

ACE-Asia 집중관측기간에 제주고산에서 측정한 대기오염물질의 농도 분포특성

Concentrations of Air Pollutants Measured at Kosan during ACE-Asia Intensive Observation Period

신혜정* · 김지영 · 최병철 · 오성남 · Jianzhen Yu¹⁾ · Keith Bower²⁾

기상연구소 응용기상연구실, ¹⁾홍콩과학기술대학, ²⁾맨체스터 대학

(2002년 1월 10일 접수, 2002년 8월 28일 채택)

Shin Hye Jung, Jiyoung Kim, Byoung Cheol Choi, Sung Nam Oh,
Jianzhen Yu¹⁾ and Keith Bower²⁾

Applied Meteorology Research Laboratory (NRL)/METRI/KMA,

¹⁾Hong Kong University of Science and Technology,

²⁾University of Manchester Institute of Science and Technology

(Received 10 January 2002, accepted 28 August 2002)

Abstract

The concentrations of gaseous (NO_x , SO_2 , and O_3) and particulate (Elemental Carbon, EC and Organic Carbon, OC) pollutants were measured to evaluate the air quality of Kosan. Samples were taken at Kosan during ACE-Asia (Asian Pacific Regional Aerosol Characterization Experiment) IOP (Intensive Observation Period) (2001. 3. 21 ~ 2001. 5. 5). The mean concentrations of O_3 ($46.3 \pm 10.4 \text{ ppb}$) is higher than those at urban area such as Seoul and Busan in Korea. On the other hand, the mean concentrations of other gaseous species, NO_x ($4.73 \pm 3.42 \text{ ppb}$) and SO_2 ($0.62 \pm 0.63 \text{ ppb}$) are lower than those at great cities. So we concluded that there are a few primary sources emitting atmospheric pollutants. The concentration of EC is higher and the concentration of OC is similar with or higher than those at other background sites. The recent EC concentration is higher than those measured before at Kosan. We concluded that there are more primary sources than other background sites and the amount of primary source have increased recently in Jeju. Backward trajectory and correlation analysis were used to study where the air masses originated and distinguish the source of pollutants. While NO_x and O_3 were mainly emitted and formed from Jeju inland area, concentrations of SO_2 , OC and EC were affected by Asian Dust from China. Using the mean relative standard deviation of ozone, cleanliness coefficient was obtained. The cleanliness coefficient value, is 1.6 times larger than the value in 1992. Recently, the air quality of Kosan has been contaminated because of the Asian Dust events since spring and the rapid industrialization development.

Key words : ACE-Asia, NO_x , SO_2 , O_3 , elemental carbon, organic carbon

* Corresponding author

Tel : +82-(0)2-846-2850, E-mail : shjoung@metri.re.kr

1. 서 론

최근 들어서 오염물질의 장거리 이동에 관한 국제적인 관심도가 높아지고 있다. 최근에 NASA(National Aeronautics and Space Administration)에서 진행한 연구에서는 사하라 사막에서 발생한 먼지폭풍이 대서양을 지나서 멕시코만으로 이동해서 연안에서 적조를 유발한다는 사실을 밝힌 바 있다(NASA, 2001). 또한 중국에서 발생하는 황사는 인접국가인 우리나라와 일본은 물론이고 태평양을 지나 미국 까지 이동하여 산업이나 경제활동에 영향을 미치고 있다. 따라서 각 나라들은 중국에서 발생하여 이동하는 황사에 의한 피해 정도를 파악하고 정책을 수립하는데 노력을 기울이고 있다. 특히 우리나라는 중국의 풍하 방향의 가장 인근에 위치한 국가로 황사에 의한 영향을 가장 많이 받고 있기 때문에 황사에 의한 피해를 정확히 파악하고 중국의 생태계 복원 등의 정책수립에 뒷받침이 되는 자료를 제공하여야 하며, 이를 위해서는 대기질에 대한 정확하고 정밀한 관측이 요구된다. 장거리 이동에 의한 영향을 측정을 하기 위해서는 우리나라의 국지적인 발생원에 의한 인위적인 영향을 최소한으로 받는 배경대기지역을 선정하여 대기의 상태와 대기질에 대한 연구를 진행하는 것이 중요하다. 우리나라에서는 1991년부터 제주도 고산 배경 농도 측정소를 설립하여 대기질 분석을 시행하고 있고(김용표 등, 1998; Kim et al., 1998; 이종훈 등, 1997; 박경윤 등, 1994), 안면도 지구대기 감시 관측소에서는 1996년부터 에어러솔, 가스상 오염물질을 비롯하여 온실기체, 대기복사관측을 실시하여 배경대기의 대기질을 측정하고 있다(이종훈 등, 1997). 또한 강화 측정소에서도 1989부터 배경대기의 대기 오염도를 측정해 오고 있다(김용표 등, 1998; 이종훈 등, 1997).

본 연구에서는 ACE-Asia(Asian Pacific Regional Aerosol Characterization Experiment) 집중관측 기간에 우리 나라의 배경대기 지역의 하나인 제주도 고산에서 측정한 가스상 오염물질과 입자상 오염물질의 농도 관측 결과를 바탕으로 대기질 분석을 시행하였다. 제주 고산은 지리적인 요인과 정책적 요인에 의해서 인위적인 오염물의 배출원이 거의 없는 청정 지역으로 배경 대기의 특성을 가지고 있으며,

한반도와 중국 대륙, 일본으로부터의 오염물 장거리 이동을 관찰할 수 있는 적합한 장소이다(김용표 등, 1995). 본 연구에서는 2001년 3월에서 5월까지 측정한 입자상 물질과 가스상 물질의 농도 분석을 통하여 제주 고산의 대기질 특성을 파악하고, 과거의 측정자료와의 비교를 통하여 대기질의 변화 양상을 살펴보려 한다.

2. 연구기간 및 분석 요소

2001년 3월 21일부터 5월 5일까지 동아시아 지역 에어러솔의 물리·화학적 특성과 기후에 미치는 영향을 파악하기 위한 ACE-Asia 집중관측 프로그램이 제주 고산에서 미국, 영국, 일본, 홍콩, 호주 등의 12개국의 참가 하에 진행되었다. 본 연구에서는 이 기간에 측정된 오염물질 중 국내 대기환경기준에 의해 규제하고 있는 가스상 오염물질인 질소산화물(NO_x), 오존(O_3), 이산화황(SO_2)의 농도를 분석하고, 대기질의 오염 특성을 파악하기 위해서 입자상 물질 중 원소 탄소(Elemental Carbon, EC)와 유기 탄소(Organic Carbon, OC) 성분의 분석을 병행하여 고산의 대기질 특성을 분석하였다. 탄소 성분은 발생 특성이나 대기 중에서의 반응 특성에 의해 대기 중에서의 농도 분포 경향이 다르므로, 이를 통해서 대기질의 특성이나 오염물질의 장거리 수송 여부 등을 분석해 볼 수 있는 추적자로써 유용하게 사용할 수 있다.

유적선 분석(Backward Trajectory Analysis)을 이용하여 측정기간 내에 발생한 황사 등의 장거리 수송에 의한 대기질 오염 영향을 파악하였으며, 청정지수, 빛물 산성도 등을 이용하여 제주 고산의 대기질 변화경향을 분석하였다.

3. 분석 방법 및 기상장 분석

3.1 시료 채취 및 분석

시료 채취는 제주도의 서쪽 해안가에 위치하고 있는 고산에서 진행되었다. 고산의 지리적인 위치는 그림 1에 나타낸 바와 같으며, 해발고도가 71.2 m이고 주변이 해안절벽으로 둘러싸여 있어 국지적인 오염원이 전혀 없는 청정지역이라고 할 수 있다. 고

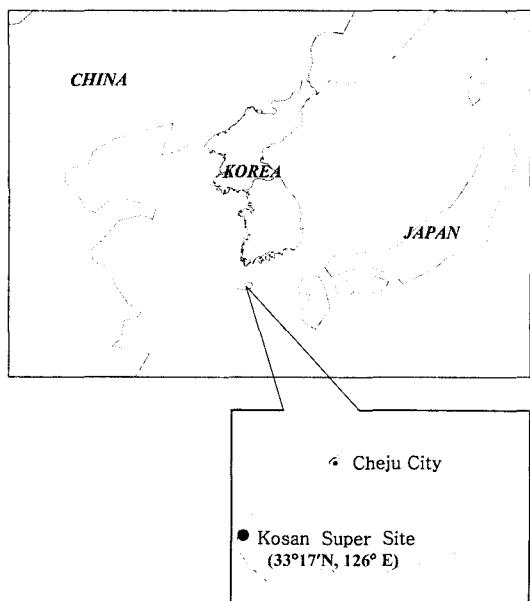


Fig. 1. Location of the sampling site, Kosan.

산은 해안가에 위치하므로 풍속이 한반도 내륙 지역에 비해서 상당히 높다. 이 때문에 측정장소에 높이 3 m 가량의 콘테이너를 설치하고 측정장치를 콘테이너 상단에 설치하여 지표의 토양이 바람에 의한 부유에 의해 입자상 물질의 측정장치 흡입구에 직접 유입되지 않도록 유지하였다.

영국 맨체스터 대학(UMIST, University of Manchester Institute of Science and Technology)에서 운영하는 TECO 42C NO_x box, TECO 42S SO₂ box, Monitor Labs 8810 O₃ box 등의 분석 기기를 이용하여 각각 NO/NO₂/NO_x, SO₂, O₃를 1분마다 측정하고 실시간 분석하였다. 분석 물질의 보정을 위해서 TECO 146, 111 calibrator를 이용하였다. 측정 데이터 중 검출 한도 이하의 값들은 모두 제거하고, 측정상의 오류가 의심되는 값들을 제외한 신뢰할 만한 자료들만 선택하여 분석을 시행하였다. 각 분석물질에 대한 검출한도는 표 1에서 보이는 바와 같다.

입자상 탄소 성분을 분석하기 위해서 Particle Trap Impactor/Denuder Sampler를 이용하여 유속 520 LPM으로 매일 오전 10시경부터 다음날 아침 9시경까지 약 23시간 정도 샘플을 채취하였다. Denuder Sampler가 장착되어 있어 샘플링 동안에 필터

Table 1. Detection limit of gaseous pollutants.

	Particulate pollutants		Gaseous pollutants		
	EC ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	OC ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	NO _x (ppb)	SO ₂ (ppb)	O ₃ (ppb)
Detection limit	4.8×10^{-3}	4.8×10^{-3}	0.05	0.1	1

에 반응성이 있는 유기물질이 흡착하여 발생할 수 있는 positive artifact를 제어할 수 있다. 채취한 샘플은 분석 전까지 냉동고에 저장을 하였고, 원소 탄소와 유기 탄소 분석을 위해서 홍콩 과학기술대학교(Hong Kong University of Science and Technology)에 보낸 후, 필터를 1.45 cm²의 크기로 잘라 열-광학적 반사 도법을 적용한 Thermal/Optical Carbon Analyser로 분석하였다(Birch and Cary, 1996). 열-광학적 반사 도법을 이용한 탄소성분의 분석방법을 간략하게 요약하면 다음과 같다. 먼저, 필터에 존재하는 유기탄소는 헬륨가스 존재하의 오븐에서 700°C까지의 가열과정에 의해서 모두 휘발되고, 산화 오븐으로 이동되어 즉각적으로 이산화탄소로 산화된다. 생성된 이산화탄소는 메탄 생성 오븐에서 환원과정에 의해 모두 메탄으로 전환되고 FID(Flame Ionization Detector)를 통하여 농도가 측정된다. 유기탄소의 분석 과정에서 약 30%의 유기탄소가 열분해에 의해서 원소탄소로 전환이 되는데, 이 전환 과정은 레이저를 이용한 광학적 투과도를 이용하여 지속적으로 관측된다. 유기탄소의 분석이 끝난 후 오븐은 525°C로 냉각된 후, 2%의 산소를 포함하는 헬륨가스 존재 하에서 850°C로 다시 가열된다. 가열과정에서 초기부터 존재하던 원소탄소와 유기탄소 분석과정에서 열분해에 의해 생성된 원소탄소가 모두 이산화탄소로 산화되고, 유기탄소의 분석과정에서와 같이 메탄으로의 환원과정을 거쳐서 FID에 의해 검출된다. FID에서의 반응도와 레이저 투과도에 대한 자료를 바탕으로 유기탄소와 원소탄소의 양을 최종적으로 계산한다.

3. 2 기상장 분석

ACE-Asia 집중관측 기간내의 관측된 기상 인자를 분석하였다. 먼저 황사기간과 비황사기간을 분류하여 풍속과 풍향을 나타내는 바람장미를 그림 2에 나타내었다. 바람장미를 보면 황사 기간에는 주로 중국대륙이 위치하는 북, 북서쪽에서 평균 풍속

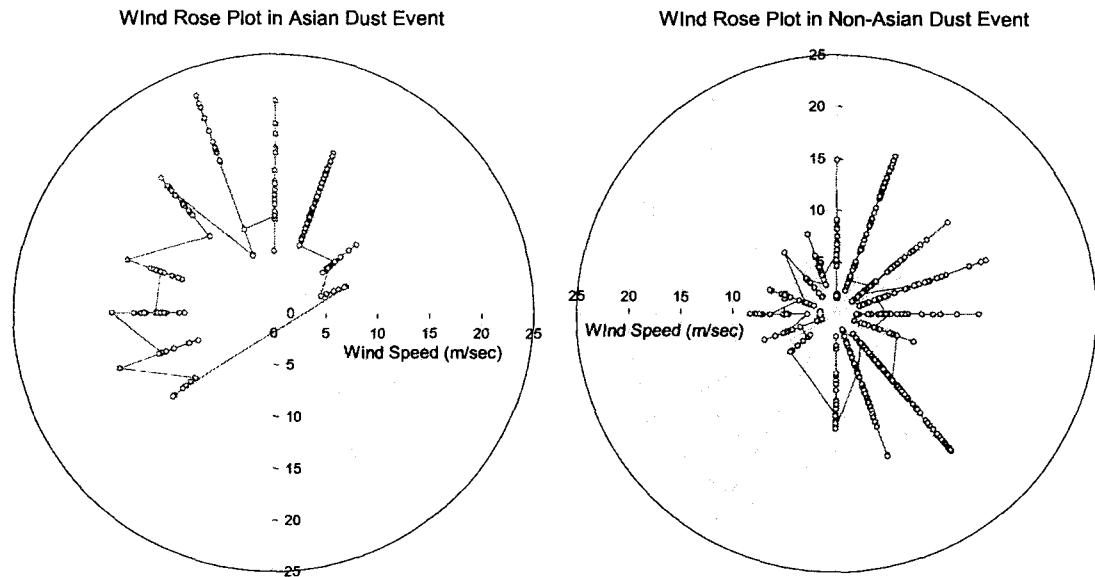


Fig. 2. Comparison of the wind rose plot in two different cases.

11.7 m/s의 강한 풍속으로 바람이 불어오는 것을 볼 수 있고, 비황사 기간에는 제주시와 서귀포시가 위치하는, 즉 제주도내륙을 통과하는 바람이 평균 풍 속 7.3 m/s로 비교적 약하게 불어오는 것을 알 수 있다.

제주 고산에서는 측정기간 내에 세 차례(3월 20 ~24일, 4월 10~14일, 4월 25~26일) 황사가 관측 되었다. 황사가 발생했던 기간과 황사가 발생하지 않았던 기간의 대표적인 날짜를 선정하여 유적선 분석을 수행하여 고산에 도달하는 공기 궤적의 이동 양상을 살펴보았다. 주로 발원지에서 발생한 황 사입자는 주변의 기상장의 특징에 따라 한반도에 도달여부가 결정이 된다. 선행 연구결과들에 의하면 1.5~4 km 두께의 층을 통해 많은 양의 황사가 이동되고(전종갑 등, 2000), 황사의 이동은 대체적으로 500 mb면의 아래층에서 이루어지고, 그 중에서도 특히 700 mb면이나 850 mb면의 하층 바람에 의해 주로 수송되고 있음이 알려져 왔다(전종갑, 1991). 또한 700 mb나 850 mb 기압면에 대한 유적선은 일 기도를 이용하여 직접 작성이 가능하고, 경계층 이동을 보다 잘 묘사하는 중층대기의 바람의 이동을 살펴볼 수 있는 장점을 지니고 있기 때문에 유적선 분석에서 많이 사용되고 있다. 따라서 유적선 분석

을 수행하기 위한 출발지점 고도는 850 mb면인 1500 m로 설정하였고, 출발시간은 해당 날짜의 매 00 UTC로 하였다. 또한 공기의 실제 이동경로를 계산하기 위해서 같은 공기 궤적을 계속하여 추적하여 갈 수 있는 물질면인 등온면을 선택 조건으로 하여 유적선 분석을 실시하였다(윤순창과 박경선, 1991). 유적선 분석에 사용한 풍향, 풍속자료는 미국 해양대기국(NOAA, National Oceanic and Atmospheric Administration)에서 제공하는 북반구의 FNL (FiNAL run at NCEP) 자료를 받아서 사용하였다. FNL 자료의 수평격자는 위도와 경도 각각 190.5 km이며, 연직 구조는 지표부터 20 mb까지 14층으로 구성되어 있다.

발원지에서 발생한 황사는 대부분 4일 이내에 우리 나라에 도달하기 때문에 유적선 분석의 모사시간은 96시간으로 설정하였으며, 유적선 분석 결과를 그림 3에 나타내었다. 분석 결과 황사가 발생한 경우 모두 공기의 궤적이 중국대륙을 거쳐서 한반도로 유입되었음을 알 수 있다. 중국에서 발생한 먼지 폭풍이나 황사에 의해서 우리나라 대기질이 영향을 많이 받기 때문에 중국의 생태계를 복원하려는 노력들이 최근 들어 진행되고 있다. 이러한 정책적 대책을 마련하기 위해서는 우리나라에 가장 영향을

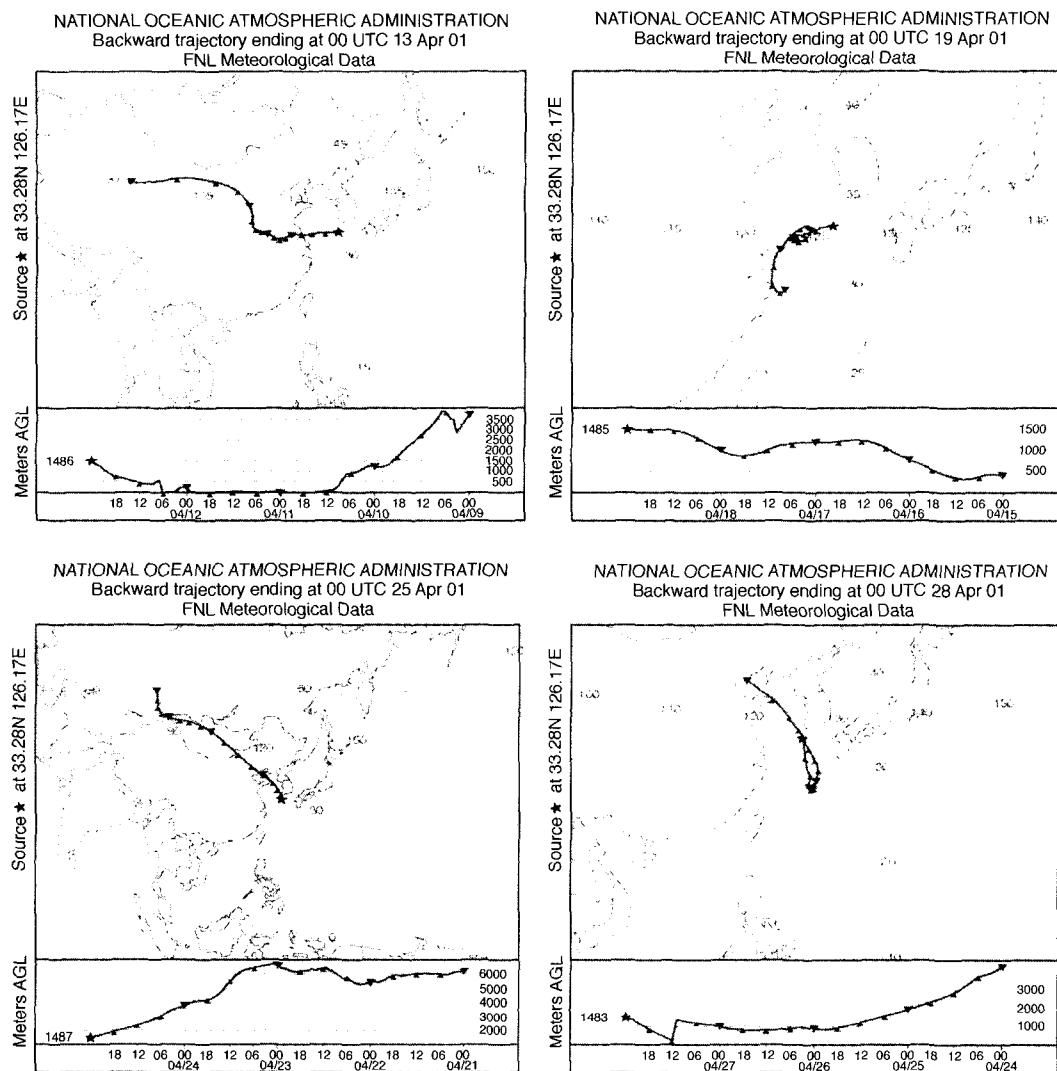


Fig. 3. Backward trajectories for Asian dust and Non-Asian dust events.

많이 미치는 황사 발원지를 찾아내는 것 또한 중요하다. ACE-Asia 집중관측기간에 발생한 황사의 발원지를 유적선 분석 결과, TOMS AI (Total Ozone Mapping Spectrometer Aerosol Index)와 GTS (Global Telecommunication System) 코드를 이용하여 추적한 결과, 한반도는 주로 위도 $34\sim48^{\circ}\text{N}$, 경도 $95\sim114^{\circ}\text{E}$ 에 걸친 중국 내륙의 고비사막과 황토고원 지역에서 발생한 황사에 의한 영향을 많이 받고 있음을 알 수 있었다.

4. 분석 결과

4.1 가스상 오염물질

제주 고산에서 측정한 가스상 오염물질 (NO_x , SO_2 , O_3)의 시계열 농도를 그림 4에 나타내었다. NO 와 NO_2 는 주로 단독으로 존재하기보다는 대기 중 화학반응에 의해서 상호 생성과 소멸을 반복하면서 두 물질이 함께 존재하므로 두 물질의 농도는 합산하여 NO_x 로 나타내었다.

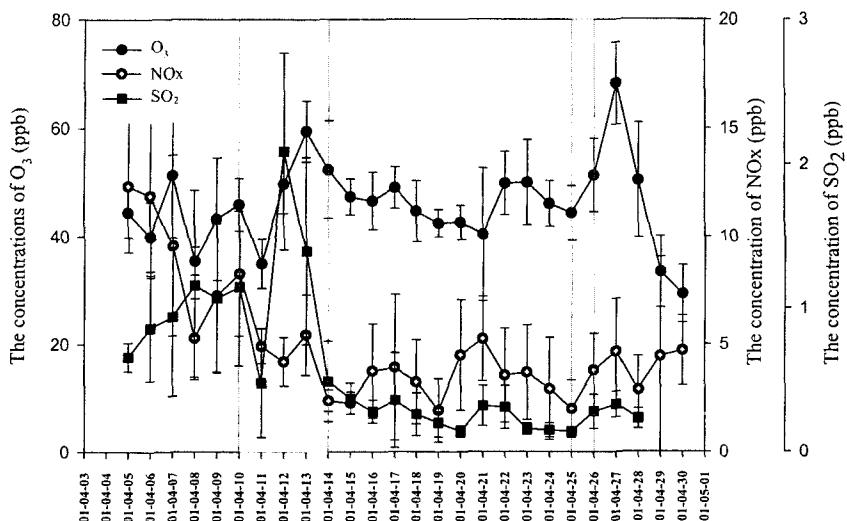


Fig. 4. Background daily average concentration of gaseous pollutants during ACE-Asia IOP.

NO_x 의 경우 평균적으로 $4.73 \pm 3.42 \text{ ppb}$ 의 평균과 표준 편차를 보이고 최대 농도를 보이는 날(4월 5일)의 경우 12.3 ppb 의 값을 보인다. SO_2 의 경우에 는 평균 농도 $0.62 \pm 0.63 \text{ ppb}$ 으로 농도의 변화 폭이 아주 크게 나타났으며, 우리나라에 황사가 도달하였던 4월 12일에 최대 농도인 2.09 ppb 를 나타내었다. 제주 고산에서 측정한 NO_x 와 SO_2 의 농도를 같은 기간에 우리나라 대표적인 도심지역인 서울과 부산에서 측정한 농도와 비교하였다. 환경부에서 관리하고 있는 우리나라 대기오염 측정망의 경우 NO 는 측정하지 않고 NO_2 농도만을 측정하고 있다. 제주 고산에서 측정한 NO 의 농도는 NO_2 농도의 10 %에 도 해당하지 않는 낮은 농도를 보이므로 제주 고산의 NO_x 의 농도와 환경부 측정망의 NO_2 에 대한 기준치를 상호 비교하는데 크게 문제가 없을 것으로 판단하였다. 서울의 경우, 2001년 4월의 평균 NO_2 농도가 57 ppb , SO_2 농도가 16 ppb 였고, 부산의 경우 NO_2 농도 36 ppb , SO_2 농도 15 ppb 를 나타내었다. 고 산에서 측정한 NO_x 와 SO_2 농도의 최대값도 도심에서 측정한 가스상 오염물질의 평균농도에 미치지 못하는 낮은 농도를 보임을 알 수 있다. 이를 통해서 고산에는 일차 오염물질을 배출하는 배출원이 도심에 비해서 아주 적게 분포하고 있음을 확인할 수 있다. NO_x 와 SO_2 를 과거에 측정한 값과 비교를 하면 NO_x 의 농도는 1994년 3~4월에 고산에서 진

행된 관측의 결과인 3.50 ppb 에 비해서 증가하였으며, SO_2 농도는 과거의 0.97 ppb 에 비해 감소하여 나타났다(김용표 등, 1996).

반면에 O_3 의 경우, 측정 기간내의 평균 농도가 $46.3 \pm 10.4 \text{ ppb}$ 로 서울(14 ppb)과 부산(38 ppb)에서 같은 기간에 관측된 오존 농도보다 높은 값을 보인다(환경부, 2001b). 배경대기지역에서의 높은 오존 농도는 선행 연구들에서도 관측되고 있으며, 이는 앞에서도 제시한 바와 같이 제주 고산의 대기 오염 물질의 농도가 대도시에 비해서 낮아 야간에 오존의 소멸 과정이 거의 일어나지 않기 때문인 것으로 생각할 수 있다(서명석 등, 1995). 도심지역의 경우 낮에는 광화학 반응에 의해서 오존이 생성되어 높은 오존 농도를 보이지만, 야간에는 오존의 소멸과 정만이 일어나서 오존의 농도가 거의 영에 가까운 농도로 감소한다. 따라서 일평균 오존의 농도는 광화학 반응이 활발히 일어나는 도심지역에서는 야간에 일어나는 소멸과정에 의해서 낮아지게 되고 일평균 오존 농도의 편차도 커지게 된다. 그러나 제주와 같은 청정지역의 경우에는 질소산화물의 농도가 낮기 때문에 위와 같은 주, 야간의 생성과 소멸 반응이 활발하게 일어나지 않고 일정한 농도값을 보이므로 도심에 비해서는 높은 평균 오존농도와 낮은 편차를 보인다(Seinfeld, 1989; Fuentes and Dann, 1994). 측정기간 중 13일과 27일에는 오존농도가 증

Table 2. Comparison of air pollution concentration during Asian Dust and non-Asian Dust.

Case	Particulate pollutants ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)			Gaseous pollutants (ppb)		
	OC	EC	TC	NO _x	O ₃	SO ₂
Asian dust	4.41	1.11	5.52	4.51	47.9	0.99
Non-Asian dust	2.93	0.68	3.61	4.77	46.0	0.52
Total average	3.26	0.77	4.03	4.73	46.3	0.62
STDEV	1.35	0.30	1.54	3.42	10.4	0.63

*Statistically significant difference between Asian Dust and Non-Asian Dust results in shadowed fields

가하는 경향을 보였다. 이 기간의 질소 산화물 농도는 다른 측정일에 비해서 높게 나타나지 않았지만, 전날에 측정된 일사량, 일조시간이 길고 기온이 비교적 높고 운량이 적어 광화학 반응이 활발히 일어날 수 있는 기상학적 조건을 갖추고 있었기 때문에 오존 생성이 활발하게 일어나 농도가 증가한 것으로 생각된다.

측정기간 내에 제주 고산에서 세 차례의 황사가 관측되었으므로, 황사에 의한 대기질의 변화양상을 살펴보기 위해서 황사시와 비황사시의 가스상 오염물질의 농도 변화 경향을 살펴보았다. 표 2에 황사와 비황사의 경우를 구분하여 오염물질의 농도를 나타내었다. 표에서 음영으로 나타낸 오염물질은 황사시와 비황사시의 농도 변화가 통계적으로 유의한 경우이다. 각 오염물질의 농도가 황사의 영향을 받았는지 여부를 확인하기 위해서 각 오염물질의 농도를 황사시와 비황사시로 분리하여, 양쪽 집단에 대해서 F 검정과 T 검정을 실시하였다. 가스상 오염물질 중 SO₂, O₃의 경우는 황사가 발생했을 때의 평균 농도가 황사가 발생하지 않았을 경우의 농도보다 높게 나타났으나, 이 중 SO₂ 만이 통계적으로 유의한 결과를 보여주고 있었다. 다시 말해서 SO₂의 경우 황사시의 농도가 비황사시의 농도에 비해서 0.05의 유의수준에서 통계적으로 높다고 해석할 수 있다. SO₂의 경우에는 황사시의 농도가 비황사시에 보이는 농도의 2배 가까이 증가한 것을 볼 수 있다. 전세계적으로 SO₂의 배출량이 점진적으로 감소하고 있음에도 불구하고 중국의 경우에는 최근 지속되는 산업화의 영향으로 대기 중 SO₂의 농도가 계속 증가하고 있다. 물론 최근 들어 SO₂의 증가율이 감소하고 있다는 연구결과가 나오고 있으나

모델의 운영결과에 따르면, 1990년에 시행되는 환경 정책이 유지되고 경제성장이 지속적으로 일어난다는 가정 하에서는 2020년이나 그 이전까지는 SO₂의 배출량은 꾸준히 증가할 것이라는 예측이 나오고 있다(David *et al.*, 2000). 우리나라는 지리적으로 중국의 풍하 방향의 가장 인근에 위치하고 있기 때문에 중국으로부터의 SO₂ 유입 가능성성이 크며(김용표 등, 1996; 강동근 등, 1993; 전종갑, 1991; 정용승과 김태균, 1991), 특히 황사가 발생할 경우에는 강한 편서풍 기류를 타고 공기괴가 이동하기 때문에 SO₂를 비롯한 오염물질이 유입될 가능성이 더 높아지게 된다. 이러한 특성과 통계적 분석결과를 이용하여 판단해보면, 제주 고산에서 황사시에 나타나는 SO₂의 농도는 중국으로부터의 오염물 장거리 이동에 의한 영향을 받고 있다고 생각할 수 있다.

앞에서 언급한 바와 같이, O₃의 경우에는 황사시에 평균 농도가 약간 증가하는 경향을 보이고 있으나 이는 통계적으로 유의한 결과가 아니므로 O₃의 농도는 황사의 영향을 받는다고 할 수 없다. 지표 오존은 질소산화물과 휘발성 유기화합물이 햇빛에 의해 화학 반응하여 생성되는 과정에서 축적되며, 특히 일사량이 많거나 휘발성 유기화합물질이 존재할 때 오존의 생성량이 증가할 가능성이 크다(최덕일, 2001). 황사시 중국으로부터 오염물질이 이동하여 우리나라에 도달할 가능성이 커지며, 이에 의해서 오존의 축적에 영향을 미치는 질소산화물이나 휘발성 유기화합물의 농도가 증가한다면 결과적으로 오존이 축적되어 농도가 높아질 수 있으나, 중국에서 배출하는 오염물질은 주로 황을 포함하고 있는 오염물질로 오존의 농도 변화에 크게 영향을 미치지 못하는 것으로 생각된다. 만약 중국에서 질소산화물이 배출되어 편서풍을 타고 이동한다고 가정하여도 질소산화물은 대기 반응이 비교적 빠르게 진행되어 대기 중 체류시간이 수 시간에서 최대 2일 정도로 짧기 때문에 장거리 이동에 의해 우리나라에 영향을 미칠 가능성은 적다고 할 수 있다. 따라서 오존의 농도 변동 경향은 황사와 같은 장거리 이동보다는 오존 형성에 영향을 미치는 기상요소의 변동과 함께 살펴보는 것이 더 바람직할 것이라고 생각한다.

질소산화물의 경우는 오히려 비황사시의 농도가 더 높게 나타났으나 이 결과 또한 통계적으로 유의하지 않은 결과로 질소산화물의 농도 변화 경향을

황사와 비황사시로 구분하여 보는 것은 의미가 없다고 판단된다. 앞에서도 언급한 바 있듯이 질소산화물의 경우 대기 중 체류시간이 짧기 때문에 장거리 수송에 의한 영향은 무시할 수 있을 것이라 생각하며, 오히려 국지적인 발생원에 의한 영향이 더 크게 작용할 것이라고 생각한다. 질소산화물의 경우 배출량의 50% 가량이 수송부문에서 배출되는데, 제주도가 국내 최대의 관광지로 개발이 되어 단위 면적 당 등록 차량수의 비율이 91.7대로 경기도(257.2 대/km²)를 제외한 나머지의 도 단위의 행정구역 중에서 최대값을 보이고 차량에 의한 질소산화물의 배출량이 66.9%(환경부, 2001c)로 상당함을 알 수 있다. 또한 인구밀도를 살펴보면 제주도의 인구밀도는 서울의 1.6%에 해당하는 반면 차량 밀도는 2.2%로 제주도가 인구수에 비해 차량이 많음을 알 수 있다(통계청, 2001). 환경부 측정망 자료에 의하면 고산리와 이도동의 두 측정소에서 측정한 이산화질소의 농도가 같은 기간에 최대 12배 차이가 나는 것을 보여주고 있다(환경부, 2001b). 고산리 측정소는 제주의 최서쪽에 위치하고 있으며 주변이 절벽으로 둘러싸여 있는 곳이며, 이도동은 제주도에서 가장 번화한 도시인 제주시에 위치한 측정소이다. 이를 통해 질소산화물의 경우 지역별 농도 분포가 상당한 차이를 보이는 것을 알 수 있고, 질소산화물의 주된 배출원이 차량임을 고려해볼 때, 질소산화물의 농도분포는 주로 운행차량의 수에 의존하며 국지적인 영향을 받는다고 생각해볼 수 있다. 이를 확인하기 위해서 질소산화물의 농도 분포를 풍향별로 구분하여 살펴보았다. 풍향은 동, 서, 남, 북 각각 90° 씩 네 영역으로 나누고 각 풍향에 대한 질소산화물의 농도 평균을 구한 결과, 동풍이 불 때 5.83 ppb로 최대 농도를 나타내고, 서풍이 불 때 4.02 ppb로 최소 농도를 나타내었다. 따라서 제주 고산에서 나타나는 질소산화물의 농도는 황사와 같은 장거리 이동에 의해서 고산으로 이동해오는 것이 아니라 국지적인 제주의 특성상 운행 차량에 의해서 나타나고 있음을 확인할 수 있다.

제주 고산의 대기질 변화 양상을 살펴보기 위해서 세 가지의 방법을 사용하였다. 첫 번째로 오존농도를 기준으로 고산 대기의 청정도를 살펴보았다. 아주 간단하게 오존 농도를 과거의 자료와 비교한 결과, 집중 관측 기간내의 농도값이 같은 장소에

서 2000년에 측정한 56 ppb(환경부, 2001a)보다 10 ppb 정도 낮은 값을 보이고 있다. 봄철의 오존 농도가 일반적으로 연평균 농도보다 높게 나타나는 것을 고려해보면 2001년의 연평균 오존 농도는 더 낮게 나타날 수 있음을 알 수 있다. 1970년대 이후 북반구 중위도의 대류권 오존 농도가 감소하는 추세에 있으므로 이러한 영향도 일부 받았을 것이다, 이러한 원인에 의한 농도 감소비율은 11년간 약 3.5% (Stolarski *et al.*, 1992)로 제주 고산의 급격한 농도 감소 추세를 완벽하게 설명해줄 수 없다. 이 외에 오존이 입자상 물질과의 표면 반응에 의해서 농도가 감소할 수 있으므로, 측정기간 동안 발생한 세차례 황사에 의해 증가한 대기 중 입자상 물질과 오존의 반응에 의해 오존의 농도가 감소할 가능성이 있긴 하나, 본 연구에서는 황사 기간과 비황사 기간의 오존 농도 차이가 무시 가능한 정도였으므로, 이러한 반응 과정 역시 오존 농도의 감소를 설명하지 못한다. 따라서, 고산과 같은 청정지역에서 오존 농도가 감소한 것은 위에서도 언급한 바와 같이 대기질이 악화되어 오존의 소멸 기작이 발달하기 때문이라고 생각할 수 있다. 이를 확인하기 위해서 2000년과 2001년의 일 최저 농도의 변동 경향을 살펴보았다. 일 최저 농도의 변동 경향을 살펴봄으로써 오존의 소멸원으로 작용하는 야간 반응이 활발히 일어났는지 여부를 파악할 수 있다. 그럼 5에서 보이는 바와 같이 2000년 같은 기간에 측정된 고산의 오존 농도의 일 최저치는 2001년에 측정된 일 최저 오존 농도에 비해서 농도가 높고 변동폭도 크지 않은 것을 알 수 있다. 이는 2001년에 비해서 오존의 소멸 과정이 활발하게 일어나지 않았기 때문에 나타난 현상이라고 판단된다. 따라서, 고산 지역의 오존 농도의 감소는 주로 대기질의 악화에 의한 야간 소멸 과정에 의한 것이라고 할 수 있으며, 고산의 대기질이 과거에 비해 악화되었다고 할 수 있다.

두 번째 방법으로 오존 농도의 평균 상대표준편차를 이용하여 측정소의 청정도를 알아보았다. 이 방법은 Mizoguchi *et al.* (1985)이 사용한 방법으로 다음의 식을 통해서 얻을 수 있다.

$$O_{rs} = \frac{1}{N} \sum_{j=1}^N \left(\frac{S_j}{M} \right)$$

O_{rs} : 청정도

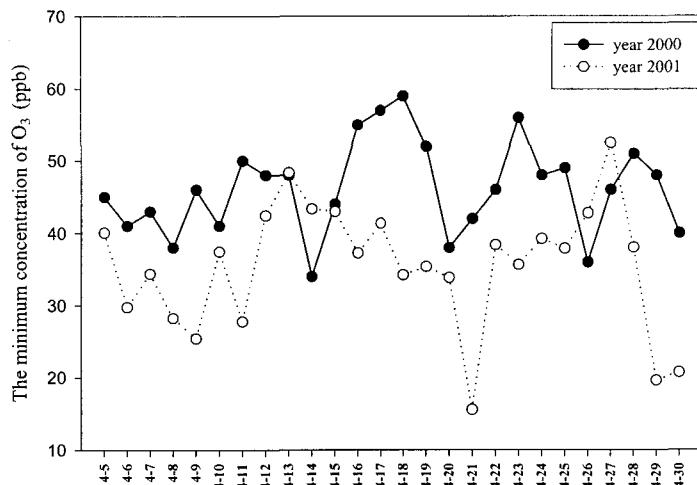
Fig. 5. Daily minimum concentration of O₃ during same period in 2000 and 2001.

Table 3. The recent fluctuation of acidity in major city in Korea (The Ministry of Environment, Republic of Korea, 2001).

Sites	1992	1993	1994	1995	1996	1997	1998	1999	2000
Jeju	5.9	5.9	5.9	5.5	5.6	5.4	5.9	5.6	5.4
Kosan	-	-	-	-	-	-	5.9	5.4	5.5

S: 일별표준편차

M: 일평균값

N: 측정일수

이 같은 오존 농도의 상대적인 편차의 평균값을 나타내는 것인데, 청정지역의 경우에는 오존 농도의 일별 변동성이 크지 않기 때문에 평균 상대표준편차도 작게 나타날 것이다. 위의 식을 이용해서 계산한 결과 고산의 청정도 지수는 0.14로 나타났다. 이는 1992년과 1993년의 오존 측정결과로부터 계산한 값인 0.09(서명석 등, 1995)보다 약 1.6배 증가한 값으로 제주 고산의 청정도가 과거에 비해서 낮아졌음을 보여준다.

제주 고산 대기의 청정도를 평가하는 세 번째 방법으로 강우의 산성도 변화를 살펴보았다. 대기 중에 존재하는 대표적인 오염물질인 질소산화물과 황산화물은 대기 중 가스상 반응을 거쳐, 대기 중의 액적과 기체-액체간 화학반응으로 강우에 녹아 들어가서 황산염이나 질산염으로 변환되고 강우의 산성도에 영향을 미치므로 강우의 산성도 변화를 살

펴보면 대기 중 오염물질의 농도 변화경향을 살펴볼 수 있을 것이라고 생각하였다. 표 3에 최근의 제주 도심과 고산에서 측정한 강우 산성도를 나타내었다(환경부, 2001a). 제주 고산에서는 관측이 시작된 해인 1998년 이후로 강우 산성도가 증가하여 1999년에는 연평균 강우 산성도가 5.4, 2000년에는 5.5로 나타났다. 이는 산성비로 구분되는 기준값을 고려해볼 때, 연중 제주에서 내리는 비는 평균적으로 산성비로 분류된다는 것을 의미하는 것으로, 최근 몇 년간 제주 고산에서의 질소산화물, 황산화물 등의 산성비를 유발할 수 있는 오염물질이 증가하였음을 보여준다. 위에 제시한 세 가지 방법(오존 농도 변도, 청정도, 강우 산성도)을 통해볼 때 제주 고산의 대기질이 과거에 비해서 악화되고 있는 추세임을 알 수 있다.

4. 2 입자상 오염물질

4. 2. 1 탄소 성분 농도

제주 고산에서 원소 탄소와 유기 탄소성분을 채

취, 분석한 결과를 그림 6에 나타내었다. 측정 기간 내에 원소 탄소와 유기 탄소는 유사한 경향을 보이며 농도가 변화함을 알 수 있다. 원소 탄소는 발생 후 이차 형성 기작을 거의 하지 않는 반면 유기 탄소의 경우는 일차적인 발생 외에 대기 중 기체상 유기화합물질의 광화학적인 이차 반응 기작에 의해서도 생성이 되므로, 유기 탄소와 원소 탄소 성분의 농도를 분석해 봄으로써 제주 고산에서의 일차오염물질 발생 특성과 발생원의 추적자로 사용할 수 있다(Kim *et al.*, 1998). 본 연구에서 사용한 탄소 성분의 농도는 PM2.5에서 측정된 탄소 성분의 농도이다. 집중판측 기간 내에 측정한 유기탄소는 $3.26 \pm 1.35 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 의 농도를 나타내고 원소 탄소의 농도는 $0.77 \pm 0.30 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 나타났다. 이 값들을 외국에서 측정한 청정지역의 탄소 성분 농도와 비교하였다. 비교 결과는 표 4에 제시한 바와 같이 고산에서 측정한 유기 탄소 농도는 미국의 Washington 주 Cascade Range의 산악지역에 위치한 Marblemount의 여름 측정 결과($3.06 \mu\text{g}/\text{m}^3$)와 유사하며, 미국 Los Angeles Basin의 배경 농도 지역인 San Nicolas 섬($0.81 \mu\text{g}/\text{m}^3$)에 비해서는 높은 값을 나타낸다. San Nicolas에서 측정한 탄소 성분의 농도는 선택적 열산화법을 이용하여 분석한 결과이다. 열-광학적 산

화도법에 비해 선택적 열산화법으로 분석할 경우 유기 탄소 성분의 농도가 높게 나타남에도 불구하고, 고산에서 관측한 유기 탄소 성분의 농도가 높게 나타났으므로 실제적으로 고산의 유기 탄소 성분 농도는 San Nicolas에 비해서 상당히 높음을 알 수 있다. 원소 탄소 농도의 경우에는 위의 관측 지점에서 각각 0.44 , $0.10 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 의 농도를 나타내어 고산의 원소 탄소의 농도는 Marblemount의 측정값과 San Nicolas섬에 비해서 높은 값을 보임을 알 수 있다(Kim *et al.*, 2000a; Chow *et al.*, 1994; Malm *et al.*, 1994).

본 연구에서 측정한 유기 탄소와 원소 탄소의 농도를 한국과학기술연구원 지구환경연구센터에서 1994에서 1999년까지 측정하였던 고산 관측 결과와 비교하였다. 측정 자료 중에서 계절별로 나타나는 일반적인 종관 기상 형태를 보이지 않았던 1996년 겨울의 자료(Kim *et al.*, 2000b)를 제외한 나머지 자료만을 선택하여 비교하였다. 한국과학기술연구원에서는 유기 탄소와 원소 탄소를 선택적 열산화법으로 분석하였다. 앞에서도 언급한 바 있듯이 선택적 열산화법은 본 연구에서 사용한 열-광학적 반사도법에 비해서 총탄소의 농도는 비슷하게 나오지만, 측매로 사용하는 MnO_2 에 의해서 분석 과정에서

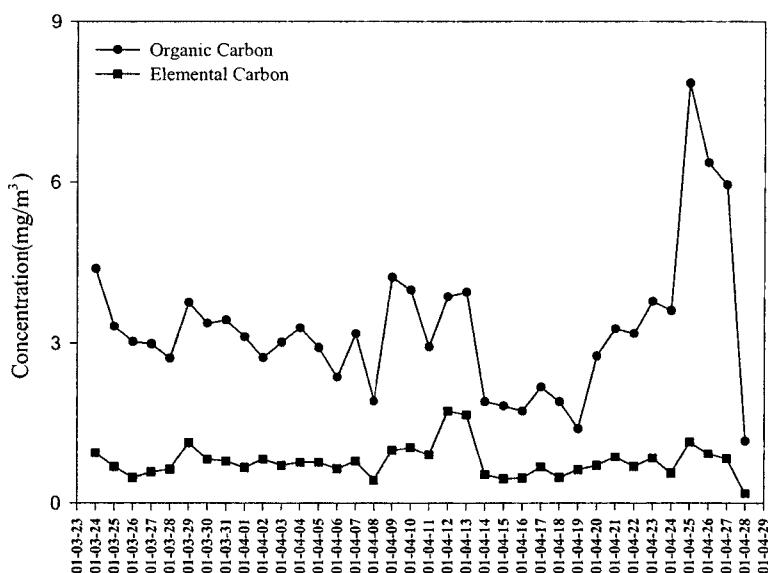


Fig. 6. The daily concentrations of Elemental Carbon (EC) and Organic Carbon (OC) during ACE-Asia IOP.

Table 4. The concentration of organic carbon and elemental carbon.

Sampling site	Concentration ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)		Period	Reference
	Organic carbon	Elemental carbon		
Marblemount, USA*	3.06	0.44	Summer, 1990	Malm <i>et al.</i> (1994)
San Nicolas, USA	0.81	0.10	1987	Chow <i>et al.</i> (1994)
	4.58±0.49	0.38±0.06	20 July~1 Aug. 1994	
	2.36±0.16	0.08±0.02	2~9 Aug. 1994	
	2.36±0.29	0.10±0.03	20 July~1 Aug. 1995	
	2.97±0.53	0.32±0.08	28 Feb.~13 Mar. 1996	
Kosan, Korea	3.31±0.55	0.23±0.04	9~20 Jan. 1997	Kim <i>et al.</i> (2000)
	3.56±0.43	0.42±0.06	26 Sep.~6 Oct. 1997	
	2.60±0.52	0.34±0.06	11~22 Dec. 1997	
	3.44±0.62	0.16±0.05	5~15 Nov. 1998	
	2.80±0.20	0.09±0.01	6~16 Apr. 1999	
Kosan, Korea*	3.26±1.35	0.77±0.30	24 Mar.~28 Apr. 2001	This study (2001)

*Using TOR (Thermal Optical Method) for analyzing carbonaceous species

탄화되는 양이 최소화되므로 원소 탄소의 농도가 낮고, 상대적으로 유기탄소의 분석 농도가 약간 높게 나오는 것으로 알려져 있다(Chow *et al.*, 1993). 한국과학기술연구원의 연구 결과에 의하면 1994년부터 1999년까지 관측된 유기 탄소는 평균 2.36~4.58 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (농도 범위: 1.05~8.05 $\mu\text{g}/\text{m}^3$), 원소 탄소는 평균 0.08~0.42 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (농도 범위: 0.01~0.79 $\mu\text{g}/\text{m}^3$)의 농도를 보였다. 분석 방법상의 차이를 고려해 보더라도 고산의 원소 탄소의 농도는 과거에 비해서 증가한 것을 알 수 있다.

탄소 성분의 농도를 외국 자료와 국내 자료 등과 비교해본 결과, 제주 고산은 외국의 청정지역에 비해서 원소 탄소의 농도가 높게 나타나 일차적인 배출원이 타 청정지역에 비해서 많이 분포함을 알 수 있으며, 과거에 비해서도 역시 일차 배출원의 양이

증가하였음을 알 수 있다.

4. 2. 2 TC/EC 분포비율

탄소 성분의 측정 결과들은 국지적 영향이나 장거리 수송 등에 의한 영향을 받아 농도 분포가 다양하게 나타나므로 이들을 구분하여 특성을 살펴보는 것이 필요하다. TC/EC (Total Carbon: Elemental Carbon + Organic Carbon/Elemental Carbon) 분포비율을 살펴봄으로써 입자상 물질의 배출, 변형 특성을 대략적으로 파악할 수 있으므로 측정 결과가 국지적 영향에 의한 것인지 장거리 수송에 의한 것인지 판단하는데 도움을 얻을 수 있다. TC/EC의 비율이 높은 경우는 유기 탄소가 주로 이차 유기 탄소로 존재함을 말하며, 이는 일차적으로 생성되는 오염물질의 양보다 일차발생 오염물질이 광화학 반응 등의 이차적인 반응 기작을 통해서 이차적인 오염물질의 형태로 전환된 형태, 즉 이차발생 오염물질의 존재량이 많음을 의미한다.

그림 7에 제주 고산의 TC/EC 비율 변화양상을 나타내었다. 제주 고산에서 측정한 TC/EC 비율은 5.4±1.3 (3.24~8.21)의 값을 보인다. 이는 일반적으로 일차 배출입자의 TC/EC 값인 2.4~3.4에 비해서 큰 값이다(Turpin and Huntzicker, 1995). 따라서, 제주 고산에서 이차발생 오염물질의 생성 반응이 활발히 존재한다고 생각할 수 있으나, 실제적으로 제주 고산과 같은 청정 지역에서는 TC/EC 비율이 인위적인 오염물질의 발생에 의한 EC의 농도변화에 좌우되므로 단순히 TC/EC 비율만으로 오염물질의 특성을 판단할 수 없고 유기 탄소와 원소 탄소의 농도 변동을 함께 살펴보아야 할 것이다(김용표 등, 1998). 황사가 발생했던 세 기간에서 모두 유기 탄소와 원소 탄소의 농도가 증가하였으나, TC/EC 비는 황사가 발생했던 세 기간 중 4월 10~14일의 경우에는 감소하여 나타났다. 이 기간에는 원소 탄소와 유기 탄소의 농도가 모두 증가하였으나 특히 원소 탄소 농도의 증가 정도가 다른 기간에 비해서 우세하였기 때문에 TC/EC 비율이 감소한 것으로 판단된다. 4월 25일 황사의 경우는 유기 탄소의 농도 증가가 두드러지게 나타났으므로 TC/EC 비가 증가하였다.

측정일 전체에 대한 유적선 분석 결과를 이용하여 유기 탄소와 원소 탄소의 기원이 어디인지를 확

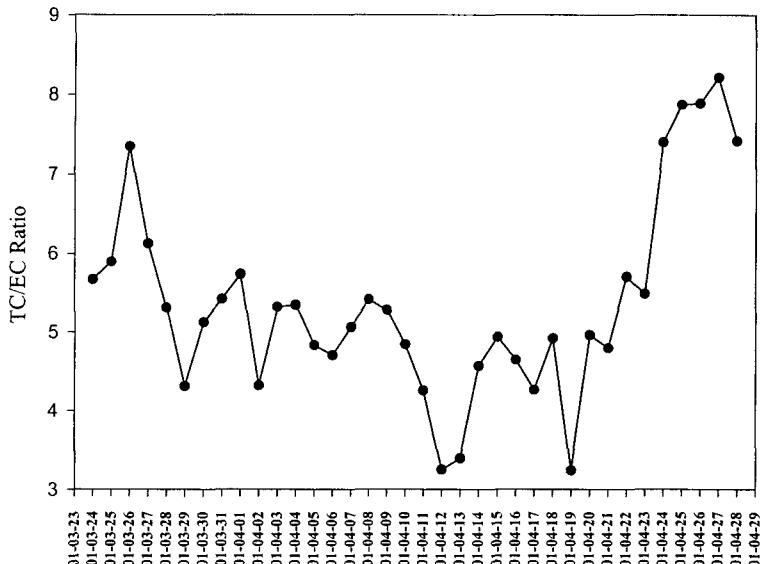


Fig. 7. The ratio of TC/EC during ACE-Asia IOP.

인하였다(그림 3). TC/EC 비율이 감소하여 나타났던 4월 10~14일의 황사 경우 역궤적이 중국의 남부지역을 지나온 것을 알 수 있고, 반대로 TC/EC 비율이 크게 증가한 4월 25일의 황사는 공기과가 황사의 주된 발원지인 고비지역을 지나 중국 북부지역을 거쳐 이동해온 것을 볼 수 있다. 따라서 공기과가 중국의 남부 지역을 지나올 경우는 북부 지역을 지나올 경우보다 원소 탄소의 함유량이 많으며, 이는 중국 남부지역에 일차적인 오염물질의 발생원이 많이 분포하고 있음을 말해준다. 이러한 결과는 고산에서 진행되었던 선행 연구의 분석 결과와 동일하다(김용표 등, 1998; Kim *et al.*, 1998). 원소 탄소의 경우 공기과의 이동 경로에 따라서 민감하게 농도가 변화하므로 장거리 수송의 영향을 강하게 받음을 알 수 있다. 유기 탄소의 경우도 황사 시 농도가 증가하여 나타나며, 특히 공기과가 높은 고도로 고산으로 이동해 들어올 때 농도 증가폭이 큰 것을 알 수 있었다.

고산의 TC/EC 비율을 국내의 과거 측정자료와 비교한 결과, 대체적으로 10 이상의 값을 보였던 1999년까지의 측정자료에 비해서 TC/EC 비율이 측정일 전체에 대해서 낮게 나타났다. 이는 앞에서도 언급한 바와 같이 원소 탄소의 농도가 과거에 비해

높아졌기 때문에 나타난 결과로 생각된다.

TC/EC 비율, 유기 탄소, 원소 탄소 농도 등을 통해서 해당 지역 대기오염물질의 발생 특성을 파악하였다. TC/EC 비율이 높은 경우에는 이차적으로 발생하는 유기탄소의 양이 많거나 혹은 측정지역의 일차오염 발생원의 양이 적어서 원소 탄소의 양이 작기 때문인데, 제주 고산의 경우는 후자의 경우임을 알 수 있었다.

4.3 통계 분석

각 오염물질의 농도값 사이의 상관관계를 알아봄으로써 각 오염물질의 발생원을 분류해볼 수 있다. 즉, 상관성이 높은 오염물질들은 같은 발생원에서 기원하는 것으로 판단할 수 있다. 표 5에 나타낸 바와 같이 $\text{SO}_2\text{-EC}$, $\text{OC}\text{-EC}$, $\text{OC}\text{-TC}$, $\text{EC}\text{-TC}$, $\text{SO}_2\text{-Total Mass}$, $\text{EC}\text{-Total Mass}$ 간에는 0.5 이상의 비교적 강한 양의 상관관계가 보인다. $\text{NO}_x\text{-O}_3$, $\text{NO}_x\text{-OC}$, $\text{O}_3\text{-Total mass}$ 와는 음의 상관관계를 보였다. $\text{OC}\text{-TC}$, $\text{EC}\text{-TC}$ 간의 높은 양의 상관관계는 충분히 예상되는 결과이며, 이 중에서 의미있게 살펴보아야 하는 것은 $\text{SO}_2\text{-EC}$ 간의 상관관계와 $\text{OC}\text{-EC}$ 의 상관관계이다. 두 요소간의 상관관계가 강하게 나타나는 것은 두 오염물질의 오염 발생원이나 유

Table 5. Correlation analysis for organic particle and gaseous pollutants.

	NO _x	O ₃	SO ₂	OC	EC	TC	Total mass
NO _x	1						
O ₃	-0.156	1					
SO ₂	0.428	0.035	1				
OC	-0.011	0.335	0.032	1			
EC	0.143	0.249	0.642	0.584	1		
TC	0.017	0.341	0.150	0.988	0.702	1	
Total mass	0.178	-0.061	0.572	0.227	0.609	0.315	1

* Figures in bold are significant value showing high correlation.

입원이 유사함을 말한다. 앞에서 살펴본 결과 SO₂와 원소 탄소는 황사가 발생할 경우 확연히 농도 증가를 나타냈으므로, SO₂와 원소 탄소는 인위적인 오염물질의 일차 발생원이 집중되어 있는 중국에서 장거리 이동을 거쳐서 함께 이동한 후, 제주 고산 대기질에 영향을 미치는 것으로 판단된다. 또한 유기 탄소와 원소 탄소간의 상관관계도 비교적 강하게 나타난 것을 보아 유기 탄소도 원소 탄소와 함께 동시에 외부에서 유입된 것임을 알 수 있다.

질소산화물과 오존의 농도는 서로 음의 상관관계를 보였는데, 이는 오존의 생성반응이 일차적으로 대기 중 이산화질소의 분해과정부터 진행되기 때문으로 판단된다. 오존과 총 입자상 물질의 농도 사이에도 음의 상관관계가 나타나는데, 이는 앞에서도 언급한 바와 같이 입자의 표면에서 오존이 표면 반응을 하여 농도가 감소하기 때문인 것으로 생각된다.

5. 결론 및 토의

제주 고산에서 가스상 오염물질인 NO_x, SO₂, O₃의 농도와 입자상 탄소 성분(원소 탄소, 유기 탄소)의 농도를 측정, 분석하였다. 측정기간내의 질소산화물과 황산화물 평균 농도는 4.73 ± 3.42 ppb, 0.62 ± 0.63 ppb로 국내 도심지역에서 측정된 농도에 비해 낮은 농도를 보여 고산에는 일차오염물질의 배출원이 아주 적게 분포하고 있음을 알 수 있다. 그러나, 고산의 질소산화물과 황산화물의 농도는 전지구적 배경농도에 비해서는 비교적 높은 농도를 보였다. 이와 반대로 고산의 평균 오존 농도(46.3 ± 10.4

ppb)은 도심에서 측정한 농도값보다 더 높게 나타났다. 이는 제주 고산이 청정지역이므로 낮과 밤의 오존의 생성과 소멸 반응이 활발하게 일어나지 않기 때문에 나타나는 현상으로 보인다. 4월 13일과 27일의 경우에는 기준치보다 높은 오존 농도를 보이는데, 이는 해당일이 광화학 반응이 잘 일어나는 기상 특성(강한 일사, 높은 기온, 적은 윤량)을 나타냈기 때문이라고 판단된다. 황사와 같은 이벤트에 의해 외부로부터 오염물질이 유입되어 고산의 대기 질에 영향을 미칠 수 있으므로, 황사에 의한 오염물질의 유입 여부를 확인해보았다. 통계 분석 결과 황산화물의 경우는 황사가 발생하는 시기에 농도가 2배 가량 증가하였으나, 질소산화물과 오존의 경우는 황사기간과 비황사 기간의 농도 변화가 없었다.

탄소 성분의 분석 결과를 살펴보면, 유기 탄소 ($3.26 \pm 1.35 \mu\text{g}/\text{m}^3$)는 외국의 배경대기 지역들과 유사하거나 높은 농도를 보이고, 원소 탄소 ($0.77 \pm 0.30 \mu\text{g}/\text{m}^3$)의 경우는 높은 농도값을 보였다. 1994~1999년까지 6년에 걸쳐 한국과학기술연구원에서 측정한 고산의 탄소 성분 농도 자료와 비교해본 결과 유기 탄소 농도는 과거에 측정한 농도 범위내에 포함되고, 원소 탄소의 농도는 과거에 비해서 증가하였다. 이를 통해서 과거에 비해서 고산의 일차 발생 오염물질의 양이 증가하고 있음을 알 수 있다. 탄소 성분의 발생 특성을 알아보기 위해서 TC/EC 비율을 살펴보았다. 고산의 TC/EC 비율은 5.4 ± 1.3 으로 일반적인 일차 배출입자의 TC/EC 값에 비해서 높게 나타났으나 이는 이차 오염물질의 발생량이 많아서 나타난 현상이 아니라 고산이 청정지역이므로 낮은 원소 탄소 농도를 보이기 때문으로 판단된다. TC/EC 비율, 원소 탄소, 유기 탄소 농도와 역대적 분석 결과를 같이 비교해보았다. 원소 탄소, 유기 탄소의 농도가 같이 낮게 나타났던 기간에는 대부분의 공기괴가 우리나라 남해나 서해안 등의 해상에 정체하였다가 들어온 경우이며, 원소 탄소나 유기 탄소가 높게 나타나는 경우는 대부분 황사 기간이며, 공기괴가 중국의 북부나 남부 지방을 거쳐서 들어오는 경우이다. 이 중 공기괴가 중국의 북부지방을 지나온 경우는 TC/EC 비율이 높고, 남부지방을 거쳐온 경우는 TC/EC 비율이 낮게 나타났다. 이는 중국 남부지방을 거쳐온 공기괴의 경우 더 많은 원소 탄소를 함유하고 있기 때문인 것으로 판단된다. 원소

탄소의 경우 공기과의 이동경로에 따라서 농도 변동 경향이 민감하게 나타났으므로 황사와 같은 장거리 수송의 영향을 강하게 받음을 알 수 있다.

상관 분석을 통해서 각 오염물질의 발생원을 분류하여보았다. 황산화물-원소 탄소, 유기 탄소-원소 탄소, 황산화물-총 입자상 물질, 원소 탄소-총 입자상 물질 간에는 높은 상관관계를 보이는 반면, 질소 산화물-오존, 질소산화물-유기 탄소, 오존-총 입자상 물질간에는 음의 상관관계를 나타냈다. 앞에서 통계 분석 결과, 황산화물, 원소 탄소, 유기 탄소는 황사시의 농도가 증가한 것을 알 수 있었고, 상관 분석 결과에서도 이들의 상관관계가 높게 나타났다. 따라서 이들 세 성분은 같은 발생원에서 발생하여 장거리 수송에 의해서 제주 고산으로 유입되었다고 판단할 수 있다. 반면에 질소산화물과 오존은 장거리 수송의 영향은 거의 받지 않고 국지적인 영향을 받아 농도 변동이 일어난다고 판단할 수 있다.

제주 고산의 대기질 변화 양상을 살펴본 결과 오존 농도가 과거에 비해 감소하고 오존 농도의 평균 상대표준편차가 0.14로 과거에 비해 1.6배 증가하여 고산의 청정도가 과거에 비해서 낮아졌음을 알 수 있다. 또한 제주 고산의 강우 산성도가 1992년 이후부터 증가추세를 보이면서 1999년에 이르러서는 평균적으로 5.5의 값을 보이므로 제주 지역에 내리는 비는 연중 산성비의 성격을 띠고 있다는 것을 알 수 있다. 이는 대기 중에 산성비를 형성할 수 있는 질소산화물과 황산화물의 양이 과거에 비해 증가했음을 보여주는 현상이다. 따라서, 제주 고산 대기는 관광지로의 개발정책과 외부 특히 중국에서 이동해서 유입하는 오염물질의 영향에 의해서 점차적으로 오염 정도가 증가하고 있음을 알 수 있다.

사 사

본 연구는 과학기술부에서 시행하는 국가지정연구실 사업 “한반도 기후변화 감시 기술 개발” 연구과제 (과제번호: M1-0001-00-0018)의 연구비 지원으로 수행되었습니다.

ACE-Asia 집중관측기간 내에 탄소 성분 분석을 위해 시료 채취와 분석을 이행해주신 홍콩과학기술대학의 Hong Yang 박사와 가스상 오염물질 측정,

분석을 담당해주신 영국 맨체스터 대학의 연구원들에게 감사드립니다.

참 고 문 헌

- 강동근, 김선태, 김정옥(1993) 동북아시아 대기오염물질의 장거리 이동에 관한 연구, *한국대기보전학회지*, 9(4), 329~339.
- 김용표, 김진영, 박세옥, 김성주, 심상규, 문길주, 박경윤, 허철구(1996) 고산에서의 1994년 3~4월 측정연구(II): 기체상 대기 오염물질의 특성, *한국대기보전학회지*, 12(1), 79~90.
- 김용표, 심상규, 문길주, 백남준, 김성주, 허철구, 강창희(1995) 제주도 고산 지역 입자 특성: 1994년 3월 11일~17일 측정 결과, *한국대기보전학회지*, 11(3), 263~272.
- 김용표, 이종훈, 문길주, 김희강, 이종범(1998) 우리나라 배경농도지역의 1996~1997년 미세입자상 탄소 성분 측정 결과, *한국대기보전학회지*, 14(6), 621~630.
- 박경윤, 이호근, 서명석, 장광미, 강창희, 허철구, 김영준(1994) 제주도 고산 측정소에서의 대기오염 배경농도 측정 및 분석, *한국대기보전학회지*, 10(4), 252~259.
- 서명석, 박경윤, 이호근, 장광미, 강창희, 허철구, 김영준(1995) 청정지역과 도시지역의 오존농도 특성 연구, *한국대기보전학회지*, 11(3), 253~262.
- 윤순창, 박경선(1991) 동엔트로피 궤적에 의한 황사의 장거리 이동 경로 분석, *한국대기보전학회지*, 7(2), 89~95.
- 이종훈, 김용표, 문길주, 김희강, 정용승, 이종범(1997) 우리나라 청정지역에서 측정한 PM_{2.5} 입자의 특성, *한국대기보전학회지*, 13(6), 439~450.
- 전종갑(1991) 대기 오염 물질 수송과 관련된 동부 아시아 상층 대기의 순환 특성에 관한 연구, *한국기상학회지*, 27(2), 180~196.
- 전종갑, 예상욱, 곽용문, 정용승(2000) 한반도에서 관측된 1998년 4월 황사의 특성 및 장거리 수송 패턴 분석, *한국기상학회지*, 36(3), 405~416.
- 정용승, 김태균(1991) 대기오염의 장거리 이동 사례연구, *한국대기보전학회지*, 7(3), 197~202.
- 최덕일(2001) 오존의 이해와 대응-지표오존을 중심으로, 국립환경연구원.
- 통계청(2001) 통계 DB 자료, <http://www.nso.go.kr/kosisdb>.
- 환경부(2000) 환경 통계 연감, 제13호, 196~204.
- 환경부(2001a) DB 환경 자료실, <http://www.men.go.kr/www/>

- index.html.
- 환경부 (2001b) 측정망 자료, <http://www.me.go.kr/www/index.html>
- 환경부 (2001c) 환경 통계 연감, 제 14호, 101~193.
- Birch, M.E. and R.A. Cary (1996) Elemental Carbon-Based Method for Monitoring Occupational Exposure to Particulate Diesel Exhaust, *Aerosol Sci. Technol.*, 25, 221~241.
- Chow, J.C., J.G. Watson, D.H. Lowenthal, P.A. Solomon, K.L. Magliano, S.D. Ziman, and I.W. Richards (1993) PM₁₀ and PM_{2.5} compositions in California's San Joaquin Valley, *Aerosol Sci. and Tech.*, 18, 105~128.
- Chow, J.C., J.G. Watson, E.M. Fujita, W. Lu, and D.R. Lawson (1994) Temporal and spatial variations of PM_{2.5} and PM₁₀ aerosol in the southern California air quality study, *Atmos. Environ.*, 28, 2061~2080.
- David, G.S., N.Y. Tsai, H. Akimoto, and K. Oka (2000) Sulfur dioxide emissions in Asia in the period 1985~1997, *Atmos. Environ.*, 34, 4413~4424.
- Fuentes, J.D. and T.F. Dann (1994) Ground-level ozone in eastern Canada: seasonal variations, trends, and occurrences of high concentrations, *J. Air Waste Manage. Assoc.*, 44, 1019~1026.
- Kim, Y.P., J.H. Lee, M.J. Baik, and J.Y. Kim (1998) Summer-time Characteristics of Aerosol Composition at Cheju Island, Korea, *Atmos. Environ.*, 32, 22, 3905~3915.
- Kim, Y.P., K.C. Moon, and J.H. Lee (2000a) Organic and elemental carbon in fine particles at Kosan, Korea, *Atmos. Environ.*, 34, 3309~3317.
- Kim, Y.P., K.C. Moon, S.G. Shim, J.H. Lee, J.Y. Kim, K. Fung, G.R. Carmichael, C.H. Song, C.H. Kang, H.K. Kim, and C.B. Lee (2000b) Carbonaceous species in fine particles at the background sites in Korea between 1994 and 1999, *Atmos. Environ.*, 34, 5053~5060.
- Malm, W.C., K.A. Gebhart, J. Molenar, T. Cahill, R. Eldred, and D. Huffman (1994) Examining the relationship between atmospheric aerosols and light extinction at Mount Rainier and North Cascade National Parks, *Atmos. Environ.*, 28, 347~360.
- Mizoguchi, T., M. Kunugi, and M. Nishikawa (1985) Background air pollutant measurements and selection of background sites in Japan, *Res. Rep. Natl. Inst. Environ. Study. Japan*, No. 79.
- NASA (2001) NASA Science News, http://science.nasa.gov/headlines/y2001/ast30aug_1.htm?list539000.
- Seinfeld, J.H. (1989) Urban air pollution: state of the science, *Science*, 243, 745~752.
- Stolarski, R., R. Bojkov, L. Bishop, C. Zerefos, J. Staehelin, and J. Zawodny (1992) Measured trends in stratospheric ozone, *Science*, 256, 342~349.
- Turpin, B.J. and J.J. Huntzicker (1995) Identification of secondary organic aerosol episodes and quantitation of primary and secondary organic aerosol concentrations during SCAQS, *Atmos. Environ.*, 29, 3527~3544.