

## 1999년 4월부터 2000년 6월 까지 황해 덕적도에서 관찰된 대기오염물질 변화 특성

### Air Pollutant Variations Observed at Deokjeok Island in the Yellow Sea During April 1999 to June 2000

김영성\* · 이승복 · 김진영 · 배귀남 · 문길주 · 원재광<sup>1)</sup> · 윤순창<sup>1)</sup>  
한국과학기술연구원 대기자원연구센터, <sup>1)</sup>서울대학교 지구환경과학부  
(2002년 9월 9일 접수, 2003년 6월 30일 채택)

Y.S. Ghim\*, S.-B. Lee, J.Y. Kim, G.-N. Bae,  
K.-C. Moon, J.G. Won<sup>1)</sup> and S.C. Yoon<sup>1)</sup>  
*Air Resources Research Center, Korea Institute of Science and Technology*  
<sup>1)</sup>*School of Earth and Environmental Sciences, Seoul National University*  
(Received 9 September 2002, accepted 30 June 2003)

#### Abstract

Sulfur dioxide (SO<sub>2</sub>), ozone, total suspended particulates (TSP) and PM<sub>2.5</sub> were measured at Deokjeok Island in the Yellow Sea during April 1999 to June 2000. Although the emission amount of air pollutants is quite low in this small island of 36 km<sup>2</sup> with 1.4 thousand inhabitants, there are pollutant sources such as an oil-firing power plant and a wharf for ferryboat. The island is also influenced from the emissions from the greater Seoul area in the east and from China in the west. In order to characterize the pollutant variations due to interactions between transport and local emissions, the correlation between variations of SO<sub>2</sub> and ozone was investigated. Mass and ion concentrations of TSP and PM<sub>2.5</sub> were examined on selected episode days of positive and negative correlations between the two gaseous species in spring and winter. The effects of transport were pronounced on the days of positive correlation in spring with higher concentrations of ozone and PM<sub>2.5</sub>. TSP concentrations were also high on these days because of high wind speeds. On the days of negative correlation in spring, frequent fog associated with low wind speeds facilitated SO<sub>2</sub> oxidation and increased sulfate accompanied with decrease in nitrate in PM<sub>2.5</sub> and chloride in TSP. This latter phenomena was noticeable since it showed that chemical composition of fine particles could be significantly altered not only during the transport but also by local environment.

**Key words** : Transport effect, Local emissions, Chemical composition, Photochemical reaction, Sea fog

#### 1. 서 론

\* Corresponding author  
Tel : +82-(0)2-958-5817, E-mail : ysghim@kist.re.kr

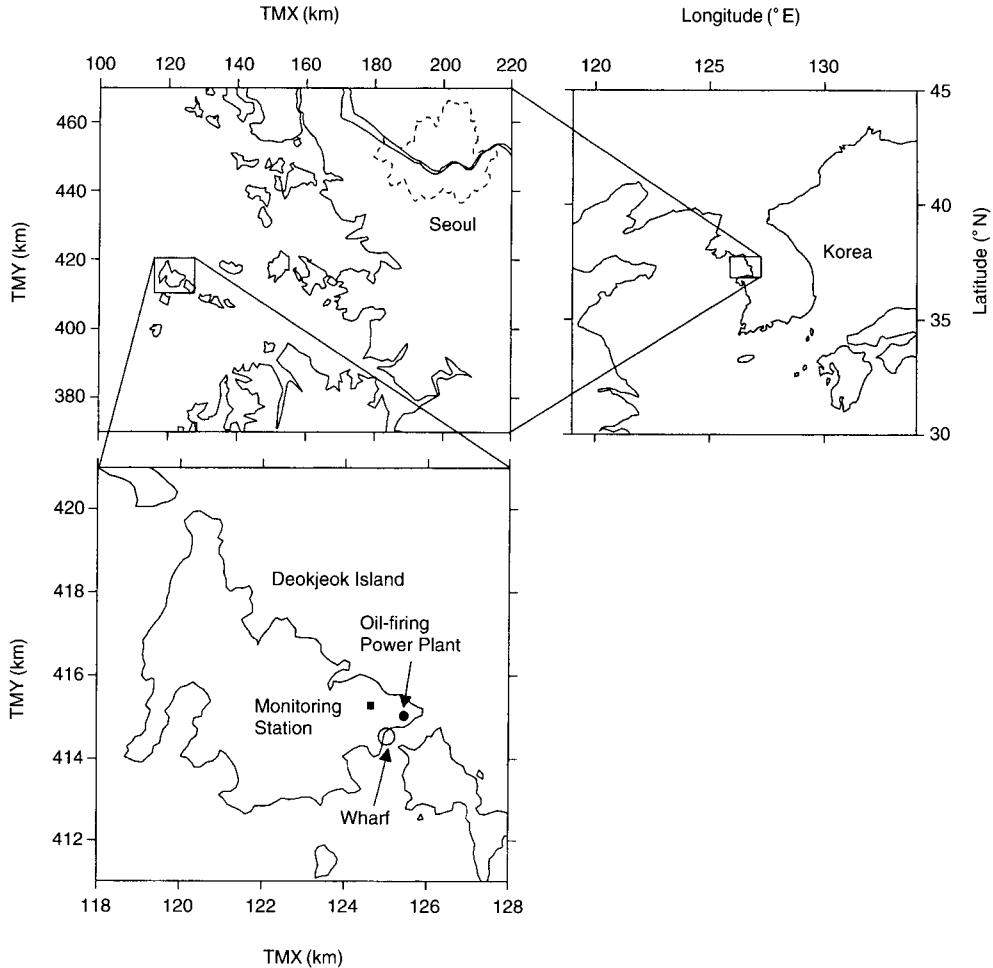


Fig. 1. Locations of Deokjeok Island and the monitoring station.

도가 감소하면서 중국으로부터 오염물질의 장거리 이동에 관심이 높아지고 있다. 이와 같은 관심은 1차 오염과 달리 지난 수년간의 노력에도 불구하고 오존, 미세먼지 등 2차 오염물질의 농도가 담보상태에 있거나 일면 악화되는 듯한 양상을 보이면서 더욱 증대되고 있다(김영성 등, 2002; 김영성, 2000). 그러나 오염물질의 장거리 이동이 우리나라의 대기질에 어떠한 형태로 영향을 미칠 것인가를 판단하는 것은 간단한 일이 아니다. 대기질 모델이 많은 부분에 답할 수 있는 것은 사실이지만 중국을 포함한 동북아시아의 오염물질 배출 자료가 상당 부분 미흡하다는 점 외에도 오염물질 장거리 이동에서

중요한 미세입자를 포함한 모델링은 아직 보편적이지 않다.

지금까지 장거리 이동에 관한 많은 연구들이 제주도 고산을 대상으로 하였다(김용표 등, 1999, 1996; Kim *et al.*, 1998). 제주도 고산은 우리나라에서 대표적인 청정 지역인 제주도에 위치하고 있을 뿐 아니라 인근에 두드러진 오염원이 없어 오염물질 장거리 이동을 조사하기에 이상적인 장소이다. 그러나 최근 김영성 등(2001)에 의하면 오염물질 장거리 이동의 영향이 지역별로 차이를 보이고 있어 남쪽 끝 제주도에서의 연구만을 토대로 우리나라에 대한 장거리 이동의 영향을 판단하기에는 충분치

않을 수 있음을 시사하고 있다. 이에 따라 제주도 고산과 인천 강화 석모도, 충청남도 태안 파도리 등에서의 측정 결과들이 비교되었고(Lee *et al.*, 2001; 이종훈 등, 1997) 정부에서도 1990년대 중반부터 이들 장소 외에 경상남도 거제도, 경상북도 울릉도에 국가 배경농도 측정소를 운영하고 있다(환경부와 국립환경연구원, 2000).

본 연구는 국가 배경농도 측정소가 설치된 강화 석모도에서 남서쪽으로 약 50 km 떨어진 황해상 덕적도에서의 측정 결과에 관한 것이다. 강화 석모도 측정소가 수도권에 인접하여 이의 영향이 작지 않을 것으로 예상되는데 비하여 덕적도는 어느 정도 거리를 확보한 상태에서 수도권과 같은 권역에 있어 수도권에 대한 오염물질 장거리 이동의 영향을 알아볼 수 있는 좋은 위치이다(그림 1). 그러나 총면적 36 km<sup>2</sup>, 총인구 약 1,400명으로 아주 작은 섬은 아니며 측정소 인근에 유류 발전시설과 선착장이 있어 국지 오염의 영향도 있을 수 있다. 따라서 원칙적으로, 중국 혹은 아시아 대륙으로부터 장거리 이동과 한반도로부터의 근거리 이동, 그리고 인접지역 배출에 의한 국지 영향이 모두 가능하다. 본 연구에서는 1999년 4월부터 2000년 6월까지 약 15개월간 덕적도에서 연속 혹은 집중 측정기간 중 기체상 물질과 입자의 측정 결과를 분석하였다.

## 2. 측정 및 분석

### 2.1 측정 지점

덕적도는 그림 1에서 보는 것과 같이 남북으로는 황해의 중간쯤에 위치해 있고 중국 산둥반도로부터

동쪽으로 약 330 km, 인천과 강화도로부터는 남서방향으로 약 50 km 거리에 있다. 섬의 90%가 임야이며 북쪽에 약 300 m의 봉우리가 있다. 대기오염물질 측정소는 동쪽 끝 야산의 정상 부근 해발 160 m에 위치한 한국통신 전화 중계소 단층 건물 옥상에 설치하였으며(126° 09'E, 37° 13'N), 기상청의 자동기상관측장비가 같은 옥상에 있다.

주요 대기오염물질 배출시설로는 동쪽에 소형 경유 화력발전소가, 남동쪽에 선착장이 있다. 마을은 크게 선착장을 중심으로 한 지역과 섬의 서쪽, 그리고 섬의 북쪽에 분포되어 있으며 약 900명의 상주 인구가 비슷한 비율로 거주하고 있다. 남동쪽에 인접한 소야도에도 약 300명의 주민이 거주하고 있다. 연료로는 저유황 경유와 LPG를 사용한다. 덕적도 등 인근 도서를 포함하는 웅진군의 단위 면적당 오염물질 배출은 인구 밀도가 낮아 인접한 강화, 태안, 그리고 청정 지역으로 알려진 복제주군에 비하여 TSP가 태안군보다 약간 많을 뿐 월등하게 적다(이승복 등, 2002).

### 2.2 방법

1999년 4월 9일부터 2000년 6월 18일까지 SO<sub>2</sub>와 오존, TSP (total suspended particulates), PM<sub>2.5</sub> 등을 측정하였다. 그림 2는 항목별 측정 시기를 표시한 것이다. SO<sub>2</sub>와 오존은 측정기간 동안 연속 측정하였다. SO<sub>2</sub> 측정에는 0.1 ppb까지 미량 측정이 가능한 분석기(Thermo Environmental Model 43C)를, 오존 측정에는 2 ppb까지 측정이 가능한 분석기(Thermo Environmental Model 49)를 사용하였으며 2~4개월 간격으로 보정하였다. 기체 분석기는 건물 내 설치하였고, 대기 시료는 1층 건물 옥상 1 m 높이에서

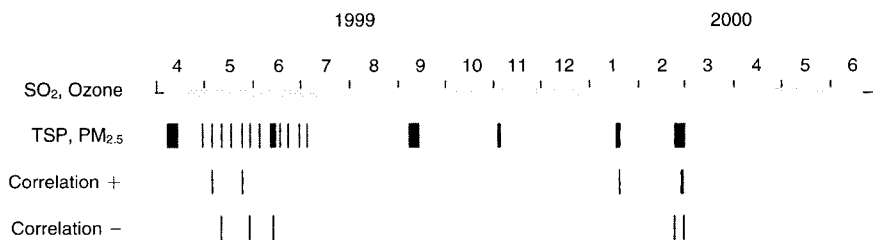


Fig. 2. Measurements of gaseous and particulate pollutants. Sulfur dioxide and ozone were continuously measured while TSP and PM<sub>2.5</sub> were intermittently measured. Correlation + and - indicate the selected episode days on which the hourly variations of SO<sub>2</sub> and ozone were positively and negatively correlated.

채취하였다. 1분 간격 측정값으로부터 2/3 이상 측정값이 주어졌을 때 1시간 평균값을 산출하였으며, 측정기간 동안 1시간 평균값의 회수율은 SO<sub>2</sub> 78%, 오존 76%였다.

TSP와 PM<sub>2.5</sub>는 1999년 4월과 9월, 그리고 2000년 2월 24일부터 3월 1일까지 3차례 일주일간은 매일, 1999년 5, 6월 등에는 6일 간격으로, 아침 9시부터 다음 날 9시까지 24시간 시료를 채취하였다(그림 2). TSP는 1단 테플론 필터팩(Savillex #0-47)을, PM<sub>2.5</sub>는 3단 테플론 필터팩(Savillex #6T-473)에 분리입경이 2.5 µm인 사이클론(URG 2000-30EH)을 장착하여 채취하였다. 입자 채취용 여지로는 TSP와 PM<sub>2.5</sub> 모두 기공 크기 2 µm인 테플론막(Gelman Zefluor)을 사용하였다. PM<sub>2.5</sub> 3단 필터팩에는 테플론막 후단에 기공 크기 1 µm인 나일론막(Gelman Nylasorb)을 장착하여 질산과 염산 등 산성기체를 채취하였고, 3단에는 1% 구연산 용액에 함침시킨 석영섬유 여지(Whatman QM-A)를 장착하여 암모니아를 채취하였다. 채취 유량은 16.7 L/min였는데 먼지량이 많지 않아 시료 채취 시간 동안 유량 변동은 크지 않았다.

입자의 무게농도는 측정 전과 측정 후 여지를 건조기에 24시간 이상 보관한 후 전자저울(Mettler MT5)로 측정하였다. 입자 중 Cl<sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 등 음이온은 이온크로마토그래피(Dionex 2000i/sp)로 분석하였고, 암모늄 이온을 제외한 Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, K<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup> 등 양이온은 원자흡광광도계(Hitachi ZR8200)로 분석하였다. 암모늄 이온은 인도페놀법으로 발색시킨 후 흡광광도계(Spectronic Genesys2)로 분석하였다. 측정기간 총 41개 시료 중 취급 과정에서 잘못 되었거나 이온 수치(ion balance) 등 분석 결과에서 이상이 의심되는 경우들을 제외할 때 TSP와 PM<sub>2.5</sub>의 유효 시료 수는 질량/이온 농도에 대하여 각각 33/34개와 34/35개였다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1 오염물질의 농도

그림 3은 측정기간 동안 SO<sub>2</sub>와 오존의 월평균 농도 변화이다. SO<sub>2</sub> 농도는 1999년 12월에 4 ppb가까이 상승하였을 뿐 1999년 4월부터 11월까지 1~

2 ppb 범위에서 변하고 있다. 1999년 1~2 ppb 정도의 농도는 우리나라의 5개 국가 배경농도 측정소 중에서도 농도가 낮은 제주도 고산이나 태안 파도리와 유사한 수준이다(환경부와 국립환경연구원, 2000). 그러나 1999년 12월부터 2000년 4월까지 겨울에는 농도가 높아 인위적 오염의 영향이 컸음을 보여주고 있다.

오존 농도는 연간 50 ppb 정도로 배경농도 측정소 중 농도가 가장 높은 울릉도와 유사하다. 배경농도 측정소 중에서는 울릉도 다음으로 강화 석모도와 태안 파도리가 높다. 우리나라 도시 지역의 오존 농도가 연평균 대략 20 ppb 주변인데 비하여 배경농도 측정소의 오존 농도가 40 ppb나 그 이상 높은 것은 1차적으로 NO 배출의 영향이 적어 NO에 의한 오존 적정(titration)의 효과가 크지 않기 때문이다(김영성, 2000). 실제 북반구 대륙의 오존 배경농도는 대략 40 ppb 수준으로 알려져 있다(Husar, 1998). 그러나 농도가 비슷하다 하여 우리나라 배경농도 측정소에서 관찰되는 오존 농도를 북반구 대륙의 배경농도와 비교하여 언급하기는 어렵다. 이와 같은 사실은 유사한 농도 수준에도 불구하고 울릉도를 포함한 강원도 동해안 지역은 한반도 북동부의 영향이, 제주 등 서남해안은 중국의 영향이 상대적으로 크게 나타나는 등(김영성 등, 2001) 지역별 영향

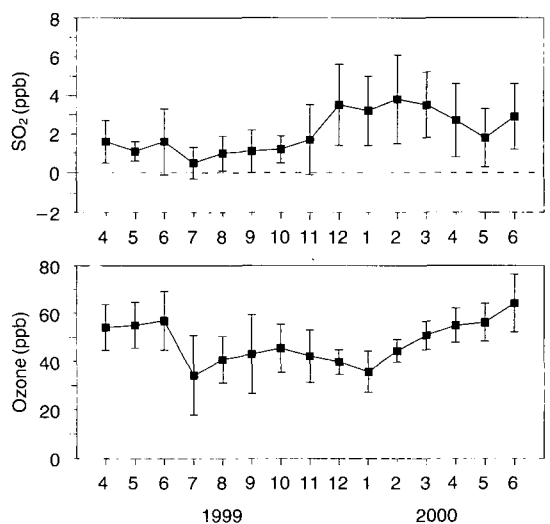


Fig. 3. Monthly variations in SO<sub>2</sub> and ozone concentrations.

**Table 1. Average concentrations of TSP, PM<sub>2.5</sub> and three gaseous species measured with PM<sub>2.5</sub> (µg/m<sup>3</sup>).**

Component	TSP (33/34) <sup>a</sup>	PM <sub>2.5</sub> (34/35)	PM <sub>2.5</sub> / TSP ratio
Mass	38.4 ± 22.2	20.1 ± 11.6	0.52
Cl <sup>-</sup>	0.62 ± 1.01	0.27 ± 0.45	0.44
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	2.65 ± 2.85	0.91 ± 1.25	0.34
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	6.40 ± 3.13	5.29 ± 3.09	0.83
Ca <sup>2+</sup>	0.46 ± 0.34	0.09 ± 0.06	0.20
Mg <sup>2+</sup>	0.13 ± 0.12	0.03 ± 0.02	0.23
K <sup>+</sup>	0.32 ± 0.22	0.27 ± 0.22	0.84
Na <sup>+</sup>	0.61 ± 0.44	0.32 ± 0.27	0.52
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	1.83 ± 1.42	1.66 ± 1.03	0.91
HCl		0.35 ± 0.20	
HNO <sub>3</sub>		1.34 ± 1.12	
NH <sub>3</sub>		0.64 ± 0.54	

<sup>a</sup>Numbers of valid samples for mass and ion concentrations

인자가 다름을 감안할 때 더욱 그러하다.

표 1은 그림 2의 측정기간 평균 TSP와 PM<sub>2.5</sub> 질량과 이온 농도, 그리고 함께 측정된 산성 기체와 암모니아의 농도이다. PM<sub>2.5</sub>/TSP 질량 농도 비율은 52%인데, 광화학 반응이 활발할 때 도시지역의 PM<sub>2.5</sub>/PM<sub>10</sub> 비율 80~90%보다는 PM<sub>2.5</sub> 비율이 크지 않을 것으로 판단되나 (Ghim *et al.*, 2002), PM<sub>10</sub>이 TSP의 일부이고 봄과 겨울의 측정자료가 적지 않음을 감안하면 (그림 2) PM<sub>2.5</sub> 비율이 작은 것으로 생각되지는 않는다. 도시와 달리 자체배출 오염물질에 의한 PM<sub>2.5</sub> 생성이 많지 않을 것으로 예상되는 덕적도에서 이와 같은 PM<sub>2.5</sub>/TSP 비율은 외부로부터 PM<sub>2.5</sub> 유입이 많고 그만큼 외부 영향이 큼을 의미할 수 있다 (이승복 등, 2002). NH<sub>4</sub><sup>+</sup>의 91%가 PM<sub>2.5</sub>에 존재하는 반면 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>의 PM<sub>2.5</sub> 비율이 83%로 낮아진 것은 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>/SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>의 당량비가 0.84로 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>가 부족하기 때문이다 (이승복 등, 2002; 윤용석 등, 2002). 이에 따라 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>는 TSP 분율이 높고 PM<sub>2.5</sub> 후단의 기체상 비율도 높다.

TSP 38 µg/m<sup>3</sup>은 제주도 고산의 1998, 1999년 평균 23, 27 µg/m<sup>3</sup>보다 높으나 수도권의 영향이 의심되는 강화 석모도의 67, 86 µg/m<sup>3</sup> 보다는 월등 낮으며, 대체로 파도리 등 다른 지역과 유사하다 (환경부와 국립환경연구원, 2000; 1999년 배경농도 측정소의 먼지 측정이 TSP에서 PM<sub>10</sub>으로 바뀐에 따라 TSP 자료가 완전치 않음). 1990년대 후반 특히 배경농도 지역에서 표 1과 비교할 만한 TSP 중 이온 농

도 자료를 발견하기는 쉽지 않다. 문길주 등(1999)이 1998년 1월부터 1999년 7월까지 제주도 고산에서 측정된 자료와 비교할 때 거의 비슷하나 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>는 약간 낮고, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>와 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>는 약간 높다.

문길주 등(1999)은 또한 1998년 중반부터 1999년까지 약 1년간 동해안 양양(울릉도를 대신함) 등 우리나라 5개 배경농도 지역에서 PM<sub>2.5</sub>를 측정하였다. 이들의 측정 결과에서 주목할 만한 사실은 동해안 양양에서 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup> 등 인위적 기원의 이온 농도가 대부분 다른 지역보다 크게 낮다는 점이다. 질량 농도는 TSP에서와 같이 고산이 가장 낮으나 양양과의 차이는 크지 않았다. NO<sub>3</sub><sup>-</sup>가 거제도에서 가장 높을 뿐 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup> 모두 강화 석모도의 농도가 가장 높았다. 이들과 비교할 때 표 1의 덕적도의 PM<sub>2.5</sub> 질량 및 이온 농도는 5개 배경농도 지역 중 가장 높았던 석모도보다는 낮으나 태안 파도리보다 대체로 높다.

암모니아와 질산은 문길주 등(1999)이 양양을 제외한 4개 지역에서 1998년 11월과 1999년 4월, 6월 등 3차례 집중 측정과정에서 측정하였다. 이들 기체 성분 역시 강화 석모도가 가장 높았다. 표 1의 덕적도의 경우 질산은 석모도보다 낮고 다른 지역보다 높으며, 암모니아는 차이가 크지는 않지만 다른 지역보다 낮다.

우리나라의 다른 배경농도 지역과 비교하여 덕적도의 오염물질 농도는 다음과 같이 요약할 수 있다. (1) SO<sub>2</sub>에 관한 한 덕적도는 우리나라에서 가장 청정한 지역의 하나이다. SO<sub>2</sub> 농도가 낮은 것은 국지 오염이 적은 것으로 해석할 수 있으며, 1차 오염물질의 적정 효과를 감안할 때 오존 평균농도가 가장 높은 수준인 것도 같은 맥락에서 이해할 수 있다. (2) 우리나라 서해안 배경농도 지역의 PM<sub>2.5</sub> 중 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>의 농도는 동해안보다 크게 높는데, 덕적도의 농도는 석모도보다 낮을 뿐 다른 지역보다 높다. 이와 같은 사실은 이들 서해안 측정소의 미세입자 농도가 아시아 대륙으로부터 오염물질의 장거리 이동과 함께 수도권의 영향을 받고 있으며, 덕적도는 상대적으로 수도권의 영향으로부터 멀기 때문에 오염물질의 농도가 석모도보다 낮은 것으로 볼 수 있다.

### 3. 2 기체상 물질의 일변화

그림 4(a)는 측정기간 동안 SO<sub>2</sub>와 오존의 일변화

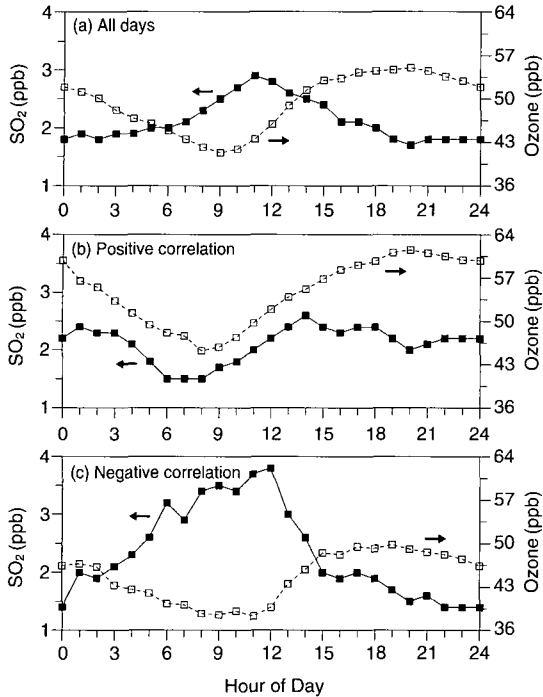


Fig. 4. Diurnal variations in SO<sub>2</sub> and ozone concentrations (a) for all days, (b) for days on which the two variations were positively correlated, and (c) for days on which the two variations were negatively correlated.

이다. SO<sub>2</sub> 농도는 오전 11시에 가장 높는데 정기 여객선의 선착장 정박과 연관된 것으로 추정된다. 선박유의 황함량은 경유 1.3%, 중유 4% 정도로(현대오일뱅크, 2001) 가스연료는 물론 국내에서 사용하고 있는 저유황경유의 황함량 0.1%보다 월등 높다(환경부, 2000). 정기 여객선은 계절에 따라 운행회수와 시간이 다르나 대체로 하루 2차례 운행되며, 이 경우 10시 20분에 도착하여 11시에 되돌아가고, 3시 50분에 도착하여 약 1시간 후 인천으로 돌아간다. 정기 여객선이 머무는 동안 인근 도시를 운행하는 작은 배들도 선착장에 모이게 되므로 오염물질 배출이 많다. 오전에 비하여 오후 3~4시에 SO<sub>2</sub> 농도 상승이 두드러지지 않은 것은 상대적으로 혼합고가 높고 수직 혼합이 활발하기 때문으로 생각된다.

오존 농도는 오전 9시에 가장 낮고 밤 9시경에 완만하게 가장 높다. 다른 배경농도 지역과 비교할

때(한진석, 2000) 동해 울릉도는 일변화가 매우 작은데 비하여 서해안의 파도리와 석모도에서는 덕적도와 같이 일변화를 볼 수 있다. 오염지역의 오존이 자체배출에 의하여 한낮에 급격히 높고 밤에는 거의 0까지 떨어지는 등 일변화가 큰 반면(Ghim *et al.*, 2001), 청정지역일수록 오존농도 변화는 거의 없고 광화학 반응물이 유입될 때만 상승하는 변화를 보인다(Oltmans and Levy, 1994). 그림 4(a)에서 오존이 밤늦은 시간에 완만하게 상승한 것은 외부에서 생성된 오존이 NO 등 1차 오염물질의 영향을 크게 받지 않는 바다 위를 지나 섬 내로 유입되면서 나타난 현상으로 이해된다(Silman *et al.*, 1993). SO<sub>2</sub>가 오전 11시경 농도가 가장 높음에도 오존 농도가 이보다 이른 9시에 최소가 된 것은 선박 외 황함량이 낮은 연료를 사용하는 섬 내 오염원에서 배출된 NO가 이때 최고가 되며 오존을 적정(titration)시키기 때문으로 추정된다.

그림 4(a)에서 SO<sub>2</sub>와 오존은 대체로 역의 상관관계에 있는데 도시에서와 같이 1차 오염물질이 아침, 저녁 출퇴근 시간에 농도가 높지 않아 일변화가 단순하기 때문이다. 그러나 이는 한편으로 선박과 섬 내 오염원에서 배출된 오염물질이 오전에 SO<sub>2</sub> 농도를 상승시키며 또한 오존 농도를 떨어뜨렸기 때문이다. 김용표 등(1996)은 제주도 고산에서 NO<sub>x</sub> 등 1차 오염물질과 오존의 시간에 따른 변화를 살펴보면, NO<sub>x</sub>가 증가할 때 오존 농도가 일시적으로 감소하거나 함께 증가하는 현상을 발견하였다. 전자가 인근에서 배출된 신선한 NO에 의하여 오존이 적정된 것이라면 후자는 NO<sub>x</sub> 등 1차 오염물질이 함께 이동하면서 오존이 생성된 경우로 볼 수 있었는데, 실제 희석이 덜 된 전자의 NO<sub>x</sub> 농도가 후자보다 2배 가까이 높았다.

그림 4(a)의 SO<sub>2</sub> 최고 시간과 NO에 의한 오존의 최저 시간에서 볼 수 있는 것과 같이 연료 중 황함량에 따라 SO<sub>2</sub>와 NO 배출이 정확히 일치하지 않을 수 있다. 그러나 정도의 차이가 있을 뿐 LNG, LPG를 비롯한 모든 화석 연료는 연소과정에서 NO<sub>x</sub>와 함께 SO<sub>2</sub>를 배출하므로(USEPA, 2001) 본 연구와 같이 NO<sub>x</sub>를 별도로 측정하지 않았을 때에는 NO<sub>x</sub>의 1차 지표로서 SO<sub>2</sub>를 이용할 만하다. 이 경우 섬 내 오존이 대부분 외부에서 유입된 것임을 감안한다면 NO<sub>x</sub>의 농도는 그림 4(a)에서와 같이 오존

농도 저하로부터 추정할 수 있다. 만약 국지배출이 더욱 많다면 SO<sub>2</sub>와 오존은 그림 4(a)보다 명확한 역상관의 모습을, 국지배출의 영향이 작다면 오존 뿐 아니라 SO<sub>2</sub>도 외부에서 유입되면서 정상관의 모습을 보일 수 있다.

이에 따라 본 연구에서는 측정기간 동안 0시부터 다음 날 0시까지 24시간을 단위로 SO<sub>2</sub>와 오존의 상관관계를 조사하였다. 24시간 단위로 상관계수 R을 산출하여 R이 0.6 이상이면 정상관, R이 -0.6 이하면 역상관으로 판정하였다. 측정기간 동안 24시간의 2/3인 16시간 이상 SO<sub>2</sub>와 오존 농도가 주어져 상관계수 산출이 가능하였던 330일 중 정상관 일수는 49일, 역상관 일수는 51일로 거의 동일하였다. 그림 4(b)와 (c)는 각각 정상관일과 역상관일의 SO<sub>2</sub>와 오존의 일변화이다. 외부의 영향이 큰 정상관일에는 오존 농도가 그림 4(a)의 평균보다 높고 SO<sub>2</sub> 농도도 혼합고가 낮은 아침보다 해풍이 발달하는 오후에 높다. 반면 국지배출의 영향이 큰 역상관일에는 SO<sub>2</sub> 농도가 훨씬 일찍부터 높아 SO<sub>2</sub>에서도 선박 외 오염원의 배출을 짐작할 수 있다. 오존 농도가 주로, 외부로부터 유입되는 오존이 국지배출 1차 오염에 의하여 얼마나 적정되는가에 의하여 결정됨으로써 적정효과가 적은 정상관일에 전체적으로 높고 역상관일에 낮다. 그러나 SO<sub>2</sub>는 정상관일에는 오후부터 밤까지 지속적으로 높는데 비하여 역상관일에는 오전에 크게 높아 양상이 다를 뿐 농도차이는 크지 않다.

그림 5에서는 국지 배출의 효과가 강조되거나 외부의 영향이 커지는 원인을 알아보기 위하여 정상관일과 역상관일의 풍속 변화를 살펴보았다. 정상관일에는 전체 평균에 비하여 풍속이 평균 0.5 m/s 이

상 높아 일단 오염물질 이동의 가능성이 큼을 보여 주고 있다. 정상관일에는 특히 저녁부터 밤사이 풍속이 높는데 이 시간동안 그림 4(b)의 정상관일 오염물질 농도는 오존 뿐 아니라 SO<sub>2</sub>도 그림 4(c)의 역상관일 뿐 아니라 그림 4(a)의 전체 평균에 비하여 서서도 높다. 역상관일에는 평균 풍속은 전체 평균과 거의 비슷하나 대기가 안정된 새벽에 풍속이 낮아 오염물질 축적이 용이한 조건이며, 이에 따라 인근에서 배출된 오염물질이 적체되면서 일찍부터 SO<sub>2</sub> 농도가 높다.

3.3 조사대상 사례의 선정

SO<sub>2</sub>, 오존 등 기체상 물질이 단일 물질이고 주로 균일반응의 결과인데 비하여 입자상 물질은 대부분 복합 물질이고 비균일 반응의 결과이다. 이에 따라 입자상 물질의 변화 역시 기체상 물질과 달리 복잡적이고 변화의 결과도 간접적이다. 본 연구에서는 그림 2와 같이 기체상 물질은 연속 측정하였으나 입자상 물질은 매일 혹은 6일 등 간격으로 24시간 평균을 측정하였다. 기체상 물질의 변화를 통하여 확인된 장거리 이동과 국지 배출의 영향이 입자상 물질에서는 어떠한 형태로 나타날 것인가를 알아보기 위하여 우선, 입자상 물질이 측정되어 질량과 이온 농도가 유효하였던 날들에 대하여 입자상 물질 측정과 시간을 맞추어 아침 9시부터 다음 날 9시까지 SO<sub>2</sub>와 오존의 상관성을 조사하였다. 그러나 이때 상관성은 그림 4, 5에서와 같이 상관계수를 토대로 하는 대신 개개일의 SO<sub>2</sub>와 오존 농도 변화를 살펴본 후 결정하였다.

TSP와 PM<sub>2.5</sub> 모두의 결과가 유효하였던 31일 중 정상관일과 역상관일 수는 각각 6일과 5일이었다. 그러나 그림 2를 보면 입자 측정일은 크게 (A) 4월부터 7월초까지 봄부터 초여름, (B) 9월부터 11월 초까지 가을, 그리고 (C) 1월부터 3월 초까지 겨울의 3그룹으로 나눌 수 있다. 선정된 정상관일과 역상관일은 각각 (A) 그룹에 2일과 3일, (B) 그룹에 정상관일 1일, (C) 그룹에 정상관일과 역상관일이 각각 3일과 2일이었다. 상관성과는 별도로 이들은 그림 3과 같이 (A) 그룹은 SO<sub>2</sub>가 낮고 오존이 높으며, (C) 그룹은 반대로 SO<sub>2</sub>가 높고 오존이 낮은 계절 특성을 나타내었다. 따라서 상관성과 함께 계절 특성을 고려하여 (B) 그룹의 정상관일을 제외하

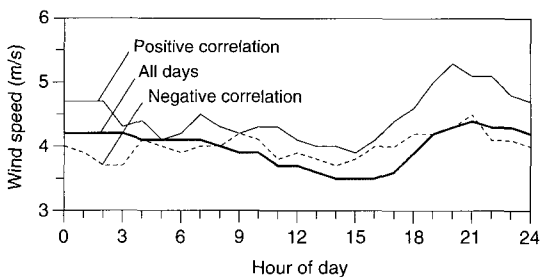


Fig. 5. Diurnal variations in wind speed. See Fig. 4 for the meaning of the legend.

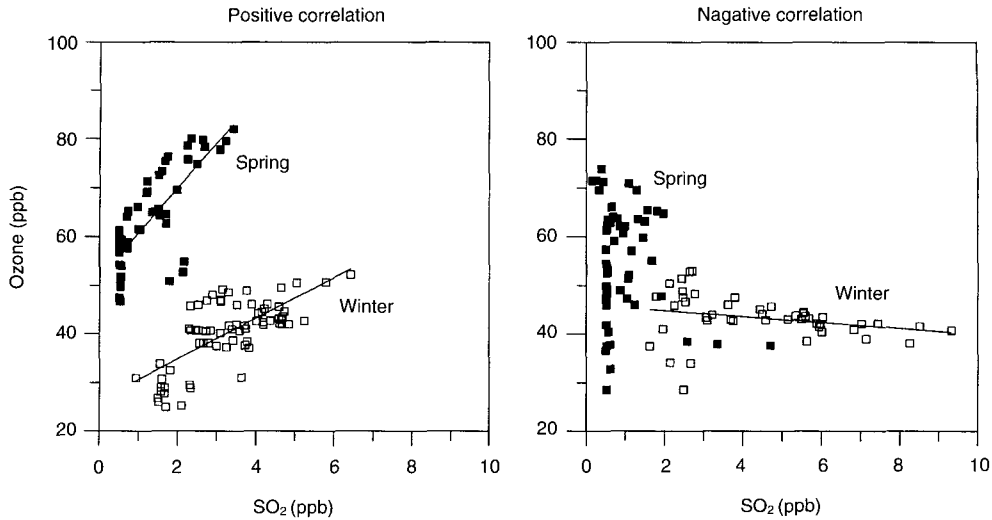


Fig. 6. Hourly-average sulfur dioxide and ozone concentrations on the episode days of positive and negative correlations.

고 그림 2와 같이 각각 5일씩, 정상관일은 봄철 2일, 겨울철 3일, 역상관일은 봄철 3일, 겨울철 2일을 선정하였다.

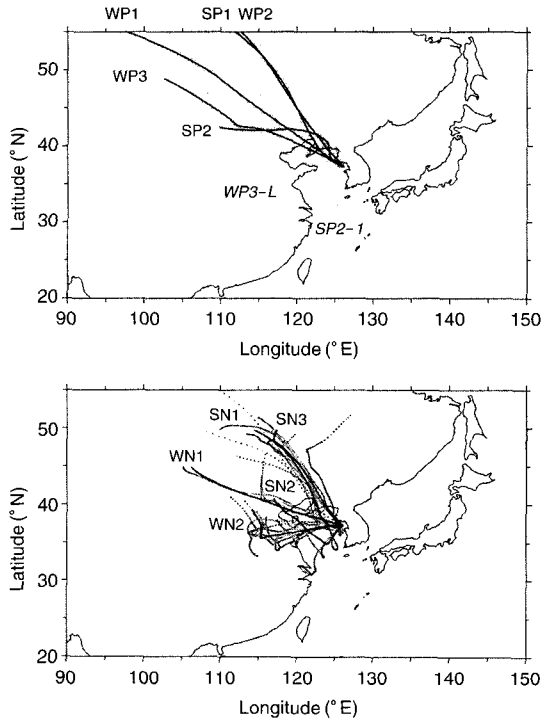
정상관일의 상관계수는 0.29~0.83, 역상관일의 상관계수는 -0.13~-0.86으로 그림 4의 분류에 비하여 낮은 값들이 포함되어 있는데, 변화를 눈으로 확인하는 과정에서 주요 경향은 정상관 혹은 역상관이지만 일부 시간대에는 다른 변화를 보였기 때문이다. 정상관일의 상관계수가 대체로 약간 높으나 큰 차이는 아니며 계절적으로는 겨울철 역상관일의 상관계수가 낮은 편이다.

그림 6은 정상관일과 역상관일의 1시간 평균 SO<sub>2</sub>와 오존의 상관관계를 계절별로 살펴본 것이다. 오존 농도가 높은 봄철 정상관일에는 SO<sub>2</sub>와 오존의 상관성이 비교적 명확하나 역상관일에는 SO<sub>2</sub> 농도가 몇몇을 제외하고 대부분 낮아 경향을 관찰하기 어렵다. 겨울철 오존 농도는 일부 30 ppb에 미치지 못하거나 50 ppb를 넘는 경우도 있으나 대체로 대륙의 배경농도인 40 ppb 부근에 분포되어 광화학 반응의 영향이 작음을 나타내고 있다. 그럼에도 겨울철에도 상관일에 따른 상관성 변화를 관찰할 수 있는데, 정상관일의 경우 오존 농도가 높다기보다 SO<sub>2</sub>가 낮을 때 오존 농도가 낮아짐으로써 정의 상관성이 뚜렷하여진 것이 특이하다.

겨울철 역상관일에 SO<sub>2</sub> 농도가 높고 봄철 정상관일에 오존 농도가 높은 것이 비교적 명확한 반면 겨울철 정상관일에는 오존 농도가 그리 높지 않고 봄철 역상관일 SO<sub>2</sub> 역시 마찬가지이다. 이와 같은 현상은 SO<sub>2</sub>가 겨울에 오염원 부근에서 주로 높기 때문에 겨울철 국지배출이 강조되는 역상관일에 특히 농도가 높은 것이며, 우리나라 오존이 봄철에 주로 외부 유입에 의하여 상승하기 때문에 (Ghim and Chang, 2000) 외부 영향이 큰 정상관일에 농도가 높은 것이다. 반면 겨울철에는 광화학 반응이 활발하지 않아 상관일에 따른 오존 농도 차이가 크지 않고 봄철에는 겨울보다 SO<sub>2</sub> 농도가 낮아 역시 상관일에 따른 차이가 두드러지지 않은 것으로 해석된다.

정상관일과 역상관일의 오염물질 이동과 국지배출 특성을 살펴보기 위하여 각 사례일에 대하여 역케릭 분석을 실시하였다. 입자를 측정된 9시부터 다음날 9시까지 6시간 간격으로 5차체 덕적도 측정 지점을 출발하여 등온위면을 따라 3일간 이동궤적을 역으로 추적하였다. 기상 자료로는 기상청의 GDAPS (Global Data Assimilation and Prediction System, 전지구 예보모델) 자료를 초기값으로, 중규모 기상모델인 MM5 (PSU/NCAR Mesoscale Modeling System; Dudhia *et al.*, 1999)를 이용하여 1시간 간격





**Fig. 7.** Backward trajectories from Deokjeok Island on the episode days of positive and negative correlations. Gray dotted lines indicate trajectories of each episode day started at six hour intervals; each dot represents the location of the trajectory at an hour interval. Solid lines indicate an average trajectory of the day. In the legends, W, S, P and N are abbreviations of winter, spring, positive and negative; the figure indicates the order of the episode days in each season as shown in Fig. 2. SP2-1 and WP3-L are individual trajectories of averaged SP2 and WP3, respectively.

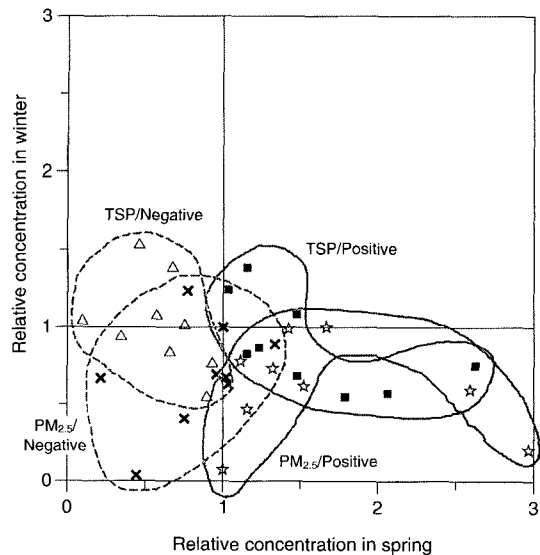
108 km × 108 km 격자 단위 자료를 만들었다. 궤적 계산에는 Bleck (1984)과 Merrill *et al.* (1986)의 방법을 이용하였고, 덕적도 상공 850 hPa 높이에서 궤적을 출발하였다.

그림 7에는 각 측정일마다 5개씩의 궤적과 평균 궤적을 함께 표시하였다. 정상관일의 오염물질 이동 궤적이 역상관일의 궤적보다 대체로 길어 오염물질 이동의 영향이 클 것이라는 앞의 가설을 뒷받침하고 있다. 또한 평균 궤적이 SP2인 측정일의 5개 궤적 중 입자 측정을 시작한 9시에 출발한 SP2-1 역 궤적이 황해를 따라 북상하고, 평균 궤적이 WP3인

궤적 중 측정 후반의 WP3-L 역 궤적들이 산동반도 서쪽으로부터 측정지점에 이르고 있을 뿐 대부분의 궤적이 북서쪽으로부터 빠르게 이동하여 측정지점에 이르고 있다. 반면 역상관일의 궤적은 같은 기간 동안 이동 거리가 그렇게 길지 않을 뿐 아니라 측정일별 궤적의 차이가 크다. 결국, 정상관일에는 종관풍의 영향이 상대적으로 강하여 궤적의 모습이 비교적 일정한데 비하여 역상관일에는 종관풍의 영향이 약해지면서 변화가 커진 것으로 볼 수 있다.

### 3.4 사례일의 입자 특성

표 2는 TSP, PM<sub>2.5</sub>, 그리고 PM<sub>2.5</sub>와 함께 측정된 기체 성분의 상관성 사례일별, 계절별 평균 농도이다. 그림 8은 TSP와 PM<sub>2.5</sub> 각각의 질량과 8개 이온 성분에 대하여 계절별로, 표 2의 평균 농도를 표 1의 측정기간 전체 평균에 대한 비율로써 표시한 후 계절간의 변화를 살펴본 것이다. 먼저 봄철의 특성을 알아보기 위하여 그림 8을 좌측에서 우측으로 보면, 무엇보다 봄철 정상관일에는 TSP와 PM<sub>2.5</sub> 모두 농도가 표 1의 평균에 비하여 높아 상대농도가 1보다 크다. 반면 역상관일에는 이들 모두의 농도가



**Fig. 8.** Relative mean concentrations of TSP and PM<sub>2.5</sub> mass and ions on episode days of positive and negative correlations in spring and winter. The relative concentrations indicate those relative to average concentrations shown in Table 1.

Table 2. Mean concentrations of particulate matters and three gaseous species measured with PM<sub>2.5</sub> (µg/m<sup>3</sup>).

Component	Spring			Winter			
	Positive correlation (2) <sup>a</sup>	Negative correlation (3)	Ratio <sup>b</sup>	Positive correlation (3)	Negative correlation (2)	Ratio	
TSP	Mass	47.1	28.8	1.64	33.2	39.1	0.85
	Cl <sup>-</sup>	0.64	0.06 <sup>c</sup>	10.7	0.77	0.65	1.18
	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	5.47	0.91	6.01	1.51	2.51	0.60
	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	9.47	5.95	1.59	4.37	4.93	0.89
	Ca <sup>2+</sup>	0.53	0.31	1.71	0.38	0.64	0.59
	Mg <sup>2+</sup>	0.15	0.06	2.50	0.18	0.20	0.90
	K <sup>+</sup>	0.84	0.21 <sup>c</sup>	4.00	0.24	0.27	0.89
	Na <sup>+</sup>	0.90	0.35	2.57	0.66	0.66	1.00
	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	3.27	1.64 <sup>c</sup>	1.99	1.00 <sup>c</sup>	1.01 <sup>c</sup>	0.99
PM <sub>2.5</sub>	Mass	28.6	15.5	1.85	19.9	24.8	0.80
	Cl <sup>-</sup>	0.27	0.12	2.25	0.02	0.01	2.00
	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	2.76	0.20	13.8	0.19	0.62	0.31
	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	7.20	5.57	1.29	3.98	3.66	1.09
	Ca <sup>2+</sup>	0.10	0.12	0.83	0.07	0.08	0.88
	Mg <sup>2+</sup>	0.05	0.03	1.67	0.03	0.03	1.00
	K <sup>+</sup>	0.70	0.28	2.50	0.16	0.17	0.94
	Na <sup>+</sup>	0.37	0.24	1.54	0.15	0.13	1.15
	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	2.62	1.65	1.59	1.06	1.19	0.89
Gas	HCl	0.36	0.32	1.13	0.23	0.26	0.88
	HNO <sub>3</sub>	0.84	1.39	0.60	1.13	0.85	1.33
	NH <sub>3</sub>	0.85	0.43	1.98	0.05	0.07	0.71

<sup>a</sup>Number of samples; <sup>b</sup>Positive/negative correlations

<sup>c</sup>Concentration of TSP was lower than that of PM<sub>2.5</sub> because TSP and PM<sub>2.5</sub> were separately sampled and because most of the species was present in PM<sub>2.5</sub>.

평균보다 낮아 상대농도가 대체로 1보다 작다. 정상관일에 오염물질의 유입이 많고, 역상관일에 국지 배출의 영향이 크다면 정상관일에 이동이 용이한 PM<sub>2.5</sub> 농도만이 높아야 한다. 그러나 정상관일에 국지 배출의 비중이 큰 TSP 농도도 높다면 정상관일에 오염물질 이동 외 TSP 농도를 높일 수 있는 원인이 있어야 한다. 정상관일에 TSP 농도를 높일 수 있는 인자로써는 풍속을 생각할 수 있다. 봄철 정상관일의 풍속은 평균 8.4 m/s로, 역상관일의 평균 2.9 m/s보다 월등 높는데, 해염이든 토양입자든 TSP를 높일 수 있을 가능성은 충분하다. 즉, 봄철 정상관일에는 장거리 이동에 의하여 PM<sub>2.5</sub> 농도가, 높은 풍속에 의하여 TSP 농도가 높다.

겨울철 특성을 알아보기 위하여 그림 8을 위-아래로 보면, 겨울철에는 표 1의 평균과 비교한 TSP 상대농도가 PM<sub>2.5</sub>보다 대체로 높다. 이와 같은 사실이 성립하기 위하여서는 겨울이 아닌 계절에는 PM<sub>2.5</sub>의 상대농도가 TSP보다 높아야 하는데, 실제

봄철의 경우 두드러지지는 않지만 정상관과 역상관 모두에서 PM<sub>2.5</sub>의 상대농도 범위가 TSP보다 약간씩 우측으로 넓어 큰 값들이 존재함을 보여주고 있다. TSP가 PM<sub>2.5</sub>에 비하여 국지 배출의 비중이 큼을 감안하면 겨울철에 TSP 농도가 상대적으로 높은 것은 그만큼 국지 배출의 영향이 큼을 의미한다. 그러나 이와 같은 현상은 그림 6에서 겨울철에 오존 농도가 정상관일, 역상관일에 관계없이 큰 차이를 보이지 않는 것과 같이 기본적으로 기온이 낮아 이차 오염에 중요한 광화학 반응이 활발치 않은 가운데 나타난 것일 수 있다. 다시 말하면, 광화학 반응에 의한 PM<sub>2.5</sub> 생성이 다른 계절에 비하여 감소하면서 TSP 농도 증가가 상대적으로 두드러졌다는 것이다.

요약하면, 봄철 정상관일에는, TSP는 높은 풍속으로 인하여, PM<sub>2.5</sub>는 오염물질 유입에 의하여 농도가 높다. 겨울철에는 광화학 반응이 적은 대신 국지 배출의 영향이 커지며 TSP 농도가 높다. 여기서 유의하여야 할 사실은 본 연구의 입자 분석이 이차오염

의 비중이 큰 이온 성분만을 대상으로 하였다는 점이며 겨울철에  $PM_{2.5}$  생성이 감소하였음은 뒤에 그림 9에서 다시 한번 살펴보겠지만 주로 이차 이온 성분이 줄었음을 의미하는 것이다. 뿐만 아니라 그림 8의 분석은 질량과 이온 성분들의 특성을 무시한 채 표 1의 평균에 대한 계절별 상관관별 비율만을 무기명으로 조사한 1차 추정일 뿐이다.

질량과 이온 성분들의 변화를 실명(實名)으로 살펴보기 위하여 해수 조성을 이용하여 (Horne, 1969) 표 2의 상관성 사례일별, 계절별 입자 조성으로부터 해염과 비해염 성분의 농도를 계산하여 그림 9에 표시하였다. 이 때 해염 농도는 표 2의 입자 농도 중에서 해염 성분의 농도만을 더한 것이며,  $nss\ Cl^-$ 과 같이 대기 중이나 시료채취 과정에서  $SO_4^{2-}$  등 안정된 이온으로 전환되어 음의 값을 나타낼 때에는 (Seinfeld and Pandis, 1998) 휘발된  $Cl^-$ 은 고려치 않고 현재 입자에 존재하는 표 2의 농도만을 합산하였다.

표 2의 봄철 입자 조성에서 가장 특징적인 현상 중의 하나는 정상관일의 TSP 중  $Cl^-$  농도가 역상관일보다 월등 높다는 사실이다. 표 1의 평균 농도와 비교할 때 이는 정상관일의 농도가 높다기보다 역상관일의 농도가 특별히 낮기 때문이다. TSP 중  $Cl^-$ 은  $Na^+$ 와 함께 대표적인 해염 성분이다. 표 2를 보면  $Cl^-$ 뿐 아니라  $Na^+$  역시 40% 이하로 감소하였으며 그만큼 역상관일에 해염 발생이 줄었음을 알 수 있다. 이는 주로 역상관일의 풍속이 정상관일에 비하여 크게 낮기 때문이며 (Gong *et al.*, 1997), TSP의 입자 크기를 감안할 때 측정소가 해발 160m로 비교적 높은 곳에 위치하여 이와 같은 차이가 더욱 강조되었을 수 있다.

그러나 이 정도의 해염 발생 차이로 10배가 넘는 TSP 중  $Cl^-$  농도 차이를 설명하기는 부족하다. 여기서 주목할 점은 본 연구의 이온 분석 범위 내에서 표 2의 입자들은 양이온과 음이온의 당량비가 모두 약 0.9로 약간씩 음이온 과잉이라는 사실이다. 그런데 그림 9에서 봄철 역상관일의 TSP 조성을 살펴보면 대부분 정상관일에 비하여 분율이 줄었으나  $nss\ SO_4^{2-}$ 는 19.6%에서 20.4%로 분율이 증가하였다.  $NH_4^+$  등 양이온의 분율이 감소한 상태에서  $SO_4^{2-}$ 가 증가함에 따라 TSP의 음이온 과잉은 더욱 심화되었고 이에 따라 우선적으로 휘발이 쉬운  $Cl^-$  농

도가 크게 줄어든 것이다.  $Cl^-$ 만큼은 아니나 역상관일의  $NO_3^-$  농도가 정상관일에 비하여 크게 작은 것도 이러한 이유 때문이다.

표 2를 다시 한번 살펴보면 봄철 역상관일의 TSP 중  $SO_4^{2-}$  분율 증가는 실제로는 대부분  $PM_{2.5}$  중  $SO_4^{2-}$  때문이다. 정상관일에는 TSP 중  $SO_4^{2-}$ 의 76%가  $PM_{2.5}$ 에 존재하였으나 역상관일에는 94%가  $PM_{2.5}$ 에 존재하며 역상관일의  $PM_{2.5}$  중  $SO_4^{2-}$  분율이 정상관일에 비하여 10% 이상 증가하였다. 정상관일에 오염물질 유입과 함께  $PM_{2.5}$  농도가 2배 가까이 높음에도 불구하고 국지 영향이 상대적으로 강한 역상관일에  $PM_{2.5}$  중  $SO_4^{2-}$  농도가 정상관일에 가깝게 높아지기 위하여서는 역상관일에  $SO_2$ 의 산화 반응이 활발할 수 있는 요인이 있어야 한다. 우선 기상 조건을 보면 봄철 역상관일에는 정상관일에 비하여 이미 언급한 낮은 풍속 외에 기온이  $17.4^\circ C$ 로 정상관일의  $13.6^\circ C$ 보다 높다. 높은 기온이 산화 속도를 높일 수 있으나 광화학 반응이 주로  $20\sim 30^\circ C$  이상 여름에 활발함을 감안하면 충분치 않다.

가능성이 높은 다른 요인으로는 역상관일에 빈번하였던 안개를 들 수 있다. 정상관일에도 안개가 없었던 것은 아니나 낮은 풍속과 높은 기온으로 인하여 역상관일에 안개가 심하였다. 대기 중  $SO_4^{2-}$ 는 절반 이상이 액상 반응에 의하여 생성되는 것으로 알려져 있다. 보통은 입자의 수분 함량이 높지 않아 액상 반응의 효과가 두드러지지 않으나 습도가 매우 높다거나 안개가 끼었을 때는 액상 반응의 비중이 커지게 된다 (NARSTO, 2001; Seinfeld and Pandis, 1998). 본 연구의 경우 안개가 낀 날은 안개에 의하여  $SO_2$ 가  $SO_4^{2-}$ 로 산화되면서  $SO_4^{2-}/SO_2$  비는 맑은 날보다 5배 이상 컸다. 이에 따라 안개의 영향이 상대적으로 컸던 봄철 역상관일에는  $SO_2$  산화 반응이 촉진되면서 정상관일의 외부 유입에 버금가게  $SO_4^{2-}$  농도가 높아졌다.

$SO_4^{2-}$ 의 분율이 10% 가까이 커지면서 봄철 역상관일  $PM_{2.5}$ 에서는 정상관일에 비하여  $NO_3^-$ 의 분율이 크게 감소하였으며, 한편으로  $NH_4^+$ 의 분율은 9.2%에서 10.6%로 증가하였다 (그림 9(a); Song and Carmichael, 1999). 안개에 의한  $SO_2$ 의 산화 반응 효과가 TSP보다  $PM_{2.5}$ 에서 두드러진 이유는 입자가 작은 만큼 표면적이 크기 때문으로 해석된다.  $PM_{2.5}$

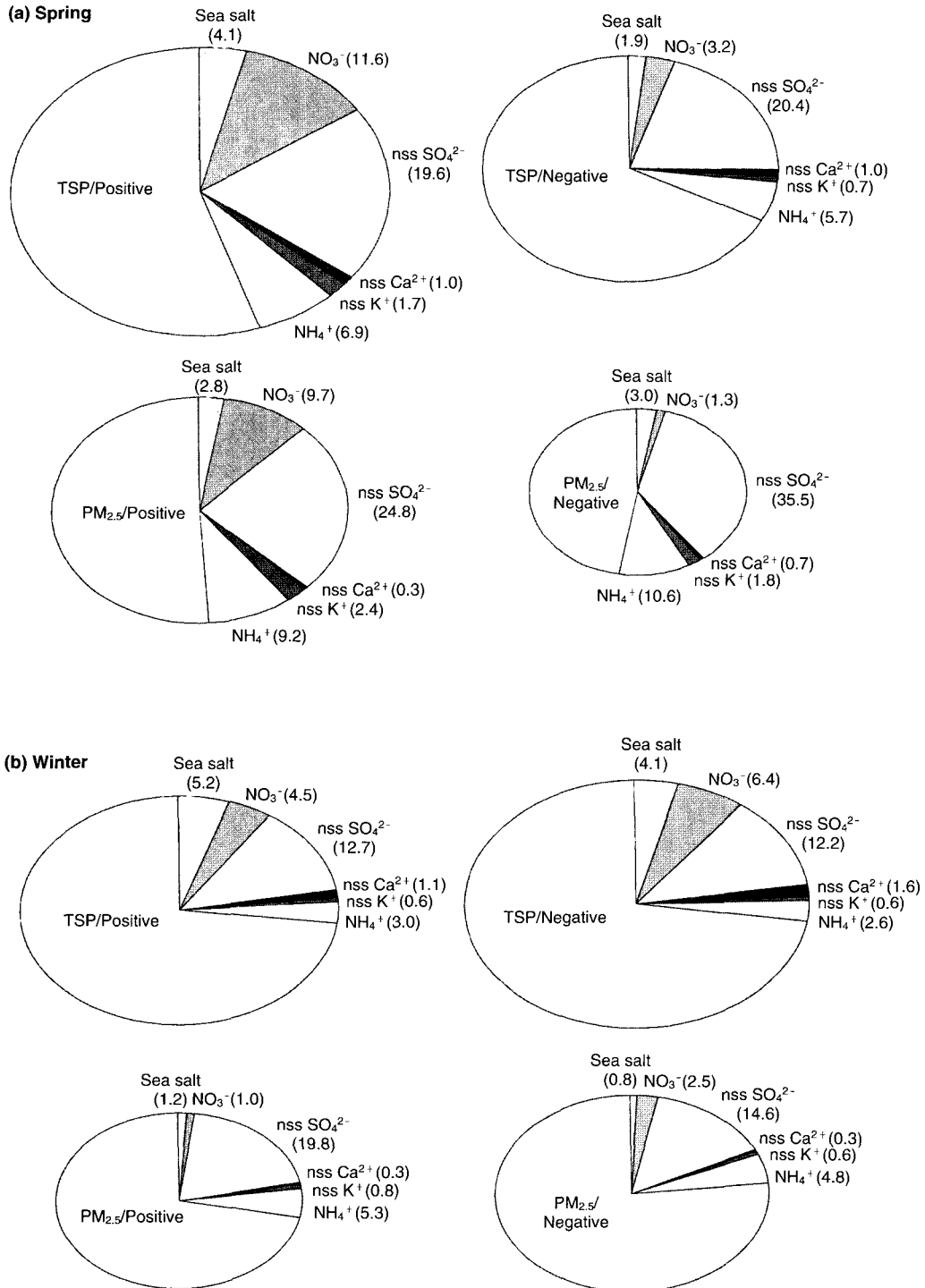


Fig. 9. Mass percent compositions of major ionic species in TSP and PM<sub>2.5</sub> on episode days of positive and negative correlations in spring and winter. Size of the pie is proportional to the mass concentration of TSP or PM<sub>2.5</sub>.

중 이온 성분의 변화로 인하여 필터팩 후단에서 포집한 역상관일의 질산 농도는(입자로부터 휘발의 영향으로) 정상관일에 비하여 높고, 암모니아 농도는(입자에 흡수됨으로써) 낮다.

겨울철에는 봄철만큼 상관일에 따른 차이가 크지 않다. 봄철 정상관일에는 외부로부터 PM<sub>2.5</sub>가 유입되고 높은 풍속에 의하여 TSP 발생이 증가하면서 이들 농도가 높았다, 그러나 겨울철에는 광화학 반응이 활발치 않아 PM<sub>2.5</sub> 생성이 많지 않고 상관일에 따른 풍속도 5 m/s 부근으로 차이가 크지 않아 이들 농도가 크게 다르기를 기대하기 어려운 조건이다. 실제 그림 9를 보면 상관일에 관계없이 nss SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup> 등을 비롯한 이온 성분의 분율이 25% 정도로 작아 광화학 반응의 영향이 작음을 나타내고 있다. 그럼에도 정상관일에는 PM<sub>2.5</sub>의 nss SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 분율이 역상관일보다 5% 이상 크고 농도도 높는데, 그림 6에서 겨울철 정상관일의 SO<sub>2</sub> 농도가 역상관일보다 낮았음을 감안하면 정상관일 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>의 상당 부분이 외부로부터 유입된 것이다. SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 분율이 높아짐에 따라 겨울철 정상관일 PM<sub>2.5</sub> 중 NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 분율은 크게 낮다.

그림 8에서 겨울철에 표 1의 평균에 비하여 상대적으로 PM<sub>2.5</sub>보다 TSP가 높았음을 지적하였다. 그런데 표 1, 2를 비교하면 PM<sub>2.5</sub>보다 상대 농도가 높은 TSP 성분은 질량 농도가 아닌 역상관일에는 Mg<sup>2+</sup>와 Ca<sup>2+</sup>, 정상관일에는 Mg<sup>2+</sup>와 Cl<sup>-</sup>들로써 상대 농도가 1.2~1.5이다. 다음으로는 Na<sup>+</sup>의 상대 농도가 역상관일과 정상관일에 모두 1.1로 높다. 이들은 모두 해염 성분이며 Cl<sup>-</sup>을 제외하고는 토양 성분이기도 하다(Seinfeld and Pandis, 1998). 이와 같은 현상은 기본적으로 겨울철에 해염 발생이나 토양입자의 비산이 많은 때문일 가능성이 크다. 그러나 이들의 발생이 주로 풍속의 함수이며(Gong *et al.*, 1997) 봄철 정상관일의 평균 풍속이 8.4 m/s로 5 m/s 부근인 겨울철 풍속보다 빠름을 고려하면 앞에서 언급한 것과 같이 광화학 반응이 활발하지 않아 PM<sub>2.5</sub> 생성이 감소한 원인도 못지 않게 중요하다.

#### 4. 결 론

1999년 4월부터 2000년 6월까지 황해 덕적도에

서 SO<sub>2</sub>, 오존, TSP, PM<sub>2.5</sub> 등을 측정하였다. 지금까지 측정된 우리나라의 다른 배경농도 지역과 비교할 때 덕적도의 기체상 오염물질 농도는 인위적 배출의 영향이 있으나 전형적인 배경농도 수준이었으며, 미세입자 농도는 서울, 수도권에 인접한 강화 석모도보다는 낮았으나 다른 배경농도 지역보다는 대체로 높은 수준이었다. 덕적도의 오염농도는 중국과 수도권 등으로부터 오염물질 유입과 신작장 등 섬내 국지 배출의 영향이 결합된 결과이며, 측정 결과를 토대로 시기와 조건에 따라 이들 영향을 구분해 보고자 하였다.

SO<sub>2</sub>를 NO 등 1차 오염물질의 지표로 이용하여 SO<sub>2</sub>와 오존의 상관관계를 하루 단위로 살펴보았다. 덕적도의 오존은 대체로 하루 중 밤 9시에 완만하게 가장 높아 외부로부터 유입을 암시하였으며 국지배출의 영향에 따라 농도 수준이 변하였다. 전체적으로는 1차 오염물질은 오전에, 오존은 오후에 높아 역상관의 모습이었으나 SO<sub>2</sub>에서는 선박 배출의 영향이 두드러져 오전 11시경 농도가 가장 높는데 비하여 오존 농도는 오전 9시에 가장 낮았다. SO<sub>2</sub>와 오존이 정상관 관계에 있는 정상관일에는 오전에 SO<sub>2</sub>의 농도가 높지 않은 대신 해풍이 발달하는 오후에 오존과 함께 높았다. 그러나 역상관일에는 밤에 풍속이 낮아 오염물질이 적체되면서 오전 일찍부터 SO<sub>2</sub> 농도가 높았는데 선박 외 오염원으로부터 배출이 주요 원인으로 추정되었다.

입자 측정이 함께 이루어진 봄철과 겨울철 사례일에 대하여 각 상관일의 변화를 좀더 상세히 알아보았다. 일면 당연하지만 오염물질의 농도는 상관일 뿐 아니라 계절에 따라서도 크게 달라 봄철 정상관일에는 외부의 영향으로 오존 농도가 높고 겨울철 역상관일에는 국지배출에 의하여 SO<sub>2</sub> 농도가 높은 경향이 뚜렷하였다. 봄철 정상관일에는 오염물질 이동의 영향이 큰 PM<sub>2.5</sub> 농도가 높았으며, 높은 풍속으로 말미암아 TSP 농도도 높았다. 겨울철에는 상관일에 따른 차이가 크지 않은 대신 광화학 반응에 의한 PM<sub>2.5</sub> 생성보다 해염 발생과 토양입자 비산에 따른 TSP 증가가 상대적으로 두드러졌다. 그럼에도 겨울철 정상관일에는 외부로부터 유입에 의하여 PM<sub>2.5</sub> 중 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 농도가 높았다.

봄철에 SO<sub>2</sub> 농도가 전반적으로 높지 않았음에도 역상관일에는 PM<sub>2.5</sub> 중 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 분율이 크게 높았다.

이는 봄철 역상관일에 상대적으로 높았던 기온과 낮은 풍속으로 인하여 해무가 발달하면서 나타난 현상으로 이해되었는데, 해무에 의하여 액상 반응의 비중이 커지면서 SO<sub>2</sub>의 산화반응이 촉진되어 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 분율이 크게 높아졌으며 상대적으로 불안정한 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>의 농도는 감소하였다. 물론 입자 채취과정에서도 이온의 산, 염기성에 따라 많은 변화가 일어날 수 있는 만큼(Kim *et al.*, 1998), 해무에 의한 액상 반응이 주로 대기 중에서 일어났는지 아니면 입자 채취과정에서 수분이 응축되면서 액상 반응의 효과가 과장되었는지는 추후 검토되어야 할 과제이다. 그러나 본 연구에서 관찰된 해무의 영향은, 지금까지 많은 논문에서 다루어진 바와 같이 배경농도 지역에서도 입자가 장거리를 이동하는 과정이 아닌 국지 혹은 인근의 환경에 의하여 입자의 화학 조성이 크게 변할 수 있음을 보여주었다는 점에서 주목할 필요가 있다.

### 감사의 글

본 연구는 과학기술부 황해종합조사사업(과제번호 98-LO-01-01-A-03)과 환경부 차세대핵심환경기술개발사업(과제번호 2001-44001-8)의 일부입니다. 논의에서 부족하였던 부분을 지적하여 주신 심사위원께도 감사 드립니다.

### 참 고 문 헌

김영성(2000) 우리나라의 오존농도 변화 추이와 주요 인자, 한국대기환경학회지, 16(6), 607-623.  
 김영성, 김영주, 김진영(2001) 1999년 우리 나라에 도달한 기류의 이동궤적과 이에 따른 일산화탄소 농도 변화, 한국대기환경학회지, 17(6), 451-461.  
 김영성, 이시혜, 김진영, 문길주, 김용표(2002) 1980년대와 1990년대 우리 나라의 시정 변화, 한국대기환경학회지, 18(6), 503-514.  
 김용표, 박세욱, 김진영, 심상규, 문길주, 이호근, 장광미, 박경윤, 강창희(1996) 고산에서의 1994년 3~4월 측정연구 : (II) 기체상 대기오염물질의 특성, 한국대기보전학회지, 12(1), 91-99.  
 김용표, 배귀남, 지준호, 진현철, 문길주(1999) 제주도 고산

에서의 에어로졸 입경분포별 조성 : 1998년 4월 측정 연구, 한국대기환경학회지, 15(5), 677-685.  
 문길주, 김용표, 김희강, 이종범, 강창희, 홍민선, M. Hu(1999) 동북아 대기오염 장거리이동과 환경보전 협력방안에 관한 조사(IV)-대기오염물질 장거리 이동현상과 감시망 운영-, 한국과학기술연구원 보고서, 국립환경연구원.  
 윤용석, 배귀남, 김동술, 황인조, 이승복, 문길주(2002) 황해상 덕적도 PM<sub>2.5</sub> 오염원의 확인, 한국대기환경학회지, 18(4), 317-325.  
 이승복, 배귀남, 김용표, 진현철, 윤용석, 문길주(2002) 황해상 덕적도의 대기 에어로졸 특성, 한국대기환경학회지, 18(4), 305-316.  
 이종훈, 김용표, 문길주, 김희강, 정용승, 이종범(1997) 우리나라 청정지역에서 측정된 PM<sub>2.5</sub> 입자의 특성, 한국대기보전학회지, 13(6), 439-450.  
 한진석(2000) 광역 대기질 모니터링과 광화학 평가 측정망, 대도시 대기오염의 근원적인 저감대책 수립 추진방안 마련, 민관공동 오존오염대책 Workshop 2000, 8월 11일, 아미가 호텔, 한국대기보전학회.  
 환경부, 국립환경연구원(2000) 대기환경연보(1999).  
 Bleck, R. (1984) Vertical coordinate transformation of vertically-discretized atmospheric fields, Monthly Weather Review, 112, 2535-2539.  
 Gong, S.L., L.A. Barrie, and J.-P. Blanchet(1997) Modeling sea-salt aerosols in the atmosphere. I. Model development, J. Geophys. Res., 102, 3805-3818.  
 Dudhia, J., D. Gill, Y.-R. Guo, K. Manning, W. Wang, and V. Collin(1999) PSU/NCAR Mesoscale Modeling System Tutorial Class Notes and User's Guide: MM5 Modeling System Version 2, National Center for Atmospheric Research, <http://www.mmm.ucar.edu/mm5/documents/tutorial-v2-notes-9906-pdf.html> (accessed in November 2001).  
 Ghim, Y.S. and Y.-S. Chang(2000) Characteristics of ground-level ozone distributions in Korea for the period of 1990~1995, J. Geophys. Res., 105, 8877-8890.  
 Ghim, Y.S., H.S. Oh, and Y.-S. Chang(2001) Meteorological effects on the evolution of high ozone episodes in the greater Seoul area, J. Air Waste Manage. Assoc., 51, 185-202.  
 Ghim, Y.S., E.J. Im, J.Y. Kim, Y.J. Kim, and D.Y. Lim(2002) Measurements of NMHC and Fine Particles in Seoul, Korea in June 2001, Joint CACGP/IGAC 2002 International Symposium, September 18~25, Crete, Greece.

- Horne, R.A. (1969) *Marine Chemistry*, Wiley Interscience, New York, NY.
- Husar, R.B. (1998) Spatial pattern of 1-hour and 8-hour daily maximum ozone over the OTAG region, Air & Waste Manage. Assoc.'s 91st Annual Meeting & Exhibition, June 14~18, San Diego, Calif., Paper No. 98-MA2A.01.
- Kim, Y.P., J.H. Lee, N.J. Baik, J.Y. Kim, S-G. Shim, and C.-H. Kang (1998) Summertime characteristics of aerosol composition at Cheju Island, Korea, *Atmospheric Environment*, 32, 3905-3915.
- Lee, J.H., Y.P. Kim, K.-C. Moon, H.-K. Kang, and C.B. Lee (2001) Fine particle measurements at two background sites in Korea between 1996 and 1997, *Atmospheric Environment*, 35, 635-643.
- Merril, J., R. Bleck, and D. Boudra (1986) Techniques of Lagrangian trajectory analysis in isentropic coordinates, *Monthly Weather Review*, 114, 571-581.
- NARSTO (2001) NARSTO Fine Particle Assessment, External Review Draft, <http://narsto.owt.com/Narsto/> (accessed in December 2002).
- Oltmans, S.J. and H. Levy II (1994) Surface ozone measurements from a global network, *Atmospheric Environment*, 28, 9-24.
- Seinfeld, J.H. and S.N. Pandis (1998) *Atmospheric Chemistry and Physics: From Air Pollution to Climate Change*, Wiley-Interscience, New York, NY.
- Sillman, S., P.J. Samson, and J.M. Masters (1993) Ozone production in urban plumes transported over water: Photochemical model and case studies in the north-eastern and midwestern United States, *J. Geophys. Res.*, 98, 12, 687-12, 699.
- Song, C.H. and G.R. Carmichael (1999) The aging process of naturally emitted aerosol (sea-salt and mineral aerosol) during long range transport, *Atmospheric Environment*, 33, 2203-2218.
- USEPA (U.S. Environmental Protection Agency) (2001) *Compilation of Air Pollutant Emission Factors*, AP-42, 5th Edition, <http://www.epa.gov/ttn/chief/ap42/index.html> (accessed in January 2002).