

## 고산에서의 1994년 3월~4월 측정연구: ( II ) 기체상 대기오염물질의 특성

### Measurement Study at Kosan, Cheju Island during March-April, 1994: ( II ) Characteristics of Gaseous Air Pollutants

김용표 · 김진영 · 박세옥 · 김성주  
심상규 · 문길주 · 박경윤<sup>1)</sup> · 허철구<sup>2)</sup>

한국과학기술연구원 환경연구센터

<sup>1)</sup>한국과학기술연구원 시스템공학연구소 지구환경연구부

<sup>2)</sup>제주대학교 해양환경공학과

(1995년 9월 8일 접수, 1996년 2월 23일 채택)

Y. P. Kim, J. Y. Kim, S. -O. Park, S. J. Kim  
S. -G. Shim, K. C. Moon, K. Y. Park<sup>1)</sup>, C. -K. Hu<sup>2)</sup>

*Environment Research Center, Korea Institute of Science and Technology*

<sup>1)</sup>*Global Environmental Information Division, Systems Engineering Research  
Institute, Korea Institute of Science and Technology*

<sup>2)</sup>*Department of Marine Environmental Engineering, Cheju National University*

### Abstract

Ozone, sulfur dioxide, and nitrogen oxides were measured at Kosan, Cheju Island, Korea during the period of March 11~April 19, 1994. During the measurement period, the average SO<sub>2</sub> and NO<sub>x</sub> concentrations were about 0.97 ppb and 3.5 ppb, respectively. Average NO concentration was below the detection limit and thus the effect of NO during the period was negligible. The concentrations of SO<sub>2</sub> and NO<sub>x</sub> were lower than those at other urban area in Korea but higher than other remote areas in the world. Average O<sub>3</sub> concentration for the period was about 55 ppb, slightly higher than or comparable to those at remote marine areas in the world. Detailed analyses of trend of gaseous species concentrations show that the effects of local NO emission sources for NO<sub>x</sub> concentration were significant during the period, while those of local SO<sub>2</sub> emission sources were not high. Backward trajectory analysis results show that when SO<sub>2</sub> or O<sub>3</sub> concentration was higher than the average concentrations, the air parcels were transported from China.

### 1. 서 론

한 지역에서 배출한 기체상 대기오염 물질이 다른 지역으로 이동하는 경우 SO<sub>2</sub>나 NO<sub>x</sub> 등의 기체상 산성 물질은 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>나 NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 등의 입자상 산성 물질로 바뀌거나,

HNO<sub>3</sub>와 같은 기체상 2차 오염물질로 바뀌거나, 건식, 습식 침강 (deposition)으로 제거되므로 기체상 오염물질이 장거리를 이동하는 양은 배출량에 비해 매우 적은 것으로 알려져 있다. 예를 들면, 미국 동부지역에서 약 210 nmole/m<sup>3</sup> (5.1 ppb)이던 SO<sub>2</sub> 농도가 미국 동부에서 약 1000 km 떨어진 버뮤다에서는 약 11 nmole/

$m^3$  (0.27 ppb)로 20분의 1정도로 낮아지고,  $NO_x$ 의 농도는 약  $320 \text{ nmole}/m^3$  (7.8 ppb)에서  $44 \text{ nmole}/m^3$  (1.1 ppb)로 약 7분의 1정도로 낮아진 것이 보고되었다(Hastie et al., 1988). 이와는 대조적으로 이 두 지역에서의  $SO_2$ 의 농도는 모두 약  $4 \mu\text{g}/m^3$  정도로 비슷하였다. 이는  $SO_2$ 가 이동하는 동안에  $SO_4^{2-}$ 로 바뀌는 증거이다.

그러나 이상인 등 (1995)이 지역규모 (regional scale)의 3차원 광화학모델인 STEM II를 이용하여 중국으로부터 한반도로 들어오는  $SO_2$ 의 양을 한 가상 시나리오의 경우에 계산한 결과, 그 양이 우리 나라에서 배출되는 양의 10~16배에 해당함을 보였다. 중국 산둥반도와 서울 사이가 약 400 km 밖에 되지 않는 것을 감안하면, 물론 버뮤다 지역과 동북아시아 지역의 여러 기상 조건이 틀린 것에 따른 영향도 있겠지만, 이 모사 결과는 동북아시아 지역에서는  $SO_2$  자체가 이동하여 영향을 미치는 정도가 미국 동부 지역에서 버뮤다에 미치는 정도보다 훨씬 클 가능성이 높다는 것을 의미한다.

Hatakeyama et al. (1995)는 1992년 11월에 동해 서부 상공을 비행하며 대기오염물질을 측정하였는데, 6 ppb 정도까지의 높은  $SO_2$  농도를 낮은 고도 (약 500~1200 m)에서 관찰하였다. 따라서 이 지역에서의 대기오염물질의 이동을 연구할 때에는 입자상 오염물질뿐만 아니라 기체상 오염물질의 이동 가능성에 대해서도 연구하여야 할 것이다.

제주도에서의 1차 오염물질인  $SO_2$ 와  $NO_x$ 의 배출량은 환경부 자료에 의하면 1992년에 각각 11,511톤과 11,823톤으로 전국 배출량의 0.7%와 1.1%에 해당하는 값이다 (환경처, 1994). 이 값은 서울 등에 비해서는 매우 적은 값으로 (서울의 경우  $SO_2$ 와  $NO_x$ 의 전국 배출량에 대한 비율은 각각 6.0%와 11.8%이다) 제주도가 우리 나라에서는 청정지역임을 나타내고 있다. 또한 제주도는 한반도의 다른 청정지역에 비해, 해륙풍 등에 의한 인근 지역의 국지오염원의 영향을 덜 받기 때문에, 측정결과와 해석이 한반도내의 다른 청정지역에 비해 쉽다. 따라서, 최근 제주도, 특히 고산에서는 여러 대기오염물질의 측정이 활발히 이루어지고 있다 (김용표 등, 1996 참조). 홍민선 등 (1992)은 1992년 2월과 3월에 고산에서  $SO_2$ 와  $O_3$ 를 측정하였다.  $SO_2$  농도는 일변화 (diurnal variation)가 거의 없고 강우 여부와 바람방향에 따라 주로 변하는 것으로 나타나, 이 지역에 산성물질이 존재하고,  $SO_2$ 는 외부로부터의 유입되는 양이 상당한 것으로 추정하였다. 박경윤 등 (1994)은 1992년 2월부터 12월까지  $SO_2$ ,  $NO_y$  ( $NO_y$ 에 대해서는 다음

장에서 기술),  $O_3$ 를 측정하였다. 이들 기체의 농도는 우리 나라 주요 도시에서 측정된 값들보다는 매우 낮고, 외국의 청정지역에서 측정된 값들과는 유사한 것으로 나타났다. 또한 이들은 홍민선 등 (1992)의 결과와 같이 일변화가 거의 없고,  $O_3$ 의 경우에는 일변화가 관찰되었지만, 그 변동폭은 대도시에서의 변동폭에 비해 매우 작다고 보고하였다.

제주도 전체의 1차 오염물질 배출량이 작을 뿐 아니라 고산 측정소에서 인접한 지역에서의 고정 및 이동오염원에 의한 1차 오염물질 배출은 낮은 것으로 나타났다 (박경윤 등, 1994). 그러나, 제주시, 서귀포시와 제주국 제공항 등의 제주도내 주 오염원에서의 1차 오염물질 배출량과, 측정소 앞의 바다를 통과하는 배나 앞 도로를 다니는 자동차로부터 배출되는 대기오염물질의 양도 상당할 것이므로, 제주도내에서의 1차 오염물질 배출원에서 배출한 오염물질이 고산 측정소에서 측정된 기체 농도에 미치는 영향을 파악하여야만 기체 오염물질의 장거리 이동 정도를 이해할 수 있다.

이 논문의 전편 (김용표 등, 1996)에서는 1994년 3월 11일부터 4월 19일 사이에 제주도 고산에서 한국과학기술연구원 환경연구센터와 시스템공학연구소가 협동으로 측정한 결과 가운데 입자상 오염물질에 대해 검토하였다. 이 논문에서는 이 기간 중 측정한  $SO_2$ ,  $NO_x$ ,  $O_3$  등의 기체상 오염물질의 농도를 바탕으로 (1) 이 기간 중에 측정한 기체상 대기오염물질 농도예의 국지오염원의 영향을 밝히고, (2) 측정한 기체상 대기오염물질의 특성을 파악하며, (3) 기체상 오염물질과 입자의 상관관계, 특히 장거리이동 관점에서 본 상관관계를 밝히고자 한다.

## 2. 측 정

측정기간은 1994년 3월 11일부터 4월 19일까지였으며, 측정항목은  $SO_2$ ,  $NO_x$ ,  $O_3$ 이다. 3월 19일부터 21일까지는  $NO_x$  측정기의 고장으로  $NO_x$  농도를 측정하지 못했다.

$SO_2$ 의 농도는 pulse U.V. fluorescence method (TECO Model 43S)로 측정하며, 측정범위는 20 ppb이고 측정오차는 0.3 ppb, 검출한계는 0.04 ppb이다.  $O_3$  농도는 U.V. photometric method (TECO Model 49)로 측정하였고, 측정범위는 100 ppb, 측정오차는 2 ppb, 검출한계는 2 ppb이다.  $NO_x$ 의 농도는 chemiluminescent method (TECO Model 42)로 측정하였고, 측정범위는 50 ppb, 측정오차는 0.5 ppb,

검출한계는 0.5 ppb이다. 세 기기 모두 보정 (2 point calibration)은 측정기간 중 1주일에 한 번 이상씩 실시하였고, 측정된 농도는 기록지 (strip chart)와 컴퓨터에 이중으로 입력하였다. 보정용 청정공기는 TECO M-111 zero air generator로 만들었고, 보정기체는 각 종류별로 고압용기에 들어있는 표준기체를 사용하였고, TECO M-146 calibrator를 이용하여 보정시 농도와 유량을 조절하였다. 질소산화물은 NO<sub>2</sub> 외에도 HNO<sub>3</sub>, PAN (Peroxy Acetyl Nitrate) 등의 다른 질소산화물의 일부도 NO로 환원되기 때문에 NO<sub>y</sub>로 부르거나 (박경원 등, 1994), NO<sub>x</sub>로 표기하기도 하지만 (Hastie et al., 1988), 이 논문에서는 우리 나라에서의 관례를 따라 NO<sub>x</sub>로 표기하였다. 따라서 이 논문에서 NO<sub>2</sub>로 표기된 농도는 NO<sub>x</sub> 농도에서 NO 농도를 뺀 값으로 NO<sub>2</sub> 외의 다른 질소산화물도 포함한 값이다.

### 3. 결과 및 검토

#### 3.1 기체 농도

이 기간 중의 기체 오염물질의 평균 농도와 표준편차, 농도범위를 표 1에 나타냈고, 기체의 하루 평균 농도의 시간에 따른 변화 추이를 그림 1에 보였다. 표 1의 통계 값들은 김용표 등 (1996)의 입자 결과와 비교하기 위해 나타난 입자의 일평균과 같은 시간대인 당일 정오부터 다음날 정오까지의 농도를 그 날의 평균농도로 정의하고 그 일평균 농도에 대해 통계처리를 한 값이다. 다른 기체에 비해 SO<sub>2</sub>는 그 변화폭이 큰 것을 알 수 있다. 또한 다음 절에서 설명하겠지만 이들 기체 농도의 변화에는 서로 명확한 관계가 나타나지 않고 있다. NO 농도는 측정 기간중 평균 농도가 0.14 ppb로 기기의 검출 한계인 0.5 ppb 이하로 나타났고, 검출한계 이상으로 나타난 기간에도 하루평균 농도의 최고값이 0.78 ppb (4월 16일)로 매우 낮기 때문에 NO의 농도는 결과 해석에서는 0으로 생각할 수 있을 정도이다. NO<sub>x</sub> 농도는 평균 3.5 ppb로 NO의 농도가 낮기 때문에 NO<sub>2</sub> 농도와 같다고 볼 수 있다. 이 농도는 서울의 1993년 연평균 농도 32 ppb (환경처, 1993) 등의 대도시 지역 농도에 비해 매우 낮은 값이다. SO<sub>2</sub>의 농도도 한시간 평균 농도의 최고값이 10 ppb보다 낮고, 하루 평균 농도의 최고값은 3.5 ppb며, 이 기간 평균 농도가 0.97 ppb로 서울의 1993년 연평균 23 ppb (환경처, 1993)보다 훨씬 낮은 값을 나타내고 있다. 이는 같은 기간동안 같은 측정소에서 측정된 입자의 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>와 NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 농도가 서울에서의 측정값과 비슷했던 것으로 대비된다. 한편 O<sub>3</sub> 농

도는 측정기간동안 평균 55.0 ppb의 높은 농도를 나타내고 있으며, 이 기간중 일평균 농도의 최고값은 약 73

Table 1. Summary of gaseous air pollutant measurement.\*

Species	Mean	Standard deviation	Range
SO <sub>2</sub>	0.97	1.26	0.13~3.51
O <sub>3</sub>	55.1	11.0	32.9~75.30
NO	0.14	0.48	0 ~ 0.78
NO <sub>x</sub>	3.50	3.7	0.94~9.08

\* Unit : ppb, concentrations are daily average values

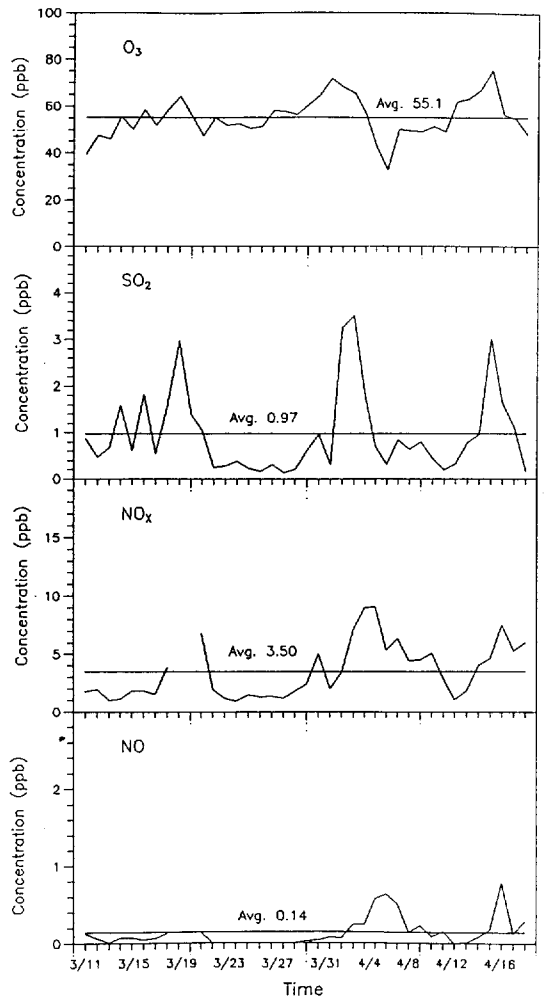


Fig. 1. Trend of gaseous air pollutant concentrations measured at Kosan in Spring 1994.

ppb였다. 이같은 O<sub>3</sub> 농도는 세계 여러 곳의 청정지역의 전형적인 농도인 20~80ppb (Fynlason-Pitts and Pitts, 1986) 또는 20~60 ppb (Seinfeld, 1986)와 비슷하거나 높은 값이다. 일반적으로 청정지역의 O<sub>3</sub> 농도는 봄에 50~80 ppb 정도의 최고치를 나타낸다고 알려져 있으며 (Seinfeld, 1986), 이는 이번 측정결과와 일치하는 범위이다. 이렇게 청정 해양 지역의 O<sub>3</sub> 농도가 봄철에 최고치를 나타내는 현상은 일반적으로 봄에 북위 30~35°에서 제트기류 (jet stream)의 영향이 가장 커서 성층권 (stratosphere)의 O<sub>3</sub> 농도가 높은 공기가 대류권 (troposphere)으로 혼합되기 때문으로 알려져 있다 (Thompson, 1994). Sunwoo et al. (1994)은 일본 고산지역에서의 O<sub>3</sub> 월평균 농도가 3, 4월에 각각 약 50, 60 ppb라고 밝혔다. 또한 1987년 3~4월에 대서양에서의 선박측정시 북위 30~35°의 O<sub>3</sub> 농도가 약 55 ppb였다 (Thompson, 1994).

### 3.2 국지 오염원의 영향

일반적으로 1차 오염물질 배출원은 크게 두 가지로 나눌 수 있다. 하나는 NO와 SO<sub>2</sub>를 같이 배출하는 배출원이고 다른 하나는 NO를 주로 배출하는 배출원이다. 전자는 석탄이나 증유보다 무거운 기름을 사용하는 배출원으로 선박, 트럭 등이 주배출원이고, 후자는 휘발유나 기체연료를 사용하는 배출원으로 비행기, 승용차 등이 주 배출원이다. 따라서 일반적으로 국지 배출원의 영향이 있을 경우에는 NO와 SO<sub>2</sub>의 농도가 다 같이 높거나, SO<sub>2</sub>의 농도는 낮지만 NO의 농도가 높게 나올 것이다. 그러나 제주도와 같은 배경 오존 농도가 높은 지역에서는 국지적으로 NO가 배출되더라도 O<sub>3</sub>과의 반응에 의해 짧은 시간에 NOx로 바뀌어 NO의 농도가 계속 낮게 나올 수 있다. 즉 O<sub>3</sub>에 의한 NO의 적정반응이 발생할 수 있다 (Finlayson-Pitts and Pitts, 1986). 따라서 제주도에서는 1차 오염물질 배출원의 영향여부를 NO와 SO<sub>2</sub> 농도만으로는 알 수 없고, 그림 1에서와 같이 O<sub>3</sub>과 NOx, NO, SO<sub>2</sub>의 농도를 함께 분석하여야만 알 수 있다.

그림 2는 측정기간 중에 관찰한 O<sub>3</sub>과 NOx의 세 가지 다른 변화 유형을 보여주고 있다. 그림 2a)는 몇 십분의 단기간에 걸친 변화의 전형적인 한 경우를 보여주고 있다. 짧은 기간중에 NOx의 농도가 급격히 증가하고 동시에 O<sub>3</sub> 농도가 급격히 감소하는 현상은 근거리에서 배출된 NO가 O<sub>3</sub>와 반응하여 NOx로 변화하는 것으로, 낮이나 밤에 다같이 나타나기 때문에 광화학반응의 영향은 아닌 것으로 판단할 수 있다. 이와 같은 현상은 비행

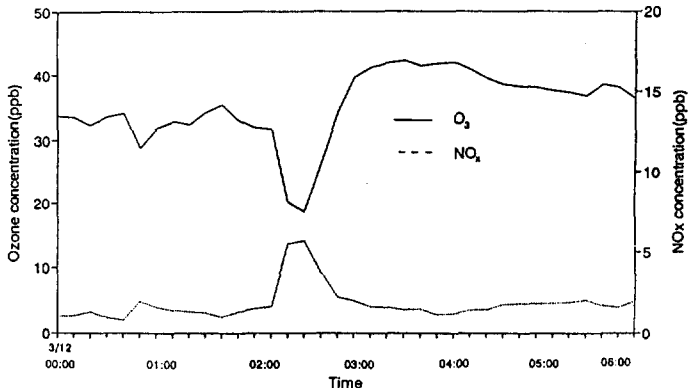
기로 기체의 농도를 측정할 때, 높은 고도에서 O<sub>3</sub>의 농도가 40~80 ppb 정도로 높고, 비행기가 NO 배출원 상공을 비행할 때 관측되었다 (Pleim and Ching, 1993; Sexton and Westberg, 1979). 이러한 현상의 특징은 그 지속기간이 짧고, 지표면의 바람방향이 주로 육지 쪽 (북동풍이나 동풍계열) 일 때 발생하였고, 모든 시간대에 걸쳐서 나타나며, 이런 현상이 나타날 때 SO<sub>2</sub>의 농도는 같이 증가하지 않았기 때문에, 이는 고산 측정소에 근접한 NO 배출원 (주로 이동배출원으로 추측됨)에 의한 것으로 판단하였다.

그림 2b)는 몇 시간 동안에 걸쳐 일어난 변동을 보여준다. NOx의 농도가 증가하고 동시에 O<sub>3</sub> 농도가 감소하지만 그림 2a)에서와 같이 급격히 변화하지 않는다. 이러한 변화 역시 지표면의 바람방향이 주로 육지 쪽 (북동풍이나 동풍계열) 일 때 발생하였고, 여러 시간대에 걸쳐서 나타나며, 이런 현상이 나타날 때 SO<sub>2</sub>의 농도는 간혹 증가하는 경우도 있으나, 대부분의 경우 같이 증가하지 않았기 때문에, 이는 제주도내의 다른 곳, 주로 제주시와 공항, 서귀포시 등에서 발생한 국지오염물질이 포함되어 고산 측정소로 국지 이동에 의한 것으로 판단하였다.

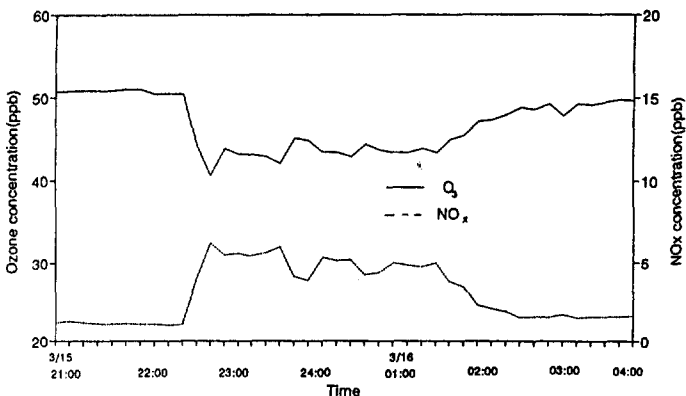
그림 2c)는 NOx와 O<sub>3</sub>의 농도가 같이 증가하는 변동의 한 예이다. 이 때 일반적으로 SO<sub>2</sub>의 농도도 같이 증가하며, 이 그림에는 나타나지 않았지만, NO 농도도 같이 증가하거나, 주로 낮에 나타나기 때문에, 이는 오염된 공기가 광화학반응을 통해 O<sub>3</sub> 농도를 증가시키는 것으로 해석하였다. 따라서, 이런 경우는 오염된 공기의 장거리이동에 의한 것으로 판단하였다.

결론적으로 NOx의 농도는 국지적인 영향과 장거리이동의 영향을 같이 받고 있으며, 그 두 영향을 분리해서 해석하기 힘들다. 따라서 이 논문에서는 NOx의 농도는 측정결과에서 국지오염원의 영향을 분리하지 않고 그대로 사용하였다.

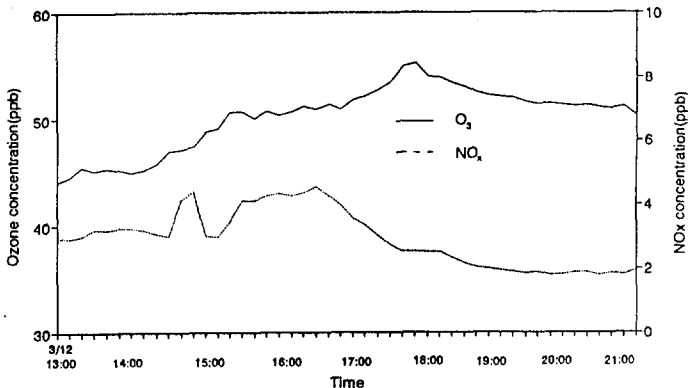
SO<sub>2</sub>의 농도가 비교적 높게 나타날 때에는 그 지속기간이 몇 시간 이상으로 길고 앞에서 설명한 O<sub>3</sub>에 의한 NO의 적정현상이 나타나지 않는 경우가 많기 때문에 이러한 경우는 제주도의 국지 배출원에 의한 영향이 없는 것으로 판단하였다. 그러나 앞에서 설명한대로 NOx, SO<sub>2</sub> 농도가 같이 증가하고, O<sub>3</sub> 농도가 감소하는 현상은 국지 오염원에 의한 SO<sub>2</sub> 배출이 있는 경우이지만, 앞의 NOx의 경우와 마찬가지로 그 영향을 측정된 결과에서 빼고 계산하지 않고, 측정 결과를 그대로 사용하였다.



a) O<sub>3</sub> concentration decreased with increasing NO<sub>x</sub> concentration, time scale was about 30 min, SO<sub>2</sub> concentration was constant



b) O<sub>3</sub> concentration decreased with increasing NO<sub>x</sub> concentration, time scale was about 3 hours, SO<sub>2</sub> concentration was constant



c) O<sub>3</sub> concentration increased NO<sub>x</sub> concentration, time scale was about 3 hours, SO<sub>2</sub> concentration was increased

Fig. 2. The different relationships between O<sub>3</sub> and NO<sub>x</sub> concentrations.

**3.3 다른 결과와의 비교**

고산 측정소에서는 홍민선 등 (1992)과 박경윤 등 (1994)이 기체 오염물질의 농도를 1992년에 측정하였다. 홍민선 등 (1992)의 측정 결과는 1992년 2월 평균 SO<sub>2</sub> 농도가 1.4 ppb, O<sub>3</sub> 농도가 44.5 ppb로 SO<sub>2</sub> 농도가 이번 측정결과 보다 약간 높은 것으로 나타났다. 박경윤 등 (1994)이 1992년 3~4월에 측정한 기체상 오염물질의 농도는 이 논문의 측정결과와 거의 같은 것으로 나타났다. 그러나 1992년 2월부터 12월 동안의 측정 농도의 평균은 SO<sub>2</sub>가 1.42 ppb, NO<sub>y</sub>가 4.91 ppb, NO가 0.31 ppb, O<sub>3</sub>이 47.99 ppb로 O<sub>3</sub>을 제외하고는 홍민선 등 (1992)의 결과와 같이 이번 측정 결과 보다 높은 농도를 나타냈는데 이는 O<sub>3</sub>의 경우에는 봄(3~5월)이 제일 높은 계절이고 다른 오염물질의 농도가 겨울(10~12월)에 높기 때문이다.

이 측정 결과는 서울의 1993년 SO<sub>2</sub>의 3~4월 월평균 농도인 22~33 ppb, NO<sub>2</sub> 연평균 농도인 32 ppb (환경처, 1994)보다 훨씬 낮은 것이다. 이는 이 지역의 1차 오염물질의 배출량이 낮은 것을 감안하면 설명할 수 있다. 그러나 같은 기간, 같은 장소에서 측정한 입자의 수용성 이온의 농도가 서울과 비슷한 정도로 높은 것(김용표 등, 1996)을 보면, 제주도 외부에서 유입되는 대기오염 물질은 대부분 2차 오염물질의 형태로 유입된다는 것을 의미한다.

외국 여러 청정 지역에서의 측정 결과를 이번 결과와 비교하여 표 2에 실었다. 우선 SO<sub>2</sub> 측정 결과를 비교해 보면, 일본해 동부의 Oki Island에서 1991년 10월과 1992년 11월에 측정된 SO<sub>2</sub> 농도는 약 0.2 ppb 정도로 (Hatakeyama, 1993, 1994), Bermuda에서 1985년 2월~4월에 측정된 결과 (Hastie et al., 1988)와 비슷하며, 이 두 결과는 모두 이번 측정 결과보다 낮은 값이다. 한편, 미국 동부지방(rural area)인 Lewis의 SO<sub>2</sub> 농도는 5.1 ppb로 이번 측정 결과보다 높아,

고산이 세계적인 청정 지역보다는 SO<sub>2</sub> 농도면에서 오염되어 있으나, 대륙의 시골보다는 깨끗함을 알 수 있다. 이런 경향은 NO<sub>x</sub>에도 마찬가지이다. 한편, O<sub>3</sub> 농도는 미국 동부의 경우 Lewis가 Bermuda에 비해 낮은 현상을 보이고 있으며, Bermuda에서의 농도는 이번 측정 결과보다 약간 높다.

**3.4 기체상 오염물질의 장거리이동**

표 3에 기체상 오염물질과 비해염(non sea salt, nss) 이온 농도를 포함한 입자상 이온 농도 사이의 상관관계를 나타냈다. O<sub>3</sub>은 nss K<sup>+</sup> (0.794), nss SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> (0.703) 그리고 nss Ca<sup>2+</sup> (0.610), NH<sub>4</sub><sup>+</sup> (0.545)와 높은 상관관계를 나타냈다. 이 기간중에 측정된 nss K<sup>+</sup>는 인위적인 발생원과 자연적인 발생원(토양)의 영향을 다같이 받고 있고, 인위적인 영향이 자연적인 영향보다 그 농도에 미치는 영향이 더 클 가능성이 높다(김용표 등, 1996). 다시 말하면, 측정 기간에 O<sub>3</sub> 농도가 증가하는 경우 인위적 오염원에 의한 nss SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, nss K<sup>+</sup>의 농도도 같이 증가하였으며, 이는 O<sub>3</sub>은 인위적인 오염물질의 이동과 밀접한 관련이 있음을 보여주는 것이다. 만일 O<sub>3</sub> 농도가 증가하는 원인이 서충권에서의 O<sub>3</sub>이 풍부한 공기의 대류권으로의 유입이라면(Thompson, 1994), O<sub>3</sub>에 의한 산화반응, 또는 광화학반응과 무관하게 인위적인 오염원에서 배출된 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>나 nss K<sup>+</sup>의 농도가 같이 증가하지 않을 것이다. 따라서, O<sub>3</sub> 농도가 입자상의 인위적 오염물질들의 농도와 같이 변화하는 것은 그 가운데 상당한 양이 오염물질의 장거리 이동 중 일어난 광화학반응에 의해 입자중의 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>와 같이 생성된 것으로 보인다. 그러나 이를 직접적으로 입증할만한 측정결과, 예를 들면 HNO<sub>3</sub>나 PAN 등의 농도 측정결과가 없기 때문에 이를 확인하기 위해서 보다 많은 연구가 필요하다.

O<sub>3</sub> 농도중 장거리 이동에 의한 양이 어느 정도인지 정확하게 계산하는 것은 이번의 측정자료만으로는 힘들지만, 대강의 기여도를 계산하기 위해 김용표 등(1996)이 사용한 방법을 이용하였다. 즉, O<sub>3</sub> 농도와 nss SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 농도의 상관도(scattergram)를 그림 3과 같이 그리고, nss SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 농도는 장거리 이동에 의한 것이라고 하면, nss SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>의 농도가 0일 때의 O<sub>3</sub> 농도를 구하면, 약 45.5 ppb이다. 물론, 이 계산은 많은 오차를 내포하고 있지만, 전체 O<sub>3</sub>의 약 10% 정도가 장거리 이동 과정의 광화학반응에 의해 생성한 것으로 1차적으로 계산할 수 있다. 물론 보다 정확한 값을 얻기 위해서는 아시아 대륙의 중국 동해안에서 고산에서와 동시에 대기오염

**Table 2. Comparison with other measurements.**

Species	This work	Oki Island	Bermuda	Lewis, U.S.A.
SO <sub>2</sub>	0.97	0.15~0.22	0.27	5.1
NO	0.14	-	0.24	1.94
NO <sub>x</sub>	3.5	-	1.07	7.78
O <sub>3</sub>	55.1	-	61.7	46.4
Comments	Hatakeyama (1993, 1994), Hastie et al. (1988), Oct. 1991, Nov. 1992 measurements			

Table 3. Correlation coefficients among non sea salt ions and gaseous air pollutant concentrations.

	NO	NO <sub>2</sub>	NOx	O <sub>3</sub>	SO <sub>2</sub>	nssCa <sup>2+</sup>	nssK <sup>+</sup>	nssMg <sup>+</sup>	nssCl <sup>-</sup>	nssSO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>
NO	1	0.707	0.745	-0.337	0.284	-0.256	-0.181	-0.178	-0.046	-0.040	-0.215	-0.051
NO <sub>2</sub>		1	0.998	-0.054	0.439	-0.188	0.074	-0.234	-0.014	0.320	-0.209	0.175
NOx			1	-0.078	0.436	-0.198	-0.055	-0.235	-0.010	0.305	-0.214	0.162
O <sub>3</sub>				1	0.365	0.610	0.794	0.383	-0.058	0.703	0.256	0.545
SO <sub>2</sub>					1	0.346	0.571	0.207	-0.126	0.661	0.212	0.352
nss Ca <sup>2+</sup>						1	0.790	0.721	0.021	0.472	0.218	0.237
nss K <sup>+</sup>							1	0.533	-0.126	0.873	0.230	0.608
nss Mg <sup>+</sup>								1	-0.072	0.283	-0.027	0.045
nss Cl <sup>-</sup>									1	-0.230	-0.533	-0.374
nss SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>										1	0.186	0.794
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>											1	0.456
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>												1

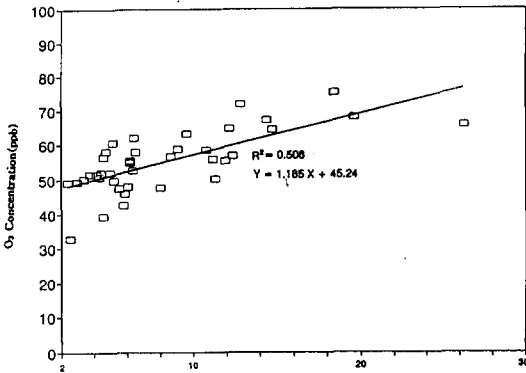


Fig. 3. Scattergram between O<sub>3</sub> and nss SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>.

물질의 농도를 측정하고, 이를 바탕으로 광화학반응을 포함한 3차원 모델을 이용한 모사를 하여야 할 것이다.

한편 SO<sub>2</sub>는 nss SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> (0.661), nss K<sup>+</sup> (0.571) 과 높은 상관관계를 나타냈으나, NOx는 비해염 입자상 이온 농도나 다른 기체상 오염물질의 농도와 큰 상관관계를 나타내지 않았다. 이는 앞서서도 검토하였듯이 NOx의 경우에는 국지 오염원의 영향이 크게 나타나고, SO<sub>2</sub>의 경우에도 장거리 이동이 주로 영향을 주지만, 그림 2b)의 경우에 SO<sub>2</sub> 농도가 같이 증가하는 예도 약간 있으므로, 국지 오염원에 의한 농도 영향이 어느 정도 있기 때문으로 여겨진다.

이 논문의 전편(김용표 등, 1996)에 나와있는 이 기간 동안 고산에 도달한 공기 중 850 hPa의 등압면으로 대표되는 기류의 역적분분석(backward trajectory analysis) 결과와 동북아시아 지역의 구역도(김용표 등, 1996, 그림 4)를 이용하여, 기체상 오염물질의 장

거리 이동 경로를 검토하였다. 그림 1에 나타나 있듯이 O<sub>3</sub>의 농도가 이 기간 평균인 55.1 ppb를 넘는 날은 전체 39일 중 20일이었으며, 그 중 중국 북부를 통과한 경우가 12일, 중국 남부를 통과한 경우가 7일, 한반도를 통과한 경우가 하루이었다.

이 때 중국 북부에서 발원했거나 통과했다라도 중국 남부를 통과했으면, 중국 남부를 통과한 것으로 정하였다. 한 가지 특이한 기상 조건은 중국 북부를 통과한 12일 중 3월 중이 9일이었고, 중국 남부를 통과한 경우는 7일 중 6일이 4월 중이었다. SO<sub>2</sub>의 농도가 이 기간 평균인 0.89 ppb를 넘는 날은 전체 39일 중 14일이었으며, 그 중 중국 북부를 통과한 경우가 7일(모두 3월), 중국 남부를 통과한 경우가 7일(모두 4월)이었다. 이 두 기체가 함께 평균 농도를 넘는 날은 13일로, 이 기간 중 11일에는 nss SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>의 농도도 이 기간 평균 농도보다 높았으며, 이는 두 기체가 입자와 같이 중국으로부터 장거리 이동하였음을 의미한다.

한 가지 중요한 사실은 SO<sub>2</sub>의 감소 속도이다. 중국 해안으로부터 제주도까지는 1000 km 이내이며, 중국의 1990년 연평균 SO<sub>2</sub> 농도가 약 37 ppb인 것을 고려하면(中國환경年鑑, 1992), 이는 중국 동해안에서 제주도로 이동하는 동안 SO<sub>2</sub> 농도가 최소한 30분의 1 이상 감소한 것으로 이는 미국 동해안에서 Bermuda의 약 1000 km를 이동하는 동안 SO<sub>2</sub> 농도가 약 20분의 1로 감소한 것에 비해 그 감소 속도가 매우 높다.

이에 대한 연구는 황화합물의 장거리 이동에 의한 영향을 예측하는데 매우 중요한 자료가 될 것이다.

#### 4. 결론 및 제언

제주도 고산에 위치한 측정소에서 1994년 3월 11일부

터 4월 19일 사이에 기체상 대기오염물질의 농도를 측정하고, 그 특성을 분석하였다. 이 기간 중의  $\text{SO}_2$ 의 농도는 평균이 1 ppb 이하로 우리 나라의 도시 지역에 비해 낮았고,  $\text{NO}$ 의 농도는 거의 모든 기간에 걸쳐 기기의 검출한계 이하의 농도를 보였다.  $\text{NO}_x$  농도 또한 기간 평균 3.5 ppb로 우리 나라 다른 지역에 비해 낮은 값을 나타냈다. 그러나 이들 1차 대기오염물질의 농도는 외국의 청정 지역에서의 농도에 비해서는 높은 값으로 대기오염물질 배출원의 영향을 받는 것을 알 수 있다.  $\text{O}_3$  농도는 기간 평균이 55.1 ppb로 우리 나라 다른 지역에 비해 높은 값을 보였다. 이런 농도는 고산과 같은 위도대의 외국 청정지역에서의  $\text{O}_3$  농도와 비슷하거나 약간 높은 값이다.

이들 물질의 농도 중 제주도내의 국지오염원의 영향을 알기 위해, 농도의 시간에 따른 변화 추이를 분석한 결과, 국지적으로  $\text{NO}$ 가 배출되더라도 이 지역의 높은 농도의  $\text{O}_3$ 과 반응하여  $\text{NO}_x$ 를 생성하고  $\text{O}_3$  농도가 감소하는  $\text{O}_3$  적정반응이 일어나는 것을 확인하였다. 이런 변화 추이는 대도시에서의  $\text{NO}$  배출시의 일반적인 농도 변화 추이와는 다른 것으로, 청정 지역에서의 특성을 보여주고 있다. 이러한 적정반응시  $\text{NO}_x$  농도가 증가할 때  $\text{SO}_2$  농도가 같이 증가하는 경우도 있으나 그 빈도가 많지 않기 때문에, 이 지역 국지오염원에 의한  $\text{SO}_2$  농도에 대한 영향은 크지 않은 것으로 보인다. 한편,  $\text{NO}_x$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{O}_3$  농도가 다같이 증가하는 경우는 대기오염물질의 장거리 이동에 의해 오염된 공기가 이동하며 이들 물질이 광화학반응을 통해  $\text{O}_3$ 을 생성하는 것으로 생각된다. 오염된 공기에서의 광화학반응에 의해 생성된  $\text{O}_3$ 는 전체 농도의 약 10% 정도에 달할 것으로 추정되나, 보다 정확한 기여율을 알기 위해서는 이 지역 여러 곳에서의 동시 측정과 광화학반응을 포함하는 3차원 모델에 의한 모사를 수행하여야 할 것이다.

이들 1차 대기오염물질의 일평균 농도가 기간 평균값을 넘는 날에 대해 역계적분석을 수행한 결과 이 때의 공기의 역계적이 대부분의 경우 중국에서 발원 또는 통과한 것으로 나타나, 기체상 대기오염물질의 장거리이동을 고려해야만 이 지역에서의 대기오염물질의 정확한 유출입량 계산이 가능함을 알 수 있다.

이 논문과 앞의 논문(김용표 등, 1996)에서 대기오염물질이 중국 등으로부터 제주도로 이동하는 현상을 측정을 통해 확인하였다. 그러나 제주도에서의 대기오염물질의 유출입량을 정량적으로 계산하기 위해서는 장기간의 측정 자료를 사용하여 계절별, 지역별 유출입량을 정량화하고, 기상 등의 여러 변수의 변화 추이를 파악하여

야 할 것이다.

동북아시아 지역에서 대기오염 물질의 장거리 이동을 연구하는 목적 중의 하나가 이 지역에서의 대기오염 물질의 이동을 그 영향을 정량적으로 파악하고, 그에 대한 대처 방안을 마련하는 것이므로 이 논문에서의 연구 결과나 앞 문단에서 제시한 연구 방향은 대기오염 물질의 장거리 이동을 통한 제주도 주위의 대기오염 물질의 유입, 유출량을 알 수 있지만, 동북아시아 전체의 유출입량을 알 수 없다는 단점이 있다. 이를 위해서는, 이 지역의 여러 곳에 고산 측정소와 같은 측정소를 설치, 운영하고, 선박, 항공기 등을 이용한 측정 결과로부터 유출입량을 파악할 수도 있다(한 예로 Galloway (1984)는 북미대륙 동부 지역으로부터 버뮤다로의 대기오염 물질의 이동량을 여러 측정 연구 결과로부터 계산하였다). 그러나 이와 같은 방법은 이 지역의 측정소 개수가 적고, 여러 나라의 측정 방법, 결과의 환산 방법, 신뢰도 등 여러 조건이 다르고, 여러 나라가 관련되어 있기 때문에, 현재는 적용하기 힘들다. 또, 이와 같은 측정소의 설립, 운영, 측정방법, 측정장비, 분석 등의 표준화에는 많은 비용과 인력이 소요되기 때문에 당분간은 힘들 것으로 예상된다. 따라서, 이 지역에서 대기오염 물질의 장거리이동을 정량적으로 연구하기 위해서는 3차원 광화학 모델을 이용한 모사가 필수적이다.

지역적 규모(regional scale)의 대기오염물질 이동을 모사할 수 있는 모델은 여러가지가 있으며(심상규, 1995), 이상인 등(1994, 1995)은 그 중의 한 모델인 STEM II를 이 지역에 대해 적용하여, 기체상 오염물질의 이동에 의한 중국으로부터 한반도로의 대기오염물질 이동량이 경우에 따라서 매우 클 수도 있다고 주장하였다. 그러나 이런 모델을 이용하기 위해서는 이 지역에서의 배출원 자료가 있어야 하는데, 현재로는 이에 대한 정확하고 자세한 자료가 부족한 실정이다. 또한 모사 결과를 확인하기 위한 청정지역 등에서의 측정 결과가 필요한데 현재로는 측정소의 수가 부족한 실정이다.

모사에 의한 대기오염물질의 장거리 이동연구에 또 하나의 문제점은 현재 알려진 모델 중에는 이 지역의 특징 중의 하나인 높은 농도의 입자상 토양성분에 의한 영향을 모사할 수 있는 모델이 없다는 점이다. 입자의 토양성분은 대기중의 기체상 및 입자상의 산성 오염물질과 반응하여, 대기오염물질의 여러 특성에 영향을 주게 된다. 예를 들면,  $\text{SO}_2$ 가  $\text{SO}_4^{2-}$ 으로 변환하는 속도에 큰 영향을 주게 되는데, 기존의 모델에서는 이런 영향에 대한 연구 결과가 반영되어 있지 않다.

요약하면, 청정 지역에서의 보다 많은 측정소 확보와



장기간에 걸친 미세입자 및 기체상 오염물질 측정, 보다 정확한 모델 개발과 이에 의한 모사 연구, 그리고 정확한 배출원 자료의 확보가 이 지역에서의 장거리 이동 연구를 위하여 앞으로 수행해야 할 연구 방향이다.

사 사

이 논문은 과학기술처의 지원에 의한 한국과학기술연구원의 출연연구소사업 (과제번호 N1370I)으로 작성되었습니다.

참 고 문 헌

김용표, 박세옥, 김진영, 심상규, 문길주, 이호근, 장광미, 박영윤, 강창희 (1996) 고산에서의 1994년 3월~4월 측정연구: (I) 입자상오염물질의 이동, 한국대기보전학회지, 제출.

박경윤, 서명석, 이호근, 장광미 (1994) 제주도 고산 측정소에서의 대기오염 배경 농도 측정 및 분석, 한국대기보전학회지, 10(4), 252-259.

심상규 (1995) 오일러리안 모델, 한국대기보전학회지, 11(1), 29-36.

이상인, 조석연, 심상규 (1994) STEM II를 이용한 한국과 중국동부 지역의 대기오염물질 이동/화학/침착 모사에 관한 연구-I, 입력자료 작성과 모델 검증, 한국대기보전학회지, 10(4), 260-280.

이상인, 조석연, 심상규 (1995) STEM II를 이용한 한국과 중국동부 지역의 대기오염물질 이동/화학/침착 모사에 관한 연구 II 한·중간 SO<sub>2</sub>와 sulfate의 이동에 관하여, 한국대기보전학회지, 11(2), 163-170.

홍민선, 이상훈, 이동섭, 강창희, 박경윤 (1992) 제주도 고산에서의 대기오염물질 측정 및 분석에 관한 연구, 한국대기보전학회지, 8(4), 257-261.

환경처 (1994) 환경백서, 서울.

환경처 (1993) 환경연감, 서울.

中國環境年鑑 (1992) 中國環境科學出版社, 北京, 中國

Fynlason-Pitts, B.J. and J.N. Pitts, Jr. (1986) Atmospheric chemistry, Fundamentals and experimental techniques, John Wiley & Sons, New York USA.

Galloway, J.N., D.M. Whelpdale and G.T. Wolff (1984) The flux of S and N eastward from North America, Atmos. Environ., 18, 2595-2607.

Hastie, D.R., H.I. Schiff, D.M. Whelpdale, R. E. Peterson, W.H. Zoller and D.L. Anderson (1988) Nitrogen and sulfur over the Western Atlantic Ocean, Atmos. Environ., 22, 2381-2391.

Hatakeyama, S. (Ed.) (1993) Data of '91 IGAG/APARE/PEACAMPOT Survey, National Institute for Environmental Studies, Japan.

Hatakeyama, S. (Ed.) (1994) Data of '92 IGAG/APARE/PEACAMPOT Survey, National Institute for Environmental Studies, Japan.

Hatakeyama, S., K. Murano, H. Bandow, H. Mukai and H. Akimoto (1995) High concentration of SO<sub>2</sub> observed over Sea of Japan, Terrestrial Atmos. Ocean. Sci., in press.

Pleim, J.E. and K.S. Ching (1993) Interpretive analysis of observed and modeled meso-scale ozone photochemistry in areas with numerous point sources, Atmos. Environ. 27A, 999-1017.

Seinfeld, J.H. (1986) Atmospheric chemistry and physics of air pollution, John Wiley & Sons, New York, U.S.A.

Sexton, K. and H. Westberg (1979) Ambient air measurements of petroleum refinery emissions, J. Air Poll. Control Assoc., 29, 1149-1152.

Sunwoo, Y.G.R. Carmichael and H. Ueda (1994) Characteristics of background surface ozone in Japan, Atmos. Environ. 28, 25-37.

Thompson, A.M. (1994) Oxidants in the unpolluted marine atmosphere, In Environmental oxidants, Ed. by J.O. Nriagu and M.S. Simmons, John Wiley & Sons, Inc., New York, U.S.A.