

## 황해상공에서의 항공기관측에 의한 황화합물 장거리이동 특징에 대한 조사

### A Survey on the Long-range Transport of Sulfur Compounds by Aircraft Measurement over the Yellow Sea in 1998

김병곤 · 안준영 · 김종호<sup>1)</sup> · 박철진 · 한진석 · 나진균 · 최양일  
국립환경연구원 대기연구부, <sup>1)</sup>한서대학교 환경공학과  
(1999년 4월 13일 접수, 1999년 12월 1일 채택)

Byung-Gon Kim, Jun-Young Ahn, Jong-Ho Kim<sup>1)</sup>, Chul-Jin Park,  
Jin-Seok Han, Jin-Gyun Na and Ryang-Il Choi  
*Air Quality Research Department, National Institute of Environmental Research*  
<sup>1)</sup>*Department of Environmental Engineering, Hanso University*  
(Received 13 April 1999; accepted 1 December 1999)

#### Abstract

Air pollutants (SO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub>, O<sub>3</sub> and aerosol number) were measured using an aircraft to investigate the characteristic features of long-range transport of sulfur compounds over the Yellow Sea for the periods of 26~27 April and 7~10 November in 1998.

The mean SO<sub>2</sub> concentrations of April 26th~27th and November 7th~10th flight were 0.6~1.8 ppb and 0.5~8.3 ppb, respectively, and the sulfur transport was largely limited to the atmospheric boundary layer. Especially, SO<sub>2</sub> increased up to 8.3 ppb altogether with the increase of particle number concentration especially on November 8, 1998. In addition, O<sub>3</sub> was remarkably decreased against the increase of SO<sub>2</sub> and particle number concentrations.

This enhanced SO<sub>2</sub> concentration occurred in the low level westerlies in association with the anticyclonic flow over Southern China and the cyclonic circulation over Manchuria. Aerosol analyses at Taean site also showed that sulfate concentration increased 2~3 times higher than those of another sampling days, which could suggest possible interactions between aerosol particles and tropospheric ozone.

A rigorous evaluation will be possible after the more intensive measurements and quantitative analyses with detailed chemistry model including the postulated heterogeneous mechanism.

**Key words** aircraft measurement, transport, transformation, sulfur compounds, aerosol

#### 1. 서 론

강수나 에어로졸 생성에 중요한 역할을 하는 황

화합물은 대류권 하부에 주로 2일에서 1주일정도 체류하면서 보통 수백에서 수천 km까지 이동이 가능하다. 황산염의 북반구 중위도에서 대기 중 체류 시간은 겨울철에는 4~6일, 여름철에는 6~15일로

조사된 반면에  $\text{SO}_2$ 의 체류시간은 2~3일로 매우 짧다(Benkovitz *et al.*, 1994). 대기 중에 배출된  $\text{SO}_2$ 는 장거리이동 과정에서 황산염인 입자상으로 변환하여 에어로졸 상태로 존재하면서 직접적으로 빛을 산란 혹은 흡수시키며, 간접적으로는 구름의 응결핵으로 작용하여 구름내 물리현상에 영향을 주고, 결국에는 지구복사 체계를 변화시키게 된다. Charlson *et al.*(1991)에 의하면 황산염의 전지구적 냉각률은 약  $-1.1 \text{ W/m}^2$ 로써  $\text{CO}_2$  및 다른 온난화가스에 의한 온실효과(각각  $1.5, 0.95 \text{ W/m}^2$ )에 필적하는 수준이라고 보고하고 있으며, IPCC(1995)보고서에 따르면 지구온난화가스에 의한 복사증가량이  $2.0 \sim 2.8 \text{ W/m}^2$ 인 반면에 인위적인 입자의 복사냉각효과는  $0.3 \sim 3.5 \text{ W/m}^2$  정도로 지역에 따른 편차가 크다고 보고하고 있다.

이와 같이  $\text{SO}_2$ 의 황산염으로의 변환은 대기오염물질의 장거리이동현상과 관련한 생태계 산성화문제와 함께 지구 복사에너지 수지에 어떻게 영향을 주는 가에 대해서도 관심을 갖고 연구가 진행중이었다(Lelieveld and Heintzenberg, 1992; Langner *et al.*, 1992).

이밖에도  $\text{SO}_2$ 에서 황산염으로 변환된 에어로졸은 대기 중에 부유하면서 아시아 몬순지역의 강우패턴을 변화시키거나 농작물의 감소, 산성화된 물질의 침적으로 인한 수산 어획고의 감소, 아시아 기후변화, 산성화된 미세 입자의 증가, 그리고 시정장애 현상 유발 등의 광범위한 영역에 걸쳐 대류권 화학메카니즘에 영향을 미치고 있는 것으로 보고되고 있다(Huebert *et al.*, 1998).

이러한 점들을 감안할 때 동북아시아의 지역적인 규모에서의 황화합물의 장거리이동 특징을 파악하는 것은 이 지역의 대기 및 생태계 보전을 위해서 필요하며, 그리고 나아가 지구적인 규모에서의 기후변화 등에 미치는 영향을 산정하기 위해서도 우선적으로 해결해야 할 과제로 판단된다. 국내에서는 지상배경농도 측정소에서 장거리이동 대기오염물질을 측정하고 있으나 국지적인 오염에 의한 영향을 배제할 수 없고 오염물질의 연직 profile에 대한 분석 등의 종합 해석에 한계가 있기 때문에 본 연구에서는 이러한 단점을 보완하기 위하여 항공기를 이용하여 황해상공에서의 대기오염물질 측정을 실시하였다. 또한, 이 연구에서는 황해상공의 대기오염

물질 농도 분포 특징에 대한 분석과 함께 측정 기간중 관측된 고농도  $\text{SO}_2$  현상에 대한  $\text{SO}_2$  장거리이동 특징 및 에어로졸과 오존의 연관성 분석등을 통해 황화합물의 변환특성에 대해 살펴보고자 한다.

## 2. 관측 방법

본 연구에 사용된 항공기는 국제지리정보(주)에서 임차한 10인승 고정익 쌍발기(Chieftain, USA Piper Co)로써 엔진 용량은 350 HP이고, 크기는  $10.55 \times 3.96 \times 12.40 \text{ m}$ 이며, 순항속도는  $370 \text{ km/h}$ 이다. 항공기 바닥면에 설치한 시료유입 노즐과 기내에 설치된 측정기 사진을 그림 1에 제시하였다. 상층비행중 가스상물질 및 입자계수농도 등의 오염물질을 채취하는데 사용된 노즐은 stainless steel 재질

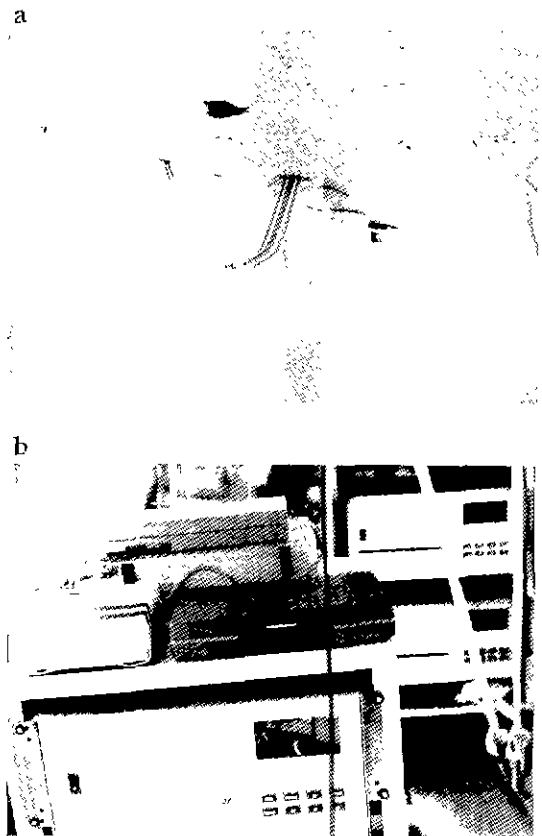


Fig. 1. The sampling nozzle (a) and measurement system (b) installed in the aircraft.

로서 서로 다른 크기로 2개를 제작하여 (Gas 측정용 및 입자개수농도 측정용) 이전의 비행(김병곤 등, 1997)과 동일하게 장착하여 사용하였다.

항공기 내부에는 이전에 사용하였던 가스측정기 (Kimoto-MCSAM2)를 보완하여 반응시간 (response time)이 짧고, sub-ppb까지 측정이 가능하도록 설계된 Trace-Level 측정기 (Thermo Environ. Instrument)를 도입하여 탑재하였다(표 1). 이외에도 입경별 입

자개수측정기 (Optical Particle Counter, RION KC-01C)도 함께 탑재하였다. 그리고, 항공측정시 급격한 고도의 변화로 인하여 발생했던 측정기 흡입유량의 변동을 제거하기 위하여 가스 측정기 각각에 자동유량조절시스템을 설치하여 본 측정에서는 고도변화에 따른 측정기 흡입유량의 변동을 최소화하였다.

각 측정장비에 안정된 전원 공급을 위해서 직류

Table 1. Relevant aircraft instrumentation employed in the aircraft.

Parameter	Operation Principal and Instrument Model	Range & Unit	Response time	Precision
SO <sub>2</sub>	UV Fluorescence/ Thermo-43C Trace	≤ 100 ppb	80sec (10sec avg.)	0.2 ppb (10sec avg.)
O <sub>3</sub>	UV Photometric/ Thermo-49C	≤ 1000 ppb	20sec (0~95%)	1 ppb
NO <sub>x</sub>	Chemiluminescence/ Thermo-42C Trace	≤ 100 ppb	60sec (10sec avg.)	0.05 ppb (2 min avg.)
Particle Number	Optical Particle Counter / Rion Co., KC-01C	≤ 1000/cm <sup>3</sup>	2 min	0.3 ~ 10 μm (5 channel)
Position & Altitude	Global Positioning System/Garmin, GPS-II	Latitude (N), longitude (E) / Altitude (m)	15 sec	1 ~ 5 m
Temperature	Thermister/ TRH-5S	-20 ~ 80°C	1.5 sec	0.2°C
Relative Humidity	Hygrometer/ TRH-5S	0 ~ 100%	1.5 sec	0.5%

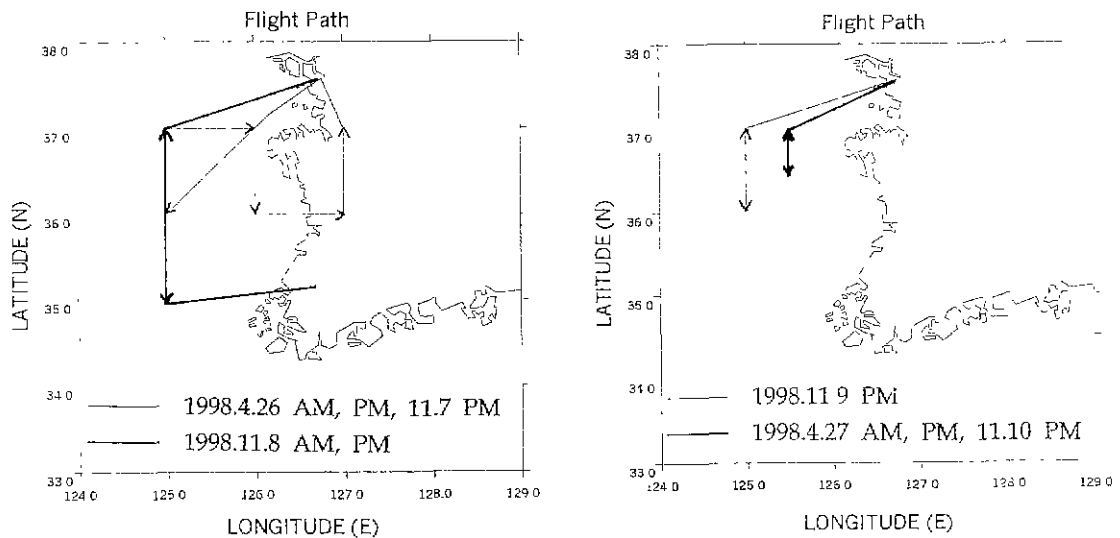


Fig. 2. Aircraft flight paths on April 26~27 and November 7~10, 1998.

를 교류로 전환시키는 112 V 용량의 inverter와 고도·위도 및 경도 측정용의 GPS도 내부에 장착하였으며, 측정자료의 저장을 위한 시스템에는 486 DX2 Lap-top 컴퓨터 2대를 사용하였고 가스상자료와 GPS data는 입자갯수농도 자료와 분리하여 저장하였다. 이밖에 측정기들의 점검·교정 및 자세한 분석방법은 김병곤 등(1997)의 방법과 동일하게 사용하였다.

항공 측정은 1998년 4월과 11월에 각각 총 9회에 걸쳐 실시하였는데(1차: '98년 4월 26일~4월 27일, 2차: '98년 11월 7일~11월 10일). 1차 측정을 실시한 4월 26일 오전에는 1000 m고도를 거의 일정하게 유지하며 그림 2a(가는 실선)와 같이

125.0E, 37.0N, 126.0E, 36.0N, 127.0E 선상을 운행하며 대기오염물질을 측정하였고 오후에는 단지 고도를 3000 m로 바꿔 오전과 동일한 경로로 비행하였다. 4월 27일에는 오전과 오후 모두 고도별 오염농도 특징을 살펴보기 위하여 37.0N~36.3N까지 300, 600, 1200, 3000 m로 고도를 순차적으로 변화시키면서 대기오염물질을 측정하였다(그림 2b의 굵은 실선). 그리고 2차 측정인 11월 7일의 비행경로는 4월 26일과 같게 하면서 1000 m 고도를 비행하였고(그림 2a). 8일에는 오전에 김포공항을 출발하여 서해상공 125.0E 선상을 따라 37.0N~35.0N까지 비행한 후 광주공항에 도착하였으며, 오후에 광주공항을 출발하여 역순으로 비행하였다(그림 2a의 굵은 실

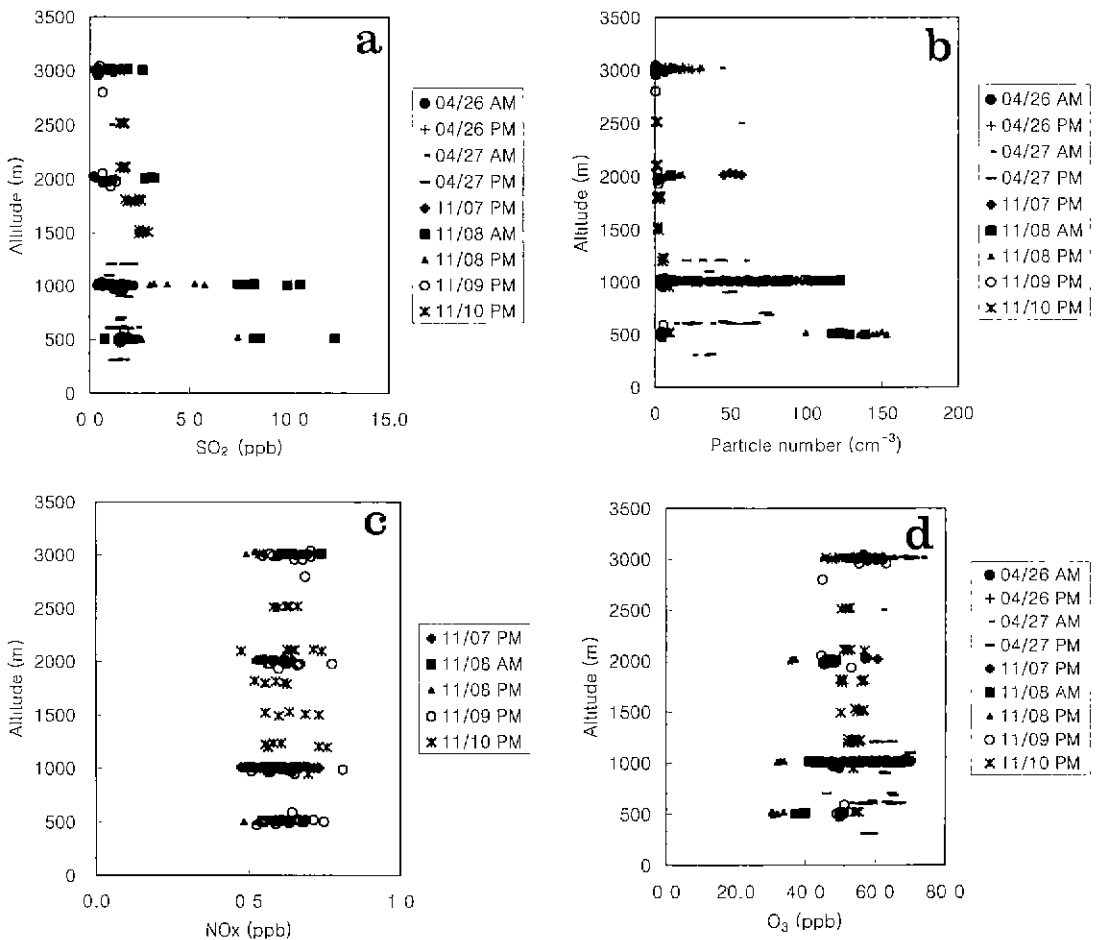


Fig. 3. Vertical profiles of SO<sub>2</sub> (a), particle number (b), NO<sub>x</sub> (c) and O<sub>3</sub> (d) concentrations for the aircraft measurement.

선). 그리고 11월 9일에는 37.0 N~36.0 N 사이를 500, 1000, 2000, 3000 m로 고도를 변경하면서(그림 2b의 가는 실선), 11월 10일에는 4월 27일 측정과 같이 37.0 N~36.3 N 사이를 500, 1000, 1200, 1500, 1800, 2100, 2500, 3000 m로 고도를 변화시키면서 왕복 비행하였다(그림 2b의 굵은 실선).

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1 황화합물의 수송

항공측정기간중의 대기오염물질의 연직 구조 특징을 살펴보기 위하여 그림 3에 각각 4월과 11월 측정된 SO<sub>2</sub>, O<sub>3</sub>, 입자개수농도 등의 연직 분포를 제시하였다. 입경별 입자개수농도는 광학입자 개수측정기(OPC)를 이용하여 0.3~10 μm(5개 채널) 범위를

를 측정하였는데 OPC는 대기 시료를 흡입하여 개개의 입자에 의한 산란광의 강도를 측정하여 입자의 크기를 추정하는 방식이다. 4월과 11월 측정결과 모두 O<sub>3</sub>과 NO<sub>x</sub>는 연직으로 변화가 크지 않은 것을 알 수 있었으나 SO<sub>2</sub>와 입자개수농도는 하층에서 변화가 심하였으나 상층으로 올라갈수록 변화범위는 감소하면서 절대농도 역시 뚜렷하게 감소하는 것으로 나타나고 있었다. 즉, 이들이 지상부근에서 배출되어 대부분 경계층내에서 장거리 수송되고 있음을 나타내는 것이라고 생각된다. 1998년 11월 항공측정기간동안 기상변수의 연직구조를 살펴보기 위하여 국립환경연구원(1998)이 태안에서 측정한 1998년 11월 7~10일까지의 기상변수 연직구조를 발췌하여 그림 4에 제시하였다. 측정결과, 혼합고는 1000~2000 m에 걸쳐 형성되어 있었고, 수증기양의

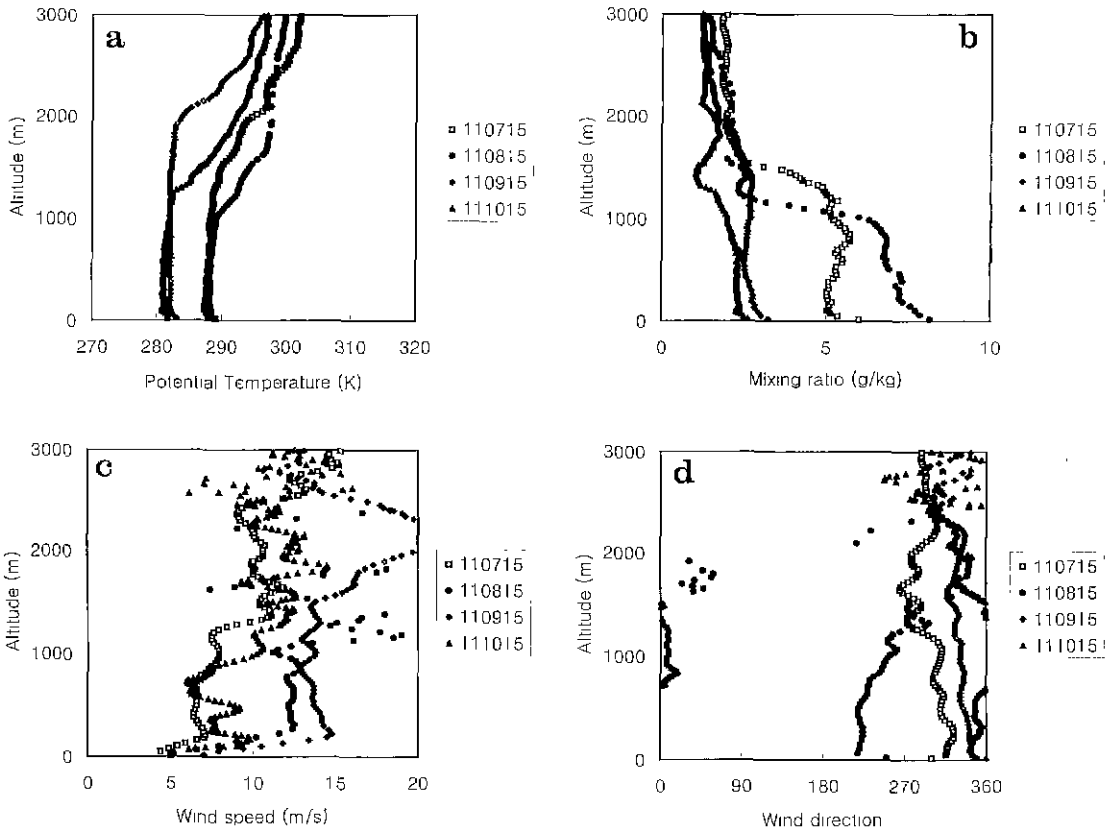


Fig. 4. Vertical profiles of potential temperature (a), water vapor mixing ratio (b), wind speed (c), and wind direction (d) on November 7~10, 1998.

Table 2. Summarized analysis results of SO<sub>2</sub>, O<sub>3</sub>, particle number concentration, April 26~27, and November 7~10, 1998.

Date	latitude (°N)	longitude (°E)	altitude (m)	particle number concentration(cm <sup>-3</sup> )						SO <sub>2</sub> (ppb)	O <sub>3</sub> (ppb)
				0.3~ 0.5μm	0.5~ 1.0μm	1.0~ 2.0μm	2.0~ 5.0μm	5.0~ 10μm	0.3~ 10μm		
1998. 4. 26 AM	37.1~36.0	126.1~125.0	1000	5.1	0.17	0.04	0.01	0.000	5.3	0.6	65.9
	36.0~37.0	125	1000	7.0	0.20	0.04	0.01	0.000	7.3	0.9	62.3
	37	125.0~126.0	1000	5.7	0.25	0.05	0.02	0.000	6.0	1.0	65.6
	37.0~36.0	126	1000	7.6	0.58	0.12	0.03	0.000	8.3	1.0	60.3
	36	126.0~127.0	1000	23.4	0.95	0.12	0.02	0.000	24.6	1.3	61.7
	36.0~37.0	127	1000	70.6	1.90	0.19	0.02	0.000	72.6	1.8	50.5
1998. 4. 26 PM	37.1~36.0	126.1~125.0	3000	5.2	0.65	0.28	0.12	0.000	6.2	1.1	56.4
	36.0~37.0	125	3000	12.0	1.17	0.45	0.17	0.000	13.8	1.1	56.5
	37	125.0~126.0	3000	3.4	0.39	0.15	0.06	0.001	4.0	1.1	55.9
	37.0~36.0	126	3000	3.8	0.42	0.16	0.07	0.001	4.4	1.0	56.7
	36	126.0~127.0	3000	1.2	0.11	0.03	0.02	0.001	1.4	0.8	55.1
	36.0~37.0	127	3000	3.3	0.38	0.16	0.07	0.001	4.0	0.8	53.2
1998. 4. 27 AM	37.0~36.3	125.3	300	30.3	1.20	0.13	0.02	0.000	31.6	1.4	58.1
	36.3~37.0	125.3	600	26.6	1.09	0.12	0.02	0.000	27.8	1.3	57.4
	37.0~36.3	125.3	1200	39.7	1.46	0.19	0.06	0.000	41.5	1.8	61.5
	36.3~37.0	125.3	3000	2.0	0.12	0.04	0.02	0.000	2.2	1.1	66.6
1998. 4. 27 PM	37.0~36.5	125.3	600	44.4	1.43	0.13	0.02	0.000	46.0	1.3	61.3
	36.5~36.4	125.3	900	45.8	1.62	0.12	0.02	0.000	47.6	1.6	62.8
	36.4~36.5	125.3	1200	23.6	1.49	0.39	0.18	0.000	25.7	1.0	64.7
	36.5~37.0	125.3	3000	3.1	0.11	0.04	0.02	0.000	3.2	1.1	61.5
Average				18.2	0.78	0.15	0.05	0.000	19.2	1.2	59.7
98. 11. 07 PM	37.0~36.0	126.0~125.0	1000	46.1	2.22	0.38	0.07	0.00	48.7	0.8	54.4
	36.0~37.0	125	1000	24.5	1.41	0.25	0.06	0.00	26.2	1.3	51.2
	37	125.0~126.0	1000	30.6	1.62	0.25	0.05	0.00	32.6	1.0	54.7
	37.0~36.0	126	1000	73.2	3.62	0.68	0.15	0.00	77.6	0.9	54.5
	36	126.0~127.0	1000	67.2	3.48	0.71	0.16	0.00	71.5	1.6	49.8
	36.0~37.0	127.0~126.0	1000	26.2	1.17	0.19	0.04	0.00	27.5	1.6	47.7
98. 11. 08 AM	37.0~36.3	125	500	111.1	5.23	0.71	0.20	0.001	117.2	7.0	39.5
	36.3~36.0	125	1000	90.4	3.59	0.45	0.11	0.000	94.5	8.3	42.3
	36.0~35.3	125	2000	9.4	0.30	0.08	0.03	0.000	9.79	3.1	47.3
	35.3~35.0	125	3000	0.5	0.02	0.00	0.00	0.000	0.56	2.0	56.8
98. 11. 08 PM	35.0~35.3	125	500	118.0	4.45	0.61	0.14	0.000	123.2	3.0	31.6
	35.3~36.0	125	1000	55.4	2.87	0.55	0.20	0.001	59.1	4.4	33.2
	36.0~36.3	125	2000	12.2	0.87	0.24	0.11	0.001	13.4	1.3	36.5
	36.3~37.0	125	3000	15.4	0.88	0.19	0.08	0.000	16.6	1.2	60.0
98. 11. 09 PM	37.0~36.0	125.3	500	3.9	0.35	0.06	0.01	0.000	4.4	1.6	50.4
	36.0~37.0	125.3	1000	3.6	0.33	0.06	0.01	0.000	4.0	1.5	48.6
	37.0~36.0	125.3	2000	2.3	0.17	0.02	0.00	0.000	2.5	0.9	46.2
	36.0~37.0	125.3	3000	0.5	0.03	0.00	0.00	0.000	0.6	0.5	58.0
98. 11. 10 PM	37.0~36.3	125.3	500	8.3	0.45	0.08	0.02	0.000	8.9	-	54.4
	36.3~37.0	125.3	1000	8.1	0.44	0.06	0.02	0.000	8.6	-	54.3
	37.0~36.3	125.3	1200	4.6	0.21	0.02	0.01	0.000	4.9	-	54.1
	36.3~37.0	125.3	1500	2.1	0.09	0.01	0.00	0.000	2.2	2.7	54.3
	37.0~36.3	125.3	1800	1.8	0.07	0.01	0.00	0.000	1.9	2.2	53.5
	36.3~37.0	125.3	2100	1.1	0.02	0.00	0.00	0.000	1.1	1.7	52.6
	37.0~36.3	125.3	2500	1.0	0.02	0.00	0.00	0.000	1.1	1.6	52.1
	36.3~37.0	125.3	3000	0.7	0.01	0.00	0.00	0.000	0.7	1.3	49.6
Average				27.6	1.30	0.22	0.06	0.000	29.2	2.62	48.8

- Not analyzed

연직 구조는 그림 3에서 제시한 SO<sub>2</sub>와 입자개수농도의 연직분포 특징과 유사하게 혼합고내에서 혼합비(mixing ratio)가 높고 편차가 크게 나타나며 상층으로 갈수록 현저하게 감소하고 있었다(그림 4b). 11월 7일과 8일은 1000~1500m 고도 이하에서 11월 9일과 10일에 비하여 수증기양이 5~8g/kg 정도로 크게 나타났다(그림 4b). 그리고 11월 8일에는 하층을 중심으로 풍속이 13~15m/s로 전날에 비해 2배 가량 증가하였고(그림 4c), 7일이나 9~10일의 북서~북풍계열의 바람과는 달리 남서~서풍계열의 바람이 불었다(그림 4d).

황화합물의 일반적인 특징과 입자개수농도의 특징을 살펴보기 위하여 1998년 4월 26~27일과 11월 7~10일 항공 측정기간중의 SO<sub>2</sub>, O<sub>3</sub>, 입경별 입자개수농도를 비교하여 표 2에 제시하였다. 4월의 경우 각 오염물질의 구간별 평균농도가 SO<sub>2</sub>는 1.2 ppb (0.6~1.8 ppb), O<sub>3</sub>은 59.7 ppb (53.2~66.6 ppb), 입자개수농도는 1.3~72.7 cm<sup>-3</sup>으로 나타난 반면에 11월에는 SO<sub>2</sub>가 2.6 ppb (0.5~8.3 ppb), O<sub>3</sub>은 48.8 ppb (31.6~60.0 ppb), 입자개수농도는 0.6~123 cm<sup>-3</sup>으로 농도의 변동이 4월 측정결과에 비해 크게 나타났다. 1998년 4월과 11월 모두 황해상공에서 측정된 SO<sub>2</sub>의 평균농도는 동해상에서 Hatakeyama *et al.*(1997)가 측정된 SO<sub>2</sub> 평균농도(0.93 ppb)에 비해 약간 큰 수준이다. 4월의 경우 NO<sub>x</sub> 측정이 이루어지지 않아 표에서 제외하였으나 11월 측정결과를 살펴보면 0.5~0.7 ppb 정도로 농도도 낮았으며, 변동폭도 매우 적었다. 단, 11월 10일 전반부 측정에서 SO<sub>2</sub>는 기기 안정화단계에서 문제점이 발견되어 분석에서 제외하였다.

11월 8일 오전과 오후 모두 SO<sub>2</sub> 농도가 전·후 시기나 4월 측정결과에 비해 3배 이상 높게 나타나고 있었으며, 같은 고도에서 O<sub>3</sub> 농도는 10~20 ppb 가량 감소하는 것으로 분석되었다(표 2).

이 당시의 일기도 분석에 의하면 화남지방에 대류권 하층에 세력이 국한된 키 작은 고기압이 발달하고 북만주에서 기압골이 남서쪽으로 팽창함에 따라 지상부근에서는 남서풍이 상층으로 갈수록 서풍계열의 바람이 불고 있었다. 그리고 11월 8일의 유선분석 결과(그림 5b)를 살펴보면이라도 한반도 황해상공에 유선이 조밀하게 수렴하고 있는 것을 알 수 있었다. 이는 바람의 연직구조(그림 4)에서도 확인

할 수 있었는데 11월 7일에 비하여 풍속이 2배 가량 강화되었으며, 북풍~북서풍계열에서 남서~서풍계열로 바뀌고 있는 것을 확인할 수 있었다. 그리고 11월 9일에는 풍속은 지속적으로 강화되었지만 풍향은 유선분석결과처럼 북풍~북서풍으로 바뀌고 있었다. 11월 8일 지상기상 특징을 살펴보면 11월 9일 오전에 한냉전선이 한반도를 통과하면서 약간의 강수가 있었는데(서산관측소 3.5mm), 이 시점을 전후하여 전선통과 전과 후의 온·습도의 뚜렷한 차이를 확인할 수 있었다. 11월 9일에는 평균 온도가 전날에 비해 2°C 가량 떨어진 9.6°C, 평균습도는 33% 감소한 50%이었고, 10일에는 온도가 5.5°C로 더 하강하였다(기상청, 1998). 11월 8일에는 서풍내지 남서기류의 영향을 받아 따뜻하고 습하였으나 전선이 통과한 후인 9일과 10일에는 차고 건조한 북풍내지는 북서기류의 영향을 받았음을 알 수 있었다 그리고 육풍의 영향을 받았는 지 여부에 대한 분석을 위해 기상청 서산 관측소에서의 지상바람장 분석결과 11월 8일에 남서풍내지 북서풍계열의 해풍이 주야간 계속 불고 있어 국지적인 오염에 의한 영향이 적었음을 알 수 있었다(기상청, 1998). 11월 7~10일 동안의 운향 시간별 SO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub> 그리고 O<sub>3</sub>의 측정결과를 그림 6에 제시하였다. 1998년 11월 8일 오전의 경우 앞에서 언급한 바와 같이 SO<sub>2</sub>가 1000m 이하 하층에서 고농도가 관측되었고, 오후에 약간 감소하였으나 전·후날과 비교해서는 2~3배 수준이었으며 같은 고도 부근에서 오존농도 감소현상이 현저하게 나타났다. 반면에 NO<sub>x</sub> 농도는 1ppb 이하의 저농도로 큰 변화를 보이지 않았다.

서울대 등(1998)에서 조사한 1996년 중국의 SO<sub>2</sub> 배출량자료를 살펴보면 일만 km<sup>2</sup>당 10만톤 이상 배출하는 곳이 한반도에서 가까운 산둥반도나 상하이 부근에 많이 있는 것으로 알려져 있다. SO<sub>2</sub> 배출량이 다른 지역에 비해 상대적으로 큰 산둥반도에서 태안반도까지 약 300~400km 밖에 떨어져 있지 않고 종관기상학적 기류 패턴이 화남지방의 고기압성 시계방향의 순환과 한반도 북쪽 연해주에서의 저기압성 흐름으로 인해 서해 영역에서 서풍계열의 바람이 강화되어 오염물질의 수송이 촉진된 것으로 파악된다. 그리고 11월 9일 오전에 전선이 통과한 후 차고 건조한 북서기류의 영향을 받으면서 고농도 에피소드가 해소되었다.

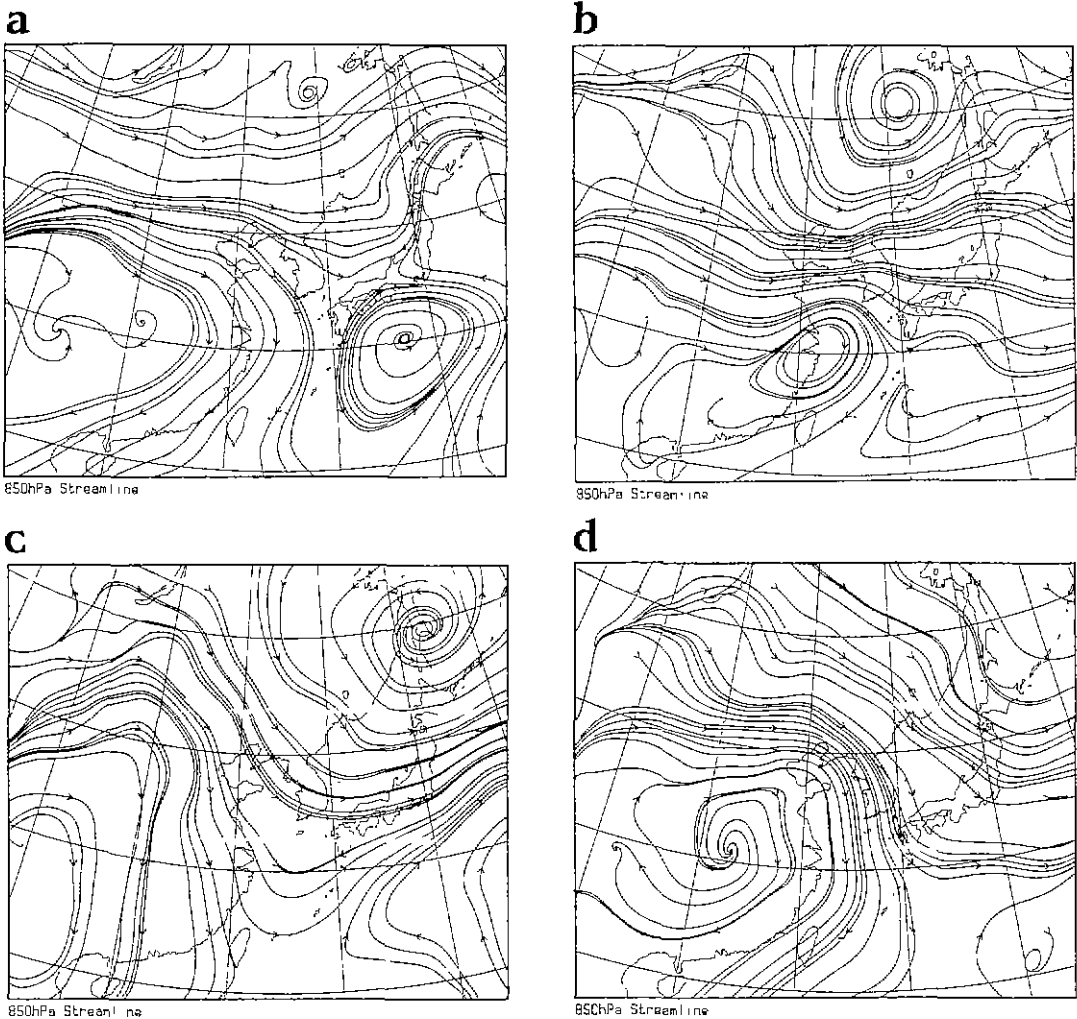


Fig. 5. Stream analysis chart of November 7 (a), 8 (b), 9 (c) and 10 (d), 1998.

### 3. 2 황화합물의 변환

황화합물의 장거리이동중 변환 특징에 대해 이해하기 위해서 먼저 황화합물의 수지에 대해 간단히 살펴보면 자연적으로 혹은 인위적으로 발생한 SO<sub>2</sub>는 건·습성 침착이나 황산염으로의 변환등을 통해 소멸되는 데, 지역적인 규모 혹은 전지구적 규모에서의 황수지와 관련한 SO<sub>2</sub>의 소멸 연구를 살펴보면 SO<sub>2</sub>의 주된 소멸작용은 건성침착을 통해서였고, 다음이 액상산화반응, 가스상산화반응, 습성침착순이

었다 (Benkovitz *et al.*, 1994; Langner and Rodhe, 1991; Rodhe and Isaksen, 1980; 표 3).

황산염의 관점에서 황화합물의 수지 (budget)를 조사한 Benkovitz *et al.* (1994)의 연구결과를 보면 어느 지역에서의 황산염의 생성에 기여하는 가스상변환이 39~54%, 액상이 37~55%. 그리고 1차적인 배출에 의한 기여율이 5~10% 정도 라고 밝힌 바 있다. 황산염의 주요 소멸작용은 습성침착을 통해서 인 데 습성침착을 통해서 75~84%, 건성침착을 통해서 16~25%가 제거된다.



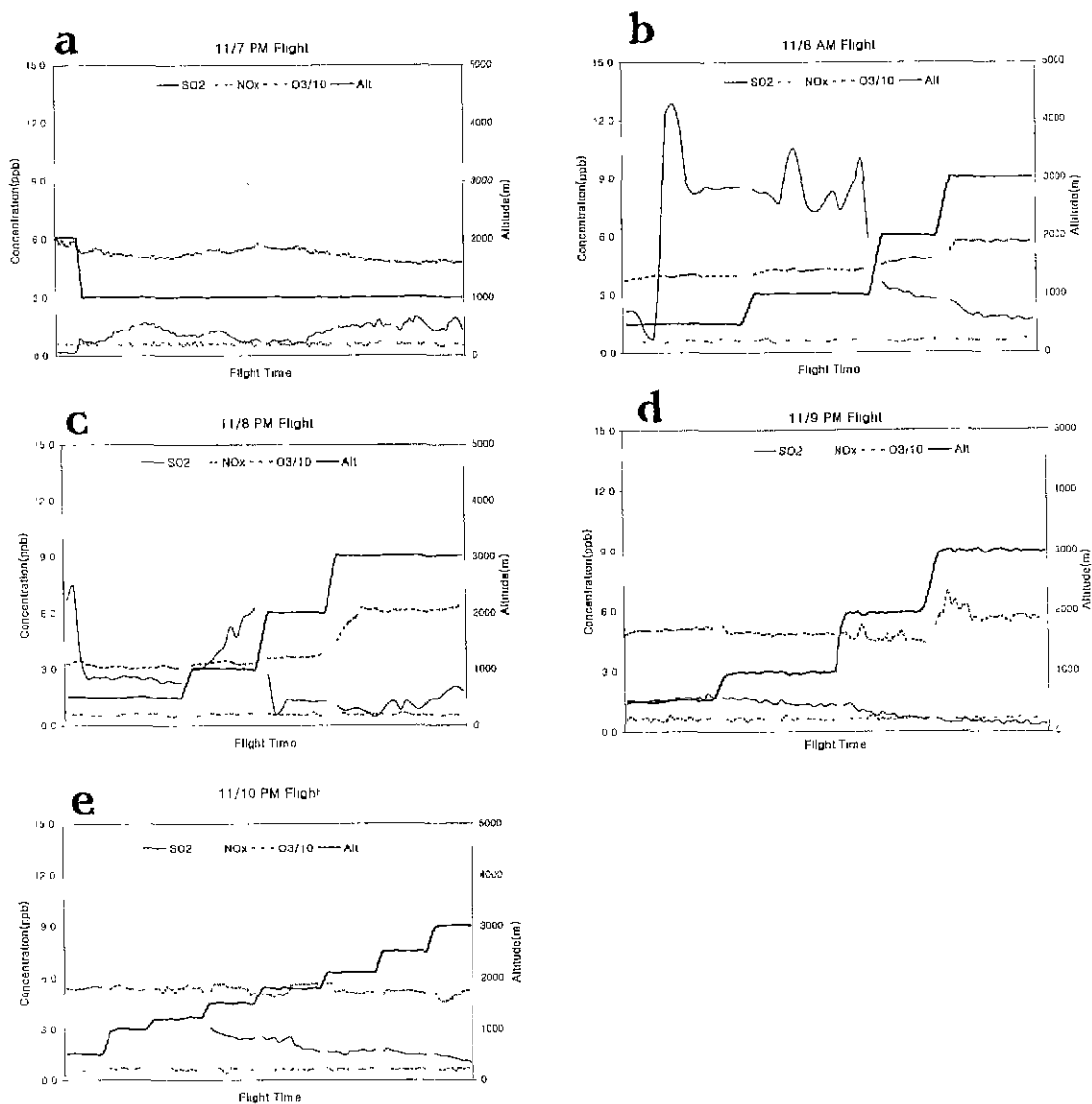


Fig. 6. The results of SO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub> and O<sub>3</sub> measurement according to the variation of altitude, November 7(a), 8 AM(b), 8 PM(c), 9(d) and 10(e), 1998.

SO<sub>2</sub>의 화학변환에 의한 황산염의 생성은 일반적으로 가스상 산화과정과 액상산화과정으로 나눌수 있는 데 SO<sub>2</sub>의 가스상 산화과정은 OH 라디칼에 의해 좌우된다(Finleyson-Pitts and Pitts, 1986). 액상 산화과정은 일단 용해성 가스상물질(SO<sub>2</sub>, O<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 등)이 물에 녹아들어 액상화학반응을 하게 된다. 액상화학반응의 주요 매개체 역할은 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>와 O<sub>3</sub>에 의

해서 이루어지는 데 pH가 낮을수록 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>의 산화도가 중요하게 작용하나 SO<sub>2</sub>나 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>의 대기 중 농도가 상대적으로 적기 때문에 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>는 제한적으로 반응에 관여하게 된다. 반면에 pH가 높을수록 O<sub>3</sub>에 의한 산화가 상대적으로 중요해지며, 주로 구름 상층에서는 O<sub>3</sub>에 의한 산화가 지배적으로 나타난다(Wang and Chang, 1993).

**Table 3. The contribution amounts (%) for each major sink mechanism of SO<sub>2</sub>.**

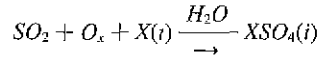
Reference		dry deposition	aqueous phase conversion	gas phase conversion	wet removal	Residual <sup>1</sup> and reaction on the aerosol surface <sup>2</sup>
Rodhe and Isaksson (1980)	July	47	18	21	7	7
	January	52	23	12	8	5 <sup>b</sup>
Lagner and Rodhe (1991)		35~41	23~42	8~12	15~24	~19 <sup>a</sup>
Benkovitz <i>et al.</i> <sup>1)</sup> (1994)		46	38	14	0.6	1.4 <sup>b</sup>
Sieviering <i>et al.</i> <sup>2)</sup> (1992)		58	9	5	-	28 <sup>a, d</sup>

<sup>1)</sup> applied to the Northern Atlantic area

<sup>2)</sup> applied to the tropical ocean

이와 같이 SO<sub>2</sub>의 황산염으로의 변환과 관련한 연구들은 산화제들의 기여율 산정과 구름의 산화과정 중의 역할이나 오염물질 재분배에 대한 연구를 중심으로 진행되어 왔다. 그러나, 최근에는 동북아시아 지역의 에어로졸의 중요성이 부각되면서 미네랄 에어로졸의 화학변환과정에 미치는 역할에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다.

이와 관련하여 입자개수농도와 SO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub>, O<sub>3</sub> 등과의 상관성을 그림 7에 제시하였다. NO<sub>x</sub>는 측정기간 동안 농도변화가 크지 않아 입자개수농도와는 상관성이 크지 않았으나 SO<sub>2</sub>는 입자개수농도와 일부 고농도를 제외하고는 양의 선형 상관성을 보이는 것으로 나타났으며 O<sub>3</sub>과 입자개수농도는 입자개수농도 증가함에 따라 O<sub>3</sub> 농도가 감소하는 음의 상관관계를 보이고 있었다. 이는 11월 8일 입자개수농도와 O<sub>3</sub> 농도와의 관계에서도 알 수 있듯이 입자개수농도가 증가하였을 때 O<sub>3</sub> 농도는 10~20 ppb 가량 크게 감소한 것과 관련이 있는 것으로 생각된다(표 2). 측정 대상 영역이 배출원에서 멀리 떨어져 있어 배출원의 영향을 직접 받지 않는 황해상공으로 시간적인 변화경향이 크지 않고 다음에 제시할 태안에서 측정된 미세먼지중의 황산염농도의 증가 현상(그림 8)과 관련지어 생각할 때 대기 중에 적당한 수증기양이 존재한다면 아래 식과 같은 산화과정(Zhang and Carmichael, 1999)을 통해 황산염이 생성되었을 것으로 생각된다. 이를 뒷받침하듯이 고농도 SO<sub>2</sub>의 수송이 일어난 시기의 경계층내 수증기양이 5~8 g/kg으로 다른 기간에 비해 크게 나타나(그림 4b) 황화합물 산화과정에 호조건으로 작용하였을 것으로 판단된다.



여기서 O<sub>x</sub>는 O<sub>3</sub>, OH, 그리고 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>와 같은 용해된 산화제이고, X(i)는 전체 n 크기의 에어로졸 영역에서 i번째 에어로졸을 의미하며, XSO<sub>4</sub>(i)는 같은 크기의 황산염 에어로졸이다.

최근 연구사례들을 살펴보면 Zhang *et al.* (1994)는 mineral aerosol 표면에서의 화학반응이 황산염 생성에 중요한 반응중의 하나라고 강조한 바 있고 먼지 반응을 모델에 포함시켰을 경우가 포함시키지 않았을 경우보다 오존농도가 10~20% 정도 감소하였다고 보고하고 있다. Parungo (1995)는 단일입자의 TEM (Transmission Electron Microscopy) 분석에 의하면 미네랄 에어로졸에 황산염이나 질산염이 코팅되어 있는 것을 확인할 수 있었다. Dentener *et al.* (1996)에 의한 연구결과에서도 먼지 표면이 비균질 반응이 일어날 수 있는 반응 공간으로 작용하고 있음을 설명하고 있다.

이러한 현상은 태안에서 측정된 미세먼지의 성분 분석결과에서 잘 나타나고 있었다. 항공측정이 이루어진 위치와 가장 가까운 지상측정소인 태안 파도리에서의 이온성분농도중 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>이 전날(3.2 μg/m<sup>3</sup>)에 비해 3배 정도 상승하였고, 다음날 다시 1.4 μg/m<sup>3</sup>로 감소하였다(그림 8). 이 에피소드 기간에 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 농도 이외에도 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup> 등 대부분의 이온성분 농도가 증가한 것으로 나타났다. 이를 종합하면 기류가 SO<sub>2</sub> 배출량이 밀집되어 있는 산동반도 상공을 통과하면서 고농도 SO<sub>2</sub>와 다량의 aerosol 이 강한 서풍기류를 타고 장거리 수송되었는데 이와 함께 O<sub>3</sub>과 같은 산화제들도 같이 이동하면서

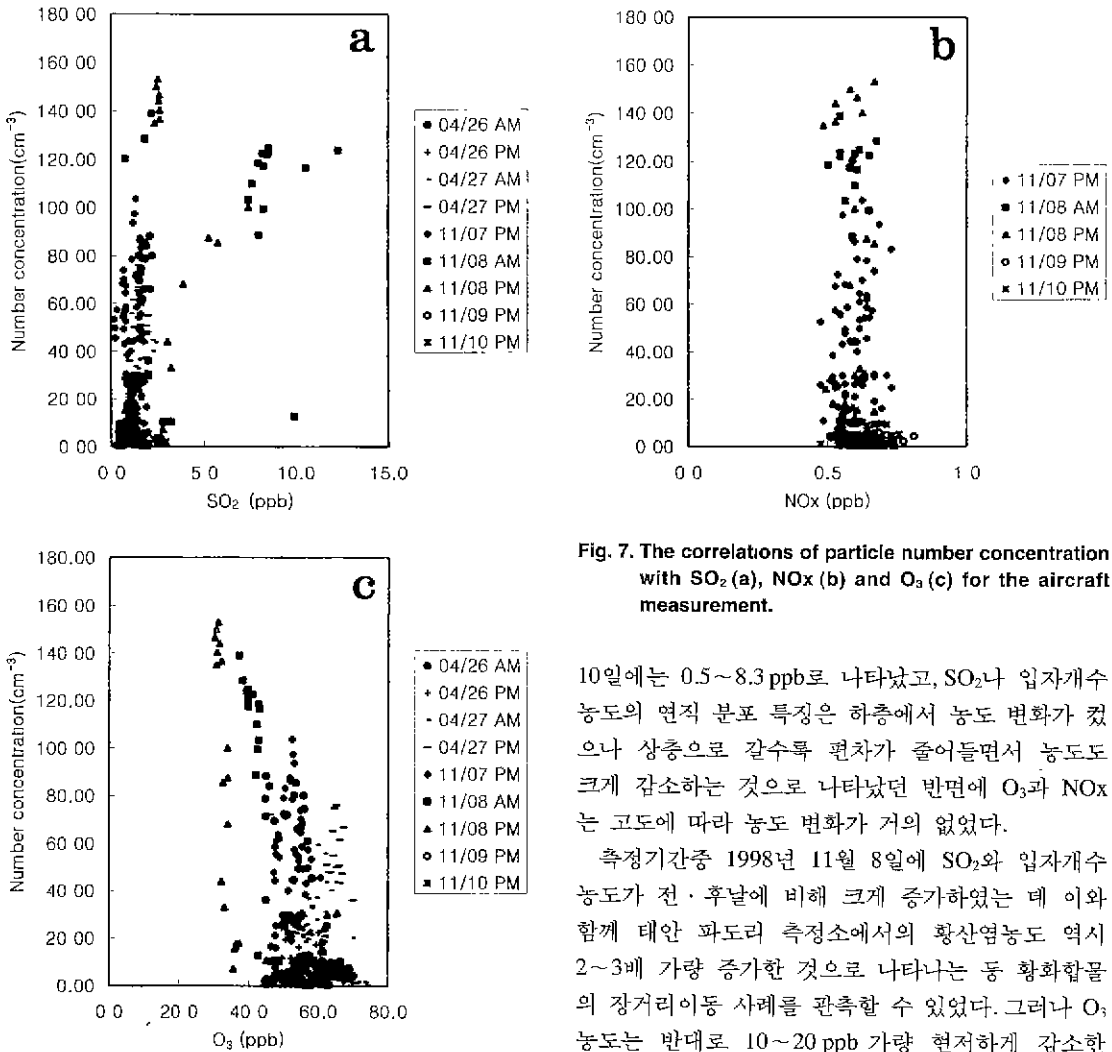


Fig. 7. The correlations of particle number concentration with SO<sub>2</sub> (a), NO<sub>x</sub> (b) and O<sub>3</sub> (c) for the aircraft measurement.

10일에는 0.5~8.3 ppb로 나타났고, SO<sub>2</sub>나 입자개수 농도의 연직 분포 특징은 하층에서 농도 변화가 컸으나 상층으로 갈수록 편차가 줄어들면서 농도도 크게 감소하는 것으로 나타났던 반면에 O<sub>3</sub>과 NO<sub>x</sub>는 고도에 따라 농도 변화가 거의 없었다.

측정기간중 1998년 11월 8일에 SO<sub>2</sub>와 입자개수 농도가 전·후날에 비해 크게 증가하였는데 이와 함께 태안 파도리 측정소에서의 황산염농도 역시 2~3배 가량 증가한 것으로 나타나는 등 황화합물의 장거리이동 사례를 관측할 수 있었다. 그러나 O<sub>3</sub> 농도는 반대로 10~20 ppb 가량 현저하게 감소한 것으로 나타났다. 이는 기류가 SO<sub>2</sub> 배출량이 밀집되어 있는 산동반도 상공을 통과하면서 고농도 SO<sub>2</sub>와 다량의 aerosol이 장거리 수송되었는데 이 때 O<sub>3</sub>과 같은 산화제들도 같이 이동하면서 습윤한 입자표면에서의 산화반응을 통해 황산염으로 변환되었을 것으로 생각된다.

본 연구를 통해 같은 기간동안이라도 기류의 이동 속도나 방향 등에 따른 기상조건에 의해 오염물질의 이동양이 크게 영향을 받고 있음을 알 수 있었다. 그리고 SO<sub>2</sub>와 같은 가스상물질이 다량의 입자와 함께 장거리 이동할 경우 산화제들이 aerosol 표면에서 비균질 산화반응을 통해 황산염입자로 변환될 수 있을 가능성을 보여주고 있어 aero-

SO<sub>2</sub>가 산화반응을 통해 황산염으로 변화하였고, 이 과정에서 입자표면에서의 산화반응이 중요한 인자로 작용하였을 것으로 생각된다.

#### 4. 결론 및 제언

황화합물의 장거리이동 특징을 살펴보기 위하여 황해 상공에서 고정익 쌍발기 (Cheftain, Piper Co)에 대기오염 측정장비 (SO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub>, O<sub>3</sub> 측정기, 입자개수측정기)를 탑재하여 상층의 대기오염을 측정하였다. SO<sub>2</sub>는 4월 26~27일에는 0.6~1.8 ppb, 11월 7~

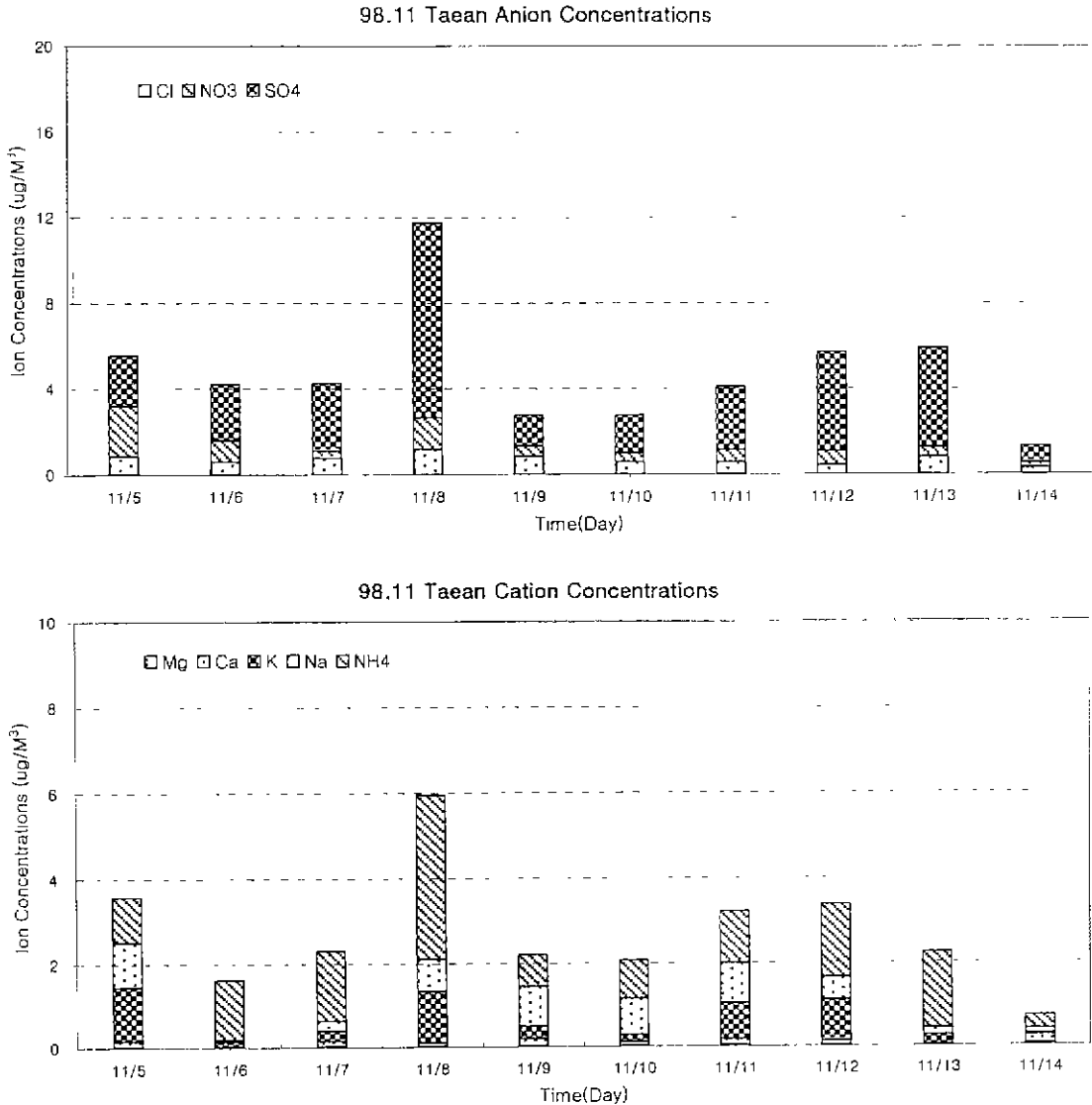


Fig. 8. The variations of ion components sampled at Taeon surface station, November 5~14, 1998.

sol의 발생양이 상대적으로 많은 동북아시아지역에서의 이에 대한 지속적인 연구가 요구된다

동아시아에서의 황화합물 장거리이동 특성에 대한 정밀한 해석과 aerosol의 황산염생성에 미치는 영향에 대한 확증을 얻기 위해서는 지속적인 항공기를 이용한 상층의 대기오염 측정과 함께 비균질 산화과정을 포함한 개선된 화학 모델을 이용하여 aerosol이 황산염 생성에 미치는 영향에 대한 정량

분석이 이루어져야 할 것이다.

### 사 사

본 연구는 국립환경연구원 조사연구사업의 일환으로 수행되었으며, 태안에서 상층기상조사를 수행하여 주신 대기물리과의 김정수님께 감사드리며, 항공기를 이용한 대기오염측정기술 지원을 해주신 동

양전기주식회사의 김영남 이사, 남궁견 과장, 그리고 텍코엔지니어링의 안희석 이사에 감사드립니다.

## 참 고 문 헌

- 국립환경연구원 (1998) 장거리이동 대기오염물질의 공간 분포 및 변화에 관한 연구(II) 국립환경연구원 보고서, 184pp.
- 김병곤 등 (1997) 항공기를 이용한 서해안에서의 SO<sub>2</sub> 및 NO<sub>x</sub>의 측정, 한국대기보전학회지, 13(5), 361-369.
- 기상청 (1998) 기상월보 (11월).
- 서울대 등 (1998) 산성미감시 및 예측기술 개발 제 3차년도 연차보고서, 환경부, 602pp
- Benkovitz, C.M., C. Benkovitz, R. Easter, S. Nemesure, R. Wagener, and S. Schwartz (1994) Sulfate over the North Atlantic and adjacent continental regions: Evaluation for October and November 1986 using a three dimensional model driven by observation-derived meteorology, *Journal of Geophysical Research*, 99, 20725-20756.
- Chailson, R.J., I. Lagner, H. Rodhe, C.B. Leovy, and S.G. Warren (1991) Perturbation of the northern hemisphere radiative balance by backscattering from anthropogenic aerosols, *Tellus* 43AB, 152-163.
- Dentener, F.J., G.R. Carmichael, Y. Zhang, J. Lebeveld and P.J. Crutzen (1996) Role of mineral aerosol as a reactive surface in the global troposphere, *Journal of Geophysical Research*, 101(D17), 22869-22889.
- Finlayson-Pitts, B.J. and N.J. Pitts (1986) *Atmospheric Chemistry - Fundamentals and experimental techniques*, John Wiley & Sons, 1098pp.
- Hatakeyama, S., K. Murano, H. Mukai, F. Sakamaki, H. Bandow, I. Watanabe, M. Yamato, S. Tanaka, and H. Akimoto (1997) SO<sub>2</sub> and sulfate aerosols over the sea between Japan and the Asian continent *Journal of Aerosol Research, Japan*, 12, 91-95.
- Huebert *et al* (1998) Web page in <http://saga.pmel.noaa.gov/accessia/prospccus122198.html>.
- Langner J., H. Rodhe, P. J. Crutzen, and P. Zimmerman (1992) Anthropogenic influence on the distribution of tropospheric sulfate aerosol, 359, *Nature* 712-715.
- Lebeveld, J. and J. Hemtzenberg (1992) Sulfate cooling effect on climate through in-cloud oxidation of anthropogenic SO<sub>2</sub>, *Science*, 258, 117-120.
- Rodhe, H. and I. Isaksen (1980) Global distribution of sulfur compounds in the troposphere estimated in a height/latitude transport model *Journal of Geophysical Research*, 85, 7401-7409.
- Sievering, H., I. Boatman, E. Gotman, Y. Kim, L. Anderson, G. Ennis, M. Luna and S. Pandis (1992) Removal of sulfur from the marine boundary by ozone oxidation in sea-salt aerosols *Nature*, 360, 571-573.
- Wang, C. and J.S. Chang (1993) A three-dimensional numerical model of cloud dynamics, microphysics and chemistry 4. Cloud chemistry and precipitation chemistry *Journal of Geophysical Research*, 98, D9, 16799-16808.
- Xiao, H., G.R. Carmichael, J. Durchenwald, D. Thornton, and A. Bandy (1997) Long-range transport of SO<sub>x</sub> and dust in East Asia during the PEM B experiment, *Journal of Geophysical Research*, 102(D23), 28589-28612.
- Zhang, Y., Y. Sunwoo, V. Kotamarthi, and G.R. Carmichael (1994) Photochemical oxidant processes in the presence of dust - An evaluation of the impact of dust on particulate nitrate and ozone formation, *Journal of Applied Meteorology*, 33, 813-823.
- Zhang, Y. and G.R. Carmichael (1999) The role of mineral aerosol in tropospheric chemistry in East Asia - A model study *Journal of Applied Meteorology*, 38, 353-366.