

## 충북 청원군에서 관측된 지표면 부근의 오존 Measurements of the ground-level ozone in a rural area of Chongwon, Korea

윤 마 병 · 정 응 승

한 · 중 대기과학연구센터

(1994년 9월 1일 접수, 1995년 1월 30일 채택)

Ma-Byong Yoon, Yong-Seung Chung  
Korea-China Centre for Atmospheric Research

### Abstract

Measurements of ground level ozone concentrations were made in a rural area of Chongwon (Choongbook Province) from June 1993 to July 1994. High values frequently exceeding 100 ppb (ambient air quality standard of Korea) were recorded. High ozone concentrations in the boundary layer were primarily correlated with the several meteorological parameters in warm seasons: pressure, radiation, temperature, precipitation and wind velocity.

The annual average concentration of ozone at Chongwon was 17ppb, and this value was relatively higher than those for other cities in Korea. O<sub>3</sub> concentrations were observed to increase when the ridge of a surface anticyclone was passing over the region, and maximum values ( $\geq 100$  ppb) were observed on the rear sides of high pressure centers and in the warm sectors of cyclones (well head of cold fronts). The ozone concentrations had a negative correlation with the concentration of primary pollutants (e.g., total hydrocarbons).

(Chung and Dann, 1985). 오존은 번개의 방전에 의해 서도 생성되며 그 양은 많지 않다. 대류권에서 오존의 발생은 주로 NO<sub>x</sub>와 탄화수소(H<sub>x</sub>C<sub>x</sub>)의 광화학 반응으로 생성된다.

### 1. 서 론

지표면 부근의 오존은 대개 20ppb 이하의 미량 기체로 관측된다. 서울의 경우 성층권 고도인 23km 부근에서 최대 오존 분압이 나타나고 있고 오존 전량의 70% 이상이 15~33km 사이의 오존층에 분포한다(조희구, 이재원, 1990; Fishman and Cahoon, 1987). 대기중 오존은 주로 세 가지 발생원으로 생성된다. 성층권에서는 대기중의 산소분자가 240nm 이하의 자외선에 의해 광분해되어 생성된다. 이 "성층권 오존"은 거대한 난류 혼합에 의해 대류권 중층까지 유입이 가능하다. 드물게는 고농도의 오존이 지표면 근처에서 측정되기도 한다

상층 오존은 태양 자외선을 강하게 흡수하기 때문에 대기 성분중 동식물에 유해한 자외선을 대기 상층에서 차단하여 매우 중요한 역할을 담당한다. 오존은 특이한 냄새를 갖고 약한 청색을 띤 기체로서 산화력이 강하고 표백 및 살균 작용을 한다. 지표면 부근의 오존은 광화학 스모그와 aerosol 생성에 기여하고, 인체의 영향 및 식물에 피해를 준다. 오존 농도가 250ppb에서 천식이 발생하며 100~1000ppb의 농도에서는 시각 장애 및 폐기능의 장애가 유발된다(Dix, 1981). 오존 농도가 높을

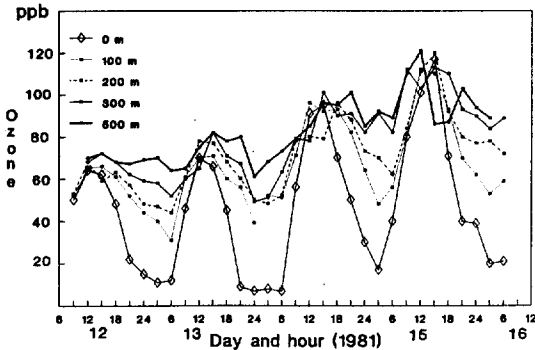


Fig. 3. The variations of ozone concentration with time at different altitude from 12 to 16 May 1981(瀬戶, 1992).

51회이며, 특히 6월의 경우 73%의 경우가 허용 한계치를 초과하였다. 서울의 경우 1989년, 1990년 동안 환경기준치를 넘는 일수가 11, 23일이었고, Los Angeles에서는 연간 50% 이상이었던 것과 비교할 수 있다(정용승, 정재섭, 1991). 지표면 부근의 오존은 주로 광화학적 반응으로 생성되고, 주기적인 변화를 보임으로서 그 생성과 소멸에 대한 해석은 기상요소와 대기 운동등을 고려할 수 있다.

그림 4는 월별로 표시된 오존의 평균 일변동을 보여준다. 일별 변동 경향은 주간에는 오존농도가 높고, 야간에 낮으며 주기적인 형태는 비슷하나 그 변화폭은 계절마다 다르다. 8, 9월에는 일중 최고값이 15시에 나타나고 10, 11, 12월에는 16시, 1월에는 17시로서 여름에서 겨울로 추워지면서 일 최고 오존농도가 나타나는 시간이 늦어지는 경향을 보이며 그 이유도 밝혀지지 않았다. 또한 일 최저값이 나타나는 시간도 여름에서 겨울로 추워지면서 늦어지고 있다. 일사량과 기온이 높은 8, 9월에는 오존의 일 변동폭이 크고 10~2월에는 그 변동의 폭이 작다. 새벽 4~5시에는 미약 하지만 2차 최대값이 나타나고 있다.

오존 일변동의 주기적인 형태는 대류권 중층의 오존 농도와 생물권 고도인 대기혼합층(planetary boundary layer)의 오존, 대기혼합층내의 연직순환 강도, 광화학

Table 1. The numbers of surface ozone concentration over 70ppb in Chongwon.

1993. 7~1994. 6	≥ 70ppb	≥ 100ppb
	51	13

작용, 지표면에서의 파괴, 기상요소의 변동등 다양한 요인들의 영향을 받는다.

그림 4에서 9월 이후 오존 농도가 감소하는데 이것은 일조시간의 감소, 야간 역전층의 형성시간 연장으로 지표면에서 오존의 파괴가 많아진 때문이다. 오존의 소멸은 지표면에서의 파괴와 화학작용에 의하는데 대기층이 안정하고 역전층이 낮을수록 쉽게 파괴된다.

일 최저값이 나타나는 새벽 시간대가 겨울철로 가면서 늦어지는 이유는 일출시간이 늦어져 일사량이 적어지고, 야간 지면역전의 지속시간이 길어지면서 오존의 파괴가 더 오래 지속되기 때문이다.

### 3. 오존과 탄화수소의 관계

우리나라 탄화수소의 농도는 보통 연평균 2~3ppm 이고, 겨울철에 비교적 높은 농도를 보이고 있다. 탄화수소는 자연적으로 메탄(CH<sub>4</sub>)과 식물에 의한 터펜인(terpene) 등이 생성되며 인위적으로는 연료의 연소, 석유정제, 자동차 배기가스, 쓰레기 소각 등으로 발생한다. 탄화수소는 반응성이 매우 높아 대기중에서 오존이나 다른 광화학 오염물을 생성하는 광화학 반응을 잘 일으킨다. 메탄은 광화학 반응의 생성물인 수산화기(OH)와 반응하여 일산화탄소를 만들고 이소프렌과 터펜인은 오존을 만든다. 비메탄계 탄화수소(NMHC)는 일산화질소, 오존 등과 광화학 반응하여 대기중에서 제거된다. 대기중 체류시간은 메탄이 8년, 비메탄계 탄화수소는 수시간~수일 정도이므로 이들은 장거리 이동하면서 풍하층에

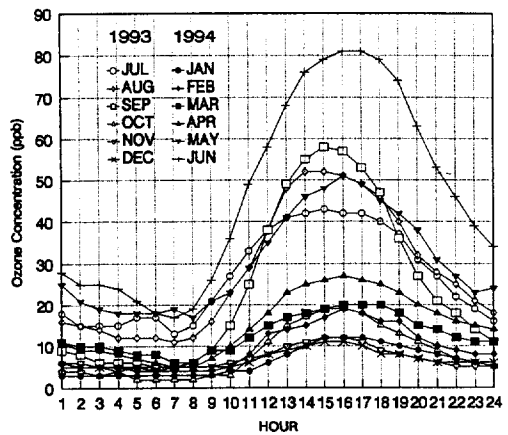


Fig. 4. Average diurnal variations of surface ozone in the Chongwon area(rural) during July 1993~June 1994.

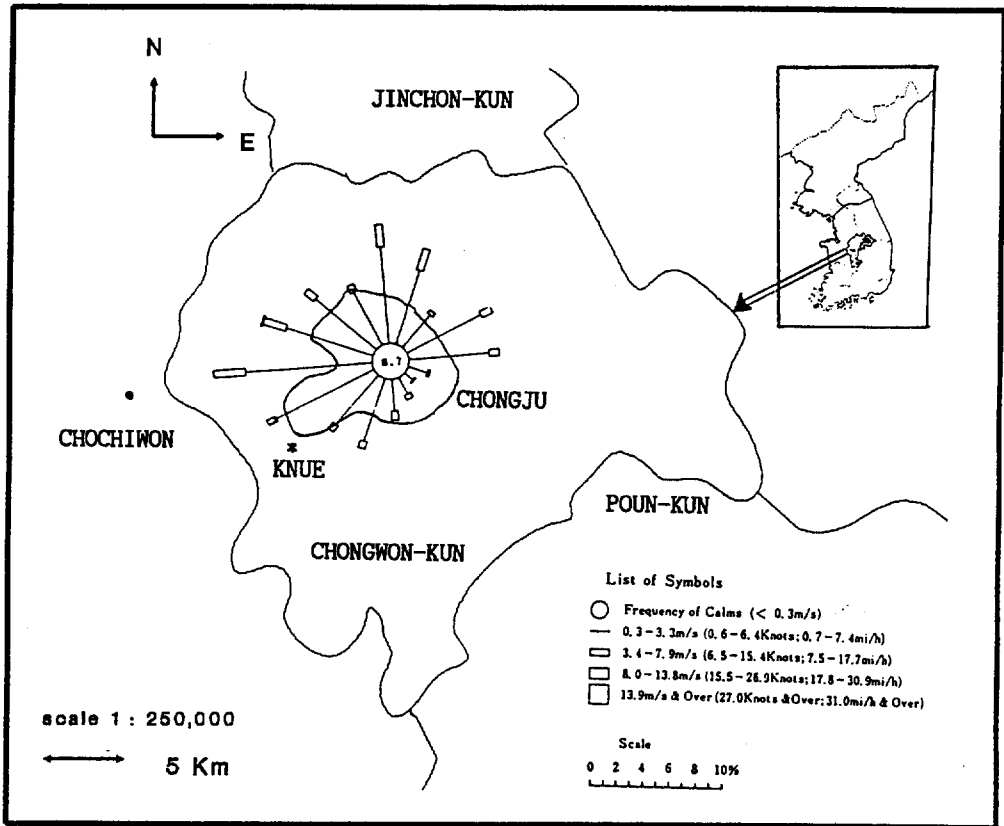


Fig. 1. Location of an ozone monitoring site(KNUE) in Chongwon.

의 없게 된다. 이 상태가 17시 경까지 주간동안 계속 되다가 야간에 들면서 각 고도별 농도차이는 다시 커지게

된다. 즉 지표면 부근(0m)의 오존 최대 값은 보통 500m 고도의 상층 오존값과 같다.

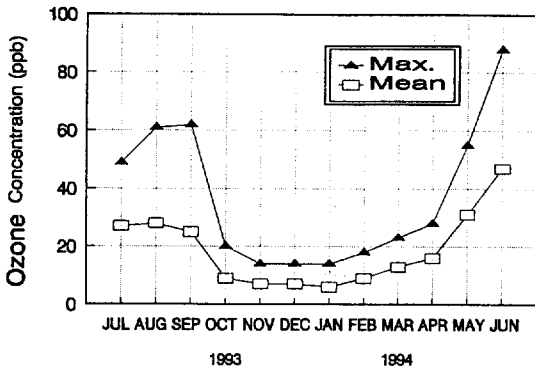


Fig. 2. Monthly average values of surface ozone concentration in the Chongwon area(rural) during July 1993~June 1994.

태양복사에 의해 지표가 가열되면 혼합층이 높아지고 이로 인하여 혼합층위의 오존이 유입되어 섞일 수 있다. 즉 지표면오존의 일 최고 값이 나타나는 시간은 하루중 혼합층 고도가 최고로 되는 시간대와 동일한 경향이 있다. 이때 지표면 부근의 오존은 지표면에서 파괴되어도 혼합이 활발하여 생물권 상부의 오존과 광화학으로 생성된 오존의 영향으로 높게 된다. 야간에 들면서 기온은 감소하고 혼합층 고도가 내려오면서 단위 기주당 지표면에서의 오존 파괴율은 증가하게 되고 접지역전에 의해 대류권 하층의 오존 유입이 차단되어 오존 최소 값이 나타나게 된다.

한편, 청원군에서 지표면 부근의 오존이 측정된 기간 동안(1993. 7~1994. 6) 1시간 환경기준치( $\geq 100$ ppb)를 초과한 일 수는 13일 이었다. 세계보건기구(WHO)가 권고한 일최고 허용 한계치인 70ppb를 초과한 일수는

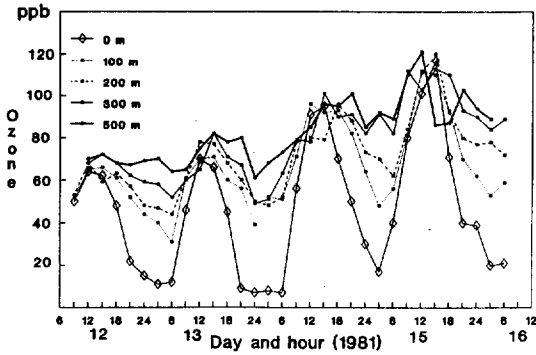


Fig. 3. The variations of ozone concentration with time at different altitude from 12 to 16 May 1981(瀬戶, 1992).

51회이며, 특히 6월의 경우 73%의 경우가 허용 한계치를 초과하였다. 서울의 경우 1989년, 1990년 동안 환경기준치를 넘는 일수가 11, 23일이었고, Los Angeles에서는 연간 50% 이상이었던 것과 비교할 수 있다(정용승, 정재섭, 1991). 지표면 부근의 오존은 주로 광화학적 반응으로 생성되고, 주기적인 변화를 보임으로서 그 생성과 소멸에 대한 해석은 기상요소와 대기 운동등을 고려할 수 있다.

그림 4는 월별로 표시된 오존의 평균 일변동을 보여준다. 일별 변동 경향은 주간에 오존농도가 높고, 야간에 낮으며 주기적인 형태는 비슷하나 그 변화폭은 계절마다 다르다. 8, 9월에는 일중 최고값이 15시에 나타나고 10, 11, 12월에는 16시, 1월에는 17시로서 여름에서 겨울로 추워지면서 일 최고 오존농도가 나타나는 시간이 늦어지는 경향을 보이며 그 이유도 밝혀지지 않았다. 또한 일 최저값이 나타나는 시간도 여름에서 겨울로 추워지면서 늦어지고 있다. 일사량과 기온이 높은 8, 9월에는 오존의 일 변동폭이 크고 10~2월에는 그 변동폭이 작다. 새벽 4~5시에는 미약 하지만 2차 최대값이 나타나고 있다.

오존 일변동의 주기적인 형태는 대류권 중층의 오존 농도와 생물권 고도인 대기혼합층(planetary boundary layer)의 오존, 대기혼합층내의 연직순환 강도, 광화학

Table 1. The numbers of surface ozone concentration over 70ppb in Chongwon.

1993. 7~1994. 6	≥ 70ppb	≥ 100ppb
		51

작용, 지표면에서의 파괴, 기상요소의 변동등 다양한 요인들의 영향을 받는다.

그림 4에서 9월 이후 오존 농도가 감소하는데 이것은 일조시간의 감소, 야간 역전층의 형성시간 연장으로 지표면에서 오존의 파괴가 많아진 때문이다. 오존의 소멸은 지표면에서의 파괴와 화학작용에 의하는데 대기층이 안정하고 역전층이 낮을수록 쉽게 파괴된다.

일 최저값이 나타나는 새벽 시간대가 겨울철로 가면서 늦어지는 이유는 일출시간이 늦어져 일사량이 적어지고, 야간 지면역전의 지속시간이 길어지면서 오존의 파괴가 더 오래 지속되기 때문이다.

### 3. 오존과 탄화수소의 관계

우리나라 탄화수소의 농도는 보통 연평균 2~3ppm 이고, 겨울철에 비교적 높은 농도를 보이고 있다. 탄화수소는 자연적으로 메탄(CH<sub>4</sub>)과 식물에 의한 터펜인(terpene) 등이 생성되며 인위적으로는 연료의 연소, 석유정제, 자동차 배기가스, 쓰레기 소각 등으로 발생한다. 탄화수소는 반응성이 매우 높아 대기중에서 오존이나 다른 광화학 오염물을 생성하는 광화학 반응을 잘 일으킨다. 메탄은 광화학 반응의 생성물인 수산화(OH)와 반응하여 일산화탄소를 만들고 이소프렌과 터펜인은 오존을 만든다. 비메탄계 탄화수소(NMHC)는 일산화질소, 오존 등과 광화학 반응하여 대기중에서 제거된다. 대기중 체류시간은 메탄이 8년, 비메탄계 탄화수소는 수시간~수일 정도이므로 이들은 장거리 이동하면서 풍하층에

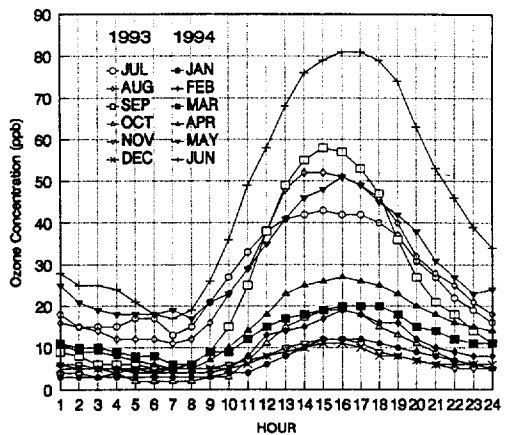


Fig. 4. Average diurnal variations of surface ozone in the Chongwon area(rural) during July 1993~June 1994.

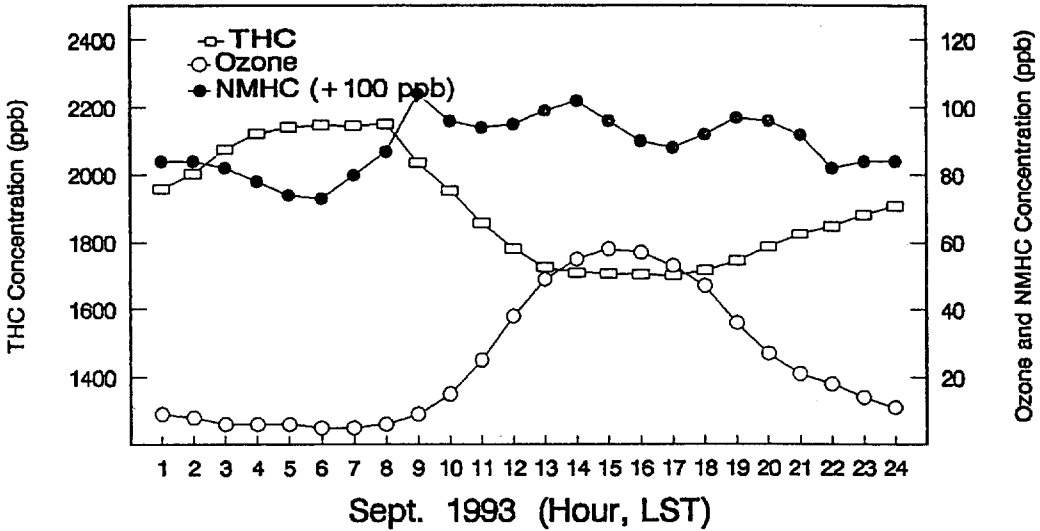


Fig. 5. Diurnal variation of O<sub>3</sub>, THC and NMHC concentration in Chongwon, Korea for September 1993.

오존을 생성하는데 기여한다.

본 연구에서는 탄화수소 측정자료의 결측이 없었던 1993년 9월의 자료를 분석 했다. 탄화수소는 그 종류가 많고 미량으로 존재하기 때문에 검출하기가 매우 어렵다.

탄화수소 측정 장비는 General Monitors사의 Byron Model 302로서 탄화수소 분석의 어려움과 대기중에서의 반응성 때문에 메탄과 비메탄계 탄화수소로 나누어 측정한다. 그림 5는 청원군 지역에서 측정한 총탄화수소(THC)와 비메탄계 탄화수소 그리고 오존과의 각 시간별 변화이다.

1993년 9월의 메탄계(주로 CH<sub>4</sub>) 탄화수소는 월 평균 농도가 1901ppb, 비메탄계의 다른 탄화수소는 188.7ppb의 농도값을 나타냈다. 메탄계 탄화수소는 주로 습지와 식물이 많은 농촌 지역에서 높은 농도가 유지되고, 비메탄계 탄화수소는 도시오염대기의 영향이 크므로 농촌보다 도시지역에서 높은 농도와 뚜렷한 일변화 양상을 갖게 된다. 그림 5에서 비메탄계 탄화수소는 이른 아침에 낮게 발생되며, 낮에는 비교적 높은 값을 보여준다.

메탄계 탄화수소와 오존농도는 뚜렷한 역상관의 관계를 보여준다(R<sup>2</sup>=0.81). THC은 이른 아침에 높은 농도를 유지 하다가 일출후 광화학 반응에 의해 오존을 생성하는데 기여하여 제거되므로 농도가 낮아진다. 오존 농도가 일 최고를 보일때 THC는 최저값을 보였고, 오존 농도가 점차 줄어들면서 THC는 증가한다.

보통 대도시에서 비메탄계 탄화수소는 하루에 두 번의 최대값을 갖는다. 오전 6~9시와 폭넓은 오후 시간대에 나타나며 이것은 자동차의 통행과 국지적인 기상특성에 기인한다. 그러나 청원군의 NMHC는 시각에 따른 뚜렷한 변동경향이 나타나지 않는 것으로 보아 대도시 대기오염에 크게 영향 받지 않고 있음을 보인다.

메탄은 오존의 형성은 물론 대기조건에 따라 오존의 파괴에도 작용한다. 시골의 대기는 특히 논에서 발생되는 메탄량이 많이 존재하며 이 메탄은 NO<sub>x</sub>와 함께 광화학 반응을 하여 오존을 발생시키는 것으로 해석된다. NMHC는 100ppb 단위이나 메탄은 2000ppb 이므로 소량의 NO<sub>x</sub>와 함께 O<sub>3</sub>을 형성하며, 특히 기온의 상승과 태양복사량의 증대는 메탄으로 하여금 오존을 발생시키는 데 기여한다.

Finlayson Pitts and Pitts(1986)는 다음의 반응 개념을 논하였다.



한국의 태안에서 관측된 배경적 메탄의 연농도는 현재 1840ppb이며, 태안과 청원의 메탄농도 차이는 약 127ppb로서(정용승과 이근준, 1992) 청원지역의 농촌에서 발생된 메탄이 더욱 높으며 NO<sub>x</sub>와의 반응(Chung, 1977)과 함께 O<sub>3</sub>를 형성하는 역할을 하는 것으로 분석되었다.

#### 4. 기상요소와의 관계

그림 6은 9월 청원에서 관측된 매일의 오존 최대값과 기상요소의 변동을 보여준다. 오존등 대기오염 관측은 24시간 정규적으로 관측하고 있으며 자료 결측이 가장 적은 9월을 조사하였다. 1993년 9월에는 청주의 강수 일수가 8일로서 평년에 비하여 다소 많은 편이었다. 강수를 동반한 저기압은 5회 통과하였으며 특히 16, 17일에는 전국적으로 100mm 이상의 집중 호우가 발생했다.

기압이 대체로 높을때 바람은 약하고, 기압이 하강하기 시작할 때 오존은 최대값을 보였다. 저기압이 통과했던 9월 3일의 이틀전인 1일에 오존농도는 높은 값을 보였다. 8일의 저기압 통과 이틀전인 6일에도 강수가 있었지만 높은 오존농도를 보였고, 강한 저기압의 영향을 받았던 17일의 하루와 이틀 전에도 오존농도는 높은 값을 보였다. 즉 지표면 부근 오존농도는 기압이 최고값을 보인 후 하강하기 시작할 때 증가하기 시작하여 저기압 통과 하루나 이틀전에 오존 농도 최고값을 나타낸다. 9월 19일에는 한반도는 고기압 중심권에 있다가 저기압이 다가오면서 기압이 하강하기 시작했고, 23일에는 강수를 동반한 저기압이 통과했다. 오존농도는 기압이 하강하기 시작하면서 증가하기 시작하여 저기압 중심이 통과하기 하루전인 22일에 112ppb의 최고값을 보였다.

일최고 오존 농도의 변화는 일사량과 최고기온의 변동경향과 비슷하다. 이것은 청원군의 지표면 부근의 오

존이 많은 일사량과 높은 기온의 영향으로 생긴 광화학 작용이 중요한 생성 요인으로 작용 하였다는 것을 반영한다. 또한 최고기온의 증가에 따른 혼합층 고도의 상승으로 생물권 상층의 오존이 지표면 부근으로 유입이 많아진 때문이다. 주간에 혼합층내에서 생성된 오존은 야간에 들어서면서 혼합층 고도가 낮아지고, 지표면에서의 오존 파괴율은 커진다. 일사량이 최저값을 보였던 12일, 오존 농도 역시 최저값을 보였다.

강수가 있었던 날은 오존 농도가 낮았는데 이것은 강수에 의한 오존의 제거와 구름에 의한 일사량 감소, 최고기온의 하강, 바람의 증가등이 원인이다. 한편, 오존의 최대치는 풍향에 크게 관계되며 따뜻한 남동계열의 바람이 높은 오존농도를 유발시킨다(Chung, 1977).

저기압이 통과하고 고기압이 접근했던 18, 19일에 일사량은 높았으나 오존 농도는 약했다. 그 이유로는 고기압 접근에 의한 깨끗한 기류의 유입과 차가운 공기의 이류를 들 수 있다. 또한 많은 일사량 만으로는 청원지역의 오존 생성을 설명할 수 없음을 보여준다.

#### 5. 지면 오존과 종관적인 기상 상태

오존 조사 기간중 오존 최대값이 나타난 9월 22일의 사례분석을 통해 지면오존의 발생과 소멸에 관한 기상학적 요소와의 관련성을 조사하였다.

그림 7은 9월 21일과 22일의 21시(12 UTC) 지상일기도이다. 19일은 고기압의 영향으로 맑은 날씨를 보이다가 20일, 고기압 가장자리에 들면서 구름이 많아 일사량이 적었고, 21일은 대체로 맑았으며 22일에 한반도는 온난전선 후면에서 따뜻한 기류의 영향으로 맑고, 최고기온도 높았다. 밤 늦게 저기압이 통과 하면서 2mm의 강수가 있었다. 23일 고기압의 영향권에 있었으나 대기 불안정으로 청주에는 5.5mm의 강수가 있었다(그림 7a와 7b).

19일 새로운 고기압이 한반도에 영향을 주기 시작할 때 일사량과 최고기온, 기압은 높은 값을 보였으나 일최고 오존농도는 64ppb로서 다소 낮은 편이었다. 이 기간 동안 기압이 점차 하강하면서 오존농도는 증가하였다. 그후 고기압 중심이 동해상으로 빠져 나가면서 기압은 하강하였고, 오존농도는 점차 증가했다. 22일에는 온난전선 전면, 고기압 후면에 관측지점이 위치했고, 이때 오존은 최대값을 보였다. 한랭전선이 통과한 23일에 맑은 하늘과 높은 일사량에도 불구하고 낮은 일최고 오존농도(54ppb)를 보였음은 기온과 태양복사가 항상 높은 오존농도를 발생시키는 것이 아님을 시사한다.

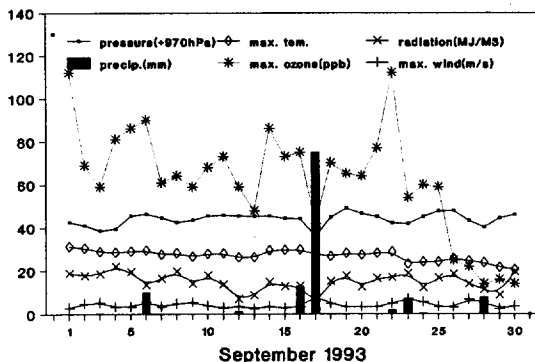


Fig. 6. The daily variations of daily maximum of hourly surface ozone concentration, maximum temperature, solar radiation, pressure, precipitation and wind speed (Sept. 1993).

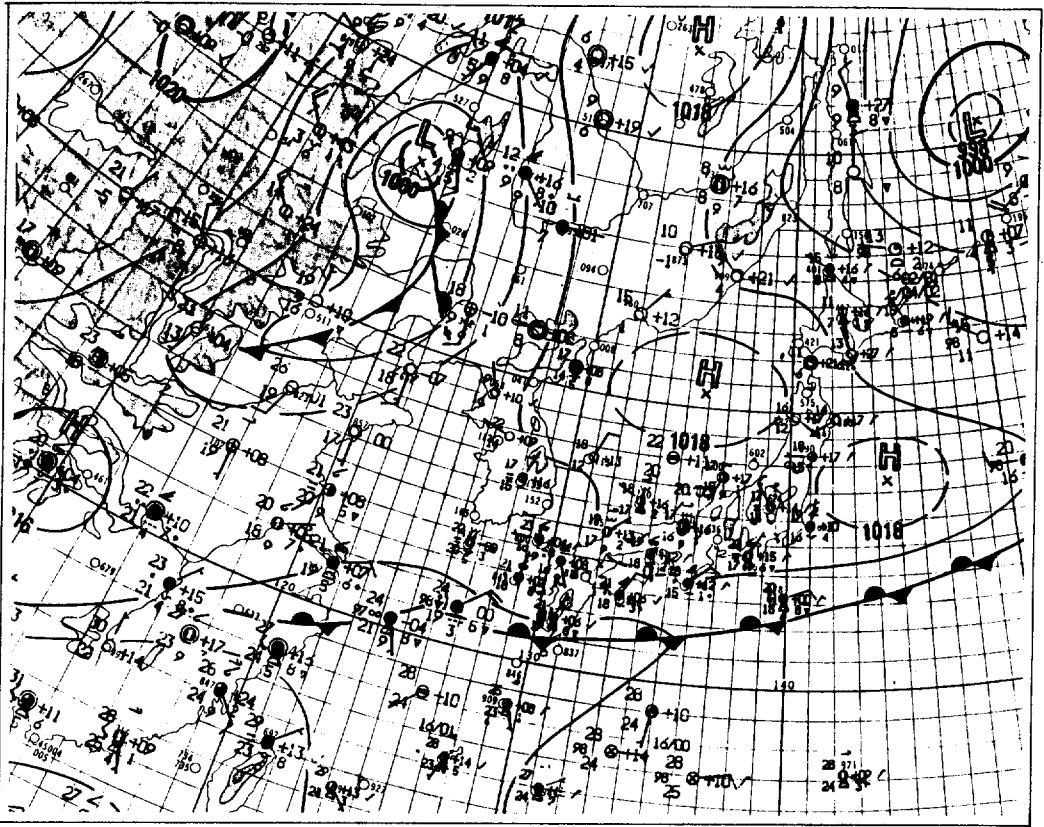


Fig. 7a. Surface meteorological chart for 12 UTC 21 September 1993.

20~22일은 고기압의 영향권에서 약한 남-남서 기류와 함께 기온이 높고 일사량이 풍부했다. 대기혼합층의 고도는 최고 기온이 상승하면서 올라간다고 보면 최고 기온을 보인 22일, 혼합층 고도는 상대적으로 높았다. 이때 혼합층내의 광화학 오존의 생성과 생물권 상승으로부터 강한 유입, 전일의 많은 오존 잔류량으로 지표면 부근의 오존농도는 최대값(112ppb)을 보였다. 23일에는 한랭전선이 통과한 후 차가운 북서기류가 유입됐고, 낮 최고 기온은 23도로 낮았으며 바람도 많이 불었다. 강수에 의한 오존의 제거와 차갑고 새로운 기류의 유입 등이 합쳐지면서 일최고 지면 오존 값은 54ppb로 낮은 값이었다.

22일 15시에 112ppb의 최고값을 보인 후 점차 오존 농도는 감소했지만 23일 새벽 1시까지도 54ppb 이상의 높은 오존값을 보였다. 22일 야간에는 온난전선 후면에서 따뜻한 남서풍이 유입됐고 강수현상은 없었다. 야간에도 높은 오존 값을 유지할 수 있었던 이유는 주간에

형성된 높은 오존 농도와 야간의 따뜻한 남서풍의 유입이다. 오존 농도가 밤에 높았던 8월 21일의 경우에도 남풍내지 남동풍의 온난기류가 지속적으로 유입되었고, 전일 주간중의 높았던 오존농도가 야간까지 지속되는 경우였다.

## 6. 결 론

1993년 7월에서 1994년 6월까지 충북 청원군에서 관측한 지표면 부근 오존농도에 관한 연구결과 다음을 얻었다.

1) 관측기간중 청원군 지표면 부근의 오존 연평균 농도는 17ppb였으며 같은 기간의 청주시내 중심에 있는 송정동의 오존농도는 14ppb 이었다.

2) 환경기준인 1시간 최고농도 100ppb를 초과한 일수는 13일로서 서울의 경우 1989, 1990년 각각 11, 23회이었던 것과 비교할 수 있다. WHO 권고 최대허용치인





## 참고 문헌

- 정용승, 이근준(1992) 한국의 태안반도에서 관측된  $\text{CH}_4$ 의 지역적 배경 농도에 관한 연구. 한국환경과학회지 2, 33-48.
- 정용승, 정재섭(1991) 서울 수도권 지역의 광화학 오존에 대한 연구. 한국대기보전학회지 7, 3, 169-179.
- 조희구, 이재원(1990) 반전관측에 의한 서울의 연직 오존 분포. 한국대기보전학회지 26, 4, 216~228.
- 瀬戸信也(1992) Case study on the vertical profile of oxidant concentration at the coastal region of Seto inland sea. 天氣 39, 347-354.
- Dix H.M.(1981) Environmental pollution. John Wiley & Sons Inc., New York, Chapter 6, 65.
- Chung Y.S.(1977) Ground-level ozone and regional transport of air pollution. J. Appl. Meteor. 16, 1127-1135.
- Chung Y.S. and Dann T.(1985) Observation of stratospheric ozone at the ground level in Regina, Canada. Atmos. Environ. 19, 157-162.
- Fishman J. and Cahoon D.R.(1987) The characterization of an air pollution episode using satellite total ozone measurements. J. of Climate and Appl. Meteor. 26, 1638-1654.
- Finlayson-Pitts B.J. and Pitts J.N.(1986) Atmospheric chemistry. John Wiley & Sons Inc., New York, Chapter 7, 140-149.
- Tonneijck A.E.G.(1989) Evaluation of ozone effects on vegetation in the Netherland. In atmospheric ozone research and its policy implications, 251-260.