

부산시 해안 및 내륙지역에서 광화학 오염물질의 농도 차이에 영향을 주는 화학 및 기상조건 분석

송상근 · 손장호*

미국 조지아텍 지구대기과학부, *동의대학교 환경공학과
(2008년 7월 21일 접수; 2008년 9월 3일 수정; 2008년 9월 18일 채택)

Analysis of Chemical and Meteorological Effects on the Concentration Difference of Photochemical Air Pollutants between Coastal and Inland Regions in Busan

Sang-Keun Song and Zang-Ho Shon*

School of Earth and Atmospheric Sciences, Georgia Institute of Technology, Atlanta, Georgia 30332-0340, U.S.A.

**Department of Environmental Engineering, Dong-Eui University, Busan 614-714, Korea*

(Manuscript received 21 July, 2008; revised 3 September, 2008; accepted 18 September, 2008)

Abstract

The chemical and meteorological effects on the concentration variations of air pollutants (O_3 and its precursors) were evaluated based on ground observation data in coastal and inland regions, Busan during springs and summers of 2005-2006. For the purpose of this study, study areas were classified into 5 categories: coastal area (CA), industrial area (IA), downtown area (DA), residential area (RA), and suburban area (SA). Two sites of Dongsam (DS) and Yeonsan (YS) were selected for the comparison purpose between the coastal and inland regions. O_3 concentrations in CA and SA were observed to be highest during spring (e.g., 40 ppb), whereas those in DA and RA were relatively low during summer (e.g., 22~24 ppb). It was found that O_3 concentrations in IA were not significantly high although high VOCs (especially toluene of about 40 ppb) and NO_x (≥ 35 ppb) were observed. On the other hand, the concentration levels of O_3 and PM_{10} at the DS site were significantly higher than those at the YS site, but NO_x was slightly lower than that at the YS site. This might be caused by the photochemical activity and meteorological conditions (e.g., sea-land breeze and atmospheric stagnance). When maximum O_3 (an index of photochemical activity) exceeds 100 ppb, the contribution of secondary PM_{10} ($(PM_{10})_{SEC}$) to total observed PM_{10} concentrations was estimated up to 32% and 17% at the DS and YS sites, respectively. In addition, the diurnal variations of $(PM_{10})_{SEC}$ at the DS site were similar to those of O_3 regardless of season, which suggests that they are mostly secondary PM_{10} produced from photochemical reactions.

Key Words : Photochemical activity, Meteorological conditions, Ozone, Secondary PM_{10}

1. 서론

도시의 광화학 오염물질(오존)은 주요 전구물질인 질소산화물(NO_x : nitrogen oxides)과 휘발성 유기

화합물(VOCs: volatile organic compounds)의 광화학 반응으로 인해 생성된다는 사실은 이미 잘 알려져 있다. 따라서 지난 수십 년 동안 도시 오염물질과 관련된 많은 연구는 주로 오존(O₃) 및 전구물질의 배출 특성, 광화학적 생성 등과 관련되어 집중적으로 수행되었다¹⁻⁶). 또한 이러한 광화학오염물질의 발생 및 고농도 오염의 원인에 대한 연구는 주로 대상지역 고유의 지리·지형적 특징(해안 및 도시분지)과 국지기상조건(약한 풍속, 대기정체, 해륙풍 순환 등)으로 인한 오염물질의 수송 및 축적에 의해서 고농도 현상이 나타난 것으로 밝혀졌다⁷⁻¹²). 한편, 고농도 오존일 동안 활발한 광화학 반응으로 생성된 2차 에어러솔의 정량 추정 및 기여도 평가에 대한 연구결과로, O₃ 농도의 증가와 2차 에어러솔의 생성과는 매우 밀접한 연관성이 있음이 확인되었다¹³⁻¹⁵). 미국 캘리포니아, Claremont 지역에서 광화학 반응이 활발한 고농도 오존 사례일의 낮 동안(특히 오후)에 생성된 2차 에어러솔은 전체의 약 80%를 차지하는 것으로 나타났다¹³). 영국에서는 도시, 시골, 그리고 해안 지역의 평균 입자상 물질(PM₁₀)의 약 35% 정도가 2차적으로 생성된 에어러솔로 밝혀졌다¹⁴). 또한 최근 연구결과를 통해 활발한 광화학 반응으로 인해 2차 에어러솔의 최고농도가 O₃의 최고농도 시간대보다 약 2-3시간 정도 뒤에 나타났음을 확인할 수 있었다¹⁵).

우리나라는 대부분 서울을 포함한 수도권 지역과 부산 등지의 연안도시를 중심으로 고농도 O₃이 주로 발생하였으며, 그 원인이 대부분 국지적 배출현황과 기상조건에 의해서 나타났음을 밝혔다¹⁶⁻²⁰). 예를 들어, 수도권 지역의 2004년 6월 고농도 사례를 중심으로 수평 바람장 및 O₃ 공간분포를 분석한 결과, 이른 오전 북동지역에서 불어오는 기류와 오후 늦게 발달된 해풍으로 인해 축적된 오염물질이 다시 내륙으로 유입됨에 따라 수도권 남서지역의 O₃ 농도가 급격히 상승하는 결과를 보였다²⁰). 한편, 2004년 여름철 서울에 나타난 고농도 O₃ 사례에 대하여 O₃과 전구물질의 광화학적 해석에 대한 선행연구가 수행되었으며²¹), 또한 수도권지역을 대상으로 상대증분반응율(Relative Incremental Reactivity, RIR)을 이용하여 O₃ 생성 기여도를 분석한 결과, toluene과 xylene이 가장 높은 기여도를 나타내었다²²).

연안도시인 부산의 봄, 여름 동안 비교적 오염의 영향을 덜 받는 해안에서 내륙보다 O₃ 농도가 자주 높으며, O₃의 일교차 또한 다소 크게 나타나는 경향을 나타내고 있다²³). 이와 관련하여 연안도시의 해양으로부터 불어오는 해풍의 지연 및 대기정체에 의해서 연안역의 O₃ 농도가 상승한다는 연구가 발표된 바 있다²⁴). 한편, O₃ 오염원의 측면에서 볼 때 일반적으로 해양에서는 VOCs의 주요 생성원이 존재하지 않으므로 O₃ 농도는 주로 NO_x 농도에 의해 영향을 받는다. 즉, 해양대기의 경계층에서 오존은 수산화물(hydrogen oxide, HO_x=OH+HO₂)과 질소산화물(nitrogen oxide, NO_x=NO+NO₂)의 화학반응, 경계층 주변에서 공기의 연직혼합, 그리고 해수면으로의 침적에 의해 조절된다²⁵). 그러나 해양에서의 NO_x 농도(수십 ppt)는 도시(수십 ppb)에 비해 약 100배 정도 낮기 때문에 연안지역 O₃ 농도의 증가가 해양으로부터의 영향이라고 판단하기에는 상당한 무리가 따른다²⁶). 궁극적으로, 연안도시 해안에서의 고농도 오염의 원인을 밝히기 위한 보다 상세하고 종합적인 연구(기상조건 및 화학 특성 분석, 모델링 연구 등)가 반드시 필요하다. 따라서 본 연구에서는 부산의 해안지역에서 오염물질(특히 O₃)의 고농도 현상의 원인을 보다 정확하게 파악하기 위하여 2005~2006년 봄철과 여름철을 대상으로 부산 전역의 대기오염물질의 농도 분포 특성을 분석하였으며, 해안 및 내륙지역에서 오염물질의 농도차이에 대한 화학 분석 및 기상조건(특히 풍향, 풍속, 기온)의 특성을 살펴보았다.

2. 재료 및 방법

2.1. 대상지역

부산은 전체 면적이 760 km² 이고, 약 360만 명의 인구와 약 100만대에 달하는 자동차수를 보유하고 있는 우리나라 제 2의 도시이다. 또한 한반도의 동해와 남해를 동시에 끼고 있는 우리나라 제 1의 항구 도시로서, 남쪽방향의 해안선과 접해 있는 부분이 어느 연안도시보다 넓고 길어 해양의 영향을 상대적으로 크게 받을 수 있는 지형적 특성을 지니고 있다. 또한 서쪽에는 대규모 공업단지가 형성되어 있고 상업 및 거주지역이 도심의 중심을 비롯하여 북쪽 방향의 내륙까지 도로를 따라 위치하고 있어 국지순환

계(해륙풍)에 의한 오염물질의 수송과 축적현상이 잘 나타날 수 있음을 예상할 수 있다. 이외에, 내·외항으로 출입하는 선박에 의한 오염물질의 배출 등 대기질을 악화시킬 수 있는 다양한 조건이 구비된 지역이라 할 수 있다. 한편 부산항의 증가하는 컨테이너 물동량에 대응하기 위해 2011년 부산 신항 완공을 목표로 하고 있어 향후 부산지역은 선박으로 인한 오염이 더욱 증가할 것으로 예상된다.

부산지역의 대기환경기준 오염물질 중 O₃ 농도는 다른 대도시와 비교하여 상대적으로 높은 평균 농도를 나타내었다. 매년 2~3회씩 발령되던 오존주의보(1시간 평균농도 120 ppb 이상) 횟수도 2006년에는 9회(1시간 최고농도 약 200 ppb, 다른 대도시에 비해 최대 1.8배)로 급증하는 등 고농도 O₃ 발생빈도가 점차적으로 증가하고 있으며, 1999~2004년 동안 O₃ 생성의 주요 원인인 NO_x(5.2% 증가)와 VOC(3.7% 증가)의 배출량도 해마다 급증하고 있다²³⁾. 또한 최근 10여 년(1996~2006년) 동안 측정된 O₃의 평균농도(23 ppb)는 다른 주요 대도시의 평균농도(19 ppb) 보다 상당히 높게 나타났으며, 특히 해안가에 위치한 동삼동 측정지점에서의 농도는 30 ppb로 최고를 기록하였다²⁷⁾.

2.2. 자료 및 방법

본 연구에서는 부산 전역에 나타난 대기오염물질의 농도 분포 특성을 분석하고, 내륙 및 해안지역의 농도차이의 원인을 살펴보기 위해 최근 2년(2005~2006년) 동안 광화학반응이 가장 활발한 봄철과 여름철의 5가지 대기환경기준 오염물질, VOCs, 그리고 주요 기상요소(풍향, 풍속, 기온 등) 자료를 이용하였다. 연구 기간 중 여름철 강수가 관측된 날은 강수로 인한 세정효과를 배제하기 위하여 연구 대상에서 제외하였다. 대기환경기준 오염물질 자료는 환경부 산하 17개 측정지점에서의 시간별 자료, VOC는 5개 지점에서 측정된 56개 화학종 중 isoprene(ISOP), benzene(BEN), toluene(TOL), ethylbenzene(EB), *m,p*-xylene(MPX)의 시간별 자료, 기상요소는 기상청에서 제공하는 10개 관측지점의 시간별 자료를 이용하였다.

기상요소 및 VOC 화학종의 측정 장소의 지점명은 다음과 같다. 기상요소 측정 장소(M1-M10)로는, M1: 동삼동, M2: 대연동, M3: 수영만, M4: 해운대,

M5: 부산 기상청 관측소, M6: 부산진구, M7: 동래, M8: 장전동, M9: 덕천동, M10: 일광 지점을 나타낸다. 그리고 2005년부터 공식적으로 제공된 VOC의 측정 장소(V1-V5)로는 V1: 대연동, V2: 당감동, V3: 장전동, V4: 덕천동, V5: 정관읍을 나타낸다(Fig. 1). 또한 V1과 V2는 제2형 측정소 분류로서 오존 전구물질의 배출량이 최대인 지점, V3은 제3형 측정소로서 대상지역 내 최고 O₃ 농도 발생가능 지점, V4는 제1형 측정소로서 대상지역 내로 유입되는 O₃

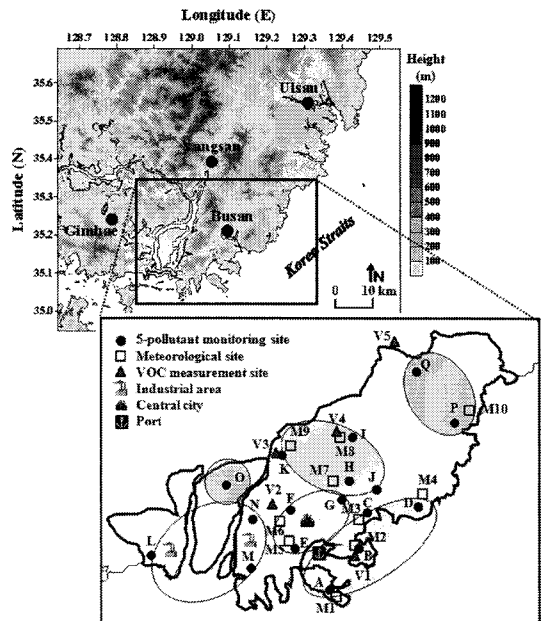


Fig. 1. Study domain including the monitoring sites for air pollutants (5-pollutant and VOC) and meteorological variables in Busan. Measurement locations for 5 air pollutants are assigned as: A, B, C, and D = coastal area (CA); E, F, and G = downtown area (DA); H, I, J, and K = residential area (RA); L, M, and N = industrial area (IA); and O, P, and Q = suburban area (SA). Legends, 5-pollutant (●), meteorological variable (□), and VOC (▲), in the figure indicate the observation sites for air pollutants and meteorological variables. M1-M10 and V1-V5 indicate the meteorological and VOC monitoring sites, respectively. (M1: Dongsam, M2: Daeyeon, M3: Suyoung, M4: Haewundae, M5: Busan weather station, M6: Busanjin, M7: Dongrae, M8: Jangjeon, M9: Deokcheon, M10: Ilgwang, V1: Daeyeon, V2: Danggam, V3: Jangjeon, V4: Deokcheon, and V5: Jeonggwang).

및 전구물질의 농도 측정을 위한 지점, 그리고 V5는 제4형 측정소로서 오염물질의 영향 밖의 지점에 위치하여 도심으로부터 유출되는 광화학오염물질의 평가를 위해 설치되었다^{23,27}. 한편, 모든 자료의 측정소는 대부분 서로 인접해서 위치하고 있지만 일부는 서로 다른 지점에 위치하고 있으므로, 본 연구에서는 최대한 서로 가장 가까이 위치한 지점간의 자료를 이용하여 비교·분석하였다. 또한 기상관측장소는 일반적으로 주변지역으로부터 장애를 최소화하기 위하여 대부분 개활지 또는 높은 건물의 맨 위에 설치하는 것이 기본이지만, 일부는 주변 건물의 영향으로 인해 자료의 신뢰성이 다소 떨어질 수 있음을 감안하여 연구결과를 해석하였다.

부산 전역의 대기오염 현황을 보다 면밀히 검토하기 위하여 전체를 5개의 권역(해안, 공단, 도심, 주거, 교외지역)으로 분류하였으며, 각 권역별로 기상 및 오염물질의 시·공간적 분포 특성을 분석하였다. 또한 권역별 오염물질 농도 특성을 용이하게 분석하기 위하여 각 권역에 해당하는 측정지점을 다음과 같이 분류하였다. 해안지역(coastal area, "CA")은 동삼, 대연, 광안, 해운대에 위치한 4개의 오염물질 측정소와 V1(대연) 측정소, 공단지역(industrial area "IA")은 녹산, 장림, 감전동에 위치한 3개의 오염물질 측정소와 V2(당감) 측정소, 도심지역(downtown area "DA")은 광복, 전포, 연산동에 위치한 3개의 오염물질 측정소, 주거지역(residential area "RA")은 덕천, 명장, 부곡, 재송동에 위치한 4개의 오염물질 측정소와 V3(장전동), V4(덕천동) 측정소, 그리고 교외지역(suburban area "SA")은 대저, 기장읍, 용수리에 위치한 3개의 오염물질 측정소와 V5(정관읍) 측정소로 구성된다(Fig. 1). 아울러 해안 및 내륙지역에서의 O₃ 생성에 미치는 영향을 보다 정확하게 분석하기 위하여 해안가에 가장 가까이 인접한 동삼동(DS: Dongsam) 지점과 도심 내륙지역에 속하는 연산동(YS: Yeosan) 지점을 대표적인 측정지점으로 선정하였으며, 두 지점에서 측정한 대기환경기준 오염물질(O₃ 포함), O₃ 전구물질(NO_x와 VOCs), 기상요소 등의 시·공간적 분포 특성을 살펴보았다.

한편, 대상지역 두 지점(DS, YS 지점)에서 측정된 O₃ 농도에 미치는 광화학적 영향을 살펴보기 위하여 광화학 반응의 강도에 따른 2차 에어러솔(예, 2

차 PM₁₀) 농도를 추정하여 비교·분석하였다¹⁵. 먼저, 2차 에어러솔의 생성에 영향을 주는 광화학 반응의 강도를 분류하기 위하여 광화학 반응의 강도 지표로 자주 이용되는 시간별 최고 O₃ 농도(max O₃)를 이용하였으며, 2차 PM₁₀ 추정을 위해 측정지점의 CO와 PM₁₀ 농도를 이용하였다^{28,29}. 본 연구에서는 max O₃ 농도의 구간을 정하기 위하여 각각 O₃의 1시간(100 ppb) 및 8시간 평균 기준치 농도(60 ppb)를 최고와 최저로 구분하였으며, 그 세부적인 농도 구간은 다음과 같다: 1) 광화학 반응이 매우 약한 경우(max O₃ ≤ 60 ppb); 2) 광화학 반응이 약한 경우(60 < max O₃ ≤ 80 ppb); 3) 광화학 반응이 보통인 경우(80 < max O₃ ≤ 100 ppb); 4) 광화학 반응이 활발한 경우(max O₃ > 100 ppb). CO와 PM₁₀은 각각의 배출량이 도로 및 비도로 이동오염원을 합쳐 CO는 94%, PM₁₀은 90%로 거의 동일한 배출환경 특성을 나타내므로²³, 측정된 CO 농도를 1차(배출원) PM₁₀ 농도를 추정하는 추적자로 이용하였다¹⁵. 이때 광화학 반응이 매우 약한 경우의 시간별 PM₁₀ 농도에 PM₁₀과 CO 농도의 비(=PM₁₀/CO)를 곱하여 광화학 반응과 무관하다고 판단되는 1차 PM₁₀ 농도의 지표로 설정하였다. 아울러 max O₃ 농도의 4 구간에 따라 2차 PM₁₀ 농도의 추정은 실제 관측된 PM₁₀ 농도와 추정된 1차 PM₁₀ 농도와의 차이를 통해 계산하였으며, 추정식은 선행연구의 경험식을 적용하였다¹⁵. 궁극적으로, 광화학 반응이 활발한 봄철과 여름철에 해안 및 내륙지역에서 추정된 2차 PM₁₀ 농도를 통해 광화학 반응의 강도에 따른 오염물질(특히 O₃)의 농도 변화를 분석하였다.

본 연구에 적용된 1차(식(1)~식(3)) 및 2차 PM₁₀ 농도의 추정(식(4)~식(6)) 방법을 순서대로 정리하면 아래와 같이 요약된다.

$$(PM_{10})_{P,M} = CO_M \times (PM_{10}/CO)_{P,L} \quad (1)$$

$$(PM_{10})_{P,LH} = CO_{LH} \times (PM_{10}/CO)_{P,L} \quad (2)$$

$$(PM_{10})_{P,H} = CO_H \times (PM_{10}/CO)_{P,L} \quad (3)$$

$$(PM_{10})_{SEC,M} = (PM_{10})_{obs,M} - (PM_{10})_{P,M} \quad (4)$$

$$(PM_{10})_{SEC,LH} = (PM_{10})_{obs,LH} - (PM_{10})_{P,LH} \quad (5)$$

$$(PM_{10})_{SEC,H} = (PM_{10})_{obs,H} - (PM_{10})_{P,H} \quad (6)$$

여기서 아래첨자 P는 1차 물질(primary pollutant), SEC는 2차 물질(secondary pollutant), obs는 실제 관

측값을 나타낸다. 광화학 반응의 강도를 나타내는 L, M, LH, H는 각각 매우 약한 경우(max O₃ ≤ 60 ppb), 약한 경우(60 < max O₃ ≤ 80 ppb), 보통인 경우(80 < max O₃ ≤ 100 ppb), 활발한 경우(max O₃ > 100 ppb)를 의미한다. 또한 팔호 속의 각 오염물질은 모두 중앙값(median)을 이용하였으며, 식(1)~식(3)으로부터 추정되는 1차 PM₁₀ 농도는 다시 2차 PM₁₀ 농도를 추정하기 위하여 식(4)~식(6)에 적용되었다¹⁵⁾.

3. 결과 및 고찰

3.1. 부산 전역 대기오염물질 및 기상요소의 시간·공간적 분포 특성

일반적으로 도시 및 지역규모에서 대기오염물질(특히 O₃)의 시·공간적 분포 특성은 지리·지형적 위치, 배출원 환경, 그리고 기상조건에 따라 큰 영향

을 받게 되며, 특히 국지배출량이 많은 대도시지역의 경우 O₃의 생성 및 소멸이 확연히 나타나는 큰변동폭의 시계열 특성을 나타낸다³⁰⁾. 본 연구에서는 부산 전역의 대기오염물질 및 기상요소의 시·공간 분포 특성을 살펴보기 위하여, 분류된 5 권역에 따라 O₃, NO_x, CO, NO₂, NO, VOCs 농도와 풍향, 풍속, 기온의 계절별 특성을 살펴보았다(Tables 1과 2). 대부분의 권역에서 O₃ 및 전구물질(NO_x, VOCs 등)의 평균농도는 다양한 분포를 보이며 서로 다른 특징을 나타낸다(Table 1). 대표적 광화학 오염물질인 O₃은 모든 권역에 대해 봄철의 평균 농도(29~40 ppb)가 여름철(22~31 ppb)보다 높음을 확인할 수 있다. 이는 여름철 많은 강수로 인해 상대적으로 봄철에 고농도가 나타났으며, 봄철의 경우 낮은 빈도이지만 성층권오존의 하향 수송이 지표부근의 농도상승에 일부 영향을 준 것으로 해석할 수 있다³¹⁻³⁴⁾. 한편, 다른 오염물질과는 달리 CO와 NO는 두 계절 모

Table 1. A statistical summary of pollutant species (in ppb) and meteorological variables for five areas measured at several monitoring sites in Busan during spring and summer of 2005-2006

Area	Season	Pollutant species											Meteorological variables		
		O ₃	NO _x	CO	NO ₂	NO	ISOP	BEN	TOL	EB	MPX	NO ₂ /NO	Total VOC/NO _x	Wind speed (m s ⁻¹)	Temperature (°C)
CA ^a	Spring	40±17 ^a 6410 ^b	29±25 6388	400±177 6600	23±14 6388	7.7±14 6388	0.1±0.1 1895	1.9±1.4 1895	12.3±12.4 1895	4.2±5.0 1895	7.6±9.0 1895	3.0±1.0 6388	4.6±3.2 1895	2.8±0.7 2544	15.3±1.6 2544
	Summer	31±21 7945	28±22 7888	369±181 8184	19±12 7888	9.2±13 7888	0.4±0.7 2149	1.7±1.2 2137	14.3±15.3 2157	4.6±5.2 2136	8.5±9.6 2155	2.2±1.1 7888	5.0±4.5 2136	2.4±0.6 3456	24.2±1.5 3456
IA	Spring	31±15 5707	36±24 5707	423±184 5760	27±14 5707	9.4±14 5707	0.3±0.7 1845	2.1±2.2 1845	37.7±69.9 1845	5.8±7.1 1845	12.3±17.0 1845	3.2±1.2 5707	3.4±3.0 1845	N.M. ^{**}	N.M.
	Summer	24±17 6835	35±19 6910	381±173 7056	26±12 6910	10±10 6910	0.3±0.4 1857	1.7±1.8 2290	39.8±66.7 2290	12.8±59.0 2290	23.7±127.6 2290	2.8±1.3 6910	5.0±9.3 2290	N.M.	N.M.
DA	Spring	29±15 5549	41±32 5484	508±245 5760	31±17 5484	12±19 5484	N.M.	N.M.	N.M.	N.M.	N.M.	2.7±0.9 5484		3.0±0.7 2544	15.1±2.2 2544
	Summer	22±17 6956	40±31 6861	1243±768 7056	28±17 6861	14±19 6861	N.M.	N.M.	N.M.	N.M.	N.M.	2.0±0.9 6861		2.4±0.6 3456	23.9±2.1 3456
RA	Spring	31±16 6215	35±26 6210	472±281 6600	27±15 6210	10±14 6210	0.2±0.5 1825	2.1±1.2 1821	15.0±15.5 1831	3.6±3.9 1828	6.2±7.0 1830	2.8±1.1 6210	3.0±2.3 1821	2.3±0.6 2544	15.5±2.5 2544
	Summer	24±18 8668	28±18 8704	420±185 9408	21±12 8704	8.4±8.9 8704	0.7±1.5 2282	1.8±1.3 2281	19.3±16.3 2284	4.6±6.2 2284	8.2±8.2 2285	2.7±1.4 8704	4.2±2.6 2281	1.9±0.5 3456	24.9±2.2 3456
SA	Spring	35±17 5584	24±18 5351	396±175 5760	19±11 5351	6.4±9.0 5351	0.1±0.5 1727	2.3±2.0 1734	15.4±13.2 1736	3.1±3.2 1732	6.3±6.8 1735	3.3±1.3 5351	5.1±5.4 1727	2.3±0.8 2544	15.1±2.8 2544
	Summer	27±22 6889	23±17 6439	331±498 7043	21±13 6439	5.8±6.3 6439	1.1±1.2 1666	2.1±1.7 1655	26.2±18.5 1655	4.5±3.4 1656	8.8±7.5 1656	3.7±2.1 6439	6.2±5.4 1655	1.7±0.7 3456	23.7±2.3 3456

^aCA: coastal area, IA: industrial area, DA: downtown area, RA: residential area, SA: suburban area; ^{**}N.M. = Not measured.

^aMean±1σ; ^bNumber of data.

Table 2. Characteristics of wind direction for five areas measured at several monitoring sites in Busan during spring and summer of 2005-2006

Wind direction	CA		IA		DA		RA		SA	
	Frequency (%)		Frequency (%)		Frequency (%)		Frequency (%)		No. of days (%)	
	Spring	Summer	Spring	Summer	Spring	Summer	Spring	Summer	Spring	Summer
N	308 (3.0)	326 (2.4)	-	-	183 (3.6)	208 (3.0)	244 (3.2)	310 (3.0)	2239 (8.8)	295 (8.5)
NNE	1091 (10.7)	1011 (7.3)	-	-	2755 (54.3)	3799 (55.0)	612 (8.0)	995 (9.6)	143 (5.6)	717 (20.8)
NE	1048 (10.3)	1701 (12.3)	-	-	138 (2.7)	158 (2.3)	857 (11.2)	1176 (11.3)	60 (2.4)	94 (2.7)
ENE	1098 (10.8)	1876 (13.6)	-	-	128 (2.5)	128 (1.9)	983 (12.9)	1412 (13.6)	78 (3.1)	92 (2.7)
E	576 (5.7)	1274 (9.2)	-	-	99 (2.0)	104 (1.5)	482 (6.3)	696 (6.7)	102 (4.0)	188 (5.4)
ESE	206 (2.0)	390 (2.8)	-	-	50 (1.0)	86 (1.2)	262 (3.4)	469 (4.5)	152 (6.0)	290 (8.4)
SE	214 (2.1)	322 (2.3)	-	-	67 (1.3)	147 (2.1)	170 (2.3)	322 (3.1)	183 (7.2)	204 (5.9)
SSE	348 (3.4)	469 (3.4)	-	-	227 (4.5)	489 (7.1)	238 (3.1)	344 (3.3)	125 (4.9)	160 (4.6)
S	498 (4.9)	976 (7.1)	-	-	392 (7.7)	517 (7.5)	413 (5.4)	538 (5.2)	147 (5.8)	131 (3.8)
SSW	775 (7.6)	1062 (7.7)	-	-	128 (2.5)	180 (2.6)	622 (8.2)	812 (7.8)	239 (9.4)	200 (5.8)
SW	1155 (11.4)	1627 (11.8)	-	-	76 (1.5)	87 (1.2)	775 (10.2)	893 (8.6)	246 (9.7)	220 (6.4)
WSW	1534 (15.1)	1415 (10.2)	-	-	41 (0.8)	112 (1.6)	420 (5.5)	544 (5.2)	122 (4.8)	117 (3.4)
W	408 (4.0)	392 (2.8)	-	-	84 (1.7)	192 (2.8)	385 (5.0)	498 (4.8)	107 (4.2)	87 (2.4)
WNW	338 (3.3)	263 (1.9)	-	-	217 (4.3)	265 (3.8)	555 (7.3)	599 (5.8)	185 (7.4)	155 (4.5)
NW	312 (3.1)	348 (2.5)	-	-	209 (4.0)	233 (3.4)	405 (5.3)	494 (4.8)	230 (9.0)	286 (8.3)
NNW	267 (2.6)	372 (2.7)	-	-	282 (5.6)	207 (3.0)	209 (2.7)	286 (2.7)	202 (7.9)	220 (6.4)
Sum	10176 (100)	13824 (100)	-	-	5076 (100)	6912 (100)	7632 (100)	10388 (100)	2544 (100)	3456 (100)

- = Not measured.

두 이동오염원(예, 자동차)이 많은 도심지(DA)에서의 비교적 높은 농도를 제외하고는 대부분 지점에서 거의 일정한 농도 패턴을 유지하고 있다.

봄철과 여름철의 해안지역(CA)과 도시 풍하측에 위치한 교외지역(SA)에서 상대적으로 가장 높은 O₃ 농도(봄철 최고 40 ppb)를 나타내었다. 두 지역에서 NO₂ 농도는 매우 낮게 나타났으므로 상대적으로 대기 중 OH radical이 VOCs와 더 많은 반응을 하게 되고, 이로 인해 생성된 RO₂(Peroxy radicals)는 NO와 반응하여 상당량의 NO가 NO₂로 변환(높은 NO₂/NO 비)되면서 O₃ 생성량이 증가한 것으로 추정된다^{21,35}. 또한 이 두 지역에서 O₃과 total VOC/NO_x 비와의 관계를 살펴보면, 계절에 상관없이 VOC/NO_x의 비가 20 이하일 때 다양한 농도 수준의 O₃이 나타났지만, 다른 지역과 달리 이 지역에서는 VOC/NO_x의 비가 클 때(20 이상) 60 ppb 이상의 O₃ 농도의 빈도수가 증가하였다(Fig. 2). 이는 CA 지역에 해당되는 V1 측정소의 유형 특징(제2형: O₃ 전구물질의 배출량 최대 지점)과 서로 일치함을 나타내었다. 또한 계절

에 상관없이 이 두 지역에서의 평균 VOC/NO_x 비율(4.6~6.2)이 다른 지역(3.0~5.0)과 비교하여 뚜렷하게 높은 편이었다. 그러나 이러한 결과만 가지고는 어느 지역에서 VOC 혹은 NO_x 한계(민감)라고 설명하기에는 여전히 부족한 부분이 있지만, Sillman²⁾의 연구에서 제시한 바에 의하면 이 두 지역에서의 VOC 농도는 다소 높지만 NO_x를 줄여야 O₃ 농도 저감에 효과적일 것으로 추정된다. 이는 1996~2000년 동안 수도권 O₃ 생성의 특성이 VOC 한계인 경향으로 많이 나타났다는 선행연구 결과와는 상반된 특징을 보였다³⁵. 한편, 이 두 지역에서 고농도 O₃ 분포에 따라 ISOP/NO_x 비(SA 지역이 최고)가 다른 지역과 비교하여 높게 나타났으며, 이는 봄철보다 여름철에 더욱 뚜렷하였다. 또한 CA 지역은 다른 지역과는 달리 남서풍(SW) 및 북동풍(NE) 계열의 풍계가 가장 뚜렷하게 나타났는데(Table 2), 이러한 풍계 특성은 주변의 부산항 및 해안가를 이동하는 선박의 직·간접 배출로 인해 O₃ 및 다른 오염물질의 증가를 간접적으로 시사한다. 한편, 계절과 관계없

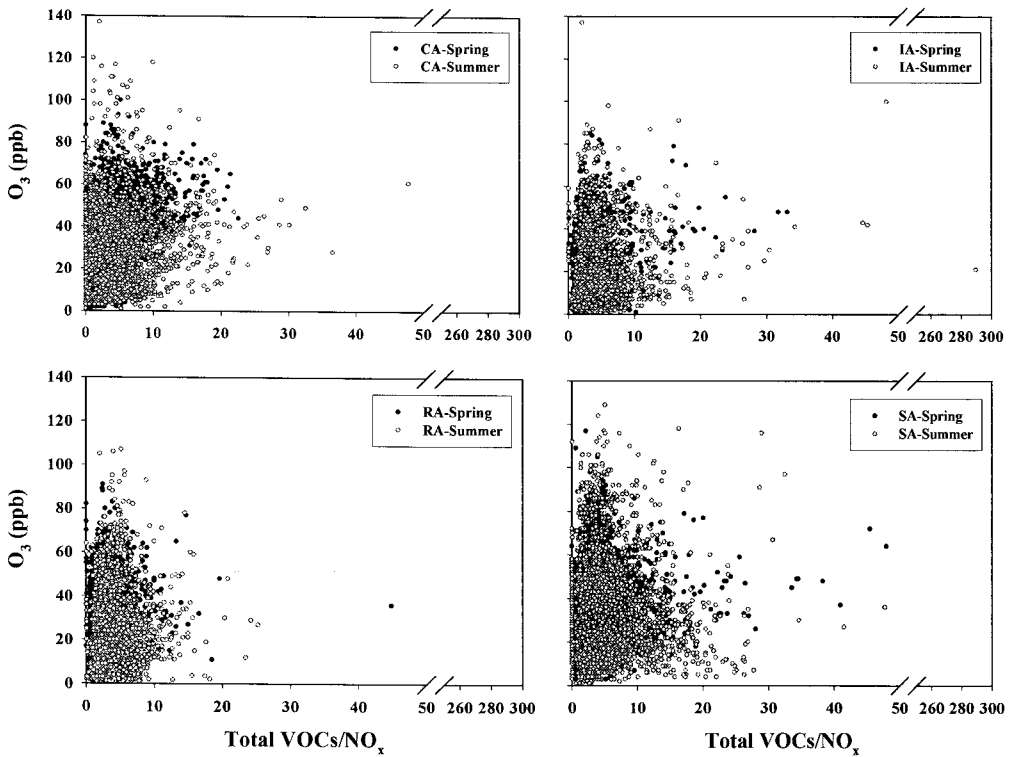


Fig. 2. Correlation between O_3 and total VOC/ NO_x for four areas (CA, IA, RA, and SA) during spring and summer of 2005-2006.

이 두 지역에서의 O_3 과 VOCs 그리고 O_3 과 CO 농도 사이에는 뚜렷한 상관성을 보이지 않았다.

공단지역(IA)에서의 O_3 농도는 두 계절 모두 고농도는 아니지만(24~31 ppb), 이 지역에서 O_3 생성은 상대적으로 높은 평균 VOCs(특히 약 40 ppb의 TOL)와 NO_x 농도(35 ppb 이상)와의 광화학적 반응의 결과로 해석할 수 있다. 이는 IA 지역에 해당되는 V2 측정소의 유형 특징(제2형: O_3 전구물질의 배출량 최대 지점)과 어느 정도 일치를 나타내었다. CA 및 SA 지역과 유사하게, IA 지역에서의 O_3 농도는 대부분 VOC/ NO_x 비가 15 이하일 때 나타났으며, 비록 고농도는 아니지만 약 40 ppb 전후의 O_3 농도가 VOC/ NO_x 비 20 이상일 때 나타났다(Fig. 2).

도심지역(DA)과 주거지역(RA)에서는 상대적으로 높은 NO_2 농도(특히 봄철 DA 지역에서 최고 31 ppb)가 나타남에도 불구하고 O_3 농도는 다른 지역과 비교하여 최저농도를 보였다. 두 지역은 다른 지역과 비교해 볼 때 대기 중에 NO_2 농도가 높기 때문에

보다 많은 OH radical과 NO_2 와의 반응이 이루어지고 이로 인해 O_3 농도가 생성되는 쪽보다 소멸되는 방향으로 반응($NO_2+OH \rightarrow HNO_3$)이 진행된다³⁵⁾. 즉 O_3 을 생성하는 NO_2 는 OH radical과 반응하여 HNO_3 를 생성하게 되고, 이때 OH radical의 소멸로 인해 VOCs와의 반응이 상대적으로 덜 진행하게 되어 O_3 농도가 감소한 것으로 추정된다. 한편, RA 지역에서 O_3 과 VOC/ NO_x 의 비를 살펴보면(DA 지역에 해당하는 VOC 측정지점 없음), O_3 농도가 VOC/ NO_x 의 비가 10 이하일 때 대부분 나타나므로, 이 지역에서 O_3 생성의 특성은 다른 지역과 달리 NO_x 한계(민감)라기보다는 VOC 한계(민감)라고 추정할 수 있다²⁾. 기상조건과 관련지어 O_3 농도의 특성을 살펴보면, 봄철 및 여름철 모두 DA와 RA 지역에서의 평균 풍속(최고 3 m s^{-1})은 다른 세 지역보다($1.7 \sim 2.8 \text{ m s}^{-1}$) 다소 강하게 나타난 반면, 두 지역의 평균 O_3 농도(22~31 ppb)는 다른 지역의 O_3 농도(24~40 ppb)와 비교하여 다소 높게 나타났다. 지역간의 평균 풍속

의 차이가 커지 않아 대기 희석효과를 설명하기에는 다소 어려움이 있지만, 전체 연구기간 동안의 평균값임을 감안할 때 두 지역에 나타난 풍속 차이는 일부 대기 희석효과에 영향을 주게 되어 결국 O_3 농도의 측정보다는 감소를 예상할 수 있다(Table 1). 아울러 두 지역에 나타난 풍계(지배적인 북풍계열) 특성으로 볼 때, 이 지역의 북쪽 방향에는 대부분 산지로 둘러싸여 있으므로 주변 오염원으로부터의 영향은 크지 않다고 판단된다(Table 2).

3.2. 해안 및 내륙지역의 오염물질 농도 변화와 관련된 화학 분석 및 기상 특성

이 절에서는 광화학 반응이 활발한 봄철 및 여름철 동안 도시 내 서로 다른 환경의 해안(DS) 및 내륙(YS) 지점에서 측정된 대기오염물질(O_3 , NO_x , PM_{10}) 농도 및 기상요소의 특성을 살펴보았다. Fig. 3은 연구기간 동안 두 측정지점에서 대기오염물질 농도(5%, 50%, 95%, 그리고 평균 농도)의 일변화를 나타내었다. 계절에 상관없이 이른 아침에 O_3 의 최저농도를 나타내고, 기온과 일사량이 높은 오후에 최고농도를 나타내었다(Fig. 3). 두 지점 모두 이른 아침의 낮은 O_3 농도는 야간의 지속적인 NO_x 적정과 추가적으로 러시아워(rush hour)에 집중된 차량으로부터의 높은 NO 배출량(높은 NO_x 농도와 낮은 NO_2/NO 비)으로 인한 O_3 의 화학적 소멸(NO_x 적정 작용) 때문이라 판단되어진다^{21,36}.

한편, 계절별 O_3 과 전구물질의 일변화를 살펴보면 내륙지역인 YS 지점이 해안지역인 DS 지점보다 높은 기온과 약한 풍속을 나타내고 있음에도 불구하고, DS 지점이 YS 지점보다 약 1.5배 정도 더 높은 농도를 나타내었다. 또한 DS 지점의 최고농도는 봄철(약 80 ppb)이 여름철(약 100 ppb)보다 다소 낮은 농도를 보였다. 즉, YS 지점이 DS 지점보다 광화학 반응 및 O_3 농도의 측정에 보다 만족된 기상조건(높은 기온과 약한 풍속의 대기 정체)임에도 불구하고, 주·야간 모두 DS 지점에서 보다 높은 O_3 농도의 증가가 나타났다. 또한 고농도 O_3 (약 60 ppb 이상)의 지속시간 또한 DS 지점(정오부터 자정까지 약 12시간)이 YS 지점(정오부터 18시까지 약 6시간)과 비교하여 약 2배 정도 더 길게 나타났다(Fig. 3). DS 지점에서의 야간에 나타난 높은 O_3 농도는 같은 시각 낮은 NO 농도에 의한 오존의 소멸이 매우 제

한적이었으며, 새벽의 다소 높은 O_3 농도는 야간 잔류층(1~2 km) 고도에 축적되어 있는 O_3 이 새벽 시간대의 $3 m s^{-1}$ 이상의 풍속으로 인한 잔류층 파괴로 지표 부근까지 하향수송 되었음을 간접적으로 시사한다^{37,38}. 풍계 특성을 보면, DS 지점은 두 계절 모두 낮 동안 뚜렷한 해륙풍(남서풍 및 북동풍계열)의 특징을 볼 수 있지만 YS 지점은 상대적으로 해풍 침투가 약한 특징을 보였다(Fig. 4). 이는 DS 지점에서 낮 동안 해풍의 침투로 인해 대기의 혼합고는 낮아지게 되고 이러한 혼합고 감소로 인해 상대적으로 O_3 및 오염물질의 농도상승을 가져오게 하였다.

PM_{10} 농도의 경우, 광화학 반응이 활발한 낮 동안에 여름철보다(최고 농도 $120 \mu g m^{-3}$)는 봄철(최고 농도 $160 \mu g m^{-3}$)에, YS 지점보다는 DS 지점에서 상대적으로 높은 농도를 나타낸다. 한편, 매시간별 평균농도를 살펴보면 계절별 특성은 최고 농도와 마찬가지로 봄철이 더 높으나, 지점별 특성은 반대로 YS 지점이 DS 지점보다 다소 높은 편임을 알 수 있다. 그러나 전체적으로 볼 때, DS 지점이 YS 지점보다 다소 낮은 기온 및 강한 풍속임에도 불구하고 DS 지점에서 두 계절의 주·야간 농도의 일교차가 심한 경향을 보인 것은 낮 동안 이 지점에서 광화학 반응의 활발 또는 시간적 국지 배출의 영향이 다소 큰 것으로 판단된다. 즉, 두 지점에서 나타난 오염물질(특히 O_3)의 농도차이는 전구물질과의 광화학 반응과 함께 국지적 기상조건(특히, 풍향과 풍속)에 따라 달라질 수 있음을 확인시켜 주며, YS 지점보다는 DS 지점에서 뚜렷하게 나타난 것으로 추정된다.

3.3. 2차 오염물질 생성에 미치는 광화학 반응의 영향

Fig. 5는 광화학 반응 강도별로 산출한 2차 PM_{10} 농도의 일변화 경향을 나타낸다. 여기서 $(PM_{10})_{SEC,M}$, $(PM_{10})_{SEC,LH}$, $(PM_{10})_{SEC,H}$ 는 각각 광화학 반응이 약한 경우, 보통인 경우, 그리고 활발한 경우에 추정된 2차 PM_{10} 농도를 의미한다. 한편, 봄철 YS 지점에서는 max O_3 이 100 ppb를 초과하는 경우가 발생하지 않아 최종적으로 1차 및 2차 PM_{10} 농도를 산정할 수 없었다.

전반적으로 계절과 지점에 상관없이 2차 PM_{10} 농도는 광화학 반응이 활발할수록 그리고 오전보다는 오후 시간대에 상대적으로 높게 나타났다. 또한 두

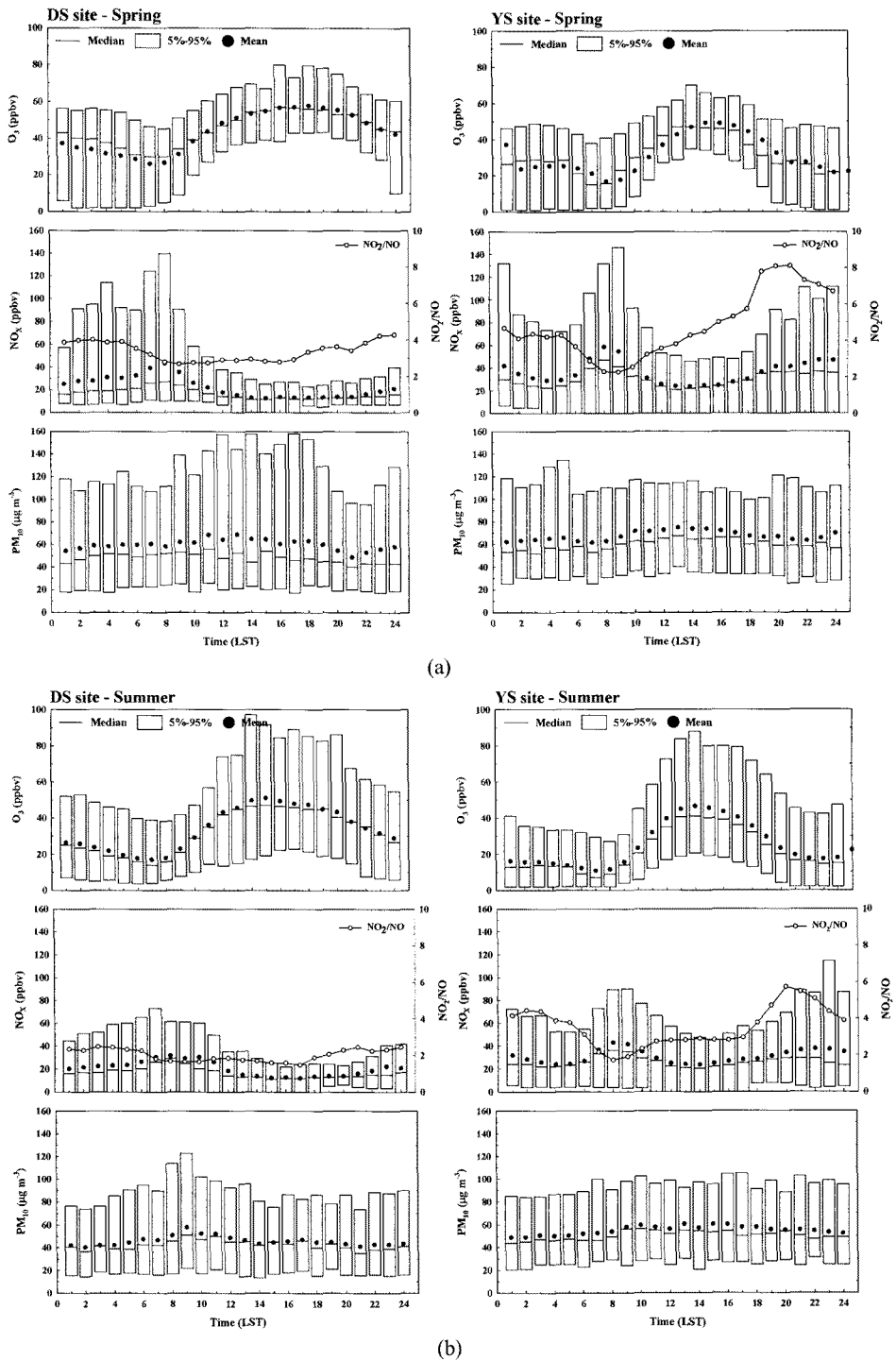


Fig. 3. Diurnal variations of O_3 (ppb), NO_x (ppb), NO_2/NO , and PM_{10} ($\mu g\ m^{-3}$) at DS and YS sites during (a) spring and (b) summer of 2005-2006.

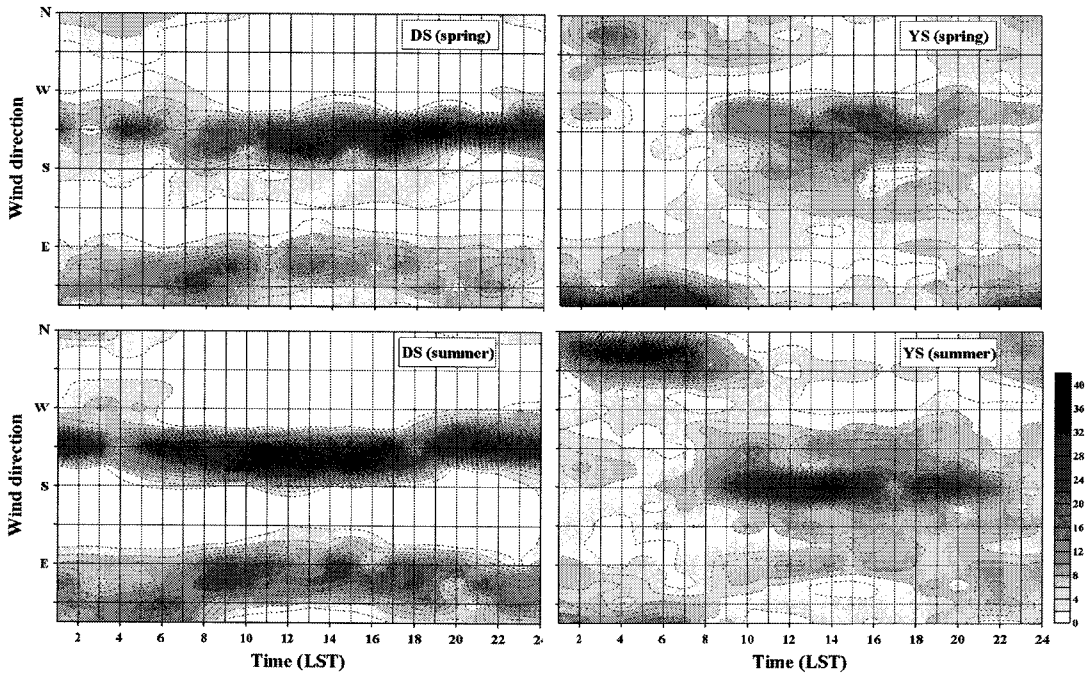


Fig. 4. Frequency of wind direction at DS and YS sites during spring and summer of 2005-2006.

계절 모두 DS 지점이 YS 지점보다 광화학 반응의 강도가 더 큰 것으로 나타났으며, 특히 DS 지점은 YS 지점과 비교하여 매우 뚜렷한 일변화 경향을 보였다(Fig. 5). 즉 낮 동안에는 일부 시간대를 제외하고는 점차 증가하여 광화학 반응이 활발한 오후에 최고농도가 나타났으며, 야간과 새벽으로 갈수록 대부분 낮은 농도를 나타내는 특징을 보였다. 또한 $(PM_{10})_{SEC,H}$ 는 비록 정점(peak) 시간대의 차이는 있지만(2차 PM_{10} 과 O_3 이 생성되는 화학반응 속도의 차이) 전반적으로 O_3 관측농도의 일변화 패턴과 유사하게 나타났다. 이것은 $(PM_{10})_{SEC,H}$ 이 $(PM_{10})_{SEC,M}$ 및 $(PM_{10})_{SEC,LH}$ 와 비교하여 광화학 반응에 의한 2차 PM_{10} 생성량이 잘 반영된 것으로 판단된다. 한편, 봄철 DS 지점은 여름철과 달리 오후 시간대는 물론 오전(0700~1000 LST)에도 높은 $(PM_{10})_{SEC,H}$ 농도를 나타내는 특징을 보였는데, 이는 광화학 반응 뿐만 아니라 기상조건 및 전구물질의 배출 등과 함께 복합적으로 연관된 것으로 예상할 수 있다. 예를 들어, 부산 기상청의 일사량(관측지점이 한 지점만 있어 본 연구에는 나타나지 않음)을 비교해보면, 봄철 ($1.33 MJ m^{-2}$)이 여름철보다($1.13 MJ m^{-2}$) 약 1.2배

정도 많은 일사량이 관측되어 여름철보다 오히려 봄철에 광화학 반응의 강도가 높은 조건임을 예상할 수 있다. 그러나 여전히 해석하기에는 많은 어려움이 남아 있으므로, 향후 동일한 장소에서의 오염물질 및 기상요소의 관측 자료와 함께 2차 에어러솔 생성과 관련된 측정 및 모델링 연구가 필요하다고 사료된다.

광화학 반응이 보통인 경우의 2차 PM_{10} 생성량($(PM_{10})_{SEC,LH}$)은 주로 오후 시간대와 마찬가지로 새벽에도 다소 높게 나타났지만 그 양은 많지 않았다(Fig. 5). 작은 농도 수준이지만 새벽에도 다소 높은 값을 보이는 것은 안개 및 박무의 형성과 안정한 대기 등 복합적인 기상조건에 영향을 일부 연관된 것으로 나타났다³⁹⁾. 두 지점 사이의 $(PM_{10})_{SEC,LH}$ 를 비교해 볼 때, 계절별로는 뚜렷한 차이를 볼 수 없었지만 광화학 반응이 활발한 경우와 마찬가지로 DS 지점이 YS 지점보다 다소 높게 나타났으며, 전반적으로 주·야간 O_3 농도의 일변화 패턴과도 일부 일치하는 특징을 보였다. 한편, 광화학 반응이 약한 경우의 2차 PM_{10} 생성량($(PM_{10})_{SEC,M}$)은 두 지점 모두 $20 \mu g m^{-3}$ 이하의 낮은 농도를 나타내었다. 특히 여름철

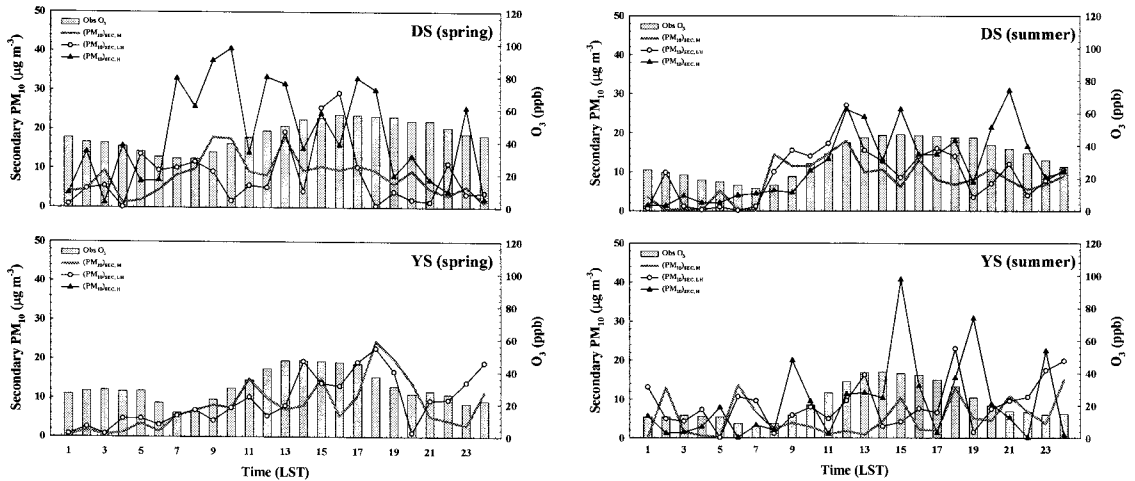


Fig. 5. Diurnal variations of estimated secondary PM_{10} concentrations at three different photochemical activities (e.g., $60 < \max O_3 \leq 80$ ppb, $80 < \max O_3 \leq 100$ ppb, and $\max O_3 > 100$ ppb) at DS and YS sites during the study period. Legends, $(PM_{10})_{SEC, M}$, $(PM_{10})_{SEC, LH}$, and $(PM_{10})_{SEC, H}$ denote the secondary PM_{10} concentrations at the three photochemical activities.

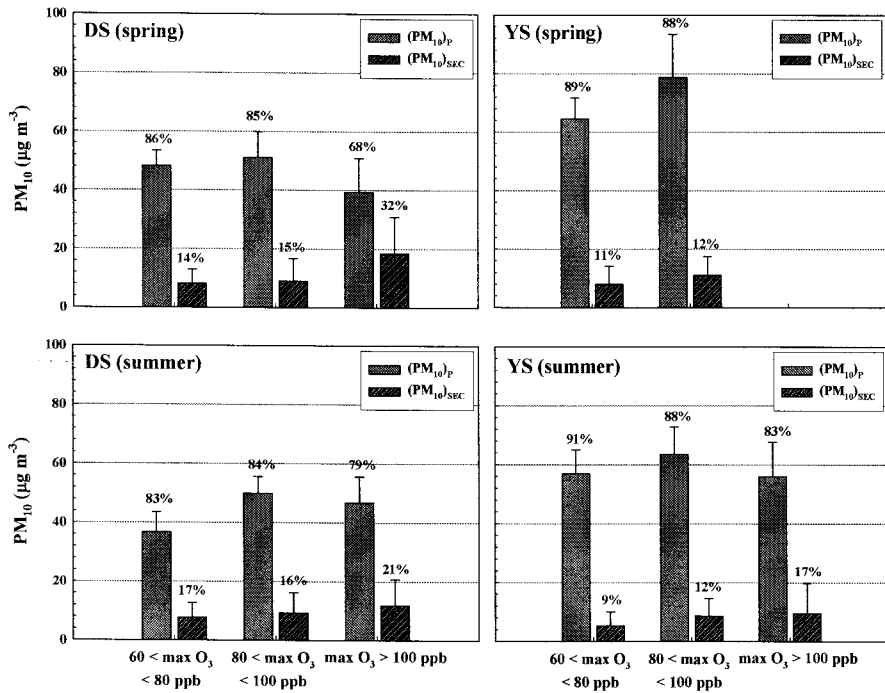


Fig. 6. Fractional contributions (%) of estimated primary (i.e., $(PM_{10})_P$) and secondary PM_{10} concentrations (i.e., $(PM_{10})_{SEC}$) to total observed PM_{10} concentrations at the three different photochemical activities (e.g., $60 < \max O_3 \leq 80$ ppb, $80 < \max O_3 \leq 100$ ppb, and $\max O_3 > 100$ ppb) at DS and YS sites during the study period.

YS 지점에서는 오전에 접어들면서 증가와 감소 패턴을 반복하다가 오후에 약한 증가 경향을 보이면

서 새벽 1~5시 사이에 거의 0에 가까운 농도 값을 보였다. 따라서 광화학 반응이 약하고 보통인 경우

의 $(PM_{10})_{SEC,M}$, $(PM_{10})_{SEC,LH}$ 은 뚜렷한 일변화 특성을 보기 어려우며, 관측된 O_3 농도의 일변화 패턴과도 많은 차이를 보였다.

Fig. 6은 추정된 1차 및 2차 PM_{10} 농도가 관측된 전체 PM_{10} 에 얼마나 기여하는가를 비율(%)과 표준편차를 이용하여 나타내었다. 여기서 $(PM_{10})_P$ 와 $(PM_{10})_{SEC}$ 는 각각 추정된 1차, 2차 PM_{10} 농도를 나타내며, YS 지점에서는 광화학 반응이 활발한 경우 ($\max O_3 > 100$ ppb)에 해당하는 농도 값이 없는 관계로 이 지점에서의 $(PM_{10})_{SEC}$ 는 제외하였다. 전반적으로 볼 때, 광화학 반응이 활발할수록 $(PM_{10})_{SEC}$ 가 더 높게 나타났으며, 두 지점 모두 여름철보다는 봄철이 다소 높은 특징을 보였다.

광화학 반응이 약한 경우, 두 계절 모두 DS 지점이 YS 지점보다 다소 높게 나타났다. 봄철 DS 지점의 $(PM_{10})_P$ 와 $(PM_{10})_{SEC}$ 는 관측된 전체 PM_{10} 농도의 86%(약 $48 \mu g m^{-3}$)와 14%(약 $8 \mu g m^{-3}$)를 차지하였고, 여름철은 각각 83%(약 $37 \mu g m^{-3}$)와 17%(약 $8 \mu g m^{-3}$)를 차지하였다. 반면 YS 지점은 DS 지점과 비교하여 두 계절 모두 90% 내외의 높은 $(PM_{10})_P$ 과 10% 내외의 낮은 $(PM_{10})_{SEC}$ 을 나타내었다. 광화학 반응이 보통인 경우는 광화학 반응이 약한 경우와 마찬가지로 두 계절 모두 DS 지점이 YS 지점보다 다소 높은 $(PM_{10})_{SEC}$ 의 기여도를 나타내며, 두 지점 모두 관측된 전체 PM_{10} 농도에 대한 $(PM_{10})_{SEC}$ 의 기여도는 약 16% 이내로 낮게 추정되었다. 그러나 광화학 반응이 활발한 경우에는 상대적으로 높은 $(PM_{10})_{SEC}$ 와 함께 높은 기여도를 나타내었다. 봄철 DS 지점은 $(PM_{10})_P$ 이 약 $39 \mu g m^{-3}$ 로서 68%를 차지하였고, $(PM_{10})_{SEC}$ 은 약 $18 \mu g m^{-3}$ 로서 32%를 나타내어 광화학 반응으로 인해 가장 높은 2차 PM_{10} 농도가 생성되었음을 보여준다. 이는 1994~2003년 동안 Taipei 도시의 모니터링 지점에서 측정된 PM_{10} 관측 농도의 약 30% 정도가 2차 PM_{10} 으로 추정된 선행연구의 결과와 매우 유사하였다¹⁵⁾. 한편, 여름철의 경우는 봄철과 비교하여 다소 낮은 경향(약 20% 정도)을 보이지만 광화학 반응이 약하고 보통인 경우와 비교해 볼 때 여전히 높은 수준을 나타낸다. 따라서 두 지점 모두 광화학 반응이 활발할수록 ($\max O_3 > 100$ ppb) 2차 PM_{10} 의 생성량도 증가하고 결국 관측된 전체 PM_{10} 의 농도상승에 기여한다는

사실을 확인할 수 있으며, 이것은 O_3 전구물질(예, VOC, NO_x)과의 광화학 반응이 O_3 및 2차 PM_{10} 농도와 매우 밀접한 관련이 있음을 잘 반영한다.

4. 결론

본 연구에서는 2005~2006년의 봄철과 여름철 동안 부산지역 해안 및 내륙지역에서의 광화학 오염물질 농도차이의 원인을 파악하고자 분류된 5 권역별(CA, IA, DA, RA, 그리고 SA) 대기오염물질의 농도 분포 특성을 분석하고, 해안과 내륙을 대표하는 동삼(DS)과 연산(YS) 지점에서의 화학적 특성 및 기상조건을 분석하였다.

전반적으로 부산 전역 대기오염물질(O_3 , NO_x , VOCs 등)의 평균농도는 분류된 권역별로 서로 다양한 분포 특성을 나타내었다. 대부분 권역에서 봄철의 O_3 과 NO_2 평균 농도는 여름철보다 높게 나타난 반면 CO 와 NO 농도는 봄철보다 여름철에 다소 높은 경향을 보였다. 권역별로 보면, 두 계절 모두 CA와 SA 지역에서 가장 높은 O_3 농도(특히 봄철에 최고 40 ppb)를 나타내는데, 이것은 상대적으로 높은 NO_2/NO 비가 나타나 상당량의 NO 가 NO_2 로 변환되면서 O_3 생성량이 증가한 것으로 추정된다. 또한 남서풍(SW) 및 북동풍(NE) 계열의 풍계 특성으로 인한 주변의 배출량(북쪽의 부산항과 남/남서쪽의 해안가를 이동하는 선박 배출) 영향에 의한 농도상승으로 예상된다. IA 지역에서의 O_3 농도(24~31 ppb)는 비록 높은 농도는 아니지만, 높은 VOCs(특히 약 40 ppb의 TOL)와 NO_x 농도(35 ppb 이상)와의 광화학 반응으로 인해 생성된 것으로 판단된다. 한편, DA와 RA 지역에서는 높은 NO_2 농도임에도 불구하고 O_3 농도는 최저를 나타냈는데, 이것은 높은 NO_2 와 OH radical의 반응 등 오존이 소멸되는 방향으로 반응이 진행되고, 또한 OH radical 소멸로 인해 VOCs와의 반응이 상대적으로 덜 진행되어 O_3 농도가 감소한 것으로 추정된다. 그리고 이 지역에서는 전체 평균 약 $3 m s^{-1}$ 정도의 풍속으로 인한 대기 중 희석효과와 함께 북쪽의 대부분이 산지로 둘러싸여 주변 오염원의 영향이 크지 않으므로(북풍 계열의 풍계 특성) O_3 농도의 감소가 나타났다. 한편, O_3 과 VOC/ NO_x 비와의 관계에서 CA 및 SA 지역은

다른 지역과 달리 VOC/NO_x의 비가 20 이상일 때 60 ppb 이상의 O₃ 농도 변동이 증가하고, 또한 이 지역은 NO_x 농도가 낮음에도 불구하고 VOC/NO_x 비가 크게 나타남으로써 VOC 한계라기보다는 NO_x 한계일 가능성이 더 크다고 볼 수 있다.

해안 및 내륙 지역에서 광화학 반응의 강도와 기상조건 특성을 보면, 봄철과 여름철의 O₃ 농도는 YS 지점이 DS 지점보다 높은 기온과 약한 풍속을 나타내고 있음에도 불구하고, DS 지점이 YS 지점보다 약 1.5배 정도 더 높은 농도를 나타내었다. 이는 낮 동안의 광화학 반응으로 인한 생성은 물론 해풍의 침투로 인해 대기 혼합도가 낮아져 상대적으로 O₃의 농도상승을 가져오게 되었으며, 야간에 나타난 높은 O₃ 농도는 같은 시각 낮은 NO 농도에 의한 오존소멸의 영향이 크지 않았기 때문이다. 또한 DS 지점에서 PM₁₀ 농도의 일교차가 YS 지점보다 크게 나타난 것으로 보아 이것은 주변에서 배출된 1차 오염물질과의 광화학 반응에 의한 영향이 DS 지점에서 더 크게 나타난 것으로 판단된다. 한편, 광화학 반응이 활발한 경우의 2차 PM₁₀의 농도 패턴은 광화학 반응이 약하고 보통인 경우와 비교하여 전반적으로 O₃ 관측농도의 일변화 패턴과 유사하게 나타났다. 또한 전체 PM₁₀ 관측 농도에 대해 추정된 1차((PM₁₀)_p) 및 2차 PM₁₀ 농도((PM₁₀)_{SEC})의 기여도(특히 봄철 DS 지점에서 약 32%) 평가에 있어서도 전반적으로 광화학 반응이 활발할수록 (PM₁₀)_{SEC}가 더 높게 나타났으며, YS 지점보다는 DS 지점에서 더욱 뚜렷하게 나타났으며, 여름철보다는 봄철이 다소 높은 특징을 보였다. 즉, DS 지점이 YS 지점과 비교하여 광화학 반응과 O₃ 및 2차 PM₁₀ 농도와의 관련성이 더욱 밀접함을 의미한다. 결론적으로, 두 지점에서 나타난 대기오염물질의 농도차이는 전구물질과의 광화학 반응은 물론 국지적 바람조건(풍향과 풍속)에 따라 달라질 수 있음을 확인시켜 주며, YS 지점보다는 DS 지점에서 뚜렷하게 나타난 것으로 추정된다. 그러나 여전히 부족한 관측 자료로 인해 도시의 오염물질과 화학 특성/기상조건과의 관련성을 해석하기에는 많은 문제점이 남아 있으므로, 향후 다양한 관측망의 확충과 보다 정확한 배출량(예, 선박 배출)의 산정을 통한 모델링 연구가 반드시 필요하다고 사료된다.

감사의 글

이 논문은 2007학년도 동의대학교 교내연구비에 의해 연구되었음(과제번호 2007AA188).

참고 문헌

- 1) Danalatos D., Glavas S., 1996, Diurnal and seasonal variations of surface ozone in a Mediterranean coastal site, Patras, Greece, *Sci. Total Environ.*, 177, 291-301.
- 2) Sillman S., 1999, The relation between ozone, NO_x and hydrocarbons in urban and polluted rural environments, *Atmos. Environ.*, 33, 1821-1845.
- 3) Trainer M., Parrish D. D., Goldan P. D., Roberts J., Fehsenfeld F. C., 2000, Review of observation-based analysis of the regional factors influencing ozone concentrations, *Atmos. Environ.*, 34, 2045-2061.
- 4) Raddatz R. L., Cummine J. D., 2001, Temporal surface ozone patterns in urban Manitoba, Canada, *Boundary Layer Meteorol.*, 99, 411-428.
- 5) Lehman J., Swinton K., Bortnick S., Hamilton C., Baldridge E., Eder B., Cox B., 2004, Spatio-temporal characterization of tropospheric ozone across the eastern United States, *Atmos. Environ.*, 38, 4357-4369.
- 6) Lin C. Y., Wang Z., Chou Charles C. K., Chang C. C., Liu S. C., 2007, A numerical study of an autumn high ozone episode over southwestern Taiwan, *Atmos. Environ.*, 41, 3684-3701.
- 7) Ma Y., Lyons T. J., 2000, Numerical simulation of a sea breeze under dominant synoptic condition at Perth, *Meteorol. Atmos. Physics*, 73, 89-103.
- 8) Monks P. S., 2000, A review of the observations and origins of the spring ozone maximum, *Atmos. Environ.*, 34, 3545-3561.
- 9) Cheng W. L., 2002, Ozone distribution in coastal central Taiwan under sea-breeze conditions, *Atmos. Environ.*, 36, 3445-3459.
- 10) Ding A., Wang T., Zhao M., Wang T., Li Z., 2004, Simulation of sea-breezes and a discussion of their implications on the transport of air pollution during a multi-day ozone episode in the Pearl River Delta of China, *Atmos. Environ.*, 38, 6737-6750.
- 11) Oh I. B., Kim Y. K., Lee H. W., Kim C. H., 2006, An observational and numerical study of the effects of the late sea breeze on ozone distributions in the Busan metropolitan area, Korea, *Atmos. Environ.*, 40, 1284-1298.
- 12) Brulfert G., Galvez O., Yang F., Sloan J. J., 2007, A regional modelling study of the high ozone episode of June 2001 in southern Ontario, *Atmos. Environ.*, 41, 3777-3788.

- 13) 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.
- 14) Turnbull A. B., Harrison R. M., 2000, Major component contributions to PM₁₀ composition in the UK atmosphere, *Atmos. Environ.*, 34, 3129-3137.
- 15) Chang S. C., Lee C. T., 2007, Secondary aerosol formation through photochemical reactions estimated by using air quality monitoring data in Taipei City from 1994 to 2003, *Atmos. Environ.*, 41, 4002-4017.
- 16) 김유근, 이화운, 전병일, 홍정혜, 1996, 부산 연안역의 오존 농도에 미치는 해풍의 영향, *한국환경과학회지*, 5(3), 265-275.
- 17) 김영성, 오현선, 1999, 1990~1997 기간 중 서울·수도권 지역의 고농도 오존 사례 연구, *한국대기환경학회지*, 15(3), 441-456.
- 18) 김영성, 2000, 우리나라 오존농도 변화추이와 주요 인자, *한국대기환경학회지*, 16(3), 169-179.
- 19) Kim J. Y., Ghim Y. S., 2002, Effects of the density of meteorological observations on the diagnostic wind fields and the performance of photochemical modeling in the greater Seoul area, *Atmos. Environ.*, 36, 201-212.
- 20) 김유근, 오인보, 강윤희, 황미경, 2007, MM5-CAMx를 이용한 대기오염물질의 재순환현상 모델링: 2004년 6월 수도권 오존오염 사례연구, *한국대기환경학회지*, 23(3), 297-310.
- 21) 손장호, 2006, 2004년 여름 서울에서 발생한 고농도 오존 사례의 광화학적 분석, *한국대기환경학회지*, 22(3), 361-371.
- 22) 이종현, 한진석, 윤혜경, 조석연, 2007, 수도권에서 오존생성 기여도 산출에 관한 연구, *한국대기환경학회지*, 23(3), 286-296.
- 23) 환경부, 2006, 대기환경연보 2005: Annual Report of Ambient Air Quality in Korea 2005.
- 24) 오인보, 김유근, 황미경, 2004, 연안도시지역 해풍지역이 오존분포에 미치는 영향, *한국대기환경학회지*, 20(3), 345-360.
- 25) Shon Z. H., Kim N., 2002, A modeling study of halogen chemistry's role in marine boundary layer ozone, *Atmos. Environ.*, 36, 4289-4298.
- 26) Schultz M. G., Jacob D. J., Bradshaw J. D., Sandholm S. T., Dibb J. E., Talbot R. W., Singh H. B., 2000, Chemical NOx budget in the upper troposphere over the tropical South Pacific, *J. Geophys. Res.*, 105, 6669-6680.
- 27) 환경부, 2007, 대기환경연보 2006: Annual Report of Ambient Air Quality in Korea 2006.
- 28) Rodríguez S., Querol X., Alastuey A., Mantilla E., 2002, Origin of high summer PM₁₀ and TSP concentrations at rural site in Eastern Spain, *Atmos. Environ.*, 36, 3101-3112.
- 29) Na K., Sawant A. A., Song C., Cocker III D. R., 2004, Primary and secondary carbonaceous species in the atmosphere of Western Riverside County, California, *Atmos. Environ.*, 38, 1345-1355.
- 30) Mayer H., 1999, Air pollution in cities, *Atmos. Environ.*, 33, 4029-4037.
- 31) Austin J. F., Follows M. J., 1991, The ozone record at Payerne: an assessment of the cross-tropopause flux, *Atmos. Environ.*, 25, 1873-1880.
- 32) Stohl A., Spichtinger-Rakowsky N., Bonasoni P., Feldmann H., Memmesheimer M., Scheel H. E., Trickl T., Hubener S., Ringer W., Mandl M., 1999, The influence of stratospheric intrusions on alpine ozone concentrations, *Atmos. Environ.*, 34, 1323-1354.
- 33) Kim Y. K., Lee H. W., Park J. K., Moon Y. S., 2002, The stratosphere-troposphere exchange of ozone and aerosols over Korea, *Atmos. Environ.*, 36, 449-463.
- 34) 김유근, 문윤섭, 송상근, 오인보, 2002, 대류권오존의 연직 수송과 관련한 부산지역 고농도오존 사례 분석, *한국기상학회지*, 38, 307-317.
- 35) 김정화, 김용표, 2003, 관악과 시청의 요일별 오존 농도: 1996~2000년 측정자료, *한국대기환경학회지*, 19(5), 611-619.
- 36) Lal S., Naja M., Subbaraya B. H., 2000, Seasonal variations in surface ozone and its precursors over an urban site in India, *Atmos. Environ.*, 34, 2713-2724.
- 37) Moon Y. S., Kim Y. K., Strong K., Kim S. H., Lim Y. K., Oh I. B., Song S. K., 2002, Surface ozone episode due to stratosphere-troposphere exchange and free troposphere-boundary layer exchange in Busan during Asian dust events, *J. Environ. Sci.*, 11(5), 419-436.
- 38) Gerasopoulos E., Kouvarakis G., Vrekoussis M., Donoussis C., Mihalopoulos N., Kanakidou M., 2006, Photochemical ozone production in the Eastern Mediterranean, *Atmos. Environ.*, 40, 3057-3069.
- 39) Chun Y., Lim J. Y., 2004, The recent characteristics of Asian dust and haze events in Seoul, Korea, *Meteorol. Atmos. Phys.*, 87, 143-152.