韓國大氣保全學會誌 第 8 卷 第 4 號
J. KAPRA Vol. 8, No. 4, (1992) pp. 257-261

제주도 고산에서의 대기오염물질 측정 및 분석에 관한 연구

Analysis Study of Air Pollutants at Kosan, Cheju Island

홍 민 선·이 상 훈·이 동 섭·강 창 희[1]·박 경 윤[2]
아주대학교 공과대학 환경공학과
[1]제주대학교 자연과학대학 화학과
[2]한국과학기술원 시스템공학연구소
(원고접수 : 1992. 11. 9)

Min-Sun Hong, Sang-Hun Lee, Dong-Sub Lee,
Chang-Hui Kang and Kyoung-Yoon Park
Dept. of Environmental Engineering, A Jou University
[1]Dept. of Chemistry, Cheju National University
[2]Systems Research Engineering Institute/KIST
(Received 9 November 1992)

Abstract

Measurements of sulfur dioxide, ozone and meteorological parameters at Kosan, Cheju Island show clear indications of the influence of the source areas of both Korean Peninsular and Mainland China. Monthly mean levels in February of SO_2 and O_3 were 1.4 and 44 ppb, respectively. These Values are 2-30 times higher than those measured in remote areas such as Bermuda Island and Utö Island in Finland. Ozone loss in February and March were found to be 0.2 and 0.36 ppb/hr and correlation coefficient between ozone and solar radiation was 0.48. Also it was found that SO_2 levels were more than 2 times higher when the prevailing winds were from WSW-NNE than from the rest.

1. 서 론

온실개스의 증가, 오존층의 파괴등 범지구적 대기오염은 최근 과학계의 지대한 관심을 불러 일으키고 있으며 대기오염물질의 장거리 이동에 따른 대기질의 악화, 산성비에 의한 피해 등으로 청정지역에 대한 대기오염물질의 측정 및 모델링을 통한 유출입의 정량, 정성적 분석이 동시에 수행되고 있다. 이에 세계 3대 산성우 지역중의 하나이며 급격히 연료소비량이 증가하고 있는 인접국의 풍하방향에 위치한 우리나라에서도 이에 대한 연구 및 투자가 시급이 요구된다. 본 연구에서는 우리나라 청정지역 중의 하나인 제주도 고산 고층 레이다 기상대에서 대기오염물질인 SO_2와 O_3의 이른 봄철 농도변화를 측정분석하였고 대기중 TSP의 성분분석을 동시에 수행하였다. 가스상 대기오염물질은 버뮤다 및 핀란드의 Utö 섬 측정자료와 비교분석하여 대륙으로 부터의 유입정도를 추정하였으며 풍향, 일사량 등의 기상조건에 따른 농도변화를 분석하였다.

2. 실험방법

2. 1 측정장소 및 기간

시료는 제주도의 서쪽 끝, 북위 33° 17′, 동경 126° 10′에 위치한 고산 고층레이다 기상대에 콘테이너를 변형한 측정소안에 측정기기들을 설치하여 측정하였으며 대기 배경농도 측정요소는 오존(O_3), 아황산가스(SO_2), 에어로졸(aerosol) 등의 미량

대기오염물질이다. 측정기간은 O_3, SO_2의경우 1992년 2월 1일부터 1992년 3월 31일까지이며 에어로졸은 1992년 3월 9일부터 1992년 3월 21일까지로 하였다.

2.2 측정장치 및 분석방법

대기중 아황산가스(SO_2), 오존(O_3)을 측정하기 위한 분석기는 미국 Thermo Environmental Instruments Inc. (TECO)에서 제작된 Pulsed Fluorescent Ambient SO_2 Analyzer(Model 43S), U.V.-Photometric Ambient O_3 Analyzer(Model 49)를 사용하였다. 이들 분석기들은 컨테이너 내부에 설치하였으며 시료 공기를 흡입하기 위한 흡입관은 관내벽의 흡착등에 의한 오차를 최소화하기 위해 내경 23㎜의 테프론관을 사용하였다. 각 기기들은 정확도가 높은 데이타를 얻기 위하여 주기적으로 검정과정을 거쳐야하며 검정시 필요한 표준기체는 zero air와 표준 검정 가스를 사용하였다. 검정은 수동검정(multi-point calibration)과 자동검정(one-point calibration)이 가능하며 검정시 각 기체의 흡입량은 흐름속도 조절기(Tylan Mass Flow Controller)의 설정 조건에 따라 솔레노이드 밸브가 적절히 기체의 유량을 조절하여 일정농도의 표준기체가 주입되도록 되어있다. 또한 SO_2와 O_3농도, 기기의 검정 등 모든 데이타는 분석기에 전용 컴퓨터를 연결하여 컴퓨터에 모두 저장되도록 구성되어 있으며 이와같이 저장된 데이타는 환산과정을 통해 농도로 환산된다.

대기중의 부유분진 성분분석에 필요한 시료를 채취하기 위하여 사용된 장비는 일본 Kimoto Electric CO. 의 High Volume Tape Sampler(Model 195A)이며 이 기기는 컨테이너 내부에 설치되어 외부공기 흡입관으로 내경이 약 38㎜이고 길이가 약 9m인 유연한 호스를 기기의 시료 유입구와 연결하였다. 공기유입속도(flow rate)는 약 175 ℓ/min가 되도록 조정하였고 분진시료의 포집은 6시간 간격으로 채취하였다.

Teflon filter에 포집된 에어로졸시료는 초음파 추출기로 추출해낸 다음 각 성분에 따라서 Cl^-, SO_4^{2-}, NO_3^- 등 음이온은 Ion Chromatography(Dionex 4000I)로 분석하였고 Na^+, K^+, Ca^{2+}, Mg^{2+}등의 양이온은 A.A.S.(Perkin Elmer 3030B)에 의해 분석하였으며 NH_4^+이온은 인도페놀법으로 발색시킨 다음 UV Vis spectrophotometer로 측정하였다.

2.3 기상자료 조사

기상자료는 기상청 기후자료과에서 입수한 기상월보와 시간평균의 풍향, 풍속자료를 사용하였다. 제주도 고산의 연평균 해면 기압은 1015.9mb이며 겨울에 최대로 약 1023.7mb, 여름에 1006.7mb를 나타낸다. 연평균 기온은 15.7℃이고 계절별로 보면 봄에 13.1℃, 여름 24.0℃, 가을 18.0℃ 그리고 겨울에 7.4℃이며 총 강수량은 99.3㎜로 제주, 성산포, 서귀포등에 비해 적은 편이다. 고산지역에서는 2월중에 북풍계열의 빈도가 높고, 3월중에는 북풍과 북동풍계열의 빈도가 높게 나타났다.

실험기간중에 제주도 고산의 지상기상자료는 표 1과 같다.

Table 1. Monthly Averaged Meteorological Parameters in Early Spring at Kosan, Cheju Island.

월 별	기압 (mb)	기온 (℃)	상대습도 (%)	강우량 (㎜)	일조시간 (hr)	수평면일사량 (MJ/㎡)
2	1020.9	6.9	71	15.9	144.9	8.15
3	1019.0	10.1	78	134.4	111.3	9.49

3. 결과 및 고찰

3.1 가스상 오염물질의 비교 분석

제주도 고산 지역의 SO_2농도는 1992년 2월 평균 1.4ppb를 나타냈는데 이는 한반도 내륙 및 대도시의 수십ppb 보다는 훨씬 낮으나 지구 청정지역의 하나인 버뮤다의 7월중 SO_2농도 0.05ppb (Sievering, 1991) 보다는 약 30배, 11월중 미 서부지역의 0.29~0.58ppb(Miller, 1992) 보다는 약 3~5 배 높은 것으로 나타나 이 지역이 대륙 및 한반도에 의한 대기오염물질의 영향을 다소 받는다는 것을 알 수 있다. 본 연구에서 SO_2를 측정한 고산은 서쪽으로는 중국대륙을 북쪽으로는 한반도를 그리고 남쪽으로는 동지나 해와 수백 ㎞ 이상 떨어져 있어 지역 난방 등의 오염원에 의한 농도변화를 예견 할 수 있으나 그림 1에서 보듯이 시간별 SO_2 변화는 오전 10시에서 오후 5시 까지 부분적 최고농도를 기록해 지역 난방에 의한 영향을 거의 받지 않는다는 것을 알 수 있다. 또한 SO_2의 일별 농도 변화는 강수량과 밀접한 관계가 있는데 표 2에 나타나 있듯이 북풍이 분 2월 21일 부터 25일 까지 SO_2농도는 1.3~4.1ppb로 2월 평균 보다 높게 나타났으며 풍향이 SSW로 바뀐 26일 부터 0.5ppb 이하로 감소하기 시작하여 2.9㎜의 강우량을 기록한 29일에 0.3ppb로 2월 평균의 1/5을 기록 하였다. 또한 3월 4, 5, 6일은 북풍이 지배적 이었으나 강우

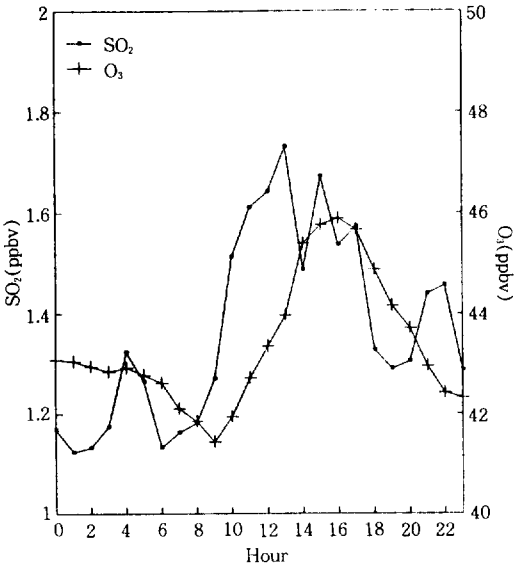

Fig. 1. Hourly averaged SO_2 and O_3 concentration profiles in February.

Table 2. Gas Phase Concentrations and Meteorological Data for the Sampling Period, at Kosan.

일별	SO_2(ppb)	강수량(㎜)	풍향	O_3(ppb)	일사량(MJ/㎡)
2/21	1.3	0	N	45	6.3
22	2.0	0	N	48	11.9
23	4.1	0.2	N	54	8.3
24	1.8	0	N	46	7.4
25	4.1	0	NNW	50	16.4
26	2.2	0	SSW	53	15.6
27	0.5	0	SSE	56	9.3
28	0.4	0	SSE	47	5.0
29	0.3	2.9	SSW	39	3.5
3/1	0.5	0	NNE	45	3.7
2	0.3	1.1	NE	37	3.6
3	1.3	0	ENE	38	13.2
4	0.5	4.2	NE	40	3.7
5	1.0	7.6	N	39	3.2
6	0.8	0.5	N	47	8.3
7	2.6	0	N	49	17.2
8	2.2	0	SSE	43	8.4
9	1.3	0	N	48	9.8

량이 0.5~7.6㎜를 기록하여 SO_2농도는 1.0ppb 이하로 유지되어 강우에 의한 SO_2의 감소가 두드러졌으며 3월 7일 이후는 북풍이 지배적이고 강우후 서서히 증가 하는 것으로 나타났다. 강우에 의한

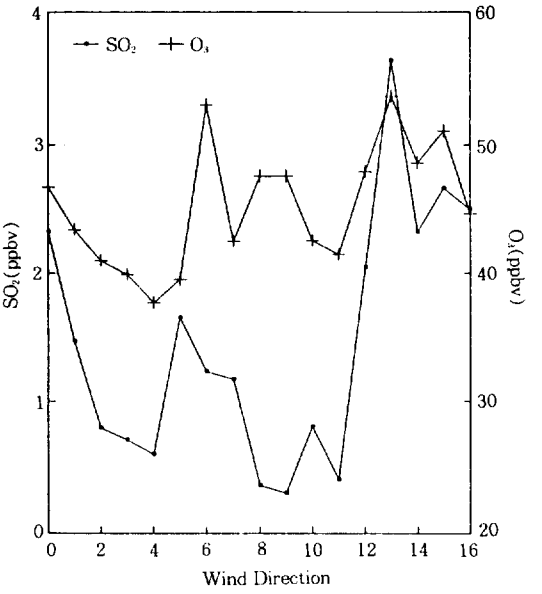

Fig. 2. Concentration profiles of SO_2 and O_3 for different wind directions in February(Directions are divided into 16 sectors clokwise starting from North and numbered from 1 to 16 and 0 stands for no wind case).

SO_2의 제거는 고산지역에 H_2O_2와 O_3 등 산화물질이 존재하는 것을 의미하며 이에 대한 정밀 측정자료가 마련되야 할 것으로 사료된다. 풍향에 따른 SO_2의 농도 변화는 그림 2에 나타나 있는데 중국대륙 및 한반도로부터의 유입이 예상되는 WSW-NNE (12-16, 1-2)의 경우 2.21ppb 그 이외의 풍향일 경우는 0.79ppb를 나타내 거의 2배 이상의 농도차를 보여주고있다. 이는 SO_2의 발생원이 거의 없는 바다와 제주도의 특성을 고려하면 중국대륙 및 한반도로 부터 유입되는 양이 상당하리라는 것을 추측케 하며 이의 정량적 연구에는 상층기상 및 대기질 측정자료와 인근 주변국의 측정데이타 확보가 시급히 요구된다. 측정지역의 오존농도는 성층권으로부터의 유입, 광화학 반응에 의한 생성, 오염된 지역으로 부터의 유입 그리고 지표면으로의 건성침착율(dry deposition rate) 에 따라 달라진다. Wege(1989) 에 의하면 대류권 하부와 상부의 오존농도 변화폭은 큰 반면 대류권 중앙부의 변화폭은 적은 것으로 관측되어 대류권 하부의 오존농도 변화는 성층권으로 부터의 유입에 거의 좌우되지 않으며 광화학 반응과 풍향에 의한 유입 그리고 건성침착율에 의해 크게 좌우됨을 알 수 있다. 광화학

반응에 의한 오존의 생성은 HC/NO_x 와 일사량에 비례하나 본 연구에서는 HC/NO_x의 데이타가 결핍되어 일사량과 오존의 회귀 분석을 통하여 상관계수(correlation coefficient) 0.48을 얻었는데 이는 Hakola(1991) 의 0.23~0.62 범위에 들며 계절별 변화에 대한 연구가 병행되어야 할 것이다. 또한 오존손실(일몰시의 오존농도와 일출시의 오존농도 차) 은 2월과 3월의 경우 0.2 와 0.36ppb/hr 를 나타냈는데 이는 Hakola(1991) 의 0.05 와 0.22ppb/hr 보다는 다소 높게 나타났다. 오존손실은 오존농도와 지표면의 구성에 따른 건성 침착 속도(dry deposition velocity)에 따라 달라 지는데 Hakola (1991) 의 경우는 지표면이 눈으로 덮혀있는 고위도(~60° N)에서 측정한 결과인 것을 감안하면 비교적 정확한 측정값이라 하겠다. 오존의 경우 고산지역의 2월 평균농도는 44.5ppb로 대도시 지역에 비해서는 낮으나 지구 청정지역인 버뮤다의 22ppb (Sievering, 1991) 보다는 두배정도 높은것으로 나타나 일차 오염물질인 NO_x 및 HC가 대륙 및 한반도로 부터 유입되고 있으며 이 지역의 O_3농도에 영향을 미치고 있음을 알 수 있다. 오존의 경우 낮은 용해도를 갖고 있어 강우에 의한 직접적인 Wash-Out 효과는 적을 것으로 기대되나 강우에 동반된 일사량의 감소는 오존의 생성을 억제 할 것으로 기대된다. 이는 표 2에 나타나 있는데 강우를 기록한 2월 29일 3월 2, 4, 5일에 오존농도는 40ppb 이하를 기록해 2월 평균보다 5~8ppb 낮게 나타났는데 이는 일사량의 감소와도 일치한다. 또한 그림 1에서 보듯이 시간별 오존농도의 최대치는 오후 3~4시에 나타났는데 이는 대도시의 시간별 오존농도 변화와 일치하나 제한된 NO_x 및 HC의 유입으로 인하여 변화폭이 그리 크지는 않음을 알 수 있다. 풍향에 따른 O_3의 농도변화는 그림 2에 나타나 있듯이 WSW-NNE의 경우 평균 47ppb 그 이외의 풍향일 경우 42ppb로 약 5ppb 정도의 차이를 보여주는데 이는 Hakolar(1991)의 측정자료와 거의 일치하고 있다. 본 논문에서는 1992년 2월과 3월의 측정자료를 중심으로 분석되었으나 향후 자료의 축적을 통한 계절별 농도변화가 기상조건 및 지구 청정지역의 자료와 비교분석되어야 할 것으로 사료된다.

3.2 분진 성분분석 및 비교

본 연구에 사용된 Tape 샘플러(Kimoto 195A)는 AF-07P Teflon필터를 부착하여 샘플링을 하였다. sulfate 와 nitrate의 경우 3월 9일부터 21일까지 평균 10 ug/m³과 2.5 ug/m³을 나타냈는데 이는 버뮤다의 1.16 ug/m³과 0.9 ug/m³보다 각각 8배와 3배 정도 높은 것으로 나타나 sea salt에 의한 것 이외에 주변으로 부터 유입되는 양이 많은 것을 알 수 있다. 그림 3은 연구기간 중 일별 sulfate와 nitrate 그리고 강우량의 변화를 나타내는데 강우에의한 wash-out이 없던 3월 9일 부터 14일까지 sulfate는 10 ug/m³이상 그리고 nitrate는 3 ug/m³이상의 고농도를 유지 했으나 강우가 시작된 3월 15일 이후 sulfate와 nitrate는 각각 10 ug/m³과 2 ug/m³이하로 낮아졌다. 이는 효과적인 wash-out effect를 실증하는 자료로 이지역의 산성우 채취 및 분석이 시급히 요구되며 산성우 자료와 연계 시킨 primary와 secondary sulfate의 조사 분석이 필요하리라 사료된다.

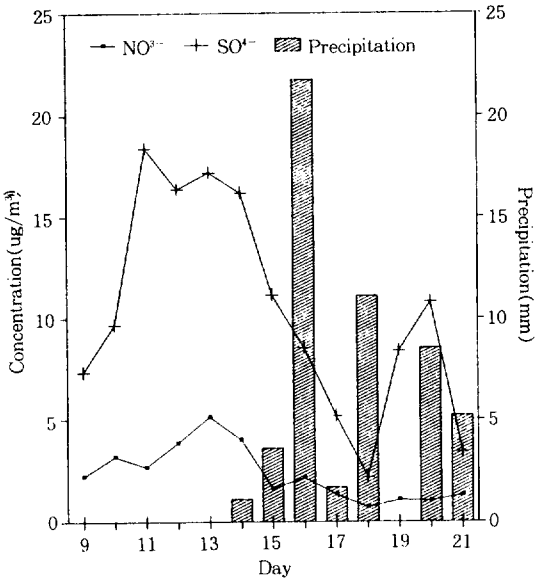

Fig. 3. Daily variation of airborne nitrate and sulfate concentrations in March, 1992.

4. 결 론

우리나라 청정지역중의 하나인 제주도 고산에서 측정한 SO_2의 농도는 지구 청정지역의 버뮤다보다는 30배 미 서부지역보다는 약 3~5배 높은 것으로 나타나 제주도가 대륙으로 부터의 대기 영향권역에 있음을 알 수 있었다. 또한 풍향이 WSW-NNE일 경우 2월 평균 2.21ppb의 농도를 나타내 그 이외 풍향의 평균치 0.79ppb보다 2배 이상 높은 것으로 밝혀졌다. 또한 SO_2의 농도는 풍향은 물론 강우량과도 밀접한 관계가 있음이 밝혀져 이지역에 대한

산성비조사 분석과 S(Ⅳ)산화제인 H_2O_2와 O_3등의 정밀측정이 시급히 요구된다. 오존의 경우 2월 평균농도가 44.5ppb로 버뮤다의 2배 정도를 나타냈고 오존 손실계수가 2월과 3월의 경우 각각 0.2와 0.36ppb/hr를 나타냈으며 2차 오염물질의 특성상 풍향에 의한 농도변화는 SO_2보다 작은 것으로 나타났다. 본 연구에서 측정된 자료로 이 지역의 산성우 측정 분석을 통한 종합적인 연구가 지속적으로 수행되어야 대기오염물질의 유출입에 대한 정량, 정성적 계산이 가능하리라 사료된다.

감 사

본 연구를 협조해주신 국립환경연구원의 한의정 과장과 경기도 보건환경연구원의 황찬원 연구원에게 사의를 표한다. 본 연구는 한국과학재단의 국제공동 연구(제목 : 한반도를 포함한 환태평양의 대기오염물질 장거리 이동에 관한 연구)와 과학기술처 특정 연구 과제 및 미 국립해양기상청 대기자원연구소의 지원에 의해 수행된 논문임.

참 고 문 헌

David F. Miller and Miguel Flores (1992) Sulfur dioxide concentrations in western U.S., Atmospheric Environment, 26A, 2, 345-347

Hakola H., S. Joffre, H. Lättilä, and P. Taalas (1991) Transport, formation and sink processes behind surface ozone variability in north european conditions, Atmospheric Environment, 25A, 8, 1437-1447

Menachen L. and H. Sievering (1991) Heterogeneous and homogeneous oxidation of SO_2 in the remote marine atmosphere, Atmospheric Environment, 25A, 8, 1489-1496

Sievering H., J. Boatman, J. Galloway, W. Keene, Y. Kim, M. Luria, and J.Ray (1991) Heterogeneous sulfur conversion in sea-salt aerosol particles : The role of aerosol water content and size distribution, Atmospheric Environment, 25A, 8, 1479-1487

Wege K., H.Claude and R.Hartmannsgruber (1989) Sevral results from 20 years of ozone observations at Hohenpeissenberg. In ozone in the Atmosphere (edited by Bojkov R.D. and Fabian P.). Proceedings of Quadrennial Ozone Symposium, Göttingen (F.R.G.), 8-13 August 1988, pp.109-112. A. Deepak, Hampton, U.S.A.