

## 포항지역 오존농도의 분포 특성: 2002~2006년 측정자료

### Characterization of Ozone Distributions in Pohang: Measurement Data during 2002~2006

임 호 진\* · 이 용 직<sup>1)</sup>

경북대학교 환경공학과, <sup>1)</sup>경상북도 보건환경연구원

(2010년 8월 11일 접수, 2010년 11월 8일 수정, 2010년 12월 9일 채택)

Ho-Jin Lim\* and Yong-Jik Lee<sup>1)</sup>

*Department of Environmental Engineering, Kyungpook National University*

<sup>1)</sup>*Gyeongsangbukdo Government Institute of Public Health and Environment*

(Received 11 August 2010, revised 8 November 2010, accepted 9 December 2010)

#### Abstract

Temporal trends and spatial distributions of ozone concentrations in Pohang were investigated using data measured at 4 air quality monitoring stations (i.e., Daedo, Jukdo, Jangheung, and Desong) during 2002-2006. The monthly mean ozone concentrations were highest during April and June and decreased during July and August, which follows the typical trend in the Northeast Asia region. The high springtime ozone concentration might have been strongly influenced by the enhanced photochemical ozone production of accumulated precursors during the winter under increased solar radiations. In July and August, ozone levels were decreased by frequent and severe precipitation that caused lower mean monthly solar radiation and efficient wash-out of ozone precursors. This suggests that precipitation is extremely beneficial in the aspect of ozone pollution control. High ozone concentrations exceeding 80 ppb dominantly occurred in May and June during the late afternoon between 16:00~17:00. Ozone concentrations were higher in Jangheung and Daesong relative to Daedo and Jukdo, whereas total oxidants ( $O_3+NO_2$ ) were higher in Jangheung and Daedo. In the suburban area of Daesong, ozone concentrations seem to be considerably higher than those in urban sites of Daedo and Jukdo due to lower ozone loss by NO titration with lower local NO level.

**Key words** : Ozone, Temporal trend, Spatial distribution, NO titration, Photochemical production

#### 1. 서 론

대기 중 오존은 호흡기를 손상시키는 등 인체에 유

해할 뿐만 아니라 식물의 성장에도 나쁜 영향을 준다(Akimoto, 2003; Seinfeld and Pandis, 1998). 오존오염이 심각한 수도권을 비롯한 국내 여러 지역의 오존오염 현상의 실태 및 원인을 파악하기 위한 연구가 활발히 진행되고 있다(Ha *et al.*, 2006; Oh *et al.*, 2005; Kim and Kim, 2003; Ghim and Oh, 1999). 오존

\*Corresponding author.

Tel : +82-(0)53-950-7546, E-mail : hylim@knu.ac.kr

오염의 특성은 지역에 따라 차이가 있으며 인접한 측정소에서도 오염특성이 다를 수 있다. 포항은 대규모 철강 산업단지가 조성되어 있는 해안도시로서 약 51만 명의 인구가 거주하고 있으며, 산업단지 주변에 주거지역, 상업지역, 전원지역이 분포해 있다. 포항의 오존오염 현상이 내륙도시와 다를 뿐만 아니라 지역 내에서도 독특한 특성을 가질 것으로 추측된다. 오존에 의한 포항지역 주민의 위해성을 감소시킬 수 있는 방안과 효과적인 오존 저감정책 등 실효성 있는 종합적인 대책 수립을 위해서는 오존농도의 시간적 추이와 공간적 분포에 대한 이해가 우선적으로 확보되어야 한다.

오존에 대한 국지적 및 지구적 규모의 많은 측정 및 모델링 연구들은 오존오염에 대해 다음과 같은 다양한 특성을 보고하고 있다(Akimoto, 2003; Ghim, 2000; Seinfeld and Pandis, 1998). 첫째, 한 지역의 오존농도는 특징적인 변화를 나타내는 지구 규모, 지역 규모, 도시 규모 변환이 중첩되어 나타난다. 둘째, 오존농도는 연간 변화, 주간위 변화, 일단위 변화 등의 시간 단위 변화로 구분하여 나타낼 수 있다. 셋째, 오존농도의 시간 변화는 공간 변화와 관련이 있다. 예를 들면, 자동차 배출이  $\text{NO}_x$  농도에 큰 비중을 차지하는 대도시 지역에서는 주중과 주말의 출퇴근 차량의 변화에 따라  $\text{NO}_x$  농도는 주중이 주말보다 높고, VOCs의 주간변화는  $\text{NO}_x$ 에 비해 상대적으로 작아 주중과 주말의 VOCs/ $\text{NO}_x$  비가 변하면서 오존농도의 차이로 이어질 수 있다. Qin *et al.* (2004)은 미국 캘리포니아의 해변지역과 로스엔젤레스의 풍하지역에서 주말의 오존농도가 주중보다 상당히 높은 주말효과를 확인하였다. 고지대 계곡지역에 위치한 카트만두에서도 주중에 비해 주말에 오존이 13% 정도 높게 나타났다(Pudasainee *et al.*, 2006). 이와 같은 주중-주말효과는 오존오염의 관리측면에서 상당히 중요한 의미가 있다.

포항지역의 오존오염 현상에 대한 구체적인 이해를 위해서는 위와 같은 특성을 분석할 필요가 있다. 오존오염 특성을 분석하기 위해서는 전구물질인 휘발성유기화합물(volatile organic compounds: VOCs)과 질소산화물뿐만 아니라 광화학반응과 관련된 일사량과 온도 및 대기오염물질의 이동과 관련된 기상인자에 대한 영향도 고려되어야 한다. 본 연구에서는 포항지역의 오존오염 현상의 정확한 이해와 원인규

명을 위한 기반연구로서 포항시에 설치된 4개의 대기오염자동측정소에서 측정된 2002~2006년 오존농도 자료를 이용하여 시간적 변화와 공간적 분포를 분석하고 지역에 나타나는 오존오염의 특성을 평가하였다. 오존오염의 시간적 변화특성을 이해하기 위하여 연변화, 월별변화, 주간변화, 일변화 등 다양한 분석을 수행하였다. 또한 고농도 오존 발생 및 지역적 오존농도 수준에 영향을 미치는 원인도 분석하였다.

## 2. 자료 및 분석방법

포항시의 총 면적은 1,128  $\text{km}^2$ 이고 인구는 약 51만 명이다. 자동차 등록대수는 2002년 167,570대에서 2006년 191,086대로 조금씩 증가하였으며, 이 기간 중 승용차와 화물차의 비율은 각각 71.6~73.5%와 26.3~28.0%이었다(Pohang City, 2007). 그림 1에 나타난 것처럼 포항시의 중심을 형산강이 동서로 가로지르고 동쪽에는 영일만이 있다. 포항시 중심부를 비롯한 대부분의 지역은 평지가 형성되어 있지만 동쪽의 해안을 제외한 시경계 지역은 고지대 산지가 형성되어 있다. 포항의 지리적 조건은 해륙풍이나 산곡풍의 발생 등 복잡한 바람장을 형성시켜 대기 오염물질의 세정이나 정체 현상과 같은 수송경향을 복잡하고 다양하게 만들 수 있다(Lee *et al.*, 2004). 형산강의 북쪽은 주로 주거지역과 상업지역이 발달되어 있고, 동남쪽에는 POSCO를 비롯한 철강산업시설이 조성되어 있다. 형산강 남서쪽은 주로 농경지를 비롯한 전원지역이 위치해 있으며 경주방향으로 연결된다.

그림 1은 포항시의 4개 대기오염자동측정망의 위치를 나타내고 있으며, 죽도동(36°01'N 129°21'E)과 대도동(36°01'N 129°21'E)은 주거 및 상업지역, 장흥동(35°59'N 129°22'E)은 공업지역, 대송면(35°58'N 129°21'E)은 전원지역에 각각 위치해 있다. 본 연구에 사용된 오존농도는 대기오염자동측정망에서 측정된 1시간 평균값이다. 오존오염의 해석을 위하여 측정망에서 측정된  $\text{NO}$ 와  $\text{NO}_2$  농도 등도 활용하였다. 1시간 평균 대기측정농도는 유효측정이 75% 이상인 측정에 한하였다. 죽도동, 대도동, 장흥동은 2002년 1월 1일부터 2009년 9월 30일까지 자료를 사용하였고, 측정소가 늦게 설치된 대송면의 경우 2005년 2월 24일부터 2007년 9월 30일까지 자료를 사용하였

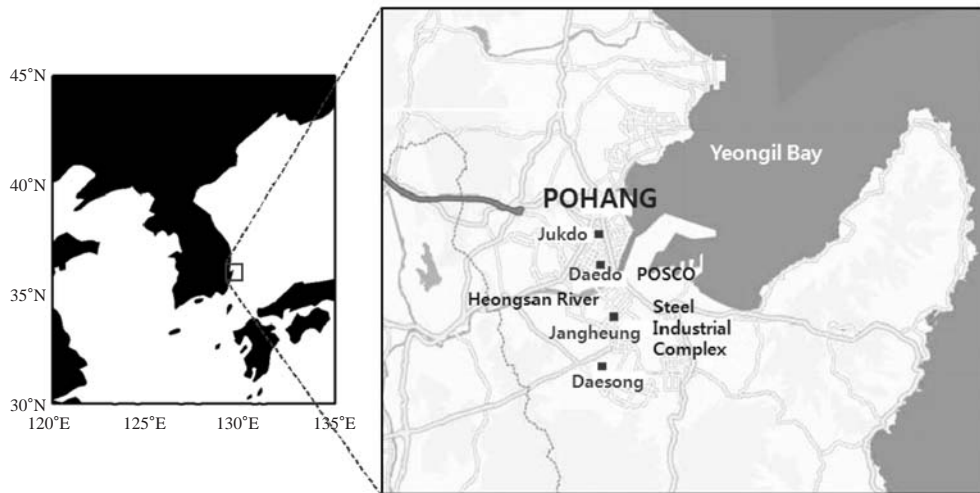


Fig. 1. Air pollution monitoring stations in Pohang.

다. 풍향, 풍속, 기온 등 기상자료는 포항시 송도동에 위치한 포항기상대에서 측정된 자료를 사용하였다.

### 3. 결과 및 토의

#### 3.1 월별 일평균 오존농도 경향

그림 2는 오존의 측정소별 월평균 오존농도의 변화를 나타내고 있다. 4개 측정소의 월평균 오존농도의 월간변화는 유사하였다. 일반적으로 월평균 오존농도가 12월에서 6월 사이에는 대송면, 대도동, 장흥동, 죽도동의 순으로 높게 나타났으며, 7월에서 11월 사이에는 대도동과 장흥동이 대송면과 죽도동에 비해 높게 나타났다. 일반적으로 3월에서 6월 사이에 농도가 가장 높은 것을 알 수 있다. 예를 들면 3월, 4월, 5월, 6월의 월평균 오존농도가 대도동의 경우 각각 38 ppb, 40 ppb, 41 ppb, 41 ppb이었고, 대송면의 경우 각각 36 ppb, 42 ppb, 48 ppb, 44 ppb이었다. 이것은 오존의 광화학반응에 의한 생성에 직접적 연관이 있는 일사량의 영향을 받은 것으로 추측할 수 있다. 그림 3의 월평균 일사량 변동을 보면 3월, 4월, 5월, 6월이 각각  $0.94 \text{ MJ/m}^2$ ,  $1.05 \text{ MJ/m}^2$ ,  $1.09 \text{ MJ/m}^2$ ,  $1.12 \text{ MJ/m}^2$  으로서 다른 기간에 비해 높은 것을 확인할 수 있다. 한편 동아시아를 포함한 북반구의 여러 지역에서 복합적인 요인에 의해 봄에 오존농도가 연중 가장 높

은 수준을 나타내는 것으로 보고되고 있다(Monks, 2000). 우리나라를 포함한 동북아시아 지역의 봄철 오존농도가 증가하는 주요 원인으로 겨울 동안 축적된 전구물질의 활발한 반응에 의한 오존생성과 성층권-대류권 계면의 불안정 때문에 발생하는 성층권의 오존이 유입되는 현상을 들고 있다(Kim *et al.*, 2004). 7월과 8월의 경우 강우가 없는 시기에는 일사량이 매우 높지만 빈번한 강우로 인해 월평균 일사량은 각각  $0.82 \text{ MJ/m}^2$ 와  $0.90 \text{ MJ/m}^2$ 으로 3~6월에 비해 낮다(그림 3 참조). 더욱이 강우에 의해 오존과 전구물질이 세정되어 제거되면 광화학반응에 의한 오존 생성량의 감소는 더욱 심하게 되면서 오존농도의 감소로 연결될 것이다. 6월은 일사량이 4월과 5월에 비해 약간 높지만 장마철이 시작되면서 증가하는 강우 때문에 월평균 오존농도가 4월과 5월의 수준으로 유사한 것으로 보인다. 이와 같은 월간변화 특성은 서울을 비롯한 우리나라 다른 지역에서도 공통적으로 나타나는 경향이다(Ghim, 1997).

일중 오존농도의 변화는 광화학반응에 의한 기여가 상당히 크기 때문에 일 최고 오존농도와 최저 농도의 차이로 정의되는 오존농도의 일교차( $\Delta O_3$ )는 일중 광화학적 오존 생성량을 추정할 수 있는 좋은 지표가 된다(Ha *et al.*, 2006; Oh and Kim, 2002).  $\Delta O_3$ 가 클수록 광화학반응에 의한 오존생성이 증가한 것으로 볼 수 있다. 그림 4는 포항지역의 각 측정지점에 대

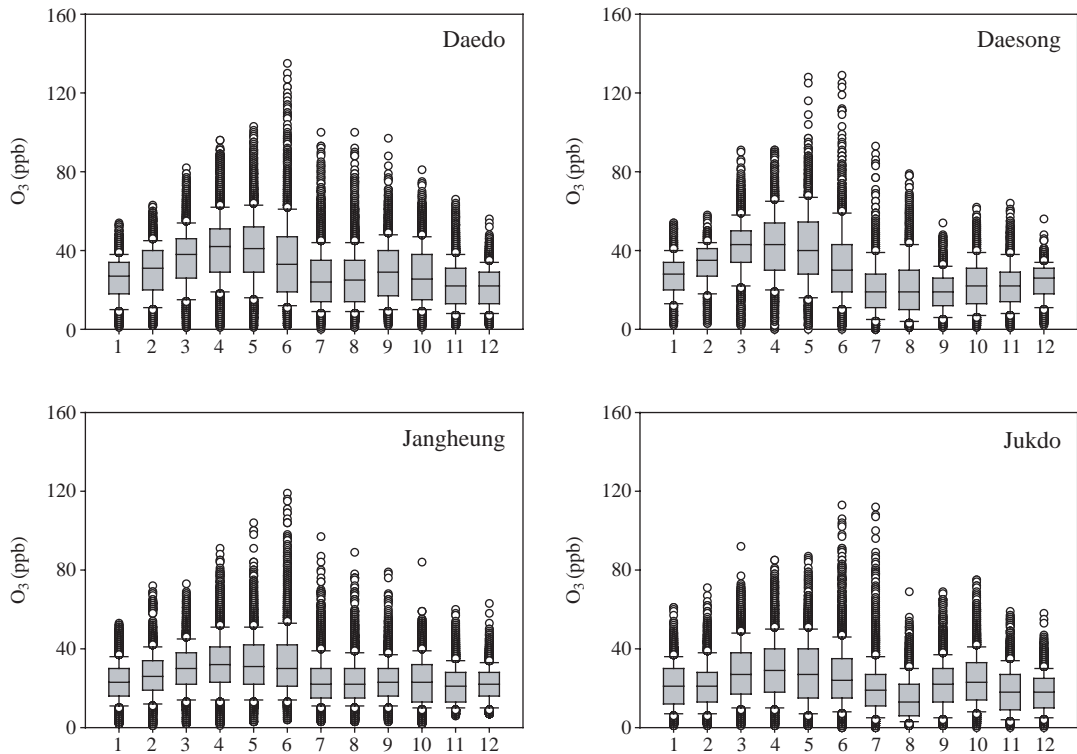


Fig. 2. Box-whisker plots of hourly ozone concentrations during 2002-2006. Dotted line in the box; mean, bottom whisker: 5%, bottom lin of box: 25%, center line of box: 50%, top line of box: 75%, top whisker line: 95%.

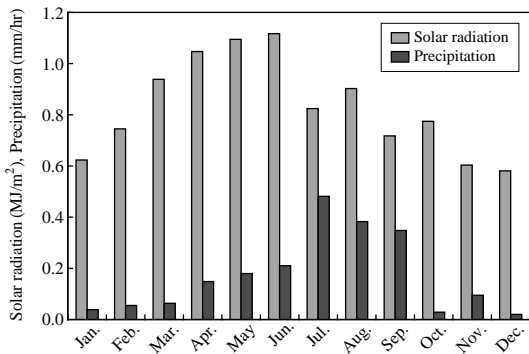


Fig. 3. Monthly mean solar radiation and precipitation during 2002-2006.

한  $\Delta O_3$ 를 나타내고 있다. 측정지점마다 조금씩 차이는 보이지만 월평균 농도에서와 마찬가지로 3월에서 6월 사이의  $\Delta O_3$ 가 가장 높았다. 오존농도가 가장 높

은 시기인 4월, 5월, 6월에 대송면의  $\Delta O_3$ 가 각각 41 ppb, 48 ppb, 44 ppb로 가장 높았다. 같은 시기에 대도동의  $\Delta O_3$ 는 대송면과 비슷한 38~42 ppb이었고, 죽도동의  $\Delta O_3$ 는 가장 낮은 31~35 ppb이었다. 이것은 시기적으로 4~6월에 광화학반응에 의해 고농도 오존이 발생할 가능성이 크고, 지역적으로는 대송면과 대도동이 죽도동에 비해 고농도 오존이 발생할 가능성이 큰 것을 의미한다. 포항지역 내의 기상조건은 거의 비슷한 것으로 추정할 수 있지만 전구물질인 VOCs와  $NO_x$ 의 배출 및 분포는 차이가 크다. 바람의 이동 방향에 따라 오존과 전구물질의 축적 및 이동이 결정되기 때문에  $\Delta O_3$ 가 차이는 근본적인 원인은 전구물질의 배출 및 바람장의 영향일 것으로 추론된다. 포항지역의 월평균  $\Delta O_3$ 는 18~48 ppb로서 다른 연구자들이 제시한 서울과 대구의 수준과 비슷하였고, 같은 연안도시인 부산과 비교하면 여름철에 약간 높았지만 여수 산업단지보다는 조금 낮았다. 서

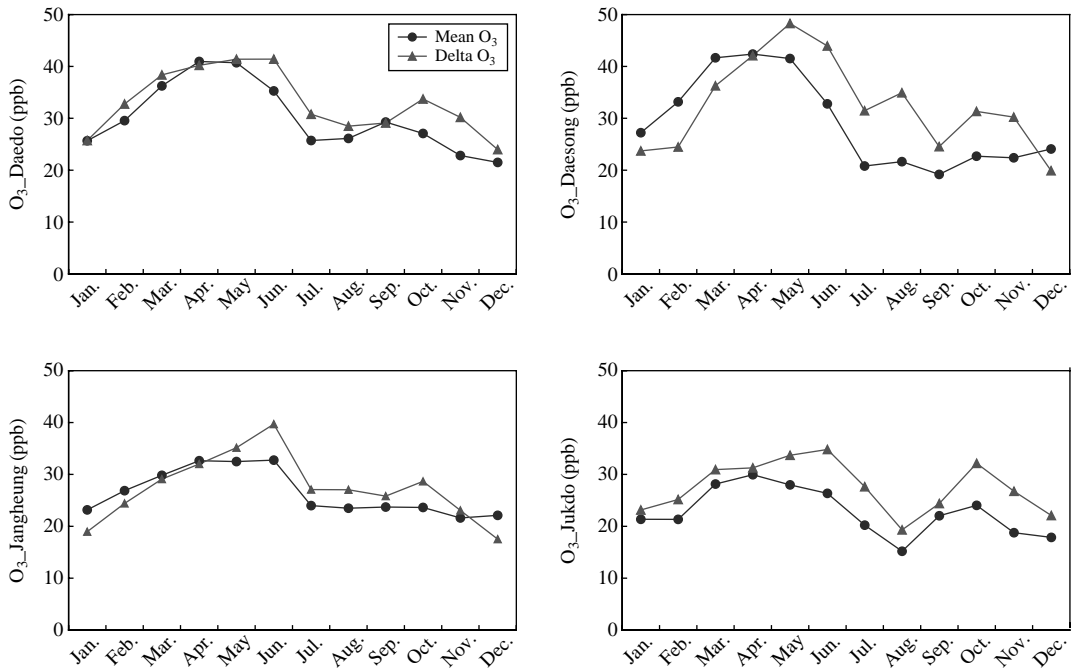


Fig. 4. Monthly mean variations of daily mean ozone concentrations and diurnal ozone difference during 2002-2006. Daedo, Daesong, Jangheung, and Jukdo clockwise from left top panel.

울, 부산, 대구의 경우 1993~2000년 사이  $\Delta O_3$ 은 각각 15~50 ppb, 18~38 ppb, 15~45 ppb 정도이었다 (Oh and Kim, 2002). 여수 산업단지의 2003~2005년 사이  $\Delta O_3$ 은 20~60 ppb 수준으로 지역마다 큰 차이를 보였다 (Ha *et al.*, 2006). 이 도시 간 비교에서 측정 시기가 다른 점에서 충분히 감안되어야 할 것이다.

### 3.2 1시간 평균 오존농도의 일간변화

그림 5는 5~8월 사이 4개 측정소의 1시간 평균 오존농도의 평균값의 일변화를 타나내고 있다. 포항 지역 오존농도는 일사량이 가장 높은 13시경보다 1~5시간 지연되어 최고치가 나타났다. 이런 경향은 4개 측정소에서 유사하였고, 대도동과 대송면은 죽도동보다 좀 더 늦은 시간까지 높은 오존농도가 지속되었다. 늦은 오후까지 오존농도가 높게 유지되는 것은 일사량도 큰 영향을 주는 것으로 보인다. 예를 들면 12월에 비해 좀 더 늦은 시간까지 오존이 고농도로 유지된 5월의 경우 일사시간이 6~20시로서 12월의 7~18시에 비해 길고 일몰시간이 2시간 정도 늦었

다. 늦은 오후까지 오존농도가 높게 유지되는 현상은 여수 산업단지가 위치한 광양만의 일부지역과 유사하였다 (Ha *et al.*, 2006). 해안도시인 부산에서는 오존이 13~14시경에 최고 농도에 도달한 다음 빠르게 농도가 감소한 것으로 보고되었다 (Oh and Kim, 2002). Nair *et al.* (2002)은 인도의 적도지방 해안도시인 Thumba에서는 강한 해륙풍의 영향에 의해 19시경에 뚜렷한 오존 피크를 확인하였다. Naja *et al.* (2003)은 도시나 전원지역과 달리 고도가 높은 산악지대에서는 주간 광화학 반응에 의해 축적되는 피크를 볼 수 없었다.

포항지역의 야간 오존농도는 4~6월까지 고농도 오존이 발생하는 달과 11~1월까지 저농도 오존이 발생하는 달에 각각 30 ppb와 20 ppb 정도이었으며, 주간 광화학반응에 의해 생성되는 오존량에 의존하는 것으로 보인다. 이것은 우리나라 다른 지역에 비해 야간 오존농도가 2배 정도 높은 것으로 보고된 여수 산업단지와 비슷한 수준이다 (Ha *et al.*, 2006; Oh and Kim, 2002). Ha *et al.* (2006)은 여수 산업단지의 경우

바다에 의한 침적효과가 상대적으로 약하고 산업단지에서 NO<sub>x</sub>의 배출이 야간에 중단되어 NO에 의한 오존의 제거가 다른 지역에 비해 약하기 때문에 야간 오존농도가 높은 것으로 해석하였다. 야간 오존상승은 약한 풍속에 의한 혼합고의 감소, 연직방향과 수평방향의 오존 수송, 장거리 수송 등 지역적 특성과 기상장의 영향이 중요한 원인인 것으로 알려져 있다(Kim *et al.*, 2004; Oh and Kim, 2004). 강릉과 원주

의 경우 새벽 오존농도의 상승은 서풍이 강하고 하강운동이 동반하면서 온도가 상대적으로 높을 때 발생하였고(Kim *et al.*, 2004), 봄철 서울지역에서는 중국으로부터 장거리 수송된 오존이 야간 오존상승의 중요한 원인인 것으로 분석되었다(Oh and Kim, 2004). Burley and Ray (2007)는 저녁시간에 자유대류권에 잘 노출되는 고지대에서는 야간 오존농도가 증가하지만 잘 노출되지 않는 저지대에서는 야간 오존농도가 낮은 것으로 보고하고 있다. 포항지역 야간 오존상승의 원인을 이해하기 위해서는 바다에 의한 침적, 기상장, 장거리 이동 등의 영향이 규명되어야 할 것이다.

3.3 요일별 24시간 평균 오존농도 경향

오존농도의 주말효과를 평가하기 위하여 다양한 방법이 사용되고 있다. 오존오염 기준농도와 연관된 일 최고농도의 요일별 평균값 또는 8시간 평균농도 일 최고값의 요일별 평균값이 사용되었고(Atkinson-Palombo *et al.*, 2006; Qin *et al.*, 2004), 빈도분석이나 스펙트럼분석(spectral analysis) 방법도 활용되었다(Marr and Harley, 2002; Pont and Fontan, 2001). 본 연구에서는 일 최고농도의 평균값을 이용하여 포항지역에 주말효과가 발생하는지 조사하였다. 표 1은 오존의 요일별 일 최고농도의 평균값과 표준편차를 나타내고 있다.공단지역인 장흥동을 제외한 다른 측정소는 주중-주말간 차이가 없는 것으로 볼 수 있다. 예를 들면, 대도동의 경우 월요일, 화요일, 수요일, 목요일, 금요일, 토요일, 일요일에 각각 46.6, 49.8, 47.8, 46.1, 47.6, 47.9, 47.0 ppb로서 주중-주말간 차이가 있다고 보기 어렵다. 장흥동의 오존은 수요일에서 금요일 사이 40.0~41.5 ppb 수준에 있다가 주말에 증가하여 일요일에는 45.7 ppb까지 도달하였다. 이것은 공단지역인

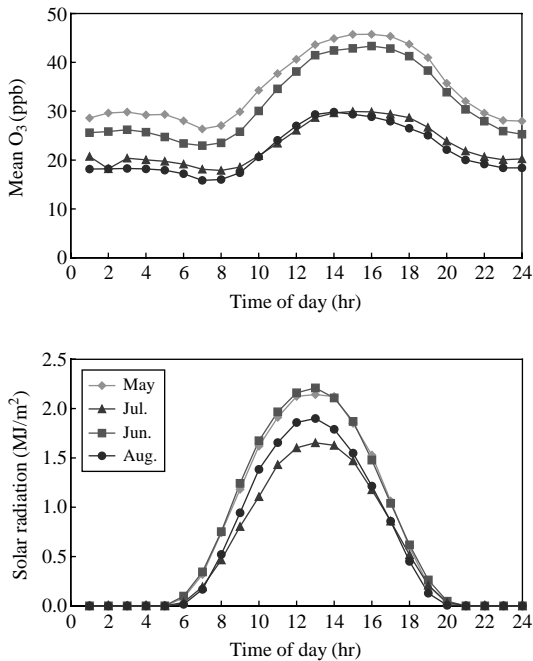


Fig. 5. Diurnal variations of hourly mean ozone concentrations and solar radiations from May to August during 2002-2006.

Table 1. Weekly variations of the mean of daily maximum ozone concentrations during 2002-2006. Mean ± standard deviation are in ppb. Numbers in parenthesis represent the ratio of mean of day to overall mean of each site.

	Daedo	Daesong	Jangheung	Jukdo
Mon.	46.6 ± 15.6 (0.97)	46.7 ± 17.8 (0.98)	41.5 ± 12.0 (0.99)	36.8 ± 13.2 (0.97)
Tue.	49.8 ± 18.5 (1.04)	50.9 ± 22.2 (1.07)	41.2 ± 15.2 (1.00)	38.1 ± 15.4 (1.03)
Wed.	47.8 ± 17.5 (1.00)	47.5 ± 18.3 (1.00)	40.9 ± 13.2 (0.97)	37.9 ± 15.5 (1.00)
Thu.	46.1 ± 16.1 (0.98)	46.3 ± 18.6 (1.00)	40.9 ± 13.8 (0.97)	36.4 ± 13.3 (0.98)
Fri.	47.6 ± 16.0 (0.99)	46.3 ± 18.4 (1.00)	40.0 ± 14.3 (0.97)	37.6 ± 15.9 (0.99)
Sat.	47.9 ± 17.9 (1.00)	46.6 ± 18.4 (0.98)	41.5 ± 15.1 (1.01)	37.4 ± 15.6 (1.01)
Sun.	47.0 ± 16.5 (1.00)	45.9 ± 17.1 (0.97)	45.7 ± 13.0 (1.09)	38.6 ± 14.2 (1.02)
Mean	46.8 ± 16.2	46.5 ± 18.1	41.1 ± 13.7	37.0 ± 14.3



장흥동에 위치한 공장의 VOCs와 NO<sub>x</sub> 배출의 주간 변화가 오존농도에 어느 정도 영향을 준 것으로 추론된다.

### 3.4 고농도 오존농도 발생

2002년 1월과 2006년 12월 사이에 오존농도가 우리나라의 1시간 대기환경기준인 100 ppb를 초과한 일수와 시간은 대도동, 장흥동, 죽도동의 경우 각각 11일, 7일, 3일과 27시간, 12시간, 8시간이었다. 2005년 2월 24일부터 측정이 시작된 대송면의 경우 2006년 12월까지 초과일수와 초과시간은 각각 6일과 16시간으로 다른 측정소에 비해 빈도가 높았다. 100 ppb를 초과하는 날과 시간은 6월에 가장 빈번히 발생하였다. 고농도 오존의 발생 원인을 파악하기 위해서는 충분한 수의 데이터가 필요한데 100 ppb를 초과하는 일수와 시간수가 충분하지 않아서 임의로 80 ppb를 고농도의 기준으로 정하여 분석하였다. 그림 6은 오존농도 80 ppb 초과일의 월 변동을 나타내고 있다. 2002년부터 2006년까지 대도동, 장흥동, 죽도동의 경우 초

과일수와 초과시간수는 각각 65일, 30일, 16일과 229시간, 72시간, 45시간이었다. 2005년부터 2006년까지 대송면의 경우 초과일수와 초과시간수는 각각 37일과 123시간이었다. 2003년에서 2005년 사이에 80 ppb 초과일수가 연평균 18일에서 38일사이인 여수산단을 포함한 광양만권과 비교하면 포항지역에서 고농도 오존이 발생할 확률이 상대적으로 상당히 훨씬 낮은 수준이었다(Ha *et al.*, 2006). 오존이 100 ppb를 초과하는 시기가 주로 6월이었던 것과 다르게 80 ppb를 초과하는 경우는 4월과 5월도 6월과 비슷하였다. 7월과 8월에 고농도 발생이 적은 것은 빈번한 강우에 의해 오존의 전구물질이 세정되어 축적되지 못한 영향 때문일 것이다. 강우 후 오존농도의 급격한 강하를 확인할 수 있었다.

그림 7은 오존농도 100 ppb와 80 ppb 초과일수의 일간변화를 나타내고 있다. 이들 초과일수는 일사량이 13시에 최고치에 도달하고 4시간이 경과된 17시 전후에 가장 높았다. 특히 오존이 100 ppb를 초과하는 것은 17~18시에 가장 많았다. 오존농도 80 ppb 초과

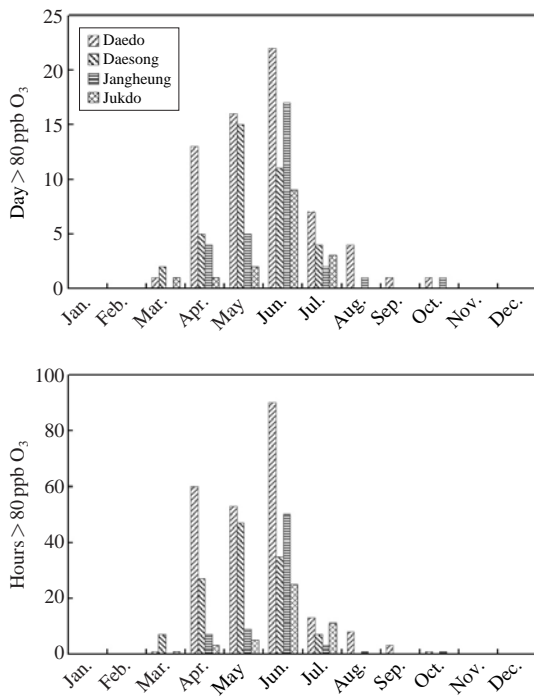


Fig. 6. Monthly variations of days and hours over 80 ppb ozone during 2002-2006.

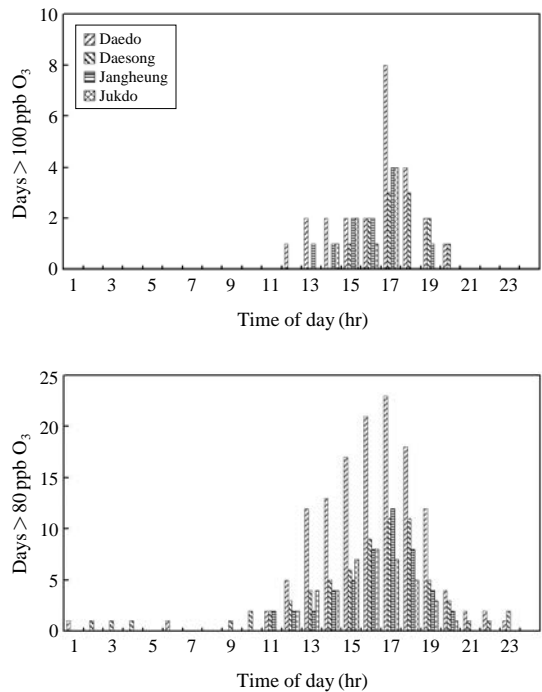


Fig. 7. Diurnal variations of days over 80 ppb and 100 ppb ozone during 2002-2006.

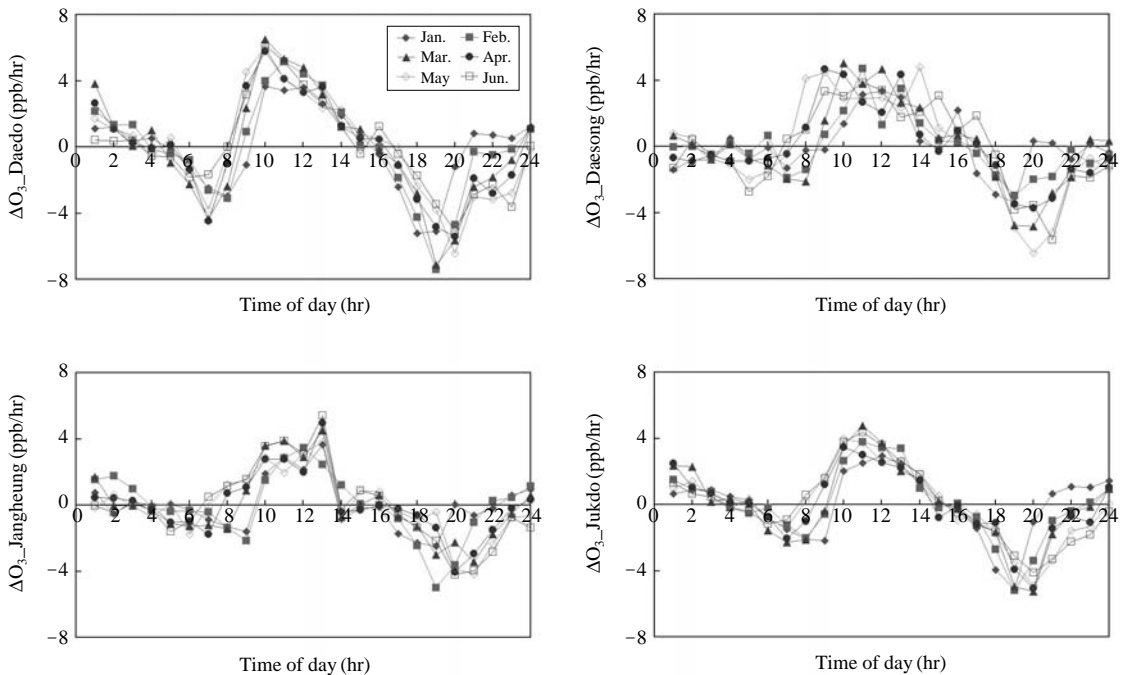


Fig. 8. Diurnal variations of net ozone production rate during 2002-2006.

일수와 초과시간수를 통해 2005년도에 오존 오염도가 가장 심했던 것으로 평가할 수 있다.

### 3.5 오존농도의 지역별 분포의 원인

순오존생성량은 시간당 오존농도의 변화로 정의되며 광화학반응에 의한 오존생성, NO 적정에 의한 오존 제거, 지표면으로의 침착에 의한 오존제거, 대기 중 확산과 혼합의 복합적인 과정에 의해 영향을 받기 때문에 국지적 오존생성의 정도와 밀접한 연관이 있다. 순오존생성량은 대상 시간과 바로 이전 시간의 오존농도 차이를 시간 차이로 나눈 값으로 결정하였으며, 1시간 간격으로 구하였다. 그림 8은 각 측정소의 월별 순오존생성량의 일간변화를 나타내고 있다. 일조량이 증가하는 07:00~09:00시 사이에 양의 값을 나타내기 시작하고 14:00~18:00시경까지 유지된다. 14:00~18:00시부터 24:00시경까지 음수를 나타내다가 04:00시경까지 다시 양의 값을 나타낸다. 겨울에서 여름으로 갈수록 07:00~09:00시 사이에 순오존생성량이 음에서 양으로 바뀌기 시작하는 시간이 점차 빨라졌으며, 일출시간이 점차 빨라지는 것에 기인할

것이다. 순오존생성량은 역시 오존농도가 가장 높은 지역인 대도동에서 가장 높았으며 4~6월에 6 ppb/hr 정도이었다. 대송면은 대도동과 거의 비슷한 수준이었고 죽도동이 가장 낮았다. 순오존생성량의 차이가 위에 기술된 지역별 오존농도와 연관되어 있다.

대기 중에서 O<sub>3</sub>는 NO를 NO<sub>2</sub>로 변환시키는 등 다양한 화학반응의 산화제로 작용하기 때문에 광화학 반응에 의해 생성된 총 O<sub>3</sub>는 측정된 O<sub>3</sub> 농도보다는 측정된 O<sub>3</sub>과 O<sub>3</sub>의 산화에 의해 생성된 모든 산화물의 합으로 보는 것이 더 타당할 것이다. 총산화제를 O<sub>3</sub>, NO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub>, O의 합 또는 O<sub>3</sub>과 NO<sub>2</sub>의 합 등으로 정의하여 오존생성의 원인을 규명하는 데 활용한다 (Chou *et al.*, 2006). NO<sub>x</sub>는 NO<sub>x</sub>가 산화되어 생성되는 HNO<sub>3</sub>나 PAN(peroxy acetyl nitrate)같은 질소산화물을 나타낸다. PAN이나 알데히드 화합물의 농도는 O<sub>3</sub>나 NO<sub>2</sub>에 비해 미미한 수준이기 때문에 O<sub>3</sub>와 NO<sub>2</sub>의 합을 활용하는 경우가 적지 않다. 본 연구에서는 NO<sub>2</sub> 이외의 다른 질소 산화물에 대한 자료가 없기 때문에 O<sub>3</sub>와 NO<sub>2</sub>를 총산화제로 정의하여 오존농도의 분포 특성을 해석하는 데 활용하였다.



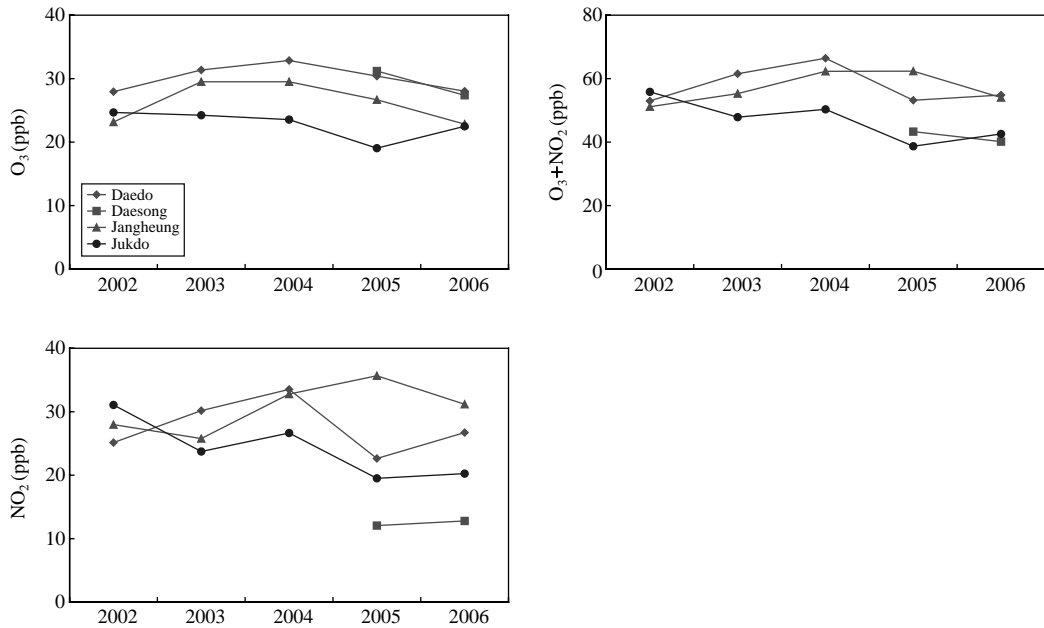


Fig. 9. Variations of yearly mean concentrations of O<sub>3</sub>, NO<sub>2</sub>, total oxidant (O<sub>3</sub>+NO<sub>2</sub>) during 2002-2006.

포항지역의 2002~2006년 사이 O<sub>3</sub>, NO<sub>2</sub>, 총산화제 (O<sub>3</sub>+NO<sub>2</sub>)의 연평균 농도의 변동은 그림 9와 같다. 대도동의 경우 2002년부터 2004년까지 O<sub>3</sub>, NO<sub>2</sub>, 총산화제 (O<sub>3</sub>+NO<sub>2</sub>)의 농도가 증가하다가 감소하는 경향을 보인다. 장흥동의 경우 오존농도는 2003년에 최고치를 나타낸 후 2006년까지 감소하는 경향을 나타내지만, 총산화제의 농도는 2005년까지 계속해서 증가하다가 2006년에는 감소하였다. 대도동과 장흥동의 총산화제 농도는 비슷한 수준이었지만 오존농도는 대도동이 높았다. 이것은 장흥동의 경우 상대적으로 높은 농도로 존재하는 NO가 오존과 반응하여 NO<sub>2</sub> 또는 다른 질소산화물의 형태로 존재하기 때문인 것으로 보인다. 죽도동의 경우 NO<sub>2</sub> 농도가 대도동이나 장흥동과 비슷한 수준이었던 2002년에는 오존농도가 이들 두 지역과 비슷하게 나타났지만 NO<sub>2</sub> 농도가 2006년까지 급격히 감소하면서 O<sub>3</sub>와 총산화제의 농도가 다른 두 지역에 비해 훨씬 낮은 수준을 보이는 경향을 알 수 있다. 따라서 죽도동은 NO<sub>x</sub>의 감소가 O<sub>3</sub>의 감소로 이어진 것으로 보인다. 대송면의 경우 NO<sub>2</sub>가 다른 세 지점에 비해 상당히 낮아 O<sub>3</sub> 농도는 대도동과 비슷한 수준이었지만 총산화제는 대도동에

비해 훨씬 낮고 O<sub>3</sub> 농도가 상대적으로 훨씬 낮은 죽도동과 비슷한 수준인 것을 알 수 있다. 이것은 생성된 O<sub>3</sub>이 계속해서 NO와 반응하여 다른 질소산화물을 생성할 수 있을 만큼 NO가 존재하는 다른 지역과 달리 NO 농도가 절대적으로 부족한 것이 O<sub>3</sub>가 다른 지점에 비해 상대적으로 높게 나타나는 주요 원인이 되는 것으로 평가된다. Oh and Kim (2002)도 서울, 부산, 대구의 경우 NO<sub>x</sub> 배출원이 집중된 산업지역과 도심지역이 외곽지역에 비해 O<sub>3</sub> 농도가 낮은 것을 확인하였다. 물론 VOCs/NO<sub>x</sub>비가 오존농도에 큰 영향을 주었을 것으로 추정되지만 VOCs에 대한 측정자료가 없는 현재로는 이에 대한 정확한 평가를 내릴 수 없다. 향후 VOCs에 대한 지속적인 측정을 통해 자료 확보가 선행되어야 지역별 오존 분포 및 고농도 오존의 발생 원인에 대한 좀 더 다양한 분석을 통해 효과적인 오존오염 저감대책을 강구할 수 있을 것으로 사료된다.

NO에 의해 오존농도가 감소하는 현상인 NO 적정에 의해 낮 시간대에 NO<sub>x</sub> 배출량이 많은 오염원 인근 지역에서 O<sub>3</sub> 농도가 감소될 수 있다(Sillman, 1999). Sillman에 의하면 NO<sub>x</sub> 농도가 50 ppb 이상에서 오존

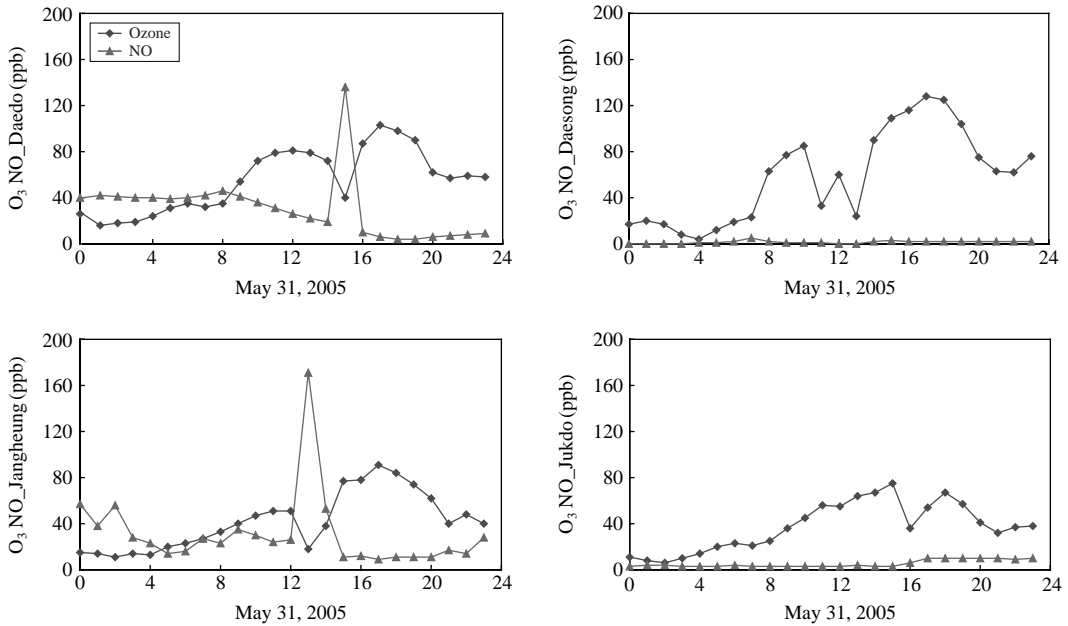


Fig. 10. Diurnal variations of O<sub>3</sub> and NO concentrations on May 31, 2005.

농도보다 높을 때 NO 적정이 확연하게 식별될 수 있다. 포항에서도 2005년 5월 31일 NO 적정에 의한 오존의 감소로 보이는 현상이 나타났다(그림 10 참조). NO의 변화는 풍향의 급격한 변화와 동반하며, 주변 지역의 NO 발생원에서 순간적으로 대량 배출된 NO가 풍향의 변화에 따라 풍하지역에 영향을 미친 것으로 판단된다. 대도동과 장흥동에서는 14:00시에서 16:00시 사이에 10~20 ppb 수준이던 NO 농도가 각각 130 ppb와 170 ppb 정도까지 급격히 증가한 후 다시 감소하였다. 이때 오존농도는 대도동에서는 약 80 ppb에서 40 ppb 정도로 감소하였고, 장흥동에서는 50 ppb에서 20 ppb 정도까지 감소하였다. 광화학반응에 의한 오존생성이 가장 활발한 때에 오존이 급격히 감소한 것은 고농도의 NO가 오존을 효과적으로 소멸시킨 결과로 추정된다. 이때 NO 농도의 급격한 증가와 동반된 오존의 감소는 Sillman에 의해 제시된 조건을 만족하고 있다. NO 농도가 낮을 때도 정도의 차이는 있지만 오존농도의 감소에 영향을 줄 것이다. 늦은 오후와 저녁에는 광화학반응에 의한 오존생성이 미약하기 때문에 차량 등에서 배출되는 NO에 의해 오존이 효과적으로 감소될 수 있다.

그림 11의 단계별 누적빈도분포에서 낮은 농도인 ~10 ppb에서 빈도가 높고 대도동에서 더욱 뚜렷하다. 이런 분포는 NO의 국지적 배출에 의한 영향이 크고 장거리 이동에 의한 영향이 적은 지역일수록 현저하며, 국지적 NO 배출에 의한 영향이 적을수록 최빈농도를 중심으로 볼록한 모양의 분포를 나타낸다(Ghim, 2000). 공단지역에 위치한 장흥동의 경우 NO<sub>x</sub> 농도가 다른 측정소에 비해 높아 NO 적정에 의한 오존제거 효과도 다른 측정소에 비해 더 큰 것으로 추정할 수 있다. 다른 측정소에 비해 NO<sub>x</sub> 농도가 훨씬 낮았던 대송면에서는 NO 적정효과가 아주 미미한 것으로 추정된다.

### 3.6 기상의 영향

어떤 지역의 오존은 광화학반응에 의한 국지적 생성과 지역적 이동에 의해 영향을 받기 때문에 주간 광화학반응에만 영향을 미치는 일사량에 비해 풍향과 풍속 등 공기의 이동에 의한 영향까지 반영된 기온이 오존과 더 큰 상관성을 나타내게 된다. 20~25°C 이하에서는 기온이 광화학적 오존생성에 거의 영향을 나타내지 않지만 30°C 이상에서는 영향이 급격히

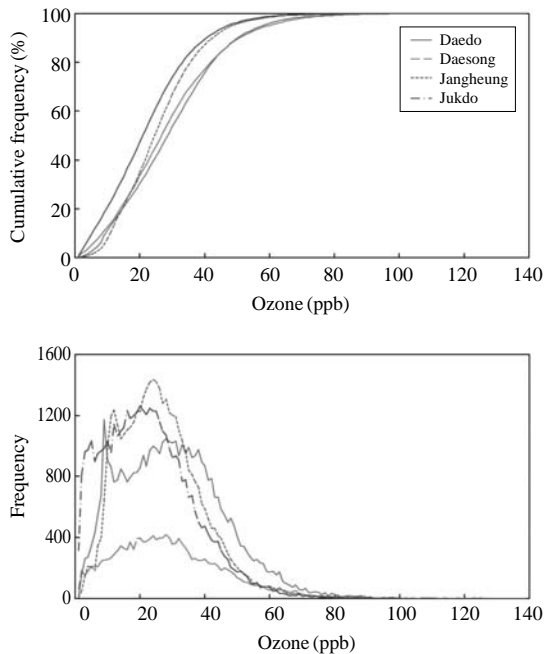


Fig. 11. Cumulative frequency distributions and frequency distributions of ozone concentrations during 2002-2006.

커진다(Camaliere *et al.*, 2007; NRC, 1991). 서울/수도권의 경우 일간 최고 기온이 30°C 이상인 일수와 오존농도가 80 ppb를 초과하는 일수가 뚜렷한 경향성을 보였다(Ghim, 2000). 포항의 경우에도 계절에 따라서 큰 차이를 보였지만 오존에 대한 온도효과가 확인되었다. 1월에는 기온과 오존과의 상관성이 없지만 기온이 상승하는 4~6월에는 4개 측정소의 평균 오존농도의 일 최고치와 일 최고온도 사이의 결정계수( $R^2$ )가 0.23~0.37로서 서로 상관성을 나타내며, 상관관계식에 따르면 4~6월에 나타난 온도효과가 10%/°C로서 미국에서 온도효과가 큰 지역인 오대호 부근과 대서양 연안 해안 도시지역의 4~5%/°C보다 2배 정도 더 컸다(Camaliere *et al.*, 2007). 기온영향에 대한 결정방법이 다르기 때문에 그 정도를 직접 비교하기는 어렵지만 포항지역의 기온효과가 상당히 큰 수준인 것으로 볼 수 있다.

공기의 이동방향과 경로는 오존의 생성과 이동에 큰 영향을 주게 되고, 이동 경로에 있는 지역의 오존 전구물질의 배출이나 오존생성이 포항지역에 영향을 주게 된다(Camaliere *et al.*, 2007; Kim *et al.*, 2007; Oh

*et al.*, 2004). 앞에 언급된 것처럼 장마철인 7월에 강우에 의해 대기 중 오존 전구물질들이 효과적으로 제거될 뿐만 아니라 일사량이 감소하여 광화학반응에 의한 오존생성이 감소하였다. 풍향, 강우 등과 같은 여러 가지 기상인자들이 오존에 영향을 주는 것으로 알려져 있지만 본 연구에서는 이에 대한 구체적인 분석은 하지 않았다. 수도권에서 고농도 오존의 특성 분석에서 오존과 전구물질의 수송과 축적을 결정짓는 기상의 역할에 대해 강조한 것처럼 포항지역에서도 기상의 영향에 대한 세밀한 연구가 필요하다(Oh *et al.*, 2005).

#### 4. 결 론

포항시의 대기오염측정망이 설치된 대도동, 죽도동, 장흥동과 대송면에서 각각 2002~2006년과 2005~2006년에 측정된 자료를 활용하여 오존농도의 시계열 특성과 지역적 분포 및 고농도 발생의 원인을 파악하였다. 포항시 오존농도는 1년 중 4월에서 6월 사이에 농도가 가장 높았다. 4월, 5월, 6월의 월평균 오존농도가 대도동의 경우 각각 38 ppb, 40 ppb, 41 ppb, 41 ppb이었고, 대송면의 경우 각각 36 ppb, 42 ppb, 48 ppb, 44 ppb이었다. 오존농도의 일교차도 동일한 경향을 나타내었으며, 오존농도가 가장 높은 5월의 대도동, 대송면, 장흥동, 죽도동의 오존농도 일교차는 각각 30~54 ppb, 30~56 ppb, 26~41 ppb, 22~39 ppb 사이였다. 이런 특성은 평균 일사량과 강우에 크게 영향을 받는 것으로 나타났다. 포항지역 오존은 일사량이 가장 높은 13시경보다 지연된 늦은 오후인 17시에 최고농도에 도달하였다. 늦은 오후까지 오존농도가 높게 유지되는 것은 오존 및 전구물질의 지역적 이동 및 축적에 기인한 것으로 추정된다. 포항지역의 야간 오존농도는 고농도 오존월(4~6월)과 저농도 오존월(11~1월)에 각각 30 ppb와 20 ppb 정도이었으며, 주간에 광화학반응에 의해 생성되는 오존량에 의존하였다. 이것은 우리나라 다른 지역에 비해 야간 오존농도가 2배 정도 높은 것으로 보고된 여수 산업단지과 비슷한 수준이다. 공단지역인 장흥동을 제외한 다른 측정소는 주중-주말간 차이가 나타나지 않았다. 장흥동의 오존은 수요일에서 금요일 사이 40.0~41.5 ppb 수준에 있다가 주말에는 증가하여 일요일에

는 45.7 ppb까지 도달하였다. 이것은 공단지역인 장흥동에 위치한 공장의 VOCs와 NO<sub>x</sub> 배출의 주간변화가 오존농도에 어느 정도 영향을 준 것으로 추론된다. 대도동, 장흥동, 죽도동의 경우 80 ppb를 기준으로 한 초과일수와 초과시간수는 2002년부터 2006년까지 각각 65일, 30일, 16일과 229시간, 72시간, 45시간이었고, 대송면은 2005년부터 2006년까지 각각 37일과 123시간이었다. 여수산단이 위치한 광양만권에 비해 고농도 오존이 발생할 확률이 상대적으로 훨씬 낮은 수준이다. 포항지역의 연평균 오존농도는 대도동과 대송면이 높은 편이지만 연평균 총산화제(O<sub>3</sub>+NO<sub>2</sub>)의 농도는 대도동에 비해 대송면이 낮고, 오존농도가 낮았던 장흥동은 비슷한 수준이었다. 이것은 장흥동의 경우 다른 지점에 비해 상대적으로 배출량이 큰 NO가 오존을 제거하면서 NO<sub>2</sub>와 같은 산화물로 존재하기 때문인 것으로 보인다. 죽도동의 경우 NO<sub>2</sub> 농도가 대도동이나 장흥동과 비슷했던 2002년에는 오존농도가 두 지역과 비슷했지만 NO<sub>2</sub> 농도가 다른 두 지역에 비해 훨씬 낮게 나타난 것은 NO<sub>x</sub>의 감소가 O<sub>3</sub>의 감소로 이어진 것으로 보인다. 대송면의 경우 O<sub>3</sub> 농도는 대도동과 비슷하였지만 NO<sub>2</sub>가 다른 세 지점에 비해 상당히 낮아 총산화제는 대도동에 비해 훨씬 낮고 O<sub>3</sub> 농도가 상대적으로 낮은 죽도동과 비슷한 것으로 볼 때 O<sub>3</sub>을 효과적으로 제거할 정도의 NO가 존재하지 않기 때문에 O<sub>3</sub>이 높은 것으로 추정된다. 향후 포항지역의 오존 분포 및 고농도 오존의 발생 원인을 좀 더 명확히 밝히고 효과적인 오존오염 저감정책을 개발하는 데 본 연구가 기초자료로 활용될 수 있기를 기대한다. VOCs 농도와 VOCs/NO<sub>x</sub>비는 NO<sub>x</sub>와 함께 오존농도 변화의 중요한 요인이지만 포항지역의 측정 자료가 존재하지 않아 오존의 특성을 이해하는 데 한계가 있었다. 향후 이 지역의 VOCs 농도의 측정 및 이를 이용한 오존농도 변화의 원인의 규명이 필요한 것으로 사료된다.

## 감사의 글

본 연구는 환경부 지정 경북지역환경기술개발센터의 2007년 연구비 지원으로 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

## 참 고 문 헌

- Akimoto, H. (2003) Global air quality and pollution, *Science*, 302, 1716-1719.
- Atkinson-Palombo, C.M., J.A. Miller, and R.C. Balling, Jr. (2006) Quantifying the ozone "weekend effect" at various locations in Phoenix, Arizona, *Atmos. Environ.*, 40, 7644-7658.
- Burley, J.D. and J.D. Ray (2007) Surface ozone in Yosemite National Park, *Atmos. Environ.*, 41, 6048-6062.
- Camalier, L., W. Cox, and P. Dolwick (2007) The effects of meteorology on ozone in urban areas and their use in assessing ozone trends, *Atmos. Environ.*, 41, 7127-7137.
- Chou, C.C.K., S.C. Liu, C.Y. Lin, C.J. Shiu, and K.H. Chang (2006) The trend of surface ozone in Taipei, Taiwan, and its causes: Implications for ozone control strategies, *Atmos. Environ.*, 40, 3898-3908.
- Ghim, Y.S. (1997) Indication of photochemical air pollution in the greater Seoul area, 1990 to 1995, *J. Korea Air Pollution Res. Assoc.*, 13(1), 41-49. (in Korean with English abstract)
- Ghim, Y.S. (2000) Trends and factors of ozone concentration variations in Korea, *J. Korean Soc. Atmos. Environ.*, 16(6), 607-623. (in Korean with English abstract)
- Ghim, Y.S. and H.S. Oh (1999) Studies of high-ozone episodes in the greater Seoul area between 1990 and 1997, *J. Korean Soc. Atmos. Environ.*, 15(3), 267-280. (in Korean with English abstract)
- Ha, H., S.D. Lee, J.K. Lee, C.O. Park, and T.R. Mun (2006) Characteristics of ozone concentration and temporal-spatial distribution in Kwangyang-Bay, *J. Korean Soc. Atmos. Environ.*, 22(5), 642-652. (in Korean with English abstract)
- Kim, H.S., J.H. Kim, and H.J. Lee (2004) The analysis of the nocturnal ozone variations over Kangreung and Wonju, *J. Korean Earth Sci. Soc.*, 25(6), 474-483. (in Korean with English abstract)
- Kim, J.H. and Y.P. Kim (2003) The daily concentrations at Gwanak and City Hall measurement data between 1996 and 2000, *J. Korean Soc. Atmos. Environ.*, 19(5), 611-619. (in Korean with English abstract)
- Kim, Y.K., S.Y. Lee, Y.K. Lim, and S.K. Song (2007) Design and assessment of an ozone potential forecasting model using multi-regression equations in Ulsan metropolitan area, *J. Korean Soc. Atmos. Environ.*,

- 23(1), 14-28. (in Korean with English abstract)
- Lee, H.W., W.S. Jung, H.G. Kim, and S.H. Lee (2004) A study of atmospheric field around the Pohang for dispersion analysis of air pollutants-Numerical simulation of wind field, *J. Korean Soc. Atmos. Environ.*, 20(1), 1-15. (in Korean with English abstract)
- Marr, L.C. and R.A. Harley (2002) Spectral analysis of weekday-weekend differences in ambient ozone, nitrogen oxide, and non-methane hydrocarbon time series in California, *Atmos. Environ.*, 36, 2327-2335.
- Monks, P.S. (2000) A review of the observations and origins of the spring ozone maximum, *Atmos. Environ.*, 34, 3545-3561.
- Nair, P.R., D. Chand, S. Lal, K.S. Modh, M. Naja, K. Parameswaran, S. Ravindran, and S. Venkataramani (2002) Temporal variations in surface ozone at Thumba (8.61N, 771E)-A tropical coastal site in India, *Atmos. Environ.*, 36, 603-610.
- Naja, M., S. Lal, and D. Chand (2003) Diurnal and seasonal variabilities in surface ozone at a high altitude site Mt Abu (24.6°N, 72.7°E, 1,680 m asl) in India, *Atmos. Environ.*, 37, 4205-4215.
- NRC (National Research Council) (1991) Rethinking the Ozone Problem in Urban and Regional Air Pollution, National Academic Press, Washington, D.C.
- Oh, I.B. and Y.K. Kim (2002) Surface ozone in the major cities of Korea: Trends, diurnal and seasonal variations, and horizontal distributions, *J. Korean Soc. Atmos. Environ.*, 18(4), 253-264. (in Korean with English abstract)
- Oh, I.B. and Y.K. Kim (2004) The influence of long-range transport on springtime nocturnal ozone enhancement in Seoul, *J. Korean Soc. Atmos. Environ.*, 20(4), 503-514. (in Korean with English abstract)
- Oh, I.B., Y.K. Kim, and M.K. Hwang (2004) Effects of late sea-breeze on ozone distributions in the coastal urban area, *J. Korean Soc. Atmos. Environ.*, 20(3), 345-360. (in Korean with English abstract)
- Oh, I.B., Y.K. Kim, and M.K. Hwang (2005) Ozone pollution patterns and the relation to meteorological conditions in the greater Seoul area, *J. Korean Soc. Atmos. Environ.*, 21(3), 357-365. (in Korean with English abstract)
- Pohang City (2007) Statistical Year Book of Pohang, Pohang. (in Korean)
- Pont, V. and J. Fontan (2001) Comparison between weekend and weekday ozone concentration in large cities in France, *Atmos. Environ.*, 35, 1527-1535.
- Pudasainee, D., B. Sapkota, M.L. Shrestha, A. Kaga, A. Kondo, and Y. Inoue (2006) Ground level ozone concentrations and its association with  $\text{NO}_x$  and meteorological parameters in Kathamandu Valley, Nepal, *Atmos. Environ.*, 40, 8081-8087.
- Qin, Y., G.S. Tonnesen, and Z. Wang (2004) Weekend/weekday differences of ozone,  $\text{NO}_x$ , CO, VOCs,  $\text{PM}_{10}$  and the light scatter during ozone season in Southern California, *Atmos. Environ.*, 38, 3069-3087.
- Seinfeld, J.H. and S. Pandis (1998) Atmospheric Chemistry and Physics: From Air Pollution to Climate Change, John Wiley & Sons, New York.
- Sillman, S. (1999) The relation between ozone,  $\text{NO}_x$  and hydrocarbons in urban and polluted rural environments, *Atmos. Environ.*, 33, 1821-1845.