의 휘발과 관련된다는 연구결과<sup>24, 25, 26)</sup>, 헵탄(heptane)은 도로변에서의 차량배출과 관련있다는 연구결과<sup>21)</sup>, 프로펜(propene)은 자동차 배출가스 및 터널등에서 모니터링되고 있는 자동차 내연기관 배출과 관련한 지시자라는 연구결과<sup>24, 27)</sup>, 도시대기 중 휘발성 유기화합물의 배출강도가 아세틸렌(acetylene)에 비례한다는 연구결과<sup>28)</sup> 등을 토대로 이 요인이 자동차배출과 관련 있는 것으로 판단되었다. 뿐만아니라 그림 15e와 같이 출·퇴근 시간대 농도 상승 및 겨울철 농도 상승은 자동차 배출과 관련한 오염원임을 부가적으로 설명해준다.

PMF 소스프로파일 결과를 활용해 화학적 작용기별

로 분류한 70항목 가스상물질 평균농도합을 오염원별로 비교한 결과(그림 16), 알칸농도가 비교적 높은 자동차오염원(F5)의 기여도가 40.1%로 최대였고, 이어 알칸 및 무기성 가스상물질로 구분되는 선박배출원(F2)이 25.9%, 할로겐물질 및 황을 포함한 무기성가스로 구분되는 또 다른 선박배출원(F1)이 15.0% 기여하는 것으로 분석되었다. 비교적 농도가 높은 편인 알칸 15항목을 제외한 55항목으로 평균농도합을 비교한 결과, 대부분의 할로겐물질 등 무기성가스로 구분되는 선박배출원인 F1이 33.1%로 기여도가 가장 컸고, 이어 자동차오염원(F5)이 23.8%를 차지하였다.

### 3.4.3 수용모델링 결과기반 항만배출에 의한 2차 유기성미세먼지(SOA) 및 오존(OPF) 생성영향

본 장에서는 3.4.2장에서 항만지역에서 SIFT-MS로 측정된 휘발성유기화합물질(VOC) 등 가스상물질을 입력자료로 수행한 수용모델링에서 얻어진 PMF 소스프로파일을 활용하여 오염원별로 2차유기성에어로졸 생성량(식7)과 오존생성량(식8)을 추정하였다<sup>29)</sup>. 본 연구에 사용된 물질별 유기성에어로졸 생성수율(SOA yield) 및 광화학오존생성잠재능(POCP)은 표2에 요약하였다.

$$SOA_i = VOC_i \times SOA\ yield_i \dots\dots\dots (식7)$$

- $SOA_i$  : 휘발성유기오염물질  $i$ 에 의한 유기성에어로졸 잠재생성량( $ng/m^3$ )
- $VOC_i$  : 휘발성유기오염물질  $i$ 의 가스상농도(ppb)
- $SOA\ yield_i$  : 휘발성유기오염물질  $i$ 에 의한 유기성에어로졸 생성수율

$$OFP_i = VOC_i \times (MW_i / 22.4) \times POCP \dots\dots\dots (식8)$$

- $OFP_i$  : 휘발성유기오염물질  $i$ 에 오존 잠재생성량 ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )
- $VOC_i$  : 휘발성유기오염물질  $i$ 의 가스상농도(ppb)
- $MW_i$  : 휘발성유기오염물질  $i$ 의 분자량(g/mol)
- 22.4 : 1몰당 부피( $\ell/\text{mol}$ )
- $POCP_i$  : 휘발성유기오염물질  $i$ 의 광화학오존생성 잠재능

수용모델로 추출한 항만지역 가스상물질의 5개 주요오염원별 이차유기성애어로졸 생성량과 오존잠재생성량을 분석한 결과(그림 17), 오염원별로 계절적 특징 및 기여도가 상이한 것으로 나타났다. 이차유기성애어로졸(그림 17a)의 경우 선박배출요인(F1)은 하절기 유기성애어로졸 생성에 기여하는 정도가 큰 반면, 나

머지요인(F2~F5)은 동절기 유기성애어로졸 생성에 기여하는 정도가 큰 편이었다. 이러한 계절적 경향은 오존잠재생성량(그림 17b)도 유사하였다.

평균적으로, 북항지점에서 측정한 가스상물질에 의해 생성가능한 이차유기성애어로졸 4,772  $\text{ng}/\text{m}^3$ 은 선박배출요인(F1 및 F2) 37.8%, 가정용-산업용 유기용제사용요인(F3) 32.5%, 자동차요인(F5) 17.9%, 기타 국지적배출요인(F4)이 11.8% 순으로 기여하는 것으로 추정되었다. 한편 잠재적 오존생성량 24,204  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 에 기여하는 주요오염원은 자동차요인(F5) 39.2%, 선박배출요인(F1 및 F2) 36.4%, 유기용제사용요인(F3) 17.6%, 기타 국지적배출요인(F4) 6.8% 순으로 추정되었다. 따라서 항만지역에서 배출되는 가스상물질은 이차유기성애어로졸 생성에, 자동차에서 배출되는 가스상물질은 오존생성에 크게 관여하는 것으로 판단된다. 특히 선박배출요인이 대기중 가스상물질 농

Table 2. Secondary organic aerosol yield and photochemical ozone creation potential value used in this study

Group	Species	Chemical formula	MW	SOA yield	POCP value
alkane	ethane: ethene	$\text{C}_2\text{H}_6$ ; $\text{C}_2\text{H}_4$	30.07		8
	propane	$\text{C}_3\text{H}_8$	44.1		14
	butane	$\text{C}_4\text{H}_{10}$	58.12		29.5
	pentane(iso+n)	$\text{C}_5\text{H}_{12}$	72.15		37
	hexane	$\text{C}_6\text{H}_{14}$	86.18		40
	heptane	$\text{C}_7\text{H}_{16}$	100.21	40	35
	octane(iso+n)	$\text{C}_8\text{H}_{18}$	114.23	98	34
	nonane	$\text{C}_9\text{H}_{20}$	128.2	434	34
	decane	$\text{C}_{10}\text{H}_{22}$	142.29	926	36
	undecane	$\text{C}_{11}\text{H}_{24}$	156.31	1880	36
	cyclohexane	$\text{C}_6\text{H}_{12}$	84.16	150	28
	2-methylpentane	$\text{C}_6\text{H}_{14}$	86.18		41
	alkene	2-butene	$\text{C}_4\text{H}_8$	56.106	
1-pentene		$\text{C}_5\text{H}_{10}$	70.13		95
1-hexene		$\text{C}_6\text{H}_{12}$	84.1608		88
acetylene		$\text{C}_2\text{H}_2$	26.04	49	7
isoprene		$\text{C}_5\text{H}_8$	68.12	185	114
aromatic		benzene: dimethyl sulfoxide	$\text{C}_6\text{H}_6$ ; $\text{C}_2\text{H}_6\text{OS}$	78.11	1288
	toluene	$\text{C}_7\text{H}_8$	92.14	439	44
	xylenes + ethylbenzene	$\text{C}_8\text{H}_{10}$	106.16	316	70.5

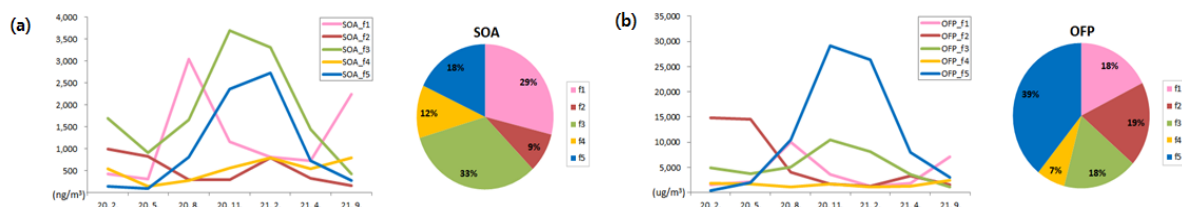


Fig. 17. Ozone formation potential and secondary organic aerosol formation depending on major sources derived PMF analysis.

도기여도가 비교적 큰 편인 하절기기간을 대상으로 선박연료(황함량 0.1% 미만) 규제가 강화되기 전(2020년 8월, 3,355 ng/m<sup>3</sup>)과 이후(2021년 9월, 2,414 ng/m<sup>3</sup>)의 이차생성유기성애어로졸 잠재생성량을 비교한 결과 선박배출과 관련한 이차생성유기성애어로졸 감소율은 28%(0.94 ug/m<sup>3</sup>)로 분석되었다.

### 3.5 항만 배출량 관리에 따른 부산지역 대기질 영향

#### 3.5.1 시나리오 분석결과

배출량 관리를 통한 미세먼지 저감효과를 정량적으로 추정하기는 쉽지 않다. 따라서 본 장에서는 수치모델(CMAQ-BFM) 결과를 참고하여 초미세먼지 모델농도에 부산지역배출 영향이 크면서 선박배출의 기여도도 큰 하절기 기간(2020년 8월 20일~26일)을 연구대상일로 선정하고, 수치모델(CMAQ-WRF\_FNL-SMOKE)을 활용하여 선박배출량 규제강화에 따른 초미세먼지 저감효과를 평가하고자 하였다. 시나리오 설계내용은 표 3에 요약하였으며, 초미세먼지 저감효과는 배출량 관리전(C<sub>0</sub>) 대비 배출량 관리후(C<sub>n</sub>) 초미세먼지 농도차이로 산정하였으며, 1 km<sup>2</sup> 격자별 전후 농도차이로 영향지역 공간분포를 분석하였다.

Table 3. Design for CMAQ-WRF-SMOKE sensitivity analysis depending on emission reduction strategies (20 August 2020 - 26 August 2020)

Case	Scenarios
C0	2017 CAPSS emissions
C1	Sulphur reduction in shipping fuels (3.5% → 0.5%)
C2	Sulphur reduction in shipping fuels (3.5% → 0.1%)
C3	Sulphur reduction in shipping fuels (3.5% → 0.1%) & Decrement of shipping fuel usages (30%)
C4	Sulphur reduction in shipping fuels (3.5% → 0.1%) & Decrement of shipping fuel usages (30%) except for NOx
C5	Sulphur reduction in shipping fuels (3.5% → 0.1%) & Decrement of shipping fuel usages (30%) except for VOC

그림 18에서와 같이 선박연료 중 황함량 감축정도가 클수록 초미세먼지 저감효과가 큰 것으로 나타났으며, 지역별로는 남부~서부권역의 해안인접지역이나 서부

권역 내륙안쪽의 초미세먼지 저감효과가 큰 것으로 분석되었다.

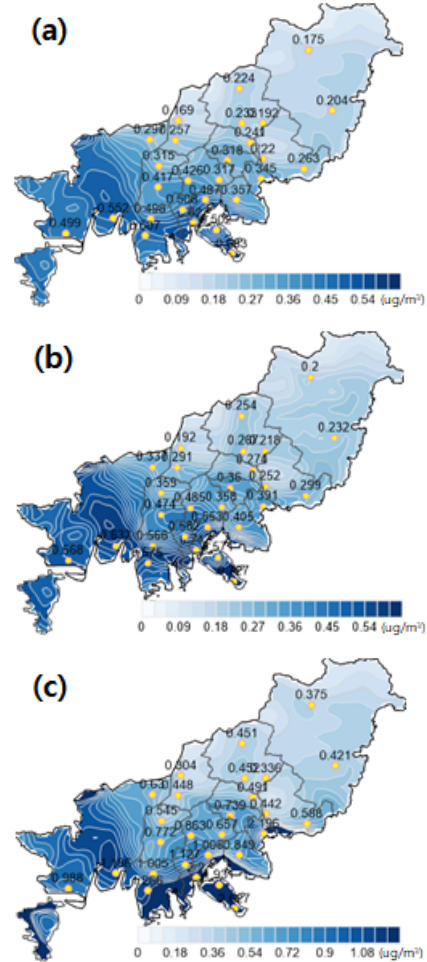


Fig. 18. Sensitivity analysis results for PM<sub>2.5</sub> concentrations depending on shipping emissions control strategies on study period. (a) case1: sulphur reduction in shipping fuel from 3.5% to 0.5%, (b) case 2 : sulphur reduction in shipping fuel from 3.5% to 0.1%, (c) case 3: sulphur reduction in shipping fuel from 3.5% to 0.1% and reduction of fuel usages by controlling shipping speed at emissions control area.

그림 18c의 Case 3에서 황함량감축(3.5% → 0.1%) 및 선박속도규제(12노트 이하)를 통한 연료소모량(대기오염물질배출량) 30% 감축시 저감되는 초미세먼지 구성성분별 기여정도는 그림 19에 분석하였다. 그림 19a에서와 같이 연료중의 황(S)함량 감축은 초미세먼지 중 황산이온(SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>) 농도저감에 기여하였고, 유사지역의 암모늄이온(NH<sub>4</sub><sup>+</sup>) 농도 저감에도 기여하였다. 이는 대기중으로 배출된 이황산가스(SO<sub>2</sub>)가 황산가스

( $H_2SO_4$ )로 산화된 후 대기중 암모니아가스( $NH_3$ )와 반응하여 황산염을 생성하는 프로세스가 초미세먼지 이차생성의 주요 메카니즘이므로 두 이온물질의 저감농도 공간분포가 유사한 것으로 판단된다. 또한 선박의 연료사용량 감소로 인한 질소산화물( $NO_x$ ) 배출량 감소는 초미세먼지 중 질산이온( $NO_3^-$ )의 감소와 관련 있는 것으로 추정되며 암모늄이온( $NH_4^+$ ) 저감농도 공간분포와 일부 겹치는 것으로 나타났다. 이 또한 연료의 연소등을 통해 배출된 질소산화물이 질산가스( $HNO_3$ )로 산화되어 대기중 암모니아가스( $NH_3$ )와 반응하여 질산염을 생성하는 프로세스가 초미세먼지 이차생성의 또다른 주요 메카니즘이기 때문에 두물질의 저감농도 공간분포가 일부 겹치는 것으로 판단된다. 흥미롭게도 황산염 및 질산염 등 무기성 에어로졸(SIA)의 저감효과는 서부권역이 큰 반면, OC 등 유기성 에어로졸(SOA)은 해안에 인접한 남부권역이 큰 것으로 나타났다. 이는 타지역 대비 공단이 밀집한 서부권역의 경우 산가스를 중화시킬수 있는 암모니아( $NH_3$ ) 농도가 풍부하여 무기성 에어로졸이 생성되기 유리한 대기환경조건이므로, 항만지역에서 배출되는 산가스의 감소로 인한 이차생성 무기성 에어로졸 저감 효과가 크기 때문으로 판단된다.

Case 3 시나리오에서 질소산화물( $NO_x$ )의 배출량 감축을 제한한 경우(Case 4) 또는 휘발성유기화합물질(VOC)의 배출량 감축을 제한한 경우(Case 5)로 수치모델을 수행하여, Case 3 시나리오에서 질소산화물 혹은 휘발성유기화합물(VOC) 배출량 감소로 인한 초미세먼지 저감효과가 어느정도 기여하는지를 각각 그림 19b와 그림 19c에 분석하였다. 그림 19b에서와 같이 Case 3 시나리오에서 선박연료 사용량 감소로 인한 대기 중 질소산화물( $NO_x$ ) 배출량 감축은 부산지역 전역의 초미세먼지 농도저감에 기여하였으며, 특히 초미세먼지 구성성분 중 질산이온( $NO_3^-$ )과 암모늄( $NH_4^+$ ) 이온의 농도감소 지역과 일치하였다. 하지만 황산이온( $SO_4^{2-}$ )의 경우 동부·중부권역에서는 대기중 질소산화물 배출량 감소로 인한 황산이온의 저감효과가 있는 반면, 해상 및 남부·서부권역에서는 오히려 황산이온의 증가를 유발하였다. 암모니아 이온과의 결합우선순위는 황산이온, 질산이온 순이므로<sup>30)</sup>, 질소산화물의 배출량 감소로 인한 잉여 암모니아 증가가 황산염 증가에 기여했다는 설명보다는 대기중 질소산화물( $NO_x$ ) 농도와 역의 상관관계가 있는 오존( $O_3$ )농도 증가에 의한 효과로 판단된다. 즉 질소산화물( $NO_x$ )의 감소가 오존농도의 증가를 유발하고, 이어 오존라디칼이 가스상

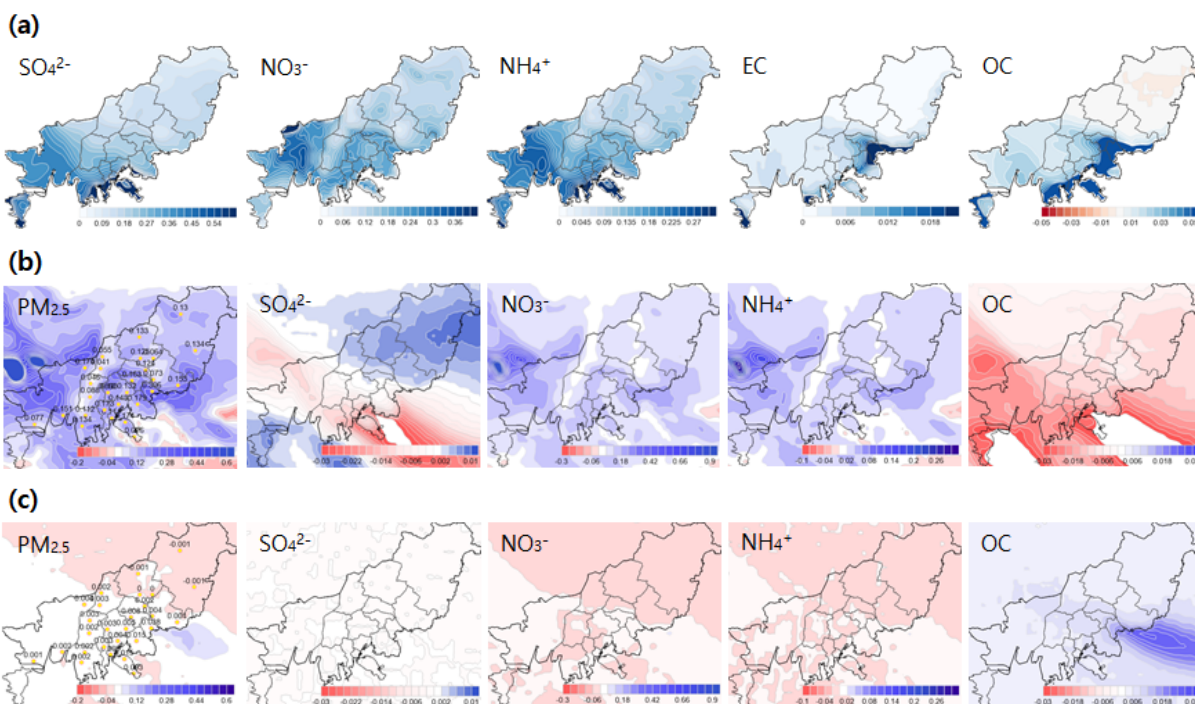


Fig. 19. (a) Sensitivity analysis results of major components of  $PM_{2.5}$  in Case 3, (b) contribution of reduction in  $NO_x$  emissions, (c) contribution of reduction in VOC emissions.

물질의 산화( $\text{SO}_2 \rightarrow \text{SO}_3 \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_4$ ) 속도증가에 기여하기 때문으로 생각된다. 시나리오 분석에서 질소산화물 배출량 감축에 따른 초미세먼지 농도 증가효과( $\text{NO}_x$  disbenefit)와 관련한 연구결과는 기 보고된바 있다<sup>31,32)</sup>. 질소산화물( $\text{NO}_x$ ) 배출량 감축으로 인한 유기탄소(OC) 농도증가 역시 오존라디칼 농도증가로 인한 유기물생성 수율속도 증가가 원인으로 판단된다. 그림 19c에서와 같이 Case 3 시나리오에서 선박연료 사용량 감소로 인한 대기 중 휘발성유기화합물(VOC) 배출량 감축은 부산지역 전체의 이차생성유기성애어로졸(SOA)의 감소에 기여하였으며, 감소폭은 내륙대비 해상에서 큰 것으로 나타났으며, 내륙지역 중에는 중부권역에서 감소정도가 큰 것으로 분석되었다. 하지만 무기성 이온물질의 농도저감에 미치는 영향을 미미한 것으로 나타났다.

#### 4. 결론

선박연료 중 황(S)함량의 점진적 규제로 1~9월 기준 부산 항만지역에서는 규제전(2019) 대비 규제후(2021) 초미세먼지( $\text{PM}_{2.5}$ ) 직접-이차배출량(이하 '배출량')이 57.1% 감소한 것으로 추정된다. 특히 규제가 시작되기 시작한 2020년 1월을 전후로 초미세먼지 배출량이 급격하게 감소하는 것으로 추정되며, 측정농도 분석결과 아황산가스( $\text{SO}_2$ )의 경우 항만대기 중에서 큰 폭으로 감소하였고 도시대기 중에도 점진적으로 감소하고 있는 추세이다. 뿐만 아니라 하절기 초미세먼지 중 황산염의( $(\text{NH}_3)_2\text{SO}_4$  등) 기여도가 항만지역(29.4% → 25.4%)을 비롯한 도시대기(32.9% → 21.8%)에서 감소하고 있는 등 화학적 조성에도 변화가 있는 것으로 나타나, 선박의 연료규제가 부산지역 초미세먼지 특성에 영향을 주는 것으로 판단된다.

초미세먼지 구성성분을 활용해 수용모델링을 수행한 결과, 선박배출과 관련한 바나듐과 비해염황산이온의 비율( $\text{nss-SO}_4^{2-}/V$ )은 부산신항(35), 장림동(107), 연산동(362) 순으로 증가하여 항만지역 배출가스가 내륙으로 이동하면서 이차무기성애어로졸 생성비율이 증가하는 것으로 나타났으며, 1~9월 기준으로 2019년 대비 2021년 항만배출요인으로 인한 초미세먼지 중 황산염농도는 부산신항 87.0%( $2.61 \rightarrow 0.34 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ), 연산동 83.2%( $3.51 \mu\text{g}/\text{m}^3 \rightarrow 0.59 \mu\text{g}/\text{m}^3$ )가 감소한 것으로 분석되어, 선박 배출량 규제는 부산지역 미세먼지농도 저감 및 조성변화에 일부 기여하는 것으로

판단된다. 특히 광화학수치모델을 이용한 민감도 분석 결과 선박연료의 황(S)함량 규제에 의한 초미세먼지 저감효과는 부산전역에 나타났으며, 특히 서부권역의 대기질 개선효과에 미치는 영향이 큰 것으로 나타났다.

부산북항에서 SIFT-MS로 측정된 가스상물질을 대상으로 수용모델링을 수행한 결과, 5가지 주요요인 중 선박배출은 이차유기성애어로졸 생성의 최대기여(37.8%) 요인이며, 정박시 초저유황유(0.1%)로의 연료 전환 규제 전후로 하절기 이차생성유기성애어로졸 잠재생성량이 28% 감소(2020년  $3.355 \mu\text{g}/\text{m}^3 \rightarrow$  2021년  $2.414 \mu\text{g}/\text{m}^3$ )한 것으로 분석되었다. 한편 광화학수치모델을 이용한 민감도 분석결과 하절기 항만지역의 휘발성유기화합물(VOC) 배출량 감소로 인한 초미세먼지( $\text{PM}_{2.5}$ ) 저감효과는 해상에 집중되고 일부 남부~중부권역에서 큰 것으로 나타나, 수용모델 결과 기반으로 항만지역에서 분석된 이차생성유기성애어로졸 잠재생성량 감소율(28%)로 부산전역의 초미세먼지 중 유기성분 감소효과를 설명하기엔 다소 괴리가 있을 것으로 판단된다. 하지만 측정값 분석결과 2019년 대비 2021년 초미세먼지 중 유기물 농도가 부산신항은  $2.3 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , 연산동은  $0.4 \mu\text{g}/\text{m}^3$  감소하는 것으로 조사되었으며, 특히 초미세먼지성분을 대상으로 수용모델링 수행결과, 내륙지역에 위치한 연산동에서 선박배출 기인 유기탄소(OC) 농도가 11.4% 감소(2020년  $0.246 \mu\text{g}/\text{m}^3 \rightarrow$  2021년  $0.218 \mu\text{g}/\text{m}^3$ )한 것으로 분석되어, 선박배출량 관리가 부산내륙지역 유기성애어로졸에도 일부 영향을 미쳤을 것으로 추정된다.

#### 참고문헌

1. 국립환경과학원, "2021 국가 대기오염물질 배출량 산정방법 편람 (IV)", (2021).
2. Donateo, A., Gregoris, E., Gambaro, A., Merico, E., Giua, R., Nocioni, A., Contini, D., "Contribution of harbour activities and ship traffic to  $\text{PM}_{2.5}$ , particle number concentrations and PAHs in a port city of the Mediterranean Sea (Italy)", *Environmental Science and Pollution Research*, **21**, pp.9415~9429, (2014).
3. Endresen, Ø., Sørgård, E., Sundet, J.K., Dalsøren, S.B., Isaksen, I.S., Berglen, T.F.,

- Gravir, G., "Emission from international sea transportation and environmental impact", *Journal of Geophysical Research: Atmospheres (1984-2012)*, **108**, (2003).
4. International Maritime Organization, "Annual Report", (2019).
  5. 부산광역시·경성대학교, "부산광역시 미세먼지 배출원별 배출량 상세조사", (2019).
  6. EPA, "Positive Matrix Factorization (PMF) 5.0 Fundamentals and User Guide".
  7. 보건환경연구원, "고농도 초미세먼지(PM<sub>2.5</sub>) 원인분석(8/4~7) (내부)", (2020).
  8. Jang, E., Alam, M.S., Harrison, R.M., "Source apportionment of polycyclic aromatic hydrocarbons in urban air using positive matrix factorization and spatial distribution analysis", **79**, *Atmospheric Environment*, pp.271~285(2013).
  9. Dabek-Zlotorzynska, E., Dann, T.F., Kalyani Martinelango, P., Celso, V., Brook, J.R., Mathieu, D., Ding, L., Austin, C.C., "Canadian national air pollution surveillance (NAPS) PM<sub>2.5</sub> speciation program: Methodology and PM<sub>2.5</sub> chemical composition for the years 2003-2008", *Atmospheric Environment*, **45**, pp.673~686(2011).
  10. Xiao, Q., Li, M., Liu, H., Fu, M., Deng, F., Lv, Z., Man, H., Jin, X., Liu, S., He, K., "Characteristics of marine shipping emissions at berth: profiles for particulate matter and volatile organic compounds", *Atmos. Chem. Phys.*, **18**, pp.9527~9545(2018).
  11. Mooibroek, D., Schaap, M., Weijers, E.P., Hoogerbrugge, R., "Source apportionment and spatial variability of PM<sub>2.5</sub> using measurements at five sites in the Netherlands", *Atmospheric Environment*, **45**, pp.4180~4191(2011).
  12. Crilley, L.R., Lucarelli, F., Bloss, W.J., Harrison, R.M., Beddows, D.C., Calzolari, G., Nava, S., Valli, G., Bernardoni, V., Vecchi, R., "Source apportionment of fine and coarse particles at a roadside and urban background site in London during the 2012 summer ClearfLo campaign", *Environmental Pollution*, **220**, pp.766~777(2017).
  13. Manousakas, M., Papaefthymiou, H., Diapouli, E., Migliori, A., Karydas, A.G., Bogdanovic -Radovic, I., Eleftheriadis, K., "Assessment of PM<sub>2.5</sub> sources and their corresponding level of uncertainty in a coastal urban area using EPA PMF 5.0 enhanced diagnostics", *Science of The Total Environment*, **574**, pp.155~164(2017).
  14. Becagli, S., Sferlazzo, D.M., Pace, G., di Sarra, A., Bommarito, C., Calzolari, G., Ghedini, C., Lucarelli, F., Meloni, D., Monteleone, F., Severi, M., Traversi, R., Udisti, R., "Evidence for heavy fuel oil combustion aerosols from chemical analyses at the island of Lampedusa: a possible large role of ships emissions in the Mediterranean", *Atmos. Chem. Phys.*, **12**, pp.3479~3492(2012).
  15. Viana, M., Amato, F., Alastuey, A., Querol, X., Moreno, T., García Dos Santos, S., Herce, M.D., Fernández-Patier, R., "Chemical tracers of particulate emissions from commercial shipping", *Environmental Science & Technology*, **43**, pp.7472~7477 (2009).
  16. Gentner, D.R., Isaacman, G., Worton, D.R., Chan, A.W., Dallmann, T.R., Davis, L., Liu, S., Day, D.A., Russell, L.M., Wilson, K.R., "Elucidating secondary organic aerosol from diesel and gasoline vehicles through detailed characterization of organic carbon emissions", *Proceedings of the National Academy of Sciences*, **109**, pp.18318~18323(2012).
  17. Contini, D., Gambaro, A., Belosi, F., De Pieri, S., Cairns, W.R.L., Donato, A., Zanotto, E., Citron, M., "The direct influence of ship traffic on atmospheric PM<sub>2.5</sub>, PM<sub>10</sub> and PAH in Venice", *Journal of Environmental Management*, **92**, pp.2119~2129(2011).

18. Cesari, D., Genga, A., Ielpo, P., Siciliano, M., Mascolo, G., Grasso, F., Contini, D., "Source apportionment of PM<sub>2.5</sub> in the harbour-industrial area of Brindisi (Italy): Identification and estimation of the contribution of in-port ship emissions", *Science of the Total Environment*, **497**, pp.392~400(2014).
19. Diesch, J.-M., Drewnick, F., Klimach, T., Borrmann, S., "Investigation of gaseous and particulate emissions from various marine vessel types measured on the banks of the Elbe in Northern Germany", *Atmos. Chem. Phys.*, **13**, pp.3603~3618(2013).
20. Liu, Z., Lu, X., Feng, J., Fan, Q., Zhang, Y., Yang, X., "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**, pp.202~221(2017).
21. Thera, B.T.P., Dominutti, P., Öztürk, F., Salameh, T., Sauvage, S., Afif, C., Çetin, B., Gaimoz, C., Keleş, M., Evan, S., Borbon, A., "Composition and variability of gaseous organic pollution in the port megacity of Istanbul: source attribution, emission ratios, and inventory evaluation", *Atmos. Chem. Phys.*, **19**, pp.15131~15156(2019).
22. UK Air Quality Expert Group. "Non-methane Volatile Organic Compounds in the UK", (2020).
23. 국립환경과학원·한국대기환경학회, "국가 대기오염물질 배출량 통계(CAPSS) 검증 및 개선", (2019).
24. Cai, C., Geng, F., Tie, X., Yu, Q., An, J., "Characteristics and source apportionment of VOCs measured in Shanghai, China", *Atmospheric Environment*, **44**, pp.5005~5014(2010).
25. Chen, C.-H., Chuang, Y.-C., Hsieh, C.-C., Lee, C.-S., "VOC characteristics and source apportionment at a PAMS site near an industrial complex in central Taiwan", *Atmos. Pollut. Res.*, **10**, pp.1060~1074(2019).
26. Gaimoz, C., Sauvage, S., Gros, V., Herrmann, F., Williams, J., Locoge, N., Perrussel, O., Bonsang, B., d'Argouges, O., Sarda-Estève, R., "Volatile organic compounds sources in Paris in spring 2007. Part II: source apportionment using positive matrix factorisation", *Environmental chemistry*, **8**, pp.91~103(2011).
27. Baudic, A., Gros, V., Sauvage, S., Locoge, N., Sanchez, O., Sarda-Estève, R., Kalogridis, C., Petit, J.-E., Bonnaire, N., Baisnée, D., "Seasonal variability and source apportionment of volatile organic compounds (VOCs) in the Paris megacity (France)", *Atmos. Chem. Phys.*, **16**, pp.11961~11989(2016).
28. Brown, S.G., Frankel, A., Hafner, H.R., "Source apportionment of VOCs in the Los Angeles area using positive matrix factorization", *Atmospheric Environment*, **41**, pp.227~237(2007).
29. Shin, H., Kim, J., Lee, S., Kim, Y., "Evaluation of the optimum volatile organic compounds control strategy considering the formation of ozone and secondary organic aerosol in Seoul, Korea", *Environmental Science and Pollution Research*, **20**, pp.1468~1481 (2013).
30. McMurry, P.H., Shepherd, M.F., Vickery, J.S., "Particulate matter science for policy makers: A NARSTO assessment", *Cambridge University Press*, (2004).
31. UK Air Quality Expert Group, "Fine Particulate Matter (PM<sub>2.5</sub>) in the United Kingdom", (2007).
32. 보건환경연구원, "미세먼지 관련 배출량 감축 시나리오 분석 결과보고 (내부)", (2018).