

碩士學位論文

제주지역 대기중 오존 농도의  
시공간적 분포 특성



濟州大學校 大學院

環境工學科

金 大 峻

2003 年 12 月

# 제주지역 대기중 오존 농도의 시공간적 분포 특성

指導教授 李 起 浩

金 大 峻

이 論文을 工學碩士學位 論文으로 提出함



제주대학교 중앙도서관  
JEJU NATIONAL UNIVERSITY LIBRARY

2003 年 12 月

金大峻의 工學碩士學位 論文을 認准함

審査委員長 許 喆 九 印

委 員 許 木 印

委 員 李 起 浩 印

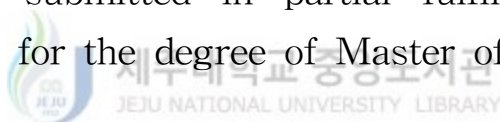
濟州大學校 大學院

2003 年 12 月

# The Characteristics of Temporal and Spatial Distribution of Ambient Air Ozone Concentration in Jeju Island

Dae-Joon Kim  
(Supervised by professor Ki-Ho Lee)

A thesis submitted in partial fulfillment of the  
requirement for the degree of Master of Engineering



2003 . 12 .

This thesis has been examined and approved.

Thesis director, Chul-Goo. Hu, Prof. of Environmental engineering

Thesis director, Mock. Hu, Prof. of Environmental engineering

Thesis director, Ki-Ho. Lee, Prof. of Environmental engineering

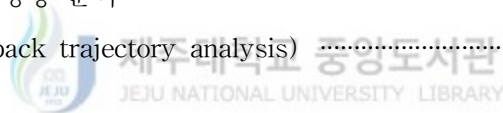
*December, 2003*

Department of Environmental Engineering  
GRADUATE SCHOOL  
CHEJU NATIONAL UNIVERSITY

# 목 차

Summary .....	vi
I. 서론 .....	1
II. 문헌 고찰 .....	3
1. 대기중 오존 .....	3
1.1. 대류권 오존 .....	4
가. 대류권 오존수지에의 영향 요인 .....	5
나. 봄철의 오존 농도 증가 현상(spring ozone maximum) .....	8
다. 지표 오존 농도의 변동 특성 .....	10
1.3. 아시아 동부 지역 대기에서의 오존 변동 .....	12
2. 오존 농도에 미치는 기상인자의 영향 .....	15
3. 오존 고농도의 기준 선정 .....	18
4. 역궤적 분석(back trajectory analysis) 과 HYSPLIT4 모델 .....	20
III. 자료 분석 및 연구 방법 .....	23
1. 연구대상 기간 및 지점 .....	23
2. 대상자료 선정과 처리 및 해석 .....	25
2.1. 오존 농도 자료 .....	25
2.2. 기상 자료 .....	26
2.3. 역궤적 분석 .....	27
IV. 결과 및 고찰 .....	28
1. 오존 농도의 시공간적 변화 특성 .....	28

1.1. 지역별 오존 농도 수준 .....	28
1.2. 오존 농도의 시간적 변화 특성 .....	31
가. 월변화 .....	31
나. 일변화 .....	32
다. $\Delta O_3$ 의 변화 특성 .....	38
1.3. 오존 농도의 출현 특성 .....	38
가. 오존 농도의 계급별 출현 빈도 .....	38
나. 고농도 오존의 출현 빈도 .....	45
다. 오존 고농도일의 출현 특성 .....	48
2. 오존 농도에 미치는 국지 기상 인자의 영향 .....	54
2.1. 일사량의 영향 .....	54
2.2. 기온의 영향 .....	56
2.3. 강수에 의한 영향 분석 .....	58
2.4. 국지풍의 영향 분석 .....	58
3. 역궤적 분석(back trajectory analysis) .....	63
V. 결론 .....	69
VI. 참고문헌 .....	71



## List of Figures

Fig. 1. The location of air quality monitoring sites in Jeju. ....	24
Fig. 2. Monthly variation of 1-hr average ozone concentration from Jan., 2000 to Nov., 2003 in Jeju. ....	31
Fig. 3. Diurnal variation of ozone concentration according to each year from Jan., 2000 to Nov., 2003 in Jeju. ....	33
Fig. 4. Diurnal variation of ozone concentration according to each season, from Jan., 2000 to Nov., 2003 in Jeju. ....	35
Fig. 5. Monthly variation of 1-hr average ozone concentration and $\Delta O_3$ from Jan., 2000 to Nov., 2003 in Jeju. ....	37
Fig. 6. Frequency of 1-hr average ozone concentration from Jan., 2000 to Nov., 2003 in Jeju. ....	39
Fig. 7. Frequency distribution of 1-hr average ozone concentration according to each season from Jan., 2000 to Nov., 2003 in Jeju. ....	40
Fig. 8. Frequency distribution of 1-hr average ozone concentration according to ozone season and non-ozone season from Jan., 2000 to Nov., 2003 in Jeju. ....	42
Fig. 9. Frequency distribution of 1-hr ozone concentration from Jan., 2000 to Nov., 2003 in Jeju. ....	43
Fig. 10. Frequency distribution of 1-hr ozone concentration during the ozone season and non-ozone season in Jeju. ....	44
Fig. 11. Frequency that 1-hr average ozone concentration exceeded 60 ppb from Jan., 2000 to Nov., 2003 in Jeju. ....	47
Fig. 12. Diurnal frequency that the 1-hr average ozone concentration exceeded 60 ppb from Jan., 2000 to Nov., 2003 in Jeju. ....	48
Fig. 13. Monthly frequency of days exceeded of 60 ppb from Jan., 2000 to Nov., 2003 in Jeju. ....	50
Fig. 14. Comparison of diurnal variation of ozone concentration	

between high-level(HL) and yearly average level(AVG). .....	52
Fig. 15. Diurnal variation of mean NO <sub>2</sub> concentration according to high level day and normal day from Jan., 2000 to Nov., 2003 in Jeju. ....	53
Fig. 16. Scatterplot of daily maximum ozone concentration and daily maximum solar radiation during ozone season, from Jan., 2000 to Nov., 2003 in Jeju. ....	55
Fig. 17. Daily maximum 1-hr ozone concentration vs daily maximum temperature during the ozone season, from Jan., 2000 to Nov., 2003 in Jeju. ....	57
Fig. 18. Frequency of 8-hr average ozone concentration for rain day and non-rain day from Jan., 2000 to Nov., 2003 in Jeju. ....	59
Fig. 19. (a)frequency of wind direction and (b)yearly average ozone concentration according to wind direction with 1-hr mean data from Jan., 2003 to Nov., 2003 in Jeju. ....	60
Fig. 20. Ozone concentration with wind speed and wind direction at Gosan and Donghong from Jan., 2002 to Nov., 2003 in Jeju. ....	62
Fig. 21. Air mass back trajectory of 850 hpa for high level day during 2002 at donghong site. ....	65
Fig. 22. Air mass back trajectory of 850 hpa for high level day during 2003 at donghong site. ....	66
Fig. 23. Air mass back trajectory of 850 hpa for low level day during 2002 at donghong site. ....	67
Fig. 24. Air mass back trajectory of 850 hpa for low level day during 2003 at donghong site. ....	68

## List of Tables

Table 1. Description of air quality monitoring site and measured period in Jeju .....	25
Table 2. Statistical summary of 1-hr and 8-hr average ozone concentration measured from Jan., 2000 to Nov., 2003 in Jeju .....	29
Table 3. The summary of seasonal ozone concentration for the period from Jan., 2000 to Nov., 2003 in Jeju .....	30
Table 4. Number of samples exceeded the 1-hr average ozone concentration of 60 ppb from Jan., 2000 to Nov., 2003 in Jeju .....	46
Table 5. Number of days exceeded the 8-hr average ozone concentration of 60 ppb from Jan., 2000 to Nov., 2003 in Jeju .....	49





## Summary

This study has been performed to clarify the characteristics of temporal and spatial distribution of surface ozone concentration over Jeju Island considered as one of the cleanest areas in Korea with low emissions of air pollutants.

Ozone data are monitored at four sites in Jeju Island. These monitoring sites are located at two urban area(referred to Ido and Donhong), coastal area(Gosan site) and forest site(Chuna site). Ozone data has been routinely collected at these sites for the late four years. The measurements are reported in hourly intervals which make them applicable for diurnal as well as seasonal studies. Meteorological parameters have been measured routinely at near these sites.

All stations show the bimodal characteristic of the seasonal cycle with the peaks on spring and autumn and a significant summer minimum. However, the patterns of diurnal variations at rural station, i.e., Gosan and Chuna sites are considerably different to those at urban stations such as Ido and Donghong sites.

Compared with the variation pattern of monthly mean ozone concentration, that of  $\Delta O_3$  is very similar and  $\Delta O_3$  values are exceeded 30 ppb at urban stations. This may be that urban stations are more influenced by local photochemical reactions rather than rural stations.

Interpretation of frequency distributions of hourly average ozone concentrations are made to clarify the effects of transport on the ozone concentration variation. Variation of ozone concentration over Jeju Island appeared to be determined by the influence of air mass transport from out side rather than local emissions. These effects are apparently shown on the non ozone season.

In order to assess the potential role of meteorology in ozone formation, the meteorological parameters are monitored together with ozone concentration at all stations. The relationships of meteorological parameters to the corresponding ozone concentration are found to be insignificant in Jeju Island. However, at Gosan and Donghong stations, when the sea breeze with moderately strong wind speed of 4~8 m/s is blowing toward the station, the ozone concentration is highly increased.

The result of back trajectory analyses used by HYSPLIT4 shows that air quality of ozone over Jeju Island is determined by the influence of continental air mass which originated from China and Mongolia or oceanic air mass from the Pacific.



# I. 서론

성층권 오존은 대기권 전체 오존의 90%를 차지하지만 그 양은 공기 100만 분자 당 10분자 정도로 아주 적은 양임에도 불구하고 토양, 동·식물에 유해한 자외선을 흡수하여 차단함으로써 환경에 이로운 역할을 담당하고 있다(김경열과 이강웅, 1999). 반면 대류권 오존은 차량 및 산업과정에서 배출 되는 질소산화물(NOx), 휘발성 유기 화합물(VOCs), 탄화수소류(HCs) 등의 1차 오염물질이 복잡한 광화학 반응에 의해 2차적으로 생성되며 광화학적 스모그를 일으켜 도시의 시정 감소 또는 식물 중을 손상시킬 뿐만 아니라 점막을 자극하여 인간의 건강에 해를 미치는 등 악영향을 주는 유해 물질로 보고되고 있으며 그 자신은 온실가스로 작용하는 동시에 광분해로 인해 생성된 OH 기가 다른 온실기체의 대류권 수명을 조절하여 간접적으로 지구 온난화에 기여한다(대기오염개론). Fishman 등(1979)은 20세기 말까지 대류권 오존 농도가 2배 정도 증가할 것이며 이로 인해 기온은 1°C 정도 상승할 것이며 오존 농도가 높은 북반구에서 그 영향이 더욱 클 것이라고 예측하기도 했다. 또한, 우리나라에서 이루어진 지표 오존의 변동 특성에 관한 연구는 대부분이 대도시 지역 또는 그 인접 지역에서 관측된 자료를 이용하여 오존 농도에 영향을 주는 요인들을 밝히려고 시도해 왔으며(김민영 등, 1989; 정용승 등, 1991; 신찬기 등, 1992), 우리나라의 주요 대도시 지역의 지표 오존 농도는 매년 지속적으로 증가하고 있으며, 특히 오존의 평균농도 상승보다는 고농도 발생일의 증가가 뚜렷하게 나타나는 것으로 보고되고 있다(오인보와 김영성, 2002).

이러한 연구 사례들을 종합해 보면, 그 동안의 지표 오존에 관한 연구가 대도시 지역에 치중된 우리나라의 경우에도 마찬가지이겠지만 대도시에서의 오존 농도 변동이 도시 지역 내에서의 생성과 소멸에만 기인하는 것이 아니라 대기 운동과 관련된 수평 및 수직 수송에 의한 영향도 중요한 요소이기 때문에, 대류권 오존의 시공간적 분포 특성 및 그 변동원인을 파악하기 위해서는 고층관측에 의한 성층권 오존 유입 과정, 장거리 수송 과정, 그리고 지역 내 각종 배출원의 영

향 등에 관해 종합적으로 검토해야만 하는 것으로 판단된다.

따라서 인위적 요인의 기여가 최소화 된 청정한 대기 상태를 보이는 배경농도 특성에 관한 연구가 필요함을 알 수 있다(Angle와 Sandhu, 1989; Wakamatsu 등, 1989; Sunwoo 등, 1994; Mueller, 1994; Tateishi 등, 1994).

우리나라에서 청정한 대기 상태를 지닌 대표적인 지역 중의 하나로 알려진 제주도 지역에서의 지표 오존 농도는 31.1~44.0 ppb 수준인 것으로 알려져 있다. 이는 제주도 서부지역의 해안가에서 운영되고 있는 국가 배경 농도 측정망인 고산리 지점에서 측정된 지표 오존 농도 수준으로써 우리나라의 대표적인 대도시인 서울, 부산, 대전, 울산 등의 지역에 비해 훨씬 높은 오존농도 수준이라 할 수 있다. 그렇지만 제주도 고산리는 제주도 서쪽 끝의 해안변에 위치하고 있기 때문에 남북으로 제주시와 서귀포시가 위치하고 이들 도시를 중심으로 동서로는 대부분 농경지역으로 이루어져 있고, 특히 해발 1950m의 한라산을 정점으로 원추형으로 형성되어 있으면서 전반적으로 산림이 잘 발달된 지역적 특성을 지닌 제주 지역의 대기질을 대표한다고 보긴 어렵다.

최근에 한라산 남쪽에 위치한 서귀포시 도심 주거지역에 대기질 관측소가 새로이 구축되어 운영됨에 따라 제주도에선 해안변의 고산리 지역과 제주시와 서귀포시의 도심 지역에 각각 1개소의 측정소가 가동됨에 따라 제주지역의 대기질을 보다 구체적으로 파악할 수가 있게 되었다. 그리고 제주 지역에서 비교적 높은 고지대에 삼림지역이 많이 분포함에 따라 이러한 지리적 여건을 반영하기 위해 해발 700m 삼림지역내에 별도로 대기질 관측소를 설치 운영하기에 이르렀다.

이에 본 연구에서는 제주도 전역을 대상으로 오존 농도의 분포 및 변동 특성을 보다 구체적으로 해석하여 청정한 제주지역의 대기 중 오존의 거동을 파악하고자 하였다. 이를 위해 제주에서 도시지역이라 할 수 있는 이도동과 동홍동, 해안지역인 고산리, 삼림지역인 천아오름의 4개 측정소로부터 지표 오존 농도 관측 자료를 수집하여 지표 오존 농도의 지역별 분포 특성 및 시간적인 변동 특성을 고찰하고 오존 농도 변화에 대한 기상인자의 영향을 밝히는 한편, 고농도 오존 발생일 출현 특성의 분석 등을 행하였다.

## II. 문헌 고찰

### 1. 대기 중 오존

오존은 지구 대기에서 미량으로 존재하며, 자연적으로 생성된 반응성이 강한 산화성 기체이다. 그리스어로 ozein은 냄새가 난다는 의미로 19세기 중반에 C. F. Schönbein이 발견했으며, 그는 공기 중에서 오존을 최초로 측정하여 대기 중에 독특한 냄새를 지닌 기체가 존재한다고 주장했다. 이 기체가 오늘 날의 오존이고 19세기 후반에 오존은 지표 가까이에서 보다는 상부 대기층에서 더 높은 농도로 존재한다고 밝혀졌다. 상층 대기에 오존이 존재한다는 사실을 화학적으로 설명하려는 시도가 거의 70년 전에 시작되었지만 최근 30년 이내에 성층권 오존에 대한 다른 미량의 대기 성분들의 역할이 알려지면서 인위적으로 방출된 물질이 성층권에서 자연적인 오존 수준을 심각하게 감소시킬 수 있는 잠재력을 지니고 있다는 사실이 제기되었다. 그와 비슷한 시기에, 아이러니하게도, 인위적인 배출로 인해 대류권에서의 오존은 증가된다는 사실이 알려지게 된다. 성층권 오존은 태양 자외 복사선을 막는데 필수적인 반면에 지표의 오존은 농도가 높으면 인간의 호흡기에 영향을 주는 등 해로운 물질로서 작용한다. 대기권에서 이처럼 상반된 오존의 이중적인 역할로 인하여 성층권 오존은 좋은 오존이고 대류권 오존은 나쁜 오존이라는 인식을 낳기까지 했다.

지구 대기에서 오존의 90% 이상은 성층권에서 발견되는데 이곳에서는 태양에서 방출되는 자외선 복사를 흡수하는 중요한 역할을 하게 된다. 성층권과 비교하여 대류권 오존의 자연적인 농도는 낮는데, 보통 혼합비(mixing ratio : molecules of O<sub>3</sub>/molecules of air; 10 ppb =  $2.5 \times 10^{11}$  molecules cm<sup>-3</sup>, 298 K, 해면 기준에서)로서 수십 ppb 수준이고, 성층권에서 최고 혼합비를 보일 때는 10,000 ppb (10 ppm) 이상이 된다. 자연적으로 발생하는 오존의 상당량(대기 전체 오존의 약 10에서 15 % 정도)이 대류권에서 발견되는데(Fishman 등, 1990),

대기 중 오존의 총량은 성층권과 대류권을 합해도 극히 적다. 원래 오염되지 않은 대류권 오존의 혼합비는, 대류권 상부에서는 다소 높은 혼합비를 보이지만, 대체로 10에서 40 ppb의 범위를 나타낸다.

### 1.1. 대류권 오존

대류권 오존은 지역 대기에서 인간에 미치는 영향에 관한 지표로서 중요할 뿐 아니라 식물체의 독성과 온실효과의 관점에서도 매우 중요하다. 또한 대류권에서 오존은 미량 기체에 지나지 않지만 대기의 산화능력을 제어하는 역할을 한다. 오존과 광화학적 유도체인 OH가 대부분의 환원 기체에 대해서 주요 산화제로서 작용한다. 만일 오존이 없다면, 일산화탄소(CO), 탄화수소(HC, hydrocarbons) 그리고 대부분의 황 및 반응성 질소 화합물은 실질적으로 현재 대기가 지니고 있는 이상의 수준으로 축적될 것이다. 환경적으로는 지표에서의 오존이 많으면 인체 건강과 식물체에 해로운 영향을 미치게 되므로 주요 오염물질이 된다.

오랜 기간동안 대류권 오존의 주요 발생원으로서 성층권에서 대류권으로 유입된 오존이 지표에 이르러 파괴되는 일련의 과정만을 생각해 왔다(Junge, 1962; Danielsen, 1968; Fabian와 Pruchniewz, 1977). 오염된 지역에서 주위 대기에 존재하는 오존은 광화학적 생성에 기인한다는 사실에 대해서는 Crutzen(1973)과 Chameides와 Walker(1973)가 1970년대 초 HOx와 NOx의 촉매 하에서 CH<sub>4</sub>와 CO가 광화학적으로 산화될 때 상당량의 오존이 생성된다고 주장하기 전까지는 알지 못했다. 지난 20여 년 동안에 대류권의 오존 수지(ozone budget)에 대한 대류권 화학과 수송의 기여도를 결정하고자 다양한 규모(scale)에 대해서 실험적으로 또는 모델을 이용한 많은 시도가 진행되었고, 최근에 지구적인 3차원 모델(global three-demensional model)이 개발되면서 대류권 오존의 지구적인 수지는 대류권에서의 광화학적 생성과 소멸에 의해서 크게 지배되고 있다는 사실을 폭넓게 뒷받침하고 있다.

## 가. 대류권 오존수지에의 영향 요인

최근에 이르기까지, 대류권 오존의 분포는 기본적으로 오존존데, 지표 그리고 항공기 관측에 의해서 파악되고 있다. 지표 오존 관측을 통해서 보면 선진국은 물론이고 개발도상국에서도 위험 수준의 오존이 흔하게 나타나고 있다. 도시 지역 내 또는 인근에서의 오존 농도가 가장 높게 기록되고는 있지만, 전원지역에서의 오존 수준도 민감한 식물에 피해를 입힐 수 있을 정도로 충분히 높은 것으로 나타나고 있다.

지구 전체에 대한 장기간 평균 오존 농도의 기압-위도 분포를 보면, 오존 농도는 대류권을 통한 하향 플럭스로 인해 대체로 고도에 따라서 증가하고 있음을 알 수 있고(London와 Liu, 1992), 중간 및 상부 대류권 (500~200 hPa)에서는 북반구 중위도에서의 농도가 남반구의 거의 2배에 달함을 알 수 있다. 지표 침적은 해양보다 육상에서 훨씬 빠름에도 북반구와 남반구 사이에서 오존 농도에 차이가 나타나는 것은 북반구에서 광화학적 발생원 또는 성층권 플럭스가 더욱 크기 때문이라 할 수 있다.

Stohl 등(1999)은 Alps와 북쪽 Apennines 지역을 중심으로 지상 및 연직 오존 관측자료, 인공위성 자료 등과 3차원 궤적모델을 통한 결과자료를 비교 분석하여 성층권에 존재하는 오존이 대류권 상부를 통해 지표부근까지 내려왔음을 밝힌 바 있다. 또한, Murao 등(1990)은 1987년 봄철에 일본 Sapporo의 교외지역의 Teine 산 근처에서의 오존 자료 분석을 통하여 이동하는 기압능과 기압골 시스템에서 고기압 패턴과 함께 오존의 하향 수송을 확인하였고, 대류권계면 접힘에 의해서 성층권의 풍부한 오존을 함유한 공기괴가 상층의 기압골을 따라 지표의 한랭전선 뒤에서 저기압 세력의 앞쪽을 통과하면서 침투되기도 한다고 하였다(Davies와 Schuepbach, 1994). 이러한 성층권 오존의 대류권 유입과정은 보통 온대지방이 위치하는 지역에서 성층권 공기가 대류권 내로 혀를 내밀 듯이, 소위 대류권계면의 접힘 현상(tropopause folding events)에 의해 아래로 침투하여 수송된다(Danielsen, 1985; Holton, 1995; Seinfeld와 Pandis, 1998). 일상 조건하에서도 중위도 지역에서는 성층권 하층과 대류권 상층사이의 작은 교환은 일어난다. 하지만 대류권계면에서 전선발달로 인하여 대규모의 와도가 발생하면 많은 양의

오존을 함유한 공기가 자유 대류권으로 유입된다(Uccellini 등, 1985; Shapiro와 Keyser, 1990). 북반구에서는 봄철 편서풍이 강한 시기에 성층권 오존의 대류권 유입이 나타나기에 적절하다고 할 수 있다.

북반구에서 오존 플럭스는 봄철에 최고가 되며, 가을철에 비해 5 배 정도는 되는 것으로 추정한다. 그리고 북반구에서의 성층권-대류권 오존 플럭스는  $3 \sim 8 \times 10^{10}$  molecules  $\text{cm}^{-2}\text{s}^{-1}$  정도로서 남반구에 비해 두 배 정도인 것으로 추정하고 있다(Gidel와 Shapiro, 1980; Mahlman 등, 1980; Crutzen, 1995). 성층권에서 총 오존 생성은 약  $5 \times 10^{13}$  molecules  $\text{cm}^{-2}\text{s}^{-1}$  정도로 알려져 있으므로, 성층권에서 생성된 오존의 약 0.1% 정도가 대류권으로 유출된다고 볼 수 있다(Crutzen, 1995). 이러한 수송 메커니즘에 의해서 대류권 오존의 연평균 농도에 10 ppb 남짓 수준으로 기여하게 된다(Altshuller, 1986).

반면에, 속도제한(rate-limiting) 전구물질인 NO<sub>x</sub>는 남반구에 비해 북반구에서 상당히 풍부하다. 이로 인해 남반구에서 보다는 북반구에서 더욱 큰 광화학적 생성속도를 낳게 될 것이다. 열대지방에서의 농도는 고위도 지방에 비해 낮으며 고도 200 hPa 정도까지는 거의 일정한 것으로 나타나고 있다. 이는 분명히 광화학적 파괴, 효과적인 수직 수송, 그리고 약한 성층권 영향에 따른 결과일 것이다. 대류권에서 광해리로 인해 나타나는 지구적인 오존 소실은  $14 \times 10^{13}$  molecules  $\text{cm}^{-2}\text{s}^{-1}$  정도인데, 이는 성층권-대류권 교환에 따른 오존 양을 크게 초과하는 것이다(Seinfeld와 Pandis, 1998).

단순하게 보면, 화학적인 수단에 의해 오존을 생성 또는 파괴시키는 대류권의 능력은 태양광, 오존, 수증기, NO<sub>x</sub> 그리고 VOCs 등의 유효성(availability)에 좌우되는 비선형 함수라고 할 수 있다. 예를 들면, 남반구에서 해양경계층(marine boundary layer)과 같이 아주 먼 곳에 위치하여 오염과는 무관하다고 생각되는 외딴 지역에서 오존이 광화학적으로 제어되고 있다는 명백한 실험적 증거들이 있는데(Ayers 등, 1992), NO<sub>x</sub> 농도가 아주 낮은 지역에서는 광화학에 의해서 오존의 순 파괴(net destruction)가 이루어지고 있다는 것이다. 오염되지 않은 공기를 지닌 Cape Grim (41°S)에서 오존의 연간 변동은 여름철 최저 및 겨울철 최고를 보인다는 주장도 있다(Ayers 등, 1997). 여름철에 최저를 보이고 겨울철에 최고를 나타내는 이러한 형태는 북반구와 남반구의 여러 외딴 곳 (remote area)에



서도 나타나고 있다(Oltmans와 Levy II, 1994; Ayers 등, 1997; Logan, 1999). 외딴 지역과는 대조적으로 수많은 지표 관측지점에서는 오존 농도에 있어서 여름철 최고(broad summer maximum) 현상을 보이고 있다. 이러한 광범위한 여름철 최고가 존재하는 것은 오존의 광화학적 생성과 관련이 있는데(Lefohn 등, 1992; Derwent와 Davis, 1994; Logan, 1985) 이런 경우 오존은 태양광의 영향 하에서 VOCs와 NOx가 포함된 반응들에 의해서 생성되고 또한 이러한 여러 지점들은 본래 대륙에 위치하면서 오염에 의해 영향을 받는다(Logan, 1989; Scheel 등, 1997).

북반구의 대류권을 보면, 특히 중위도 지방에서 오존의 계절적인 변동이 뚜렷해지는 특징을 볼 수 있다. 예를 들면, Hohenpeissenberg(48°N)에서 22년 동안의 계절 변동 자료를 보면 저층 및 중간 대류권 (지상에서 500 hPa)에서 늦은 봄과 여름 동안의 농도는 늦가을과 겨울에 비해 25%에서 50% 정도 더 높게 나타나고 있다. 이러한 여름철 최고 (summer maximum) 현상은 지표 근처에서의 오존 전구물질의 배출로 인해 오존이 광화학적으로 생성된 결과가 분명하다. 500 hPa 이상의 상층에서는 계절 최고(seasonal maximum)가 나타나는 시기는 100 hPa에서 4월로 그리고 300 hPa 정도에서는 1월-2월로 앞당겨 지고 있는데, 이러한 현상은 겨울에 오존의 긴 수명(몇 개월)과 성층권으로부터 강한 하향 오존 수송에 따른 것으로 판단하고 있다.

총 기주 오존과 성층권 오존을 각각 측정하는 두 위성 즉, TOMS와 SAGE에서 측정된 결과간의 차이를 토대로 유도된 오존의 대류권 기주 밀도(tropospheric column density)를 보면(Fishman 등, 1992), 오존 수지에서 중요한 의미를 갖는 두 가지 특징을 볼 수 있다. 먼저, 열대지방에서 오존기주밀도는 북반구 중위도에서의 값보다 2배 정도 낮으며, 남반구 중위도에서의 값보다 1.4배 정도 낮다는 것이다. 그리고 보다 더 흥미로운 특징은 계절 변동을 들 수 있는데, 양 반구(hemisphere)의 중위도에서 매년 봄철에 오존기주밀도가 명백하게 증가하고 있을 뿐 아니라 북반구 중위도에서는 여름철에도 증가하고 있다. 이러한 여름철 증가는 중위도 오존존데 측정소에서 관측된 계절 변동과 일치하는데 이는 인위적인 오존 전구물질에 의한 오존 생성에 기인하는 것으로 판단하고 있다. 수많은 비도시 지역에서 관찰되고 있는 봄철 오존 증가는 오래전부터 성층권 플

럭스의 증가에 기인하는 것으로 생각해 왔다. 그러나 최근에 겨울과 봄철에 오존의 광화학적 수명이 길어지므로 겨울철에 생성된 인위적인 오존 전구물질의 축적으로 인해 북반구에서 봄철 오존 축적이 이루어지게 된다는 주장이 제기되고 있다(Penkett와 Brice, 1986; Liu 등, 1987). 이 주장은 남반구 중위도에서 남방의 봄철 오존 최고도 존재함으로 인해 모순인 것 같지만 Fishman 등(1992)은 남반구 중위도에서 남방 봄철 오존 최고에 대한 인위적인 기원을 뒷받침하는 증거로서, 남방의 겨울철 즉, 건조한 계절 동안에 남아메리카와 아프리카에서 광범위하게 이루어지는 식물 소각(biomass burning)을 제시하고 있다.

나. 봄철의 오존 농도 증가 현상(spring ozone maximum)

북반구의 전체 대류권에서 오존의 계절 변동의 한 특징으로 봄철에 오존 농도가 연중 최고로 증가하는 현상을 들 수 있는데 이를 “봄철 오존 최고(spring ozone maximum)”로 부르고 있다. 이러한 현상이 나타나는 원인에 대해서 지난 수년간 수많은 논의가 이루어져 오고 있다. 어떤 면에서는, 봄철 오존 최고는 광화학 반응이 최고조에 달할 것으로 생각되는 태양광의 최고 시점에서 반드시 나타나는 것도 아니고, 광화학적 수명이 가장 길 것으로 생각되는 태양광이 최저인 시기에 반드시 나타나는 것도 아니기 때문에 직관적으로 파악되는 것 같기도 하다. 이러한 현상에 기여하는 주요 과정으로 성층권-대류권 교환(stratosphere/troposphere exchange), 및 광화학(photochemistry)이 주목을 받고 있다.

Baltic 연안의 Arkona 측정소에서 1956년에서 1983년 동안 측정된 오존 자료를 보면, 폭넓은 봄철-여름철 최고가 분명하게 나타나면서, 최고점은 5월에 출현하고 있다(Feister와 Warmbt, 1984, 1987). 프랑스 파리 근교의 Montsouris에서의 오존 시계열 자료에서도 북반구에서 아주 청정하고 외딴 대기에서 나타나는 오존의 계절적 주기(cycle) 특징인 봄철 최고가 분명하게 나타나고 있다(Volz와 Kley, 1988). 이와는 대조적으로 이탈리아 북부의 Moncalierei에서의 오존 측정 자료를 보면 Montsouris와는 농도 수준에서는 비슷하지만 봄철 최고는 나타나지 않았고, 오히려 폭넓은 봄철-여름철 최고를 보였다(Anfossi 등, 1991).

Janach(1989)는 Arkona와 Montsouris에서의 시계열을 비교하여 오존의 반구적인 증가 (hemispherical increase)가 최근 수십 년간에만 나타났고, 변화율은 최근에서야 증가한 것이라고 주장한 바 있다. Staehelin 등(1994)은 스위스의 Arosa에서 관측된 오존 자료를 이용하여 이와 유사한 분석을 행하여 같은 결론을 얻었다. 프랑스 남부 Observatoire de Haute Provence에서 Lidar와 오존 존대를 이용하여 1975년부터 1995년까지 19년간에 걸친 오존 측정을 보면, 봄철 최고에서 봄철-여름철 최고로 이행(shift)되고 있음을 볼 수 있다(Ancellet와 Beekmann, 1997).

봄철 동안에는 다른 계절에 비해 성층권 오존 침투 사례의 빈도가 증가하는 것으로 알려져 있다(Danielsen, 1968; Chung와 Dunn, 1985; Koto 등, 1990). 오염과 무관한 외딴 지역에서 나타나는 봄철 오존 최고의 기원에 대해서는 통상 대류권계면의 접힘 현상에 의한 성층권과 대류권 간의 총 오존 플럭스로 인해 북반구에서 늦은 겨울과 이른 봄에 최대치를 나타낸다고 설명하고 있다(Viezee 등, 1983). Bermuda와 Barbados에서의 대류권 오존 수직분포를 지배하는 것은 성층권 오존의 하향 수송인 것으로 밝혀지기도 했다(Oltmans와 Levy, 1992). Bermuda에서 봄철 동안에 고농도 오존은 북미 대륙을 거쳐 통과한 중간 대류권 고도에서 급격하게 하강하는 공기와 연관이 있다고 보고되기도 했다(Moody 등, 1995). 그러나 봄철 최고는 오존과 전구물질의 수명이 여름보다 훨씬 더 길어지는 겨울철 기간동안에 이들 물질의 점진적으로 축적되면서 야기되는 것으로 설명하기도 했다(Penkett 등, 1993; Liu 등, 1987). 겨울에도 고농도 오존이 관측되는 경우도 있기는 하지만 봄철 오존 최고에 대해서는 대류권내에서 기인된 오존이 기여한다는 사실을 최근에 전역 지역에서 봄철 동안에 PAN과 같은 물질도 최고를 보이고 있다는 주장과 함께 제시되기도 했다(Perros 등, 1988). 끝으로, Janach(1989)는 일반 대기에서 오존 농도를 제어하는 주요 과정들로서 분해 경로 (decomposition pathways)의 유효성을 주장하기도 했다. 다시 말해, 겨울동안은 오존 생성이 낮지만 광화학적 파괴도 아주 낮으며, 여름철 동안은 생성은 높지만 아주 효과적인 광화학적 파괴가 나타난다는 것이다.

이와 같이 봄철 오존 최고의 출현은 반구적으로 나타나는 광범위한 현상임을 알 수 있다(Oltmans 와 Levy III, 1994; Sunwoo 등, 1994). Fishman과 Brackett(1997)은 대류권 오존의 인공위성 자료검색을 통해 북반구에서 봄철과

여름철 동안에는, 남반구에서 이와 대응되는 계절과 비교할 때, 광범위한 오존의 증가가 나타난다고 보고한 바 있다. Simmonds 등(1997)은 Ireland의 서부연안에 위치한 Mace Head에 대한 오존 과잉/부족 분석과 연계시킨 궤적 클러스트(trajjectory clustering)를 이용하여 봄철 오존 최고는 어떤 특정한 배출원 지역에 기인한 것이 아니라 대체로 북반구에서의 대규모 현상에 의한 특징이라고 결론 지었다.

여태까지의 연구를 정리해 보면 봄철 오존 최고를 야기함에 있어서 수송과 광화학 모두가 기여한다는 사실은 의심의 여지가 없는 것 같다.

#### 다. 지표 오존 농도의 변동 특성

북반구에서 이루어진 지표 오존 측정 자료에서도 역시 봄철 최고가 나타나고 있으며(Singh 등, 1978; Ogawa와 Miyata, 1985; Logan, 1994), 지표에서 나타나는 오존 농도는 일반적으로 서로 다른 생성과 파괴 과정들이 결합되어 나타나는 결과인데, 그 구체적인 과정을 보면 성층권에서 대류권으로 유입되어 지표로 수송, 자유 대류권으로부터 수송, 광화학적 생성, 광해리, 건성침적 및 화학적 파괴 등을 등 수 있다(Altshuller,1996; Yap 등,1998).

Singh 등(1980)에 의하면, 전역 지역에서 오존은 기본적으로 대류권 저장조(tropospheric reservoir)에 의한 영향을 받게 되므로 지표오존의 거동을 이해하기 위해서는 자유 대류권에서 오존 농도를 측정하는 것이 필요하다고 했다. 이 농도를 보통 “배경 대류권 농도(background troposphere concentration)”라고 부르기도 하는데, 이는 자유 대류권에서의 자연적 생성, 장거리 수송과 축적, 그리고 성층권 공기의 혼합의 결과로 나타난다. 혼합이 활발한 대기에서는 오존이 끊임없이 아래쪽으로 운반되기 때문에 지표 오존 농도는 자유 대류권에 상당하는 수준을 나타낼 수도 있다고 주장했다(Proyou 등, 1991).

지표 오존의 관측은 북미와 유럽에서 도시와 전역 지역에 대해 광범위하게 이루어져 왔다. 특히 전역지역에서 지표 오존의 농도가 거의 모든 지역, 특히 북반구에서 증가하고 있는 것으로 관측되고 있는데, 이는 기본적으로 인위적인 오존 전구체의 증가에 기인한다고 했다(Staehelin 등, 1994). 그리고 전역 지역에 위치

한 대부분의 관측 지점에서 오존 농도는 날이 새기 전 이른 아침 시간대에 최저를 보이고 늦은 오후에 최대를 보이는 일변화를 나타내는 것으로 알려지고 있다. 이러한 형태는 주간에 광화학 생성 또는 오존이 풍부한 상부의 공기가 하향 수송되므로 나타난다. 이는 건성 침적에 의한 오존 소실 그리고 야간에 NO와의 반응과도 결합되는데, 광화학 생성이 중지되는 야간에는 역전에 의해 수직 수송도 억제된다. NO의 대규모 배출원에 인접한 지점에서, 야간 시간대에 오존 농도가 명백하게 최소로 되는 것은 분명히 오존과 NO 사이의 급격한 반응 때문일 것이다. 실제로, 수많은 도시 지역에서 NO 배출로 인해 야간 시간대에 오존이 완전히 소실되는 현상이 나타나고 있다. 일주기에 걸친 변동 이외에, 특정 지점에서 오존 농도는 일별로 상당히 변할 수 있을 것이다. 도시 지역에서 일 최고 오존 농도가, 예를 들어, 국지 기상조건이 변함에 따라서 하루 사이에 2에서 3 배 정도까지 변동하는 것은 놀랄 일은 아니다. 대도시의 내부와 풍하지역에서는 NOx와 VOCs의 배출로 인해 오존 농도가 어떤 기상학적 조건에서 200에서 400 ppb 정도로 아주 높게 나타날 수도 있다. 이러한 오존 및 산화성 화학종의 생성을 광화학 대기오염이라고 부른다. 대기 경계층 내 일 최고 오존 농도는 도시-교외 대기 사이에서 가장 커지는 경향을 보인다. 전원 지역에서 오존 농도는 다소 완화되는 경향이고 150 ppb를 초과하는 일은 아주 드물며, 외딴 지역에서의 오존 농도는 통상 20~40 ppb 범위를 보인다.

지표 오존의 측정에 관련된 연구는 대부분 유럽과 북미에서 이루어져 왔으나 아시아에서의 대륙권 오존 분포에 대해서는 잘 알려져 있지 않았다. 그러나 일본에서 이루어진 측정을 보면, 계절 변동이 분명함을 알 수 있는데(Sunwoo 등, 1994; Tsursumi 등, 1996), 성층권 하부에서 유래되는 오존이 풍부한 공기(ozone-rich air)의 하향 수송과 겨울철 동안에 오존과 전구물질의 축적과 생성 때문에 지속적인 봄철 오존 최대(peak)를 나타낸다고 보고되고 있다. 여름철 최저는, 겨울철에 알류산 저기압계(Aleutian low-pressure system)를 나타냈던 중국으로부터의 대륙성 북동 바람에서부터 여름철 저위도에서부터 습한 공기를 운반하는 남풍에 이르기 까지, 이 지역에 걸쳐 지배적으로 나타나는 기상조건에 있어서 동적인 변화(dynamic shift)에 기인한다고 알려져 있다(Whelpdale와 Moody, 1990). 한편, 남부 해양환경으로부터 나타나는 여름철 순환 시에는 오존

전구물질과 오존의 농도 수준은 낮게 나타난다.

Carmichael 등(1998)은 regional-scale atmospheric chemistry model을 이용하여 봄철 동안 동부 아시아에서 오존의 수송과 생성을 조사하였는데, 한랭전선의 통과와 관련된 수송과정이 오존의 공간적인 분포를 결정하는데 결정적인 역할을 한다고 하였다. 즉, 한랭전선의 후방과 상층의 저기압 중심부 아래에서 오존의 하향 플럭스가 강하게 나타나고 있다. 오존의 고농도 수준이 한랭 전선의 뒤를 따르는 고기압계에 의해 지표 위 1~2 km까지 수송되고, 30°~35°N 이상의 지역에서는 오존의 하향 수송에 의한 영향을 크게 받고 있다고 주장했다.

또한 Carmichael 등(1998)은 오존의 광화학적 생성은 전구물질을 배출하는 지역이 포함된 지역과 대륙 유출 지역(continental outflow zone)에서 중요한 것을 알아냈다. 그리고 오존 생성 효율을 계산해 보면 북미 대륙에 걸쳐 관측되어 계산된 효율과 아주 유사하게 나타났다. 광화학 반응이 강하게 일어나는 지역은 최하층 3 km의 대기로 한정되어 있지만 대류 활동이 있는 지역에서는 화학적 생성 구역이 중간 대류권까지 도달하였다. 이러한 결과를 정리해 보면 지표근처의 오존 수준은 한랭전선 후방에서 나타나는 전구물질의 대륙 유출 그리고 강한 대륙성 유출 사례가 나타나는 날씨와 관련되어 자주 발생하는 오존이 풍부한 공기의 하향 수송 등에 의해서 크게 영향을 받고 있다는 사실을 알 수 있다.

## 1.2. 아시아 동부 지역 대기에서의 오존 변동

최근에 비약적인 발전을 거듭하고 있는 아시아 동부지역에서 대류권 오존에 대한 연구가 자주 등장하고 있는데, 이는 아주 가까운 장래에 대류권 오존과 전구물질 배출에 있어서 증가 추세가 예측되고 있기 때문일 것이다(Akimoto와 Narita, 1994; Brasseur 등, 1998; Van Aardenne 등, 1999).

1991년 9월에서 10월 사이에 외딴 섬인 일본의 Oki 및 Okinawa 그리고 대만의 Kenting에서 관측을 실시하여 동부 아시아 태평양 연안 지역에서 가을철 오존의 시간적인 변동 특성을 해석하고 측정기간 동안의 오존 장거리 수송을 알아보고자 PEM-West(A) campaign이 이루어진 적이 있는데, 여기서 얻어진 결과를 토대로 Akimoto 등(1996)은 다음과 같이 주장하였다. 북서 아시아에서 발생하여

인위적인 배출원이 밀집된 아시아 동부 지역을 통과한 대륙성 기단은 가장 높은 오존 농도(세 지점에서의 각 평균이 43~45 ppb 이며, 전체적으로 30~60 ppb 범위를 보임)를 보인 반면, mid-Pacific에서 유래되어 대륙 유출(continental outflow) 기류와의 혼합이 없이 수송된 공기 덩어리에서는 낮은 농도 (5~20 ppb 범위)를 보였다. 그리고 N-NE 방향에서 일본의 Oki 섬으로 이동하는 대륙성 기단은 35~40 ppb (평균 37 ppb) 수준의 오존을 함유하고 있었는데, 이 기단이 지닌 농도를 대륙 배경(background) 농도 수준으로 제시했다. 북서 대륙 유출 기류에서는 이 배경 수준을 초과하는 높은 오존 농도를 보이는데, 이는 대기경계층(ABL)내에서 광화학적으로 축적이 일어나기 때문이라고 주장했다.

가을철 대륙 유출에서 높은 오존 수준을 보이는 원인에 대해서는 두 가지 극단적인 설명을 제시하였다(Akimoto 등, 1996). 하나는 대륙성 기단의 높은 오존 수준이 전적으로 반영된 것으로 보는데, 즉 700 hPa 이상의 높은 고도에서 나타나는 오존 수준이 반영된 것이고, 다른 하나는 전적으로 800 hPa 이하의 경계층 내에서 광화학적 오존이 생성되었기 때문이라고 제시하였다. 성층권 침투와 지표에서의 파괴 때문에 고도 증가에 따라서 오존 농도가 증가한다는 사실은 이미 알려져 있는데(Warneck, 1988), 700 hPa 이상의 고도에서 아시아 북부 대륙에서 유래된 기괴(air parcel)는 그 발생지에서 이미 높은 수준의 오존을 함유하고 있었을 것으로 예상되며, 이들이 지표로 하강하면서도 원래의 높은 오존 수준을 어느 정도 유지하고 있다고 보았다. 그리고 Oki, Okinawa, Kenting 모두에서 북서 대륙 유출에서의 오존 수준과 Oki에서 N-NE 기단의 오존 수준에서 서로 차이를 보이는 이유는 아시아 동부의 태평양 연안 지역에서는 NO<sub>x</sub>와 기타 대기오염물질의 인위적인 배출로 인해 경계층 내에서 광화학적 축적이 일어나는 것이 그 직접적인 원인이라고 했다.

배경 대륙 기단의 오존 수준 (35~40 ppb)과 해양성 기단에서의 오존 수준 (<20 ppb) 사이에 차이가 나는 원인에 대해서는 실측에 의한 증거는 없지만, 일본에서 지난 수 십 년간 대륙권 오존의 증가가 해발 0~2 km 대기층에서 아주 분명하게 나타났고, 2~5 km 대기층에서도 역시 오존 증가가 상당하였다는 사실로서 볼 때, 광화학적 오존 축적에 대한 인위적인 영향은 경계층에 제한되지 않고 자유 대륙권에 까지 확대되고 있다고 말할 수 있다. 이 지역의 지표에서 대륙



성 기단은 어느 정도는 자유 대류권 하부 기층의 성질을 반영하고 있다고 생각되기 때문에, 오존 증가 수준은 북반구에서 인위적인 배출에 의해서 더 폭넓은 규모로서 자유 대류권에서 광화학적 작용이 일어나기 때문일 것이다.

Sunwoo 등(1994)은 일본에서 지표 오존의 계절적인 변동 형태는 봄철은 물론이고 가을철에도 상승(peak)이 나타나는 bimodal 형태라고 제시했는데, 이러한 가을철 상승의 원인은 가을철에 오존이 풍부한 대륙성 기단의 유출에 의한 것으로 판명되었다. 이러한 관점에서, 이전에 보고된(Ogawa와 Miyata, 1985; Tsuruta 등, 1987; Sunwoo 등, 1994) 월별 평균 봄철 오존 농도는 가을철에 대륙 유출에서 관측된 오존 수준과 비슷한 범위인 것에 주목하면 흥미롭다. 비록 일본에서 봄철 오존 최고는 Ogawa와 Miyata(1985) 그리고 Tsuruta 등(1989)에 의해서 성층권 침투에 의한 것이라고 주장되기도 했지만, 인위적으로 교란된 대륙 유출의 영향에 대해서도 파악할 필요가 있을 것이다.

이 지역에 위치한 외딴 지역에서 지표 오존에 관한 연구보고는 아주 제한되어 있는데, Ogawa와 Miyata(1985)가 일본에서 외딴 지역으로 선정한 지점에서 관측한 오존의 계절변동을 자료를 보면 봄철 최고와 여름철 최저를 보이고 있다. Tsuruta 등(1989)도 일본에서 비슷한 오존의 계절 변동을 보고한 바 있는데, 여름철에 해양성 기단이 우세하면 일본 열도 전역에 걸쳐 오존 농도는 20 ppb 이하인 반면, 겨울에 대륙성 기단에서는 30 ppb 이상이라고 보고했다. 보다 최근에 Sunwoo 등(1994)은 일본의 몇몇 외딴 지점에서 얻은 지표 오존자료와 계절 및 일 변동을 논의하기도 했다.

Akimoto 등(1994)은 일본의 Sapporo, Tsukuba 그리고 Kagoshima에서 오존 고층 측정 자료를 분석하여 지난 20여 년간에 걸쳐 지표에서 2 km 대기층에서 오존은 연간 약 2% 정도씩 증가하고 있는데, 이는 아시아 동부지역에서 NO<sub>x</sub> 및 기타 대기오염물질의 인위적인 배출이 증가했기 때문이라고 주장했다.

비록 대류권 오존 증가가 이전에 보고되기도 했지만, 증가 추세는 지리적으로 또는 시기적으로 일정하지가 못하다(Tiao 등, 1986; Low 등, 1990; London와 Liu, 1992). 청정 대기에서 오존의 수명은 여름철에 1 주일에서 겨울철에 2 개월 정도의 범위로 비교적 짧기 때문에(Liu 등, 1987) 오존의 지역 의존 경향은 결코 놀라운 일이 아니다. 따라서 대류권 오존 경향은 대기오염의 경향과 배출 형태의



차이를 반영하는 지역 특성을 지닌다고 예상할 수 있다.

동부 아시아 지역은 지난 수십 년간에 걸쳐 고농도의 NO<sub>x</sub> 등 대기오염물질 배출이 급속히 증가하고 있으며(Kato와 Akimoto, 1992) 이러한 경향은 앞으로도 계속될 것이다.

## 2. 오존 농도에 미치는 기상인자의 영향

지표의 오존은 두 가지 전구체 즉 VOC와 NO<sub>x</sub>로부터 광화학적으로 생성되는 것으로 잘 알려지고 있다(Evans 등, 1977). 그러나 광화학적으로 생성된 오존의 축적은 지배적인 기상학적 조건에 의해 크게 의존한다. 따라서 주위 대기의 오존 농도는 기상학적 조건이 광화학적으로 그리고 동역학적으로 모두가 맞을 때만 고농도에 달할 수 있다. 이러한 이유로 인하여 높은 오존 혼합비를 지닌 날에 관측된 기상학적 조건들은 오존 농도가 낮을 때의 기상 조건과는 아주 다르게 나타나기도 한다(Olcese와 Toselli, 1998).

일반적으로 대기 중 오존 농도가 높게 나타나는 기상 조건은 대기가 강한 안정 상태에 놓여있고, 풍속이 약하며, 기온이 20℃ 이상으로 높고, 습도가 70% 이하이며, 일사량이 강할 때 등으로 보고되고 있다(Seigneur와 Saxena, 1985). 기상인자 중에서 일사량은 오존 농도와의 상관성이 가장 큰 것으로 보고되고 있는데 일사량은 오존 농도와 양의 상관관계를 갖는 것으로 이는 대기 중 오존 농도는 태양 에너지에 의한 광화학적 생성과정이 가장 중요하기 때문이다.

기온의 경우 오존의 광화학 생성 환경에 영향을 미치는 매우 중요한 기상인자로서, 기존의 여러 연구에서 기온의 증가에 따라 오존의 생성량이 증가함을 밝히고 있다(Vukovich, 1994; Sillman와 Samson, 1995; Olszyna 등, 1997). 높은 기온은 오존의 광화학 생성율을 증가시켜 오존을 국지적으로 축적시키는 중요한 역할을 하게 되는데(NRC, 1991), Olszyna(1997)는 기온의 상승은 NO<sub>x</sub>와 자연적 탄화수소 방출량을 증가시켜 고농도의 오존을 발생 시킬 가능성을 높인다고 하였다. 최근 Lin 등(2001)의 미국 북동부 지역을 대상으로 한 연구에서는 일 최고기온이 32℃

이상일 때 기준치 초과 가능성이 20%가 넘는다고 밝힌 바 있다. 하지만 기온 자체가 오존에 영향을 주는 모든 기상조건을 대변할 수는 없으며 지역특성에 따라 오존과의 상관성은 달라지기도 한다(Wu 등, 2001). 즉 국지적 특성에 따라 기온이 오존농도 변동에 주는 영향은 달라질 수 있으며, 이는 기온변동에 큰 영향을 받는 대기안정도, 풍속 등과 같은 기상인자들과의 상호관련성을 파악함으로써 이해 될 수 있다.

상대습도는 가시적으로 볼 때 오존 농도와 음의 상관성을 보이지만 상대습도는 해당 온도에서의 포화 수증기압에 대한 실제 수증기압의 비로써 표현되는 값이기 때문에 기온 상승에 따라 포화 수증기압도 올라가므로 기온과 상대습도는 반비례 관계가 성립되게 된다. 따라서 상대습도와 오존 농도가 음의 상관관계를 보이는 것은 온도에 따른 상관성으로써 설명되는 것이 적합하고, 상대습도 자체가 오존의 생성을 억제하거나 파괴하는 작용을 한다고 단정지을 수는 없다. 봄철 동안 시간별 지표오존 자료를 토대로 아시아 동부에서의 오존의 거동을 보면, 일반적으로 지표 오존 농도는 상대 습도와 반대되는 관계를 보이는데, 상대습도가 낮은 기간 동안에 고농도가 나타나고 높은 상대습도의 조건하에서는 낮은 농도를 나타낸다. 그렇지만 오존과 상대습도 사이의 관계는 아주 복잡하다. 예를 들면, 일본 Mount Happo에서 관찰된 결과를 보면 상대습도가 낮은 기간 동안에는 초기 오존 축적이 일어나지만 최대값(peak value)은 상대습도가 60% 이상인 공기와 관련이 있는 것으로 나타났다(Carmichael 등, 1998).

국지풍은 오존의 축적과 수송을 결정하는 중요한 역할을 하며 일반적으로 일사량 다음으로 오존 농도에 큰 영향을 미치는 것으로 알려져 있다. 국지풍의 형태에 따라 오존 및 전구물질의 지역 및 국지 규모의 이동이 달라지며 대도시 지역에서의 오존의 수평분포를 변화시키게 된다. 일반적으로 한 지역의 특정 풍향은 도시 풍하 측에 고농도를 유발하게 되는데(McKendry, 1993; Chan와 Chan, 2000), 도시 배출원 여건과 풍속에 따라 발생하는 오존 농도의 수평분포와 그 정도가 달라질 수 있다(MacDonald 등, 2001). 특히 해륙풍 순환 등의 국지순환은 오전의 대기정체와 함께 고농도 발생에 깊은 관련을 가지고 있으며(Liu 등, 1994), 최근 홍콩지역을 대상으로 한 Wang 등(2001)의 연구에서는 오후에 풍향 반전이 존재하는 기류 수렴이 오존농도 상승에 중요한 원인으로 제시되기도 하였다. 우리나라 대도시의

경우 해양의 영향과 복잡한 지형으로 인해 뚜렷한 국지풍 특성이 나타나며, 이에 따라 도시 내 오존의 수평분포와 고농도 발생형태가 특징적으로 나타날 수 있는데, 오현선과 김영성(1999)은 대기정체 시에는 농도가 상승하면서 도시전역에서 고른 농도분포가 나타남을 제시하였으며, 김영성(2000)과 Ghim과 Chang(2000)은 서풍이 나타나면 서울의 풍하측 지역에 오존 농도 상승을 일으킬 수 있는 오존 및 전구물질의 국지적 수송을 언급한 바 있다.

대기 혼합층의 영향은 주간에 대기오염 물질의 농도를 감소시키는 역할을 할 수 있는데 이는 대기 안정도, 바람 전단(shear) 등에 의해 혼합층의 깊이가 달라지기 때문이다. 그러나 일반적으로 야간에는 혼합층의 높이가 낮고, 대기가 안정 상태에 있으므로 오존의 파괴작용 또한 지표면 부근에서 일어나게 된다. 그러나 혼합층 상부에 잔존하고 있던 대기 중의 오존은 지표에서 배출되는 오존 적정물질로부터 격리되어 있어 높은 농도를 유지 할 수 있다. 따라서 혼합층 위에서 나타나는 높은 농도의 오존은 아침에 일출과 함께 혼합층이 높아지면서 혼합층 내로 유입되어 지표 부근의 오존 농도를 증가 시킬 수도 있다. 따라서 오존 농도는 광화학 반응이 충분하지 않은 아침시간대부터 상승할 수도 있다(Jin와 Demerjian, 1993).

강수량은 오존의 생성에 대기 화학적으로는 직접적인 연관성은 없으나 대기 중에 이미 존재하고 있는 오존이나 오존 생성의 전구물질을 세정시켜 그 농도를 감소시킬 수 있을 뿐 아니라 강수와 동반된 구름이 태양 빛을 차단하여 일사량을 감소시키게 되므로 광화학 반응을 억제 시키는 작용을 하게 된다. 즉 강수량이 많아지면 오염물질의 세정 효과에 의해 오존 농도가 감소할 수 있고, 강수일수가 많아지면 일사량이 감소되어 광화학 반응에 필요한 에너지를 감소시킴으로써 오존 농도가 더욱 낮게 나타날 가능성이 있다.

### 3. 오존 고농도의 기준 선정

오존의 고농도일을 정의함에 있어서 지역적, 국가적인 차이가 있을 수 있지만, 일반적으로는 오존에 대한 노출의 피해를 고려함과 아울러 그 지역의 환경기준을 참고로 정의하게 된다.

우리나라의 오존에 대한 대기환경기준은 1시간 평균 농도 0.1 ppm과 8시간 평균 농도 0.06 ppm이 설정되어있다. 한편, 미국 EPA에서는 1997년 7월 오존에 대한 NAAQS(National Ambient Air Quality Standard)로 기존의 1시간 평균 농도 기준치인 0.12 ppm을 8시간 평균 농도 0.08 ppm으로 개정하는 등 오존에 관한 규제기준을 합리적으로 강화하였다. 또한, 기존 1시간 기준치에서 8시간 기준으로 이행을 원만하게 하기 위한 목적으로 최근 3년간 연간 1회 이상 1시간 기준치인 0.12 ppm을 만족하지 못한 지역에 대해 1시간 기준을 달성할 때까지 1시간 기준을 함께 적용하고 있다.

우리나라와 미국은 오존의 8시간 평균농도 산정 방법은 약간의 차이가 있다. 우리나라의 8시간 평균 농도 산정 방법은 당일의 01시부터 8시간 이동평균(Running 8-hour average)하여 얻어진 17개의 평균농도자료 중에서 최고 값을 당일의 8시간 평균농도로 사용하고 있다. 한편 미국 EPA는 8시간 이동평균농도를 하루 24번 연속적으로 산정하는 방식을 이용하며, 산정된 값은 8시간 중 첫 번째 혹은 출발시간의 해당 일에 포함되도록 한다. 8시간 평균 농도를 산정함에 있어 우리나라와 미국은 8시간 중 6시간 이상, 즉 75% 이상의 경우 만을 유효한 자료로 인정한다. 단, 미국의 경우, 24시간 중 18시간 이상이 되어야하고, 8시간 중 6시간 미만으로 자료가 확보된 경우일지라도 기준치 80 ppb를 초과하면 8시간 평균 농도 값으로 인정된다. 미국 EPA는 8시간 평균 오존농도 산정시 소수점 셋째자리까지 ppm 단위로 표현하였고, 소수 셋째자리에서 반올림한다(EPA, 1998).

미국의 EPA는 1979년 오존의 대기 환경기준을 1시간 기준치 120 ppb로 개정 한 이후, 동물실험연구, 제한된 인체에의 노출 연구, 필드실험연구, 오존농도와 호흡계 질환 환자와의 상관연구 등 다각적인 과학적인 연구를 수행하였고, 8시간

평균 기준치가 장시간 폭로로 인한 인체 및 환경에 대한 영향을 예방하기에 양호한 개념이라고 결론을 내린 바 있다(Wolff, 1996). 즉, 미국의 EPA는 최근 3년간의 연간 일일 최고 8시간 평균농도 중 상위 4번째 농도를 평균한 값이 80 ppb를 초과할 때, 해당 지역을 미달성 지역으로 설정하고 있으며, 기존의 1시간 단기초과 기준에서 인체의 영향에 직접적인 관련이 있는 기준으로 개정하여, 8시간 기준 80 ppb가 오존으로부터 인간이 안전한 한계치라는 결론을 내렸다. 또한, 8시간 환경기준 달성이 동식물을 비롯한 재산상 피해도 보호할 수 있다고 판단하여 1, 2차 기준을 동일하게 설정하였다(EPA, 1998).

이러한 사항들을 바탕으로 하여 Luding 등(1995)은 NAAQS의 1시간 기준치인 120 ppb를 초과할 때를 오존 고농도 발생으로 정의하였다. 또한 1시간 평균 농도가 60 ppb 이상의 농도가 둘 혹은 그 이상 지역에서 발생한 경우를 고농도 발생으로 간주한 경우도 있고(Bower 등, 1994), 캐나다에서는 캐나다의 1시간 최대 허용기준치인 82 ppb 이상이 둘 또는 그 이상의 지역에서 발생된 경우를 고농도 발생으로 하였다(Fuentes와 Dann, 1993). 한편, 영국에서는 8시간 평균 오존 농도 값이 8시간 기준치 50 ppb 이상 발생할 경우를 채택하였고(AEA Tech., 1998), 오존 농도가 80 ppb 이상 3시간 이상 지속된 경우를 오존 고농도 발생이라 하여 고농도 오존 발생이 1일 또는 그 이상인 날을 고농도 오존 일로 정의하였다.(Poulida 등, 1991) 그리고 전병일(2000)은 WHO 권고기준을 적용하여 1시간 평균 농도가 60 ppb 이상인 농도를 고농도로 표현하기도 했다.

따라서, 이러한 사항들을 바탕으로 하여 고농도 오존 발생이라는 개념을 크게 3가지 형태로 분류 되고 있는데 첫째는 오존 농도가 1시간 기준치를 초과한 경우이고, 둘째, 오존 농도가 기준치 이상 두 지역 또는 그 이상의 지역에서 발생했을 경우, 셋째, 기준 농도치 이상으로 장시간 지속된 경우를 말한다. 따라서 1시간 오존 농도 기준치를 초과하는 단기간의 오존 노출보다 기준치 이하의 농도에서도 장시간으로 노출 될 경우 인체에 위해하다는 주장(Lefohn, 1997) 등을 토대로 보면 고농도 오존 발생의 개념은 장시간 동안 어떤 기준 농도 이상으로 발생한 경우로 정의하는 것이 바람직하다고 할 수 있다.

#### 4. 역궤적 분석(back trajectory analysis)과 HYSPLIT4 모델

역궤적 분석은 대규모 기단 수송과 관련된 미량 기체 측정을 해석하는데 광범위하게 사용되는 접근법이 되고 있다(Moody 등, 1995). 이 방법을 이용해서 비슷한 궤적들을 특정형태(particular patterns)로 범주화하고 서로 다른 기단 형태와 연관된 미량 기체의 수송을 궤적 계급(trajectory classes)으로 특징화 시킬 수 있다. 대부분의 경우 기단의 기원과 그들의 수송 경로는 궤적 분류에서 주요 판단 기준으로 이용되고 있다. 화학적 조성은 그 수송 경로(transport pathway)에 따라 영향을 받는다고 가정하고, 관찰된 대기 내 화학종의 변동에 대한 상당 부분은 역궤적(backward trajectory)으로서 범주화시켜서 설명하고 있다. 이러한 방식은 수많은 관측 지점에서 대기 내 화학종의 특성 묘사(characterization)에 성공적인 것으로 판명되고 있다(Pochanart, 2001).

Pochanart 등(1999)은 일본의 Oki 섬에서 오존과 CO 측정 자료를 이용해서 아시아 동부에서 대규모 인위적인 배출에 기인한 지역규모의 광화학 오존 생성과 장거리 수송으로 초래되는 오존 농도 수준을 정량화하고 식별하는 효과적인 도구로서 궤적 분류(trajectory classification) 방식이 어떻게 사용될 수 있는지를 보여준 바 있다. 그렇지만 이 방법들을 이용한 미량 기체 자료의 분석은 특정 상황 하에서는 어려움에 직면할 수도 있다. 이러한 특정 상황에는 기상학적인 특징 혹은 화학적인 특성 등이 관련될 수도 있다. 기상학적인 특성에 관한 문제는 궤적의 타당성이 열대 지방과 같이 측정치의 확실성이 다소 낮은 관측 지점의 자료 분석에 관련된다. 왜냐하면 등온위 수송(isentropic transport) 근사법은 열대 지방과 같은 곳에서는 아주 일상적으로 나타나는 심한 강우 혹은 깊은 대류 현상이 존재하면 실패할 수 있기 때문이다(Moody 등, 1995). 또한 궤적 분류는 국지(local) 혹은 지역(regional)의 화학적 배출원 및 흡수원의 영향이 장거리 수송되는 기간동안에 우세한 지역에 대해서는 적절하지 못할 것이다.

동아시아 지역은 최근의 급속한 산업 발달로 인하여 대류권 오존의 농도가 1년에 2% 정도씩 증가하는 것으로 밝혀졌고(Akimoto 등, 1994), 이러한 문제가 국지적이고 일시적인 문제가 아니라 광역적인(Regional) 의존 경향을 보이는 것

은(Lodon와 Liu, 1992) 청정 대기에서의 오존의 수명이 여름에는 1주일, 겨울의 경우에 2개월 정도 되는 특성이 있기 때문이다(Liu 등, 1987).

최근에는 장거리 이동에 의한 영향을 분석함에 있어서 일반적으로 장거리 이동 모델을 이용하는 경우가 많은데, 이러한 오염물질의 장거리 이동 모델에는 Eulerian 모델과 Lagrangian 모델이 있다. Eulerian 모델은 관심 대상 영역을 2차원 또는 3차원 격자로 나누어 각 격자에서 대기오염물질의 이류, 확산, 변환 및 강하 과정을 수학적으로 시뮬레이션하는 모형으로서 복잡한 3차원 현상을 취급할 수 있고, 비선형적인 화학반응 과정을 고려할 수 있으며, 입력 자료를 격자 단위화 할 수 있는 장점이 있으나, 계산비용이 많이 들고, 구체적인 입력 자료를 필요로 하며, 개별 배출원의 착지점에 대한 기여도를 평가할 수 없다는 단점을 갖고 있다.

Lagrangian 모델은 대기오염물질의 이류, 확산, 변환, 강하과정이 이동경로를 따라 이동하는 좌표상에서 계산되는 모델로서 각 배출원의 기여도를 평가할 수 있으며, 비용이 저렴하고, 습식 침적을 시뮬레이션 할 수 있으며, 배출원과 착지점을 분리 취급할 수 있지만, 직접적으로 3차원 확장이 불가능하고, 비선형 화학반응을 고려할 수 없으며, 수직 및 수평 확산이 과대평가 될 수 있다는 단점을 가지고 있다.

따라서, 기상자료는 Eulerian 접근방식으로, 이류와 확산 메카니즘은 Lagrangian 접근 방식으로 계산하므로써 Eulerian 모델과 Lagrangian 모델의 장점을 접목시킨 혼합모델인 Hysplit 모델이 개발되어 있다. HYSPLIT 4(Hybrid Single-Particle Lagrangian Intergrate Trajectory) 모델은 연기 또는 먼지가 접근되는 것을 복잡한 확산과 침적 시뮬레이션을 통하여 간단하게 추적하는 시스템이다. 이 모델의 궤적 분석은 수많은 기상 격자 상에서 연속적으로 수행되는데 대기 농도 계산은 오염 물질의 질량과 연기와 먼지 또는 두개의 혼합물질과 관련하여 수행되는데, 확산속도는 수직 확산 측면, 바람벡터와 바람영역의 수평 변형으로부터 계산되어진다. 대기 농도는 연기에 대해 특정 격자 지점에서 계산되고, 먼지에 대하여는 셀 평균 농도로서 계산된다.

궤적 분석과 확산 계산을 위한 기상자료는 다른 모델에서 제공되는 기상 자료가 사용되는데, 기상자료 부분은 6시간과 190 km의 시공간적인 분석을 행하여

NOAA에서 제공되고 있으며, 입력 자료는 20 km × 20 km 단위의 격자 내에서 계산되게 된다.





### Ⅲ. 자료 분석 및 연구 방법

#### 1. 연구대상 기간 및 지점

제주지역은 생활환경의 관리 차원에서 제주시와 서귀포시내에 상시 대기질 자동 측정망을 설치하여 운영하고 있으며, 국가의 배경 농도를 관측할 목적으로 제주도 고산리의 해안변에서 대기질 측정이 이루어지고 있는 실정이다. 또한 본 연구를 수행하기 위하여 천아오름에 1개소를 신설하여 대기질이 자동 측정되고 있다. 따라서 본 연구의 대상지점은 제주지역에서 대기질을 자동 측정 분석기를 이용하여 연속적으로 분석하는 관측지점으로 4개 지점이 있는데 이들 측정점을 대상으로 하였고, 현재 이도동과 동홍동, 천아오름의 3개 지점은 제주도 보건환경 연구원에서 운영하고 있으며, 고산은 환경부의 관할 하에 운영되고 있다.

Fig. 1은 제주도 내에 설치되어 운영 되고 있는 대기질 자동측정소의 위치를 나타내고 있다. 이도동 측정소(Ido)는 제주시 시청 건물 옥상에 위치한 상업지역으로서 측정소 주변으로 자동차와 사람의 왕래가 가장 많은 곳이다. 동홍동 측정소(Donghong)는 서귀포시 소방서 건물에 위치한 주거지역이며, 이 두 측정소는 모두 제주도의 도시 지역의 대기질을 파악하고 평가할 수 있는 지점이라 할 수 있다. 고산리 측정소(Gosan)는 제주도 서부 지역의 끝단인 고산리 수월봉의 해안가 절벽 위에 위치하고 있으면서 측정소의 서쪽 방향으로는 바다가 임해있고, 동쪽으로는 농경지가 위치하는 전형적인 해안가의 전원지역이라고 할 수 있다. 천아오름 측정소(Chuna)는 제주시 서측 경계부의 천아오름 기슭에 위치하고 있으며 해발고도 700m인 삼림으로 둘러싸여 계곡으로 이루어진 인적이 거의 없는 곳이다.

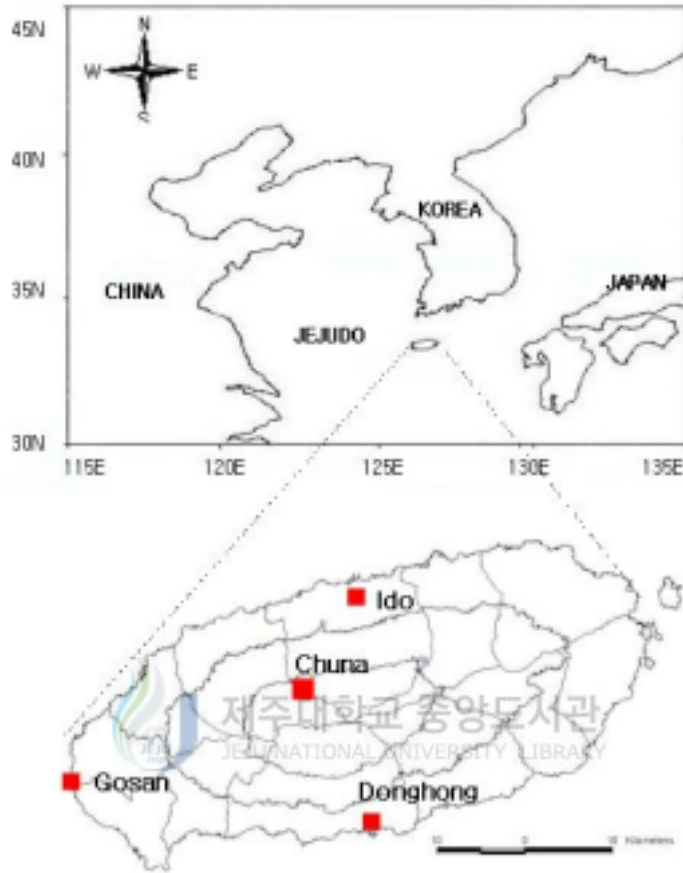


Fig. 1. The location of air quality monitoring sites in Jeju.

연구 대상 기간을 2000년 1월 1일부터 2003년 11월 30일까지로 선정하였는데 동홍동은 2002년 3월부터 측정이 이루어 졌으며, 천아오름의 경우에는 2003년 1월부터 측정이 시작되었다. Table. 1에서는 자료 수집 대상 기간과 각 측정지점의 특징을 나타내었다.

Table 1. Description of air quality monitoring site and measured period in Jeju

Site	TM coordinates	coordinates	Elevation <sup>1)</sup> (m)	Sampling <sup>2)</sup> Height (m)	section	measured period
Ido	x:156.0	126° 31'50"E	50	9	Commercial area	2000.01
	y:50.9	33° 30'00"N				~2003.11
Gosan	x:121.95	126° 10'00"E	72	9	Coastal area	2000.01
	y:27.75	33° 17'00"N				~2003.11
Donghong	x:160.0	126° 34'00"E	40	4	Residential area	2002.03
	y:23.5	33° 15'00"N				~2003.11
Chuna	x:149.5	126° 27'31"E	700	3.5	Forest area	2003.01
	y:39.0	33° 23'30"N				~2003.11

1) Elevation above mean sea level

2) Sampling height above ground level

## 2. 대상자료 선정과 처리 및 해석



### 2.1. 오존 농도 자료

본 연구에서 사용된 자료는 4개 지점에서 자동 측정된 오존 농도 자료로 이도동과 동홍동, 천아오름의 경우에는 5분 평균 농도 자료와 1시간 평균 농도 자료를 수집하였으며, 고산의 자료는 국립환경연구원으로부터 1시간 평균 농도 자료를 수집하여 처리하였다. 측정기간 동안의 유효자료 처리 비율은 75% 이상인 경우를 대상으로 하였는데, 즉 유효 측정시간은 1시간 중 5분 측정 자료가 9회 이상인 경우이고, 유효 측정 일은 하루 18시간 이상 측정된 경우이며 유효 측정월은 월 중 측정시간이 540시간(31일인 경우 558시간, 28일인 경우 504시간) 이상인 경우를 선정하였다.

선정된 농도 자료를 가지고 평균 농도는 유효 값을 기본으로 하여 시간 평균, 일평균, 월평균 및 연 평균을 계산하였는데, 그 계산 방법은 다음과 같다.

- 시간 평균 = 5분 측정자료의 누적값 ÷ 5분 측정자료수

- 일평균값 = 하루중 시간측정자료의 누적값 ÷ 하루중 시간측정 자료수
- 월평균값 = 월간 시간측정자료의 누적값 ÷ 월간 시간측정 자료수
- 연평균값 = 연간 시간측정자료의 누적값 ÷ 연간 시간측정 자료수

그리고 본 연구에서는 1년을 기준으로 4월에서 10월 까지를 오존계절로, 나머지 시기를 비오존 계절로 구분하여 적용하였다.

최고·최저값은 유효 측정일(월,년)의 시간 측정자료 중에서 해당 일(월,년)의 1시간 최고 및 최저 값을 선정하였고, 이를 바탕으로 일중 최고·최저값의 차이로서  $\Delta O_3$  값을 산정하여 사용했다.

농도 계급별 출현빈도는 1 ppb 단위와 10 ppb 단위로 구분하여 각 계급별 빈도수와 평균 농도를 산출하여 적용하였다.

또한 본 연구에서는 오존의 고농도 기준으로 현재 우리나라 환경기준이면서 WHO 권고기준인 8시간 평균 오존 농도 60 ppb로 정의 하였다. 이때에 적용된 8시간 평균 오존 농도는 매 시간 오존 농도 자료를 이용하여 8시간 이동평균을 행하여 얻어진 17개의 농도 중 최고 값으로 하였다.



## 2.2. 기상 자료

자료해석에 사용된 기상자료는 일사량, 기온, 강수량, 풍향, 풍속으로 이도동, 동홍동, 고산의 경우에는 제주지방 기상청에서 제공하는 일기상 통계자료의 일평균 자료와 AWS의 1시간 평균 자료를 사용하였고, 천아오름의 경우는 측정지점에서 별도로 측정되는 AWS의 1시간 평균 자료를 이용하였으며, 기상 자료 역시 오존 농도와 마찬가지로 75% 유효성을 원칙으로 하였다.

일최고일사량( $W/m^2$ )과 일최고 기온( $^{\circ}C$ )은 하루 동안 측정된 24개의 시간 자료 중에서 최고 값을 선택하였고, 동홍동의 경우는 일사량이 측정되지 않아 자료 해석에서 제외되었다.

강수일은 일일 강수량이 0.1mm 이상인 날로 선정하였고, 일 강수량은 하루동안의 1시간 강수량의 합으로서 계산하였다.

풍향은  $0.1^{\circ}$  단위의 3600 등급으로 제공되는 AWS 시간 자료를 8방위로 환산하여 사용하였고, 풍속은 AWS 시간별 자료를 그대로 이용하였다.

### 2.3. 역궤적 분석

역궤적 분석은 Hysplit(HYbrid single-particle Lagrangian Intergrated Trajectories, ver.4.6) 모델을 이용하였으며, 2000년에서 2003년 사이에 앞에서 정의한 오존 고농도일이 3일 이상 지속되었을 때의 마지막 날을 기점으로 하여 이동 경로를 분석하였다. 그리고 강수일을 제외하고 40 ppb 이하로 저농도가 3일 이상 지속된 경우에 대해서도 이동 경로를 분석하였다.

본 역궤적 분석에서 사용한 연직 좌표계는 등온위 좌표계이며, 출발고도는 1500 m로 선정하였고, 모델 수행에 사용된 기상자료는 미국국립해양대기청(NOAA)에서 제공하는 기상자료를 이용하였다.



## IV. 결과 및 고찰

### 1. 오존 농도의 시공간적 변화 특성

#### 1.1. 지역별 오존 농도 수준

Table 2는 각 측정지점에 대한 오존의 1시간 평균 농도와 8시간 평균 농도를 통계 분석한 결과를 연도별로 정리한 것이다. 오존의 1시간 평균과 8시간 평균 농도의 연평균을 보면 제주도내 각 측정점에서 측정된 두 항목의 연평균 값은 대체로 비슷한 수준임을 알 수 있다. 그러나, 이도동과 동홍동은 2002년 연평균에 비해 2003년에는 약 4 ppb 정도 상승한 것으로 나타났으나, 고산리의 경우에 12 ppb 정도 하락한 것으로 나타났다. 일반적으로 오존 농도의 변동은 기상의 영향을 가장 크게 받는다. 그러나 연간 평균 농도와 percentile 농도는 기상 인자의 영향을 비교적 많이 배제할 수 있기 때문에 추세 분석 등에 유용하게 사용되는데(NRC, 1991) 95, 75, 50, 25 percentile의 값에서도 2002년과 2003년의 사이에 제주도 고산리에서는 큰 폭으로 하락하여 이도동과 동홍동의 농도 수준보다 낮아졌는데, 2003년 고산리의 오존 측정에서 농도 수준이 과소평가 되었을 확률이 큰 것으로 판단된다.

2003년의 고산리 측정 자료를 제외한 전체 자료에서부터 보면 연평균 농도 뿐 아니라 고농도 수준을 예측할 수 있는 95 percentile 농도 값에서도 2003년에 조금씩 상승하는 것으로 보아 제주 지역에서도 고농도 오존 발생이 비교적 나타나고 있음을 시사해 준다. 8시간 기준의 경우 1시간 기준치 보다 인체에 미치는 유해성을 보다 더 잘 평가 할 수 있는 지표로서 사용되는데(Wolff, 1996) 제주 지역의 경우 1시간 평균과 8시간 평균 농도는 거의 비슷한 값을 보였다.

Table 2. Statistical summary of 1-hr and 8-hr average ozone concentration measured from Jan., 2000 to Nov., 2003 in Jeju (unit : ppb)

Item	Site	Year	percentile				Max	Min	AVG.	STD.
			95	75	50	25				
1-hr average	Ido	2000	49	36	27	18	86	1	27	13
		2001	52	39	31	21	100	0	31	14
		2002	47	36	29	20	74	0	28	11
		2003	54	41	32	23	81	0	32	14
	Gosan	2000	66	54	45	37	94	2	45	13
		2001	63	49	40	34	91	5	41	13
		2002	65	51	41	27	102	0	41	15
		2003	44	35	30	24	74	0	29	10
	Dongh ong	2002	59	41	31	19	93	0	31	16
		2003	63	46	35	25	94	0	35	16
	Chuna	2003	59	44	36	26	97	0	35	14
	8-hr average	Ido	2000	47	35	26	20	69	1	28
2001			50	39	31	23	83	3	31	11
2002			44	35	29	23	62	0	29	9
2003			52	40	32	25	72	2	32	12
Gosan		2000	65	54	45	37	89	6	45	13
		2001	62	49	41	34	82	8	41	13
		2002	65	51	42	28	93	7	41	15
		2003	43	35	30	24	70	2	29	9
Dongh ong		2002	57	41	32	22	83	1	32	14
		2003	61	46	36	27	87	3	36	15
Chuna		2003	58	44	37	28	93	4	36	13

Table 3. The summary of seasonal ozone concentration for the period from Jan., 2000 to Nov., 2003 in Jeju (unit : ppb)

Site	Ido				Gosan				Donghong Chuna			
Year	2000	2001	2002	2003	2000	2001	2002	2003	2002	2003	2003	
spring	mean	34	37.9	31.8	37.3	55.2	50.7	48.2	31.5	32.2	45.1	33.4
	max	86	80	64	69	94	75	84	53	71	92	78
	min	1	2	0	6	20	20	0	0	0	0	0
	std.	14.3	13.9	11.2	11.8	9.5	9.5	10.5	7.6	13.9	15	14.1
summer	mean	23	27.1	24.1	30	35.5	36.4	34.7	24.3	23.6	28.9	34.9
	max	71	100	74	78	83	91	102	53	93	94	93
	min	1	0	3	0	2	5	4	0	1	0	3
	std.	13.8	14.4	12.5	16.3	15.5	15.9	16.9	10.6	14.8	15.7	16.8
fall	mean	27	32.8	30.4	29.2	43.2	46.6	42.3	29.9	38.6	35.4	37.2
	max	85	96	70	81	91	89	92	74	92	85	97
	min	1	3	0	1	15	16	11	0	0	2	2
	std.	11.8	12	11.1	14.7	10.6	10.8	15.6	11.7	16.3	15.8	14.2
winter	mean	24.6	24.6	27.1	29.1	42.4	36.6	35.8	29.7	26.4	30.6	35.1
	max	62	49	67	51	81	53	82	47.2	54	65	87.5
	min	1	2	0	5	13	2	0	0	1	0	2.7
	std.	9.7	9.8	8.8	8.6	9.4	4.7	13.5	6.4	9.7	11.7	10.4

제주지역에서 측정된 1 시간 평균 오존 농도를 기초로 산출된 계절별 평균 및 최고, 최저, 표준편차를 Table 3에 나타내었다. 2000년부터 2003년까지 측정된 제주지역의 계절별 농도 수준은 봄철이 30~55 ppb 로 가장 높은 농도를 보였고, 가을철 30~45 ppb, 겨울철 25~40ppb, 여름철 20~35 ppb 순으로 나타나 계절에



따른 오존농도의 차이가 비교적 큼을 알 수 있다. 이는 우리나라의 경우에 봄, 여름, 가을, 겨울의 사계절이 뚜렷하여 이에 따라 오존 생성과 소멸에 있어 기상 조건이 변하기 때문이며, 계절에 따라 대륙성 기단과 해양성 기단의 영향을 끊임 없이 받고 있는 지역적 특징 때문으로 생각된다.

## 1.2. 오존 농도의 시간적 변화 특성

### 가. 월변화

Fig. 2는 2000년 1월에서 2003년 11월까지의 기간동안에 오존 농도의 월변동을 나타낸 것으로, 전반적으로 제주지역은 봄철 상승, 여름철 하락, 가을철에 재상승 하는 일반적인 패턴을 보였다.

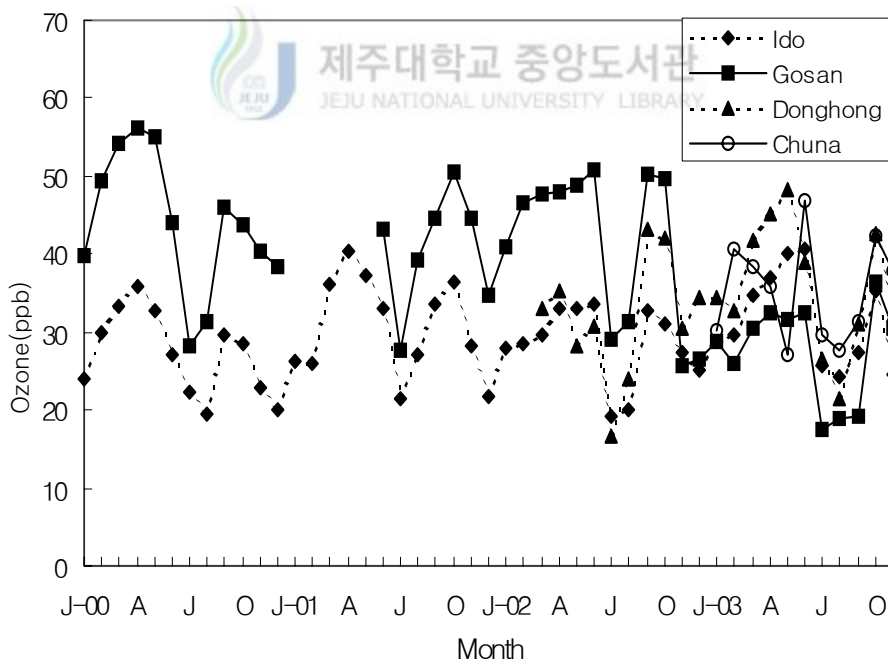


Fig. 2. Monthly variation of 1-hr average ozone concentration from Jan., 2000 to Nov., 2003 in Jeju.

해안지역에 위치한 고산에서 측정된 농도 수준을 보면 2002년까지는 제주지역내에서 가장 높은 농도 수준을 보였으나 그 이후에는 농도가 크게 낮아져 타 측정점에 비해 오히려 낮은 농도를 나타냈다. 한라산 삼림지역 내에 위치한 천아오름 측정점에서의 오존 농도 변동을 보면, 제주지역 내 타 측정소에서는 봄철에 농도 증가 추세를 보이는 데 반해 천아오름의 경우에는 오히려 하강하는 경향을 보이면서 2003년 5월에는 가장 낮은 농도를 보였다. 더욱이 타 지역의 오존 농도가 하강하는 6월 중에는 가장 높게 관측되었다. 이는 산악 및 삼림지역이 갖고 있는 지리적인 차이에 의한 것으로 판단되며, 삼림지역에서 배출되는 자연적인 오존 생성 전구물질과 기상인자와의 상세한 분석이 수행 되어야 할 것으로 생각한다. 오염되지 않은 북반구의 오염되지 않은 북반구의 외딴 지역(remote site)의 계절별 변화가 봄철 상승, 가을철 하락의 단순 구조인데(Oltmans and Levy, 1994; Singh 등, 1980) 반하여 제주지역에서의 계절변화는 봄철 상승, 여름철 하락, 가을철 재상승의 bimodal 형태를 보였다. 이러한 계절적 변동은 일본의 지역에서도 보고 된 바 있는데(Sunwoo 등, 1994), 아시아 동부지역에서 가을철에 오존 농도가 상승하는 원인은 가을철에 오존이 풍부한 대륙성 기단의 유출에 의한 것이라고 알려지고 있다. 그리고 우리나라의 경우 전 지역이 6월 말에서부터 7월 까지 발생하는 장마가 지속되는 몬순기후에 속하기 때문에 여름철에 오존을 비롯한 대기오염물질의 농도가 낮게 나타나는 것으로 알려져 있다(Ghim과 Chang, 2000).

#### 나. 일변화

Fig. 3은 1 시간 평균 농도 자료를 토대로 일 변동 특성을 연도별로 나타낸 것으로, 지난 4년간 거의 유사함을 알 수 있었다. 다시말해 그림에서 보는 바와 같이 이도동과 동홍동과 같은 도심지역에서의 일변화 형태는 아침 8시를 전후로 하여 최저 농도를 보인 후에 농도가 증가하여 15시에서 16시 사이에 최고농도를 보이고 21시 전후까지 다시 감소하였다가 새벽녘에 다시 증가하는 양상을 보였고, 최고 농도와 최저농도 사이에 대략 15에서 20 ppb 정도의 비교적 큰 농도차이를 보였다. 도시지역에서의 이른 아침에 낮은 농도를 보이는 것은 지표역전이

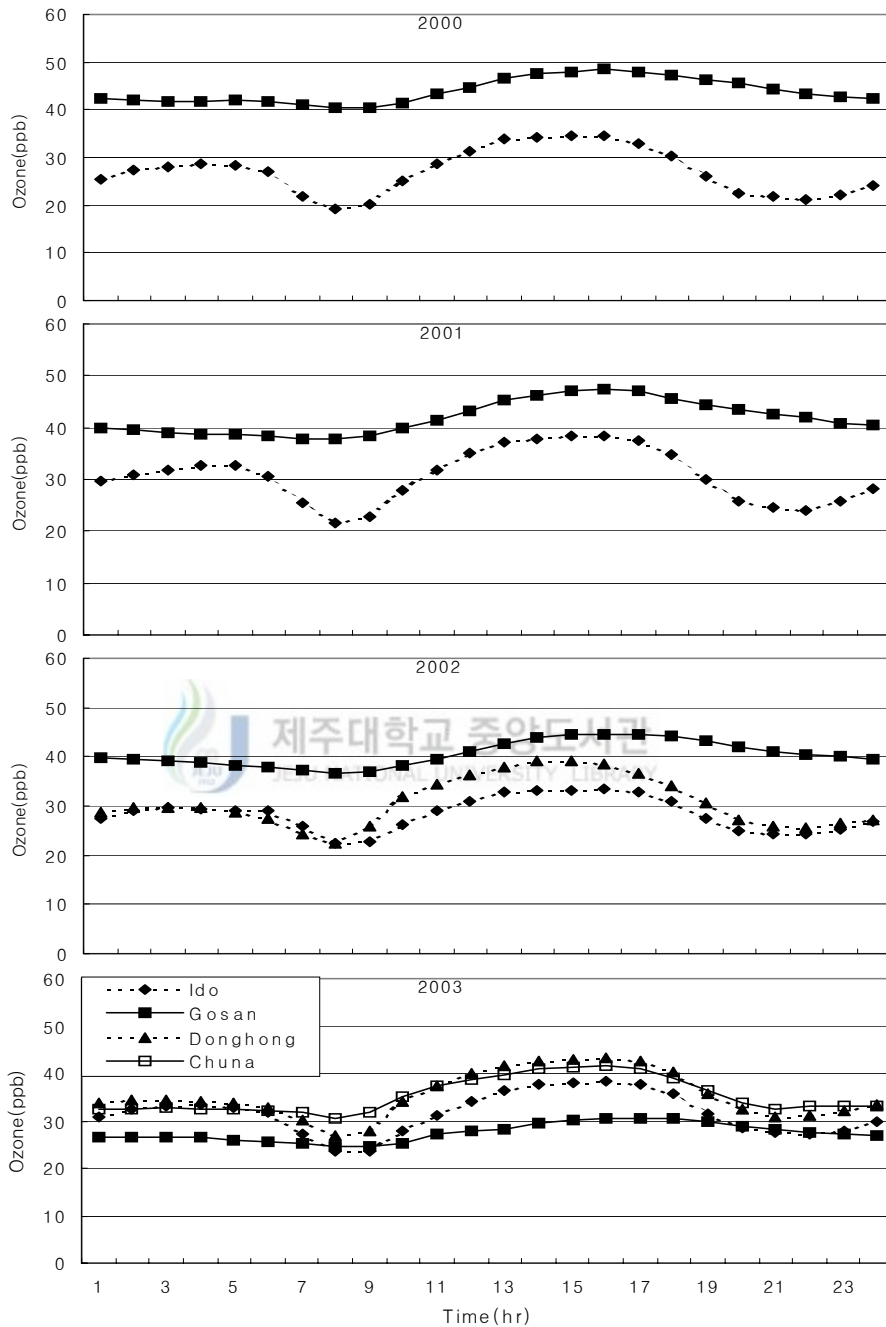


Fig. 3. Diurnal variation of ozone concentration according to each year from Jan., 2000 to Nov., 2003 in Jeju.

완전히 해소되지 못한 상태에서 차량 운행이 집중되어 NO 배출량이 증가되므로 인해 대기 중에서 오존 적정 반응으로 오존 소멸이 집중적으로 이루어지기 때문이며, 오후의 농도 상승은 활발한 광화학 반응으로 인한 오존 생성 때문으로 해석할 수 있다(Mckendry 등, 1997; Lal 등, 2000).

해안지역인 고산리와 삼림지역인 천아오름은 오후 시간대에만 농도가 증가하는 경향을 보였고, 일중 최고 농도와 최저 농도 사이의 차이가 10 ppb 내외 수준으로 일변동이 작은 특징을 보였다. 이러한 변화 특성은 도심지역과는 확연히 다른 양상이었다.

Fig. 4는 계절별 일변동 특성을 지점별로 나타냈다. 이도동과 동흥동에 있어서 겨울철의 경우에는 일중 최저 농도를 나타내는 아침시간이 타 계절 보다 한 시간 정도 지연되어 9시 경에 나타나는 경향을 보였으며, 주간 시간대의 peak는 15시 전후였으며, 20시경에 다시 낮은 농도를 나타냈다. 그리고는 새벽 5시를 전후로 약간의 농도 상승 경향을 보이는 일변화 양상을 나타냈다. 겨울철에는 새벽녘 농도 수준이 주간 시간대의 농도 수준까지 상승하는데, 이는 주간에 생성된 오존이 혼합층의 성장에 따라 상부대기까지 도달하고 야간에 대기 하층부의 기온 역전 생성으로 NO의 산화와 건성 침적에 의하여 지표 오존을 소멸하는 기인물질이나 작용이 없어지기 때문에 상대적으로 지표 오존 농도보다 높아지게 되고, 다음날 새벽에 풍속이 강한 연직 순환으로 역전층이 파괴되면 상승의 고농도 오존이 지표로 하향하여 새벽의 오존 농도 수준이 높아지는 것으로 생각해 볼 수 있다(정용승 등, 1991; Mizuno와 Yoshikado, 1983). 또한 이도동의 경우에는 밤 10시부터 아침 9시 이전까지의 야간에는 봄, 가을, 겨울, 여름철의 순으로 농도가 나타났고, 아침 9시부터 22시 사이의 낮 시간 동안에는 봄, 가을, 여름, 겨울철의 순으로 농도가 높게 나타났다. 그렇지만 동흥동에서는 광화학 반응이 활발하게 일어나는 오후 시간대의 농도 수준은 가을철과 봄철이 비슷한 수준으로 나타났다. 또한 고산과 천아오름의 경우에 이도동과 동흥동의 경우와 다소 다른 양상을 보였는데, 야간에서 새벽으로 가면서 다소 낮아지는 듯한 경향이 보이지만 거의 일정한 수준으로 유지되고 있으면서 도시지역과 달리 새벽의 2차 peak가 나타나지 않음을 알 수 있다. 그리고 오존의 최고농도와 최저농도 사이의 차이가 10 ppb 이내로 도시지역에 비해 작음을 확인할 수 있다. 특히 천아오름의 경우에 고

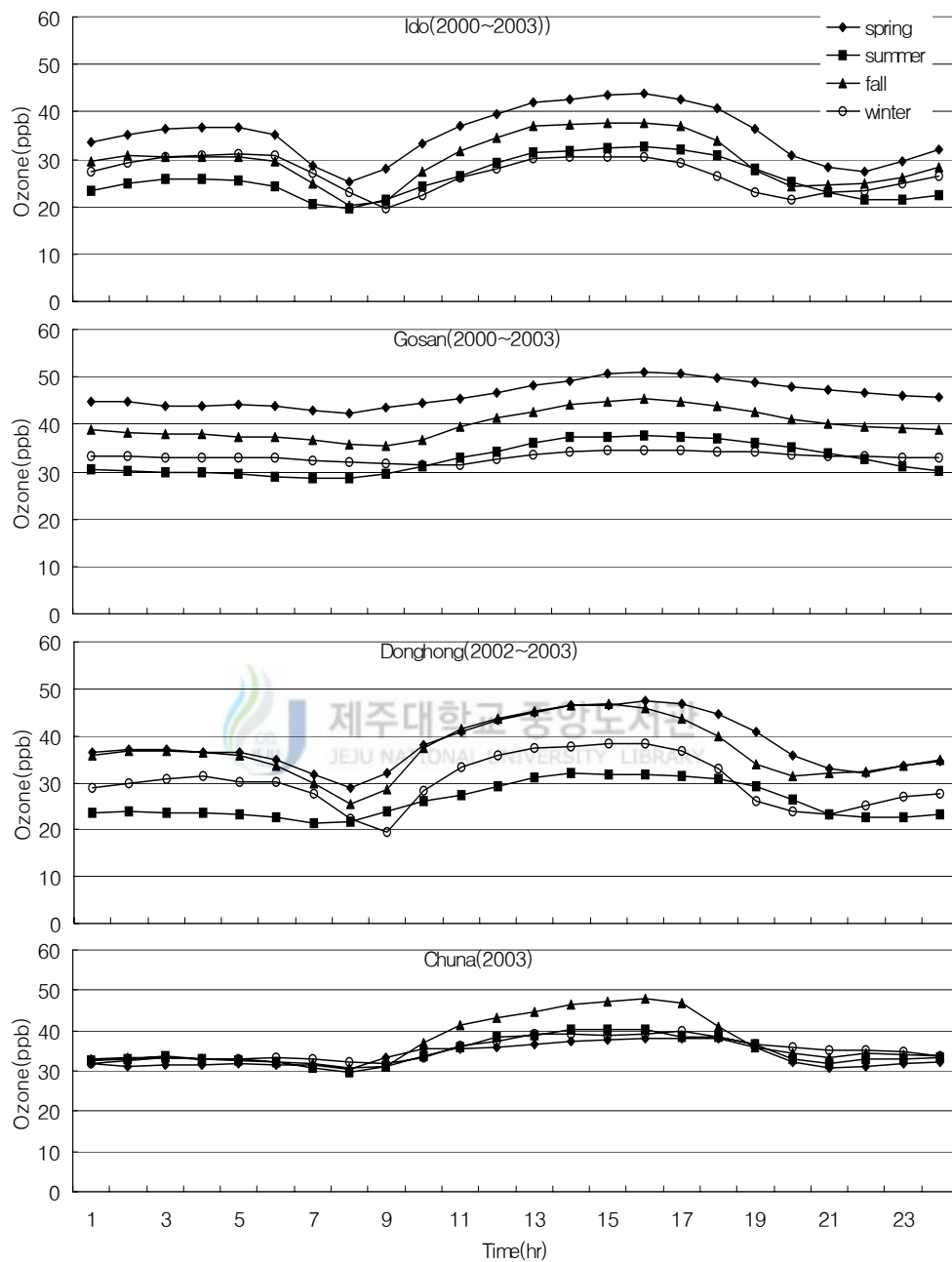


Fig. 4. Diurnal variation of ozone concentration according to each season, from Jan., 2000 to Nov., 2003 in Jeju.

산과 비교하여 보면 고산리에서는 시간대별 농도 수준이 계절에 따라 차이가 있는데 반해 천아오름은 가을철을 제외하고 계절에 따른 농도 변화가 거의 나타나지 않았다.

이상의 결과를 정리하면 이도동과 동홍동의 경우에는 오존 농도의 일변화 특성이 대도시 지역에서 관측되는 것과 유사한 반면에 고산과 천아오름의 경우에는 도시지역의 오존 변동과는 다른 형태를 보임을 알 수 있다. 따라서 제주지역에서도 도심지역과 전원지역간에 오존 농도 차이를 보일 뿐 아니라 일변화 형태에 있어서도 차이가 있음을 알 수 있었다.

#### 다. $\Delta O_3$ 의 변화 특성

Fig. 5는 월 평균 오존 농도와  $\Delta O_3$  값을 비교하여 나타낸 것이다.  $\Delta O_3$ 는 일중 광화학 오존 생성량을 추정하기 위하여 사용되는 지표중 하나로서 일중 최고 농도와 최저농도의 차이를 말한다.  $\Delta O_3$  값이 크고, 동시에 월평균 농도와  $\Delta O_3$  값의 변동이 유사한 경향을 보이면 일중 광화학 반응으로 생성된 오존으로 인해 평균 농도가 증가한 것으로 평가 할 수 있다. 오인보 등(2002)이 서울 지역 등 우리나라 대도시에 이 지표를 적용한 결과를 보면 서울의 경우  $\Delta O_3$  값과 월평균 값과의 차이가 최고 30 ppb로 크게 나타났다. 이는 오존월에 광화학 반응을 통한 오존 생성량이 많고 단기간의 고농도 오존 발생 횟수가 많음을 보여주는 것으로 오후에는 활발한 광화학 반응으로 인해 단기간 유지되는 고농도가 자주 발생하지만 야간에는 다량의 NO에 의한 오존 소멸작용이 일어나기 때문에 오존 농도는 거의 0에 가까운 수준으로 상당 시간 지속된다. 따라서 궁극적으로는 평균 농도가 감소하게 된다고 주장했다. 제주에서 비교적 도심지역이라 할 수 있는 이도동과 동홍동은 봄과 가을철의  $\Delta O_3$  값이 30 ppb를 웃도는 수치를 보이는 동시에 평균 농도와 유사한 변동 경향을 보이는데 비해 고산과 천아오름의 전원지역에서는  $\Delta O_3$  값이 대체로 30 ppb를 넘지 않고 평균 농도와의 격차도 많이 벌어짐을 볼 수 있었다. 이는 이도동과 동홍동의 경우는 고산과 천아오름에 비하여 오존 생성 전구물질의 배출에 따른 광화학 반응으로 인한 오후 시간대의 오존농도 상승효과가 상대적으로 크다고 할 수 있다. 그렇지만 고산과 천아오름의 전

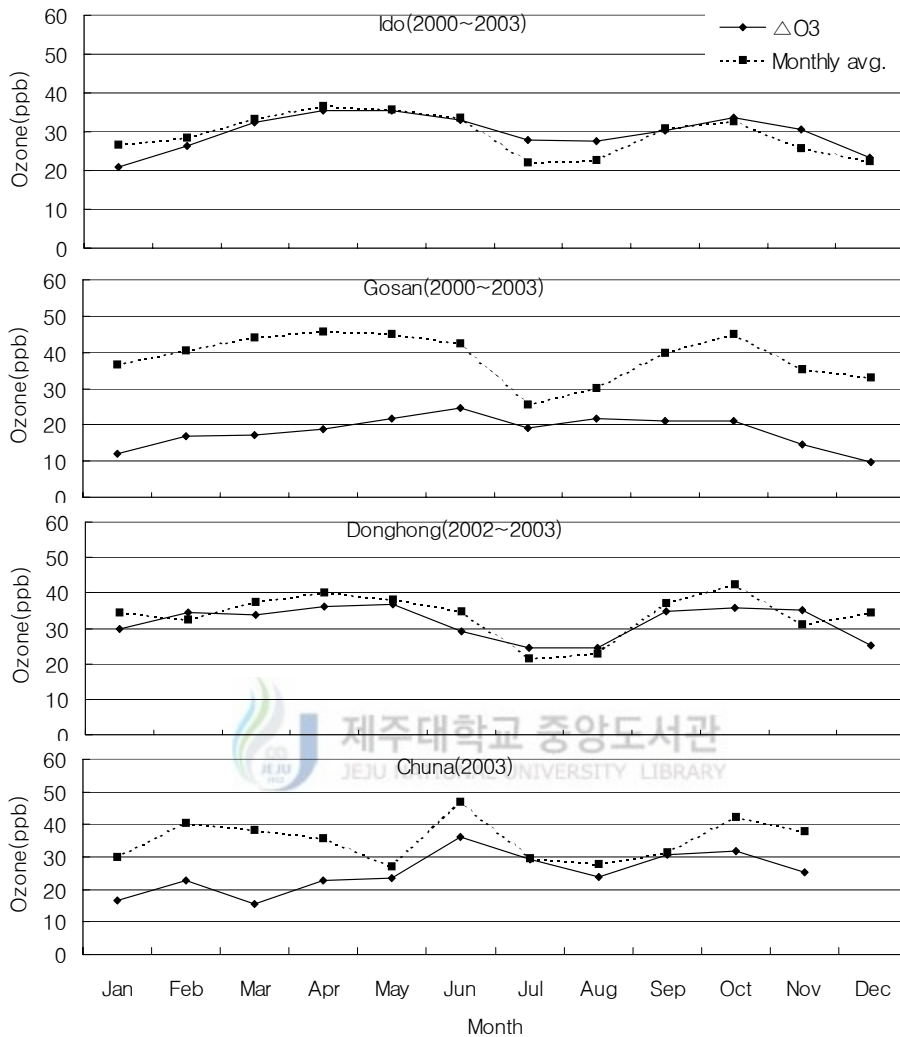


Fig. 5. Monthly variation of 1-hr average ozone concentration and  $\Delta O_3$  from Jan., 2000 to Nov., 2003 in Jeju.

원지역의 경우는 광화학 반응에 의한 오존 농도 상승 효과는 도시지역에 비해 낮고, 외부로부터의 공기 유입에 의해서 농도 수준이 거의 일정하게 유지되므로서 주야 변동 폭이 크지 않은 것으로 생각된다.

### 1.3. 오존 농도의 출현 특성

#### 가. 오존 농도의 계급별 출현 빈도

Fig. 6은 각 측정점에서 측정된 1시간 평균 농도(1-hr average concentration)의 농도 계급별 빈도를 지역별로 나타낸 것이다. 제주지역의 오존농도는 북반구 배경농도 수준인 35~45ppb 수준(Husar, 1998)에서 많은 분포를 보였으나, 제주지역의 경우는 타 지역의 도시와 비교하여 국지적 배출이 거의 없는 비교적 청정한 지역이라 할 수 있고, 사면이 바다로 둘러싸여 있으며, 특히 서쪽으로는 중국대륙이 위치하고, 동쪽으로는 일본, 북쪽으로는 한반도가 위치하여 이들 지역의 영향을 직접적으로 받기 때문에 북반구 대륙의 배경농도와 직접 비교하여 설명하기는 어렵다고 생각된다.

해안 지역에 위치한 고산에서는 오존 농도 20~50 ppb 영역에서 대부분의 빈도가 나타나고 있으며, 60 ppb 이상의 높은 농도를 보이는 경우도 비교적 많이 나타남을 알 수 있다. 삼림지역에 위치한 천아오름에서는 동홍동의 빈도 분포와 흡사하게 나타났다. 도시지역인 이도동과 동홍동의 경우에 40 ppb 이하에서의 빈도가 높게 나타나고 있으며 동홍동은 이도동에 비해 60 ppb 이상의 고농도 영역에 출현 빈도도 비교적 많이 나타났다. 이로써 이도동과 동홍동의 경우는 오존생성 전구물질에 의한 광화학적 생성 및 소멸에 의한 영향을 상대적으로 많이 받는 것으로 예상할 수 있다(서명석 등,1995). 또한 이도동과 동홍동을 비교하여 보면 서로 유사한 농도 출현 분포를 보이지만, 동홍동에서 고농도 수준의 농도 분포가 상대적으로 높은 경향을 보였다. 제주지역 전체에서 WHO 권고기준인 60 ppb 이상의 고농도가 약 15% 정도로 비교적 높게 분포하고 있는 것으로 나타나 60 ppb 이상의 고농도 오존 일에 대한 상세한 검토가 이뤄져야 할 것으로 생각된다.

Fig. 7은 Fig. 6에서 제시된 1시간 평균 오존 농도 자료를 계절별로 구분하여 나타낸 것으로 50 ppb 이상의 농도 출현 빈도를 보면 전 지역에 걸쳐 봄과 가을에 빈도가 높는데 비해 상대적으로 여름과 겨울철에는 출현 빈도가 떨어짐을 알 수 있고, 여름철에 이도동과 동홍동에서는 고산과 천아오름에 비해 10 ppb 이하



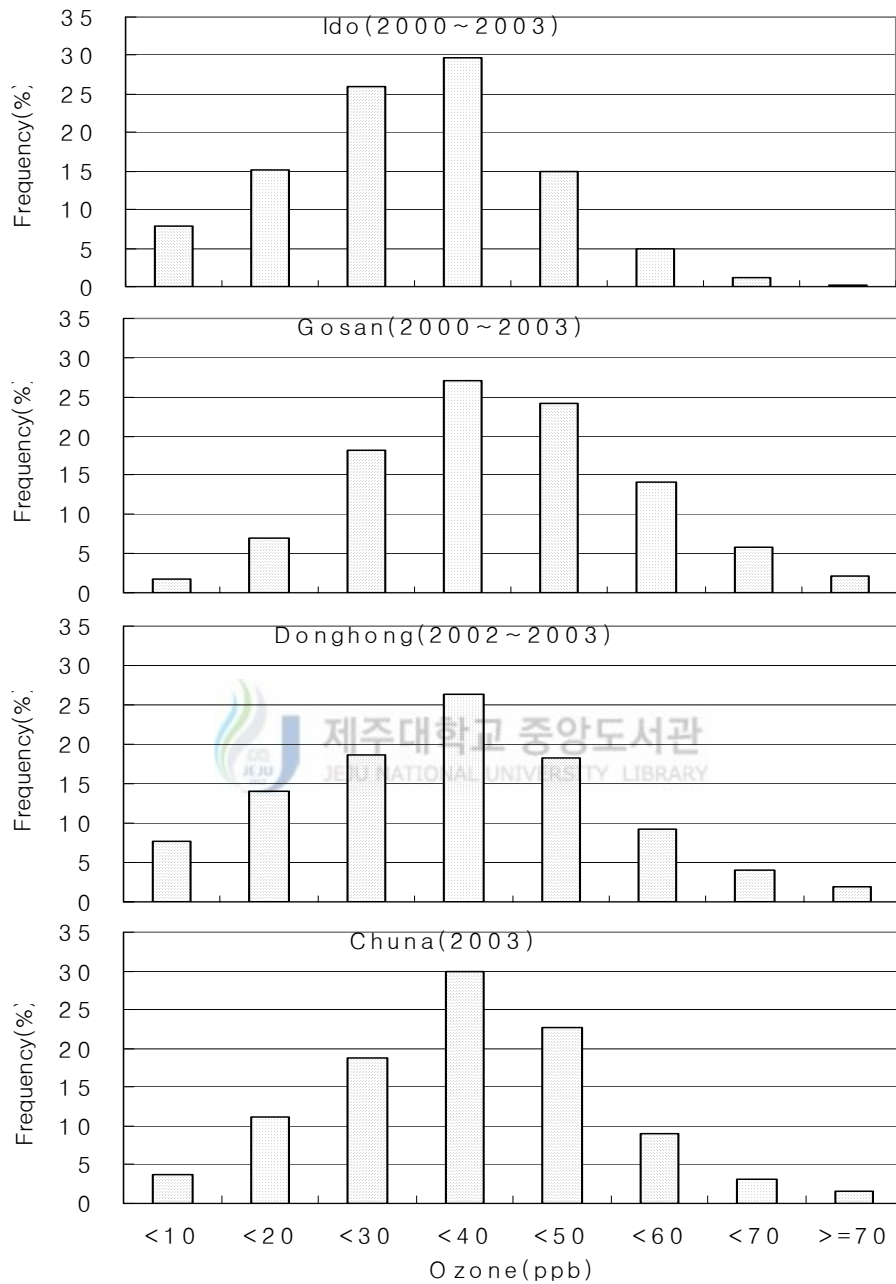


Fig. 6. Frequency of 1-hr average ozone concentration from Jan., 2000 to Nov., 2003 in Jeju.

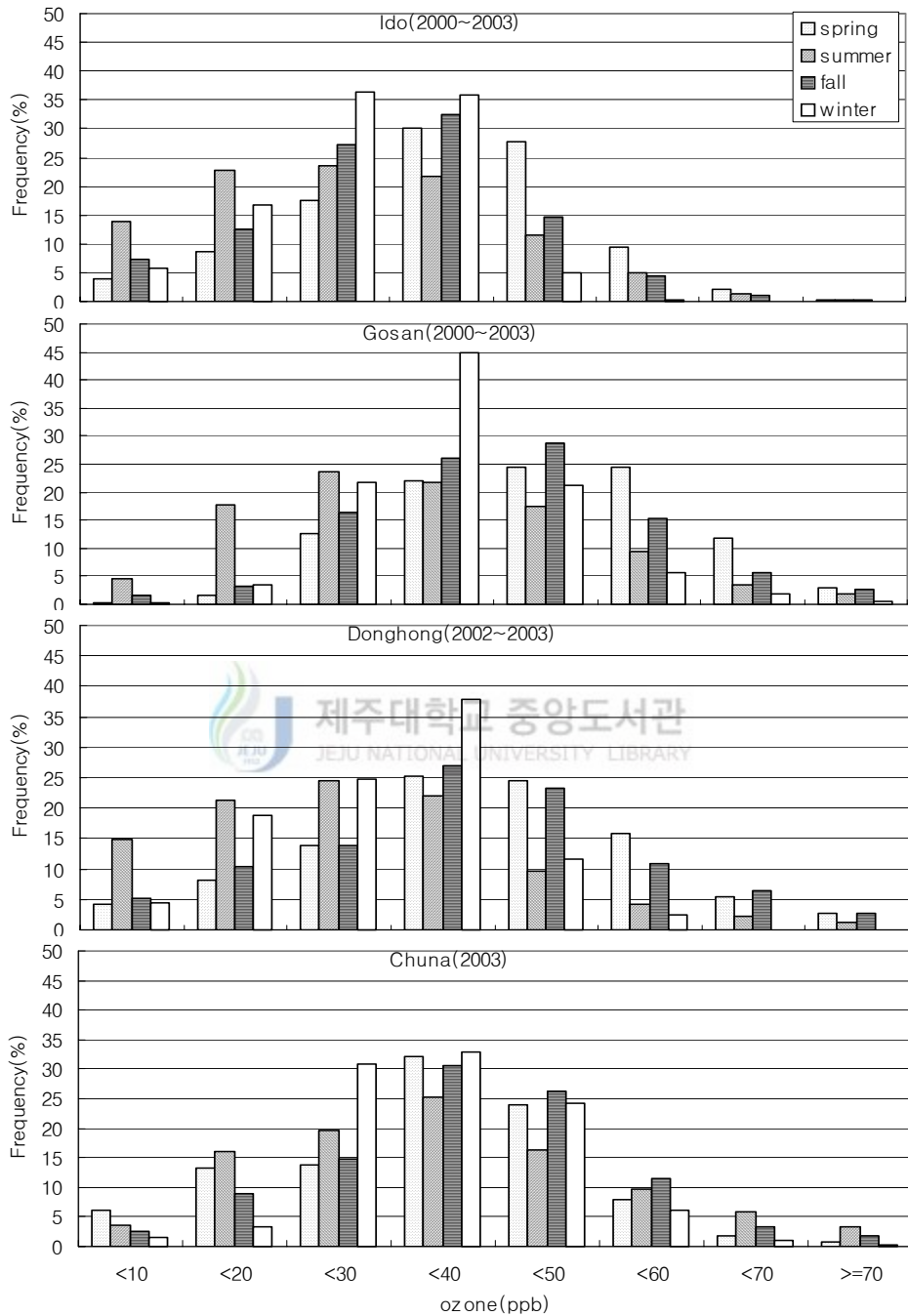


Fig. 7. Frequency distribution of 1-hr average ozone concentration according to each season from Jan., 2000 to Nov., 2003 in Jeju.

의 저농도 출현 빈도가 약 15%로 높게 나타나고 있는데 비해 그 외 계절에서는 제주지역 전 측정소에서의 출현 빈도가 거의 비슷함을 알 수 있다.

60 ppb 이상의 고농도 출현 빈도는 천아오름을 제외하면 봄철과 가을철에 높은 것을 알 수 있는데 천아오름의 경우는 여름철에 60 ppb 이상 고농도가 10% 이상 출현하고 있는 것으로 나타나 삼림지역의 경우에 식물의 생장이 가장 활발한 여름철에 고농도 오존 현상이 나타나고 있음을 알 수 있다.

Fig. 8은 오존계절과 비오존계절에 대하여 농도 계급별 빈도를 나타낸 것으로 본 연구에서 오존계절은 앞에서 언급한 계절별 오존 출현 특성을 고려하여 4월부터 10월까지로 선정하였으며 그 외 기간을 비오존계절로 정의하였다. Fig. 8에서 보면 전 지역에 걸쳐 오존계절과 비오존계절 간의 농도 분포에 있어 확연한 차이를 보이고 있음을 알 수 있다. 오존계절의 경우에 비오존계절에 비하여 저농도와 고농도 수준의 빈도가 높아 농도가 넓게 분포한데 반하여 비오존계절에는 20에서 50 ppb 수준이 대부분을 이루고 있다. 그리고 60 ppb 이상의 고농도는 거의 대부분이 오존계절에 발생되고 있음을 알 수 있는데 이로서 오존계절에는 국지적인 오존 발생과 소멸이 활발하게 일어날 수 있는 기상학적 조건이 빈번하게 출현되기 때문으로 판단된다(오인보, 2002).

앞에서 언급했듯이 각 지역과 시기에 따라 오존 농도의 빈도 분포가 차이를 보임을 알 수 있었다. 대기질 측정지역의 오존농도 빈도 분포를 세분화시켜 오존 농도의 출현 빈도를 보다 상세하게 파악할 필요가 있는데 통상적으로 우리나라의 수도권이나 서울지역과 같이 국지배출에 의하여 오존농도가 상승할 때 야간에는 동일지역의 NO에 의하여 오존이 파괴되어 0 가까이 떨어지므로 빈도분포는 직선에 근접하거나 아래로 불룩한 형태를 보이게 된다 (Ghim과 Chang, 2000; 김영성, 1996, 2000). 그렇지만 일정 농도의 오존을 함유한 외부 공기의 이동(유입)에 의해서 특정 지역의 대기질이 영향을 받게 되면 고농도와 저농도의 빈도가 함께 줄면서 위로 불룩한 형태를 취하게 되고, 궁극적으로는 인위적 배출의 영향 정도에 따라서, 북반구의 배경농도인 35~40 ppb, 혹은 여타 농도 범위도 수렴하는 형태를 취하게 된다 (김영성, 2000).

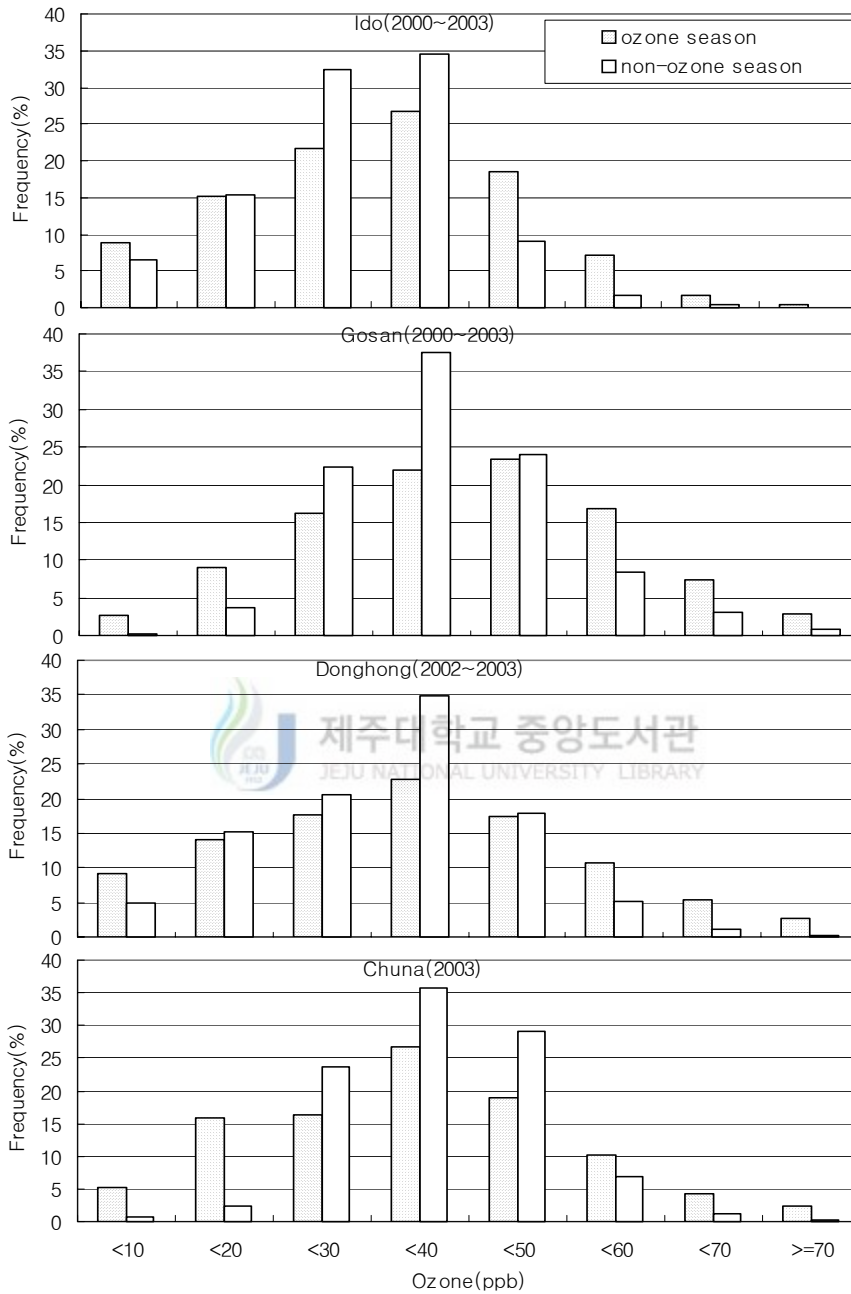


Fig. 8. Frequency distribution of 1-hr average ozone concentration according to ozone season and non-ozone season from Jan., 2000 to Nov., 2003 in Jeju.

본 연구에서도 제주 지역 내 4개 대기질 관측점에 대한 관측 자료에 대해서 오존농도의 빈도 분포를 조사하였다. 본 조사에서는 1시간 평균 오존농도 자료를 대상으로 하였으며 2000년부터 2003년 11월까지의 기간을 대상으로 하였다.

Fig. 9의 빈도 분포를 보면, 전측정점에서 35 ppb 정도에서 최고점을 보이면서 위로 볼록한 형태를 보임을 알 수 있다. 특히 최고점보다 저농도 부분의 빈도를 보면 고산리에서 가장 낮은 빈도를 보였고, 동홍동과 이도동이 거의 유사한 형태를 보이면서 아주 저농도 부분에서는 감소하는 것을 알 수 있다. 35 ppb를 기준으로 이보다 고농도 부분을 보면 이도동을 제외한 나머지 동홍동, 고산, 천아오름의 발생빈도가 거의 유사하고 80 ppb 이상의 아주 고농도 부분까지 길게 이어지는 양상을 보임을 알 수 있다. 그렇지만 이도동에서는 80 ppb 이상의 아주 고농도에서의 빈도가 아주 낮음을 볼 수 있다. 따라서 제주지역의 대기질은 전반적으로 이동의 영향을 받고 있지만, 고산리 지역이 타 지역에 비해 이동의 영향이 상대적으로 뚜렷한 것으로 나타났다.

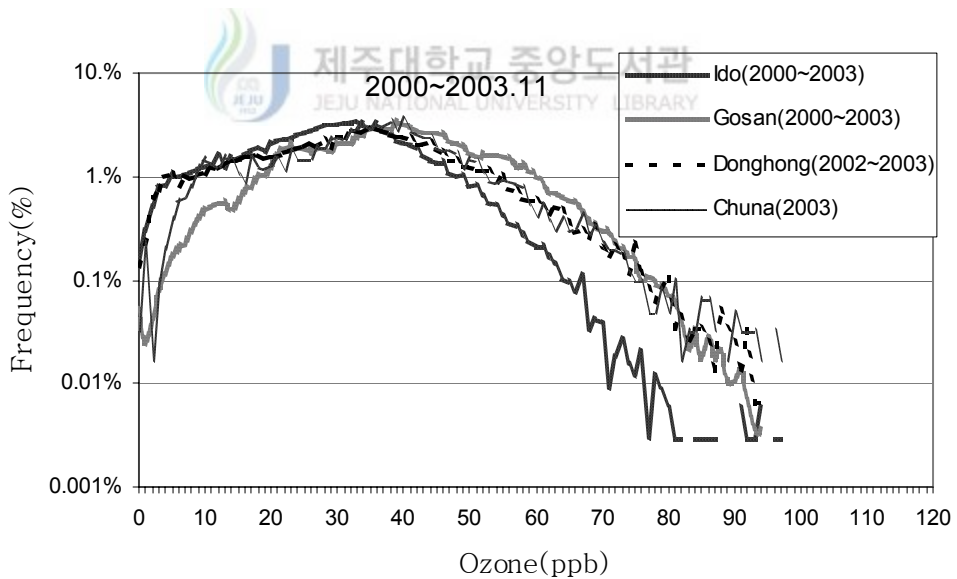


Fig. 9. Frequency distribution of 1-hr ozone concentration from Jan., 2000 to Nov., 2003 in Jeju.

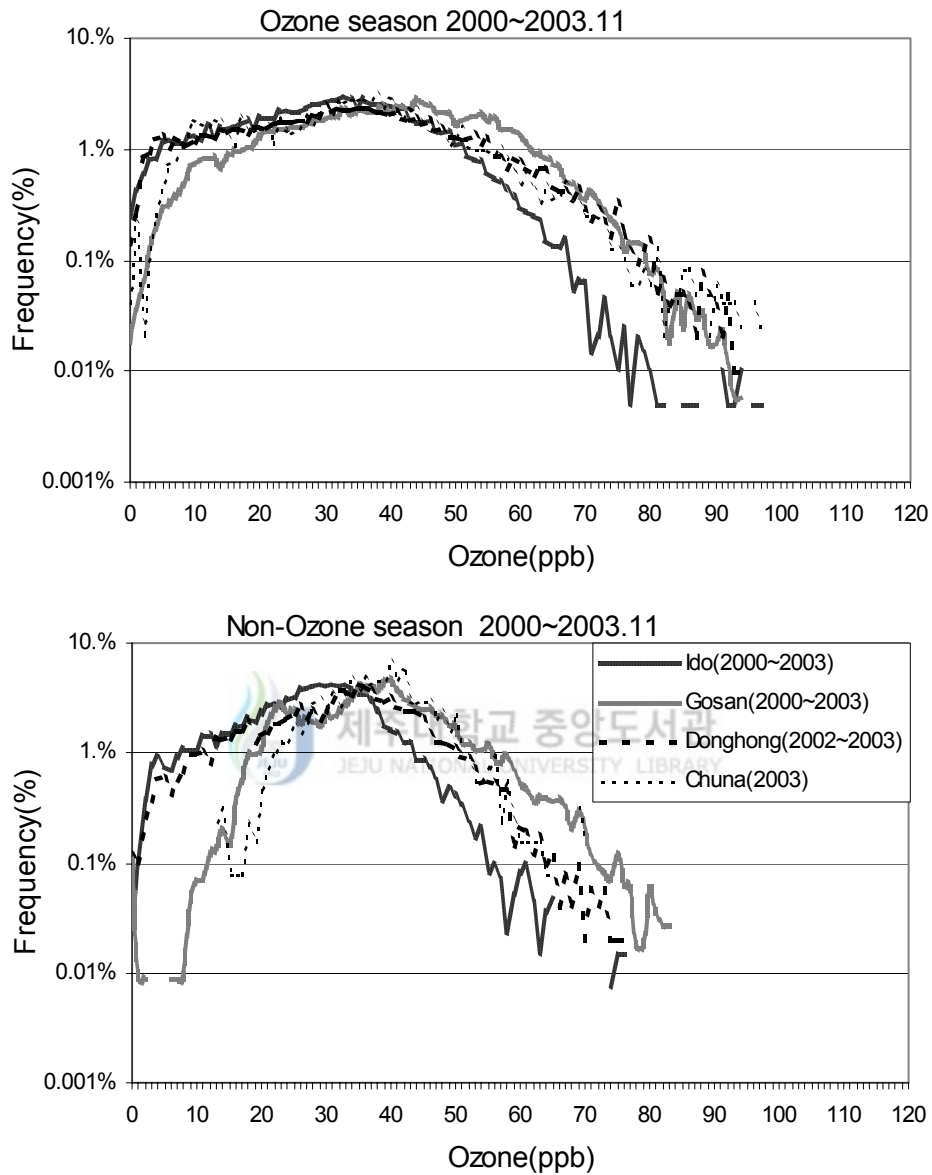


Fig. 10. Frequency distribution of 1-hr ozone concentration during the ozone season and non-ozone season in Jeju.

이상의 빈도분포를 오존계절(ozone season)과 비오존계절(non-ozone season)로 구분하여 Fig. 10에 나타냈다. 본 연구에서 오존계절은 이미 앞에서 언급했듯이 4월부터 10월까지로 정의 하였다. Fig. 10의 결과에서 오존계절과 비오존계절

로 구분하여 작성한 것으로서 비오존 계절의 분포 곡선이 오존 계절의 경우에 비해 훨씬 위로 볼록한 형태를 보이고 저농도 부분의 빈도도 낮아짐을 알 수 있다. 또한 최고점을 나타내는 농도도 비오존 계절이 오존계절보다 다소 높아지는 경향을 볼 수 있다. 따라서 오존계절에는 국지적인 오존 발생과 소멸에 의해 지역의 오존 농도가 어느 정도 영향을 받고 있으며, 비오존 계절에서 주위로부터 유입되는 공기의 질에 의해 지역의 대기질이 크게 영향을 받고 있는 것으로 생각된다.

#### 나. 고농도 오존의 출현 빈도

제주지역의 2000년에서 2003년 11월까지 각 측정점에서 측정된 1시간 평균 농도를 기준으로 WHO에서 권장하고 있는 기준치인 60 ppb 이상을 초과한 횟수와 빈도를 Table 4과 Fig. 11에서 나타내었다.

Table 4에서 2000년 1월부터 2003년 11월까지 측정된 전체 측정 시간 수에 대하여 60 ppb를 초과하는 비율을 보면 고산에서 8.2%로 가장 높게 나타났고, 동홍동 6.0%, 천아오름 4.8%, 이도동 1.4%의 순으로 파악되었다. 60 ppb 이상의 고농도는 전반적으로 봄철에 가장 많이 발생하였고, 겨울철에 가장 낮은 빈도를 기록했으나, 천아오름의 경우는 봄철보다 여름철에 가장 빈도가 높게 나타났다.

Fig. 11은 1 시간 평균 농도가 60 ppb 이상인 시간의 수를 빈도로서 산출하여 월별로 표현한 것이다. 그림에서 보면 60 ppb 이상의 고농도는 전체지점에서 7월과 8월의 하계를 제외한 4월에서 10월 사이의 오존 계절에 집중적으로 발생하고 있으며, 동홍동은 9월과 10월에 가장 빈도가 높는데 비해 나머지 지점에서는 봄철과 이른 여름철에 가장 빈도가 높게 나타났다. 특히 천아오름은 6월에 가장 높은 빈도를 보였다. 그리고 이도동은 전월에 걸쳐 고농도 발생 빈도가 5%를 초과하는 달이 없는 특징을 보였다. 또한 동홍동과 천아오름은 고산리와 이도동에 비해 측정기간이 짧음에도 불구하고 초과율이 아주 높은 것으로 나타나고 있다.

Table 4. Number of samples exceeded the 1-hr average ozone concentration of 60 ppb from Jan., 2000 to Nov., 2003 in Jeju

Site	Year	No. of samples	No. of samples exceeded 60 ppb				total	ratio (%)
			spring	summer	fall	winter		
Ido	2000	8491	66	22	9	1	98	1.2
	2001	8529	89	32	33	0	154	1.8
	2002	8729	9	15	10	2	36	0.4
	2003	7973	52	72	60	0	184	2.3
	total	33722	216	141	112	3	472	1.4
Gosan	2000	7980	648	107	122	116	993	12.4
	2001	5003	0	156	257	0	413	8.3
	2002	8302	311	145	304	92	852	10.3
	2003	6585	0	0	20	0	20	0.3
	total	27870	959	408	703	208	2352	8.2
Donghong	2002	7237	34	61	255	0	350	4.8
	2003	7970	324	93	138	3	420	7.0
	total	15207	358	154	393	3	770	6.0
Chuna	2003	7638	50	192	111	16	369	4.8
	total	7638	50	192	111	16	369	4.8

7월과 8월은 높은 기온과 일사에도 불구하고 60 ppb를 초과한 빈도수가 전 지역에 걸쳐 아주 낮게 나타났는데 이는 앞에서 언급한 바와 같이 강우 및 그에 따른 일사의 차단에 의한 효과 때문인 것으로 생각된다(손임영 등, 2002). 또한 7월과 8월은 북태평양의 기단의 세력이 확장되는 계절로서 해양으로부터 유입되는 깨끗한 공기의 영향으로 지상의 오존 농도가 저하되어(김진영, 1995) 고농도 오존발생을 억제하는 것으로 생각된다. 도심지역인 이도동의 경우 고농도 발생 빈도가 낮은 것으로 분석되었는데 이는 제주시의 도심지역은 타 지역 대도시와



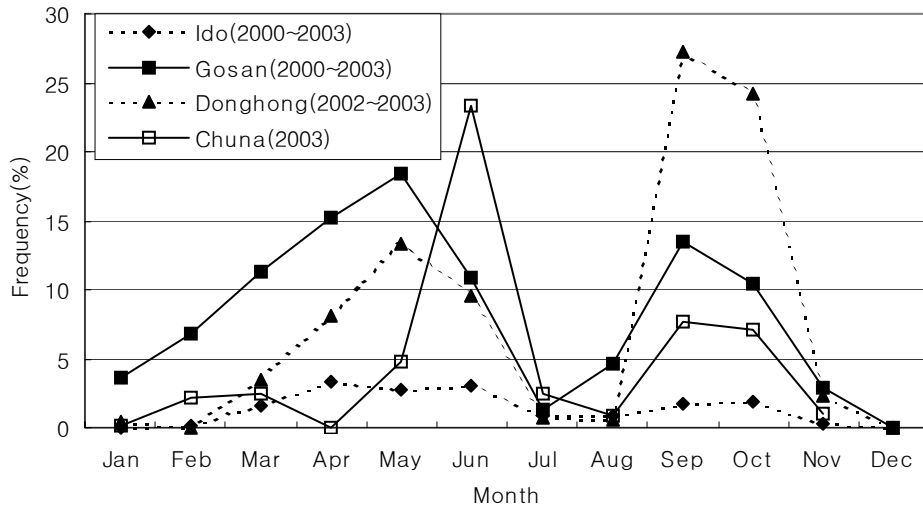


Fig. 11. Frequency that 1-hr average ozone concentration exceeded 60 ppb from Jan., 2000 to Nov., 2003 in Jeju.

비교하여 보았을 때 고농도 수준을 지속시키는 인자보다 오존을 파괴시키는 인자가 더 큰 영향을 미치고 있기 때문으로 생각된다.

Fig. 12는 1시간 평균 오존 농도가 60 ppb 이상 나타나는 시간수를 시간대 별로 조사하여 일별 빈도 분포로서 나타낸 것이다. 모든 지역이 하루 중 14시에서 17시 사이에 가장 높은 고농도 발생 분포를 보이고 있으며 이도동과 동홍동은 시간대 별 발생 빈도에 있어서 고산과 천아오름에 비해 상대적으로 크게 변동하고 있는 것으로 나타나고 있다. 즉 고산리와 천아오름에서 그 변동폭이 이도동과 동홍동의 도시지역에 비하여 상대적으로 완만한 곡선을 보이고 있다. 이는 국지적 배출에 따른 오후 시간대에 농도가 크게 증가하는 양상을 보이는 도심지역과는 다르게 시간대에 걸쳐 오존 농도가 비교적 일정하게 나타나고 있음을 반영하는 것이다.

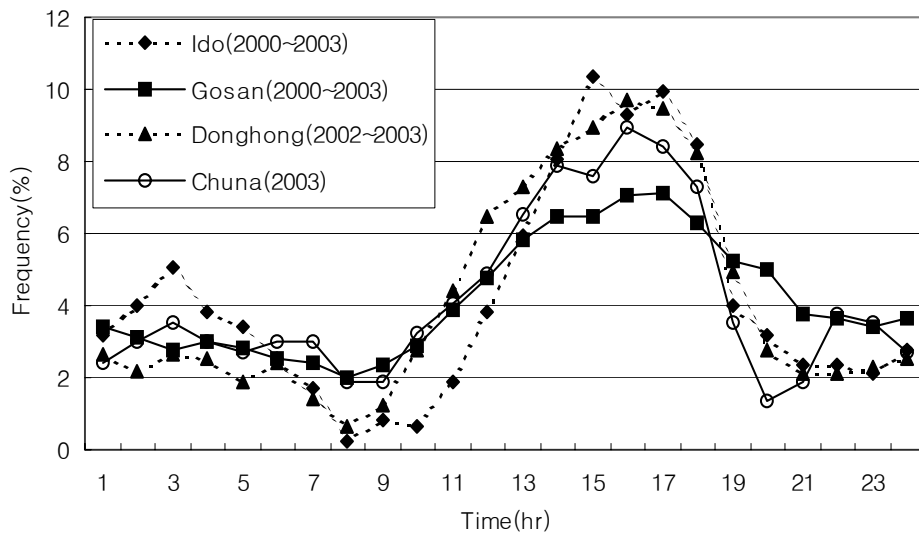


Fig. 12. Diurnal frequency that the 1-hr average ozone concentration exceeded 60 ppb from Jan., 2000 to Nov., 2003 in Jeju.



여기에서 특이할 만 한 점은 이도동과 천아오름의 경우에 새벽 3시 경에 발생 빈도가 동홍동과 고산 지역에 비해 높은 것으로 나타났는데, 이는 일반적으로 새벽에 나타나는 오존 농도의 2차 peak는 야간의 복사냉각 및 풍속의 약화로 인하여 혼합고가 낮아지기 때문인데(정용승 등, 1991) 이도동은 주위가 비교적 높은 건물로 둘러싸여 있으며 천아오름의 경우는 해안으로부터 멀리 떨어진 삼림지역 이므로 해안에 가까운 고산과 동홍동에 비하여 이러한 조건을 형성하기에 유리 하기 때문이라고 생각되어 진다.

#### 다. 오존 고농도일의 출현 특성

본 연구에서는 8시간 평균 농도가 60 ppb 이상을 기록한 날을 선정하여 고농도일로 정의하였다.

Table 5는 고농도일의 발생일수를 연도별 및 계절별로 나타낸 것이다. 표에서

Table 5. Number of days exceeded the 8-hr average ozone concentration of 60 ppb from Jan., 2000 to Nov., 2003 in Jeju

Site	Year	Total measured day	No. of days exceeded 60 ppb				Total	ratio (%)
			spring	summer	fall	winter		
Ido	2000	351	5	1	0	0	6	1.7
	2001	355	10	2	1	0	13	3.7
	2002	363	1	1	0	0	2	0.6
	2003	331	2	3	5	0	10	3.0
	total	1400	18	7	6	0	31	2.2
Gosan	2000	331	44	10	11	9	74	22.4
	2001	211	0	13	22	0	35	16.6
	2002	343	25	11	22	7	65	19.0
	2003	267	0	0	3	0	3	1.1
	total	1152	69	34	58	16	177	15.4
Donghong	2002	300	2	6	24	0	32	10.7
	2003	334	29	11	10	0	50	15.0
	total	634	31	17	34	0	82	12.9
Chuna	2003	312	3	13	11	1	28	9.0
	total	312	3	13	11	1	28	9.0

고농도일의 발생 특성을 보면 고산의 경우에 전체 측정 일수에 대한 8시간 평균 오존농도가 60 ppb를 넘는 고농도일은 15.4%로 가장 높게 나타났고, 그 다음으

로 동홍동이 12.9%로 높게 나타났다. 고산의 경우 2000년에서 2002년까지는 고농도 발생 일의 빈도가 20%를 넘을 정도로 높게 차지했으나 2003년에는 고농도일이 1.1%로 상당히 낮게 나타났다. 이도동은 고농도일의 발생 빈도가 4개 지점 중 가장 낮아 2.2%에 불과했고, 1시간 평균 오존농도와 마찬가지로 고농도 오존출현 빈도가 가장 낮은 지역으로 나타났다. 계절적으로 보면 천아오름을 제외한 전지역이 봄과 가을철에 고농도일이 가장 많이 발생함을 보였고, 2000년 고산지역에서는 봄철 기간동안에 거의 절반이 고농도일이었다는 사실로 보아 도시지역이 아닌 전원지역에서도 고농도 오존 발생이 빈번하게 나타남을 알 수 있다.

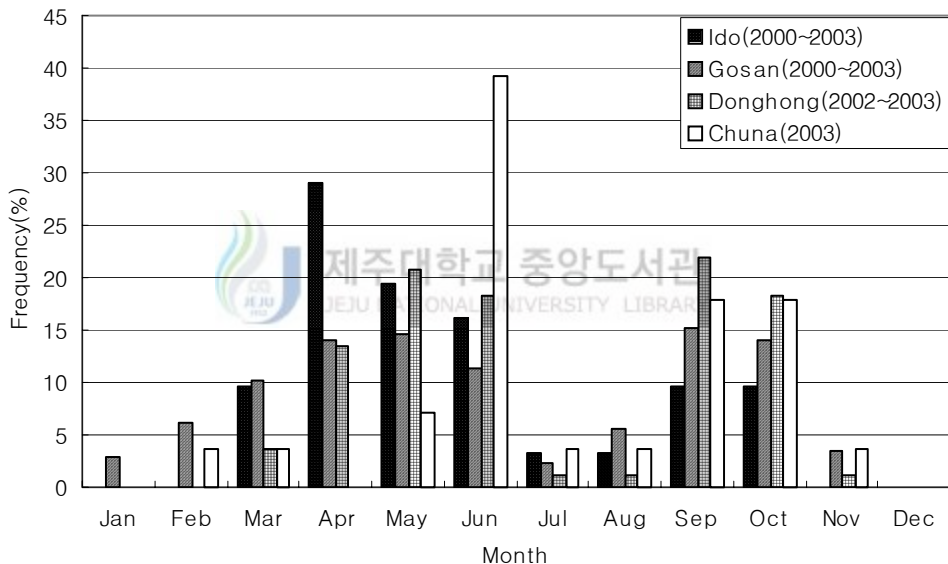


Fig. 13. Monthly frequency of days exceeded of 60 ppb from Jan., 2000 to Nov., 2003 in Jeju.

Fig. 13에는 2000년 1월에서 2003년 11월까지 오존 고농도일의 월별 빈도분포를 나타냈다. 그림에서 보면 제주지역은 전반적으로 7, 8월과 겨울철을 제외한 나머지 달에서 고농도일이 자주 나타남을 알 수 있다. 고산에서 1월과 2월에 고농도일이 약 5% 정도로 발생하였는데, 고산은 겨울철에 주로 시베리아 기단의 직접적인 영향권에 위치하고 있어 중국대륙과 몽골지방으로부터 오염된 공기와

함께 오존이 수송되어온 결과라고 생각되어진다. 천아오름에서 6월에 고농도일이 아주 빈번하게 나타남은 이 기간동안에 주변 삼림지역에 식물이 왕성한 대사 작용으로 인한 자연적인 오존 전구물질의 배출과 관련이 있는 것으로 생각된다.

오존 고농도일의 농도 변동 특성을 파악하기 위하여 Fig. 14에서는 오존 고농도일의 시간별 평균 농도와 연간 시간별 평균 농도 변화를 비교하여 나타내었다. 도심지역인 이도동과 동홍동의 경우에 고농도일의 일변화가 연간 평균 농도 변화에 비하여 변동 폭이 큰 것을 알 수 있다. 일반적으로 주간에 고농도를 보이는 날에는 야간에 저농도를 나타내고 반대로 주간에 낮은 농도를 나타내는 날에는 상대적으로 야간에 고농도를 나타낸다고 알려져 있다(김영성, 1997). 따라서 주간에 고농도를 나타낼 수 있는 대기 상태라면 NO 등의 농도 또한 높을 것이고 또한 야간에는 광화학 반응이 없으므로 NO의 산화 반응만 존재하여 오존 농도가 더욱 낮아지기 때문에 제주의 도심지역에서도 오존 고농도일에는 주간의 광화학 반응과 야간의 소멸반응이 왕성하게 일어나고 있음을 시사하는 것이다. 더욱이 고산과 천아오름의 경우에도 고농도일이 발생했을 때의 일변화가 평균 농도 변화에 비하여 큰 폭으로 변동하는 것으로 나타나는데 이는 국지적으로 발생한 전구 물질 뿐만 아니라 외부에서 수송된 전구물질과 오존에 의한 농도 상승이 이루어짐을 알 수 있다.

이러한 수송된 전구물질과 오존에 의해서도 고농도일이 발생했을 것이라는 설명을 뒷받침하기 위하여 Fig. 15에서는 오존 고농도일과 평일에 대한 NO<sub>2</sub>의 일변동을 나타내었다. 도시지역인 이도동과 동홍동의 경우 아침 출근 시간대에 고농도일의 NO<sub>2</sub>와 연평균 농도와의 격차가 타 시간대에 비하여 크게 나타났다. 이는 아침 출근 시간에 다량으로 배출된 NO<sub>x</sub>가 오후 시간대에 광화학 반응에 의한 오존 생성을 촉진시키는 전구물질로서 작용한 것으로 판단된다(정헌준, 2001). 그러나 NO<sub>2</sub>는 일반적으로 오존과는 음의 상관성을 보이는데, 즉 NO<sub>2</sub>의 농도가 높은 시간에 오존 농도는 낮고, NO<sub>2</sub>의 농도가 낮은 시간대에 오존 농도가 높게 측정되는 것이 일반적인 경향이다. 따라서 국지적인 오존 전구물질 배출로 인하여 오존 고농도일이 발생한 경우에는 NO<sub>2</sub>의 농도가 역으로 낮아지는 경향을 보이지만 제주지역에서는 오존 고농도일에 NO<sub>2</sub> 농도가 평상시보다 높게 나타나는 변화를 보이고 있다.

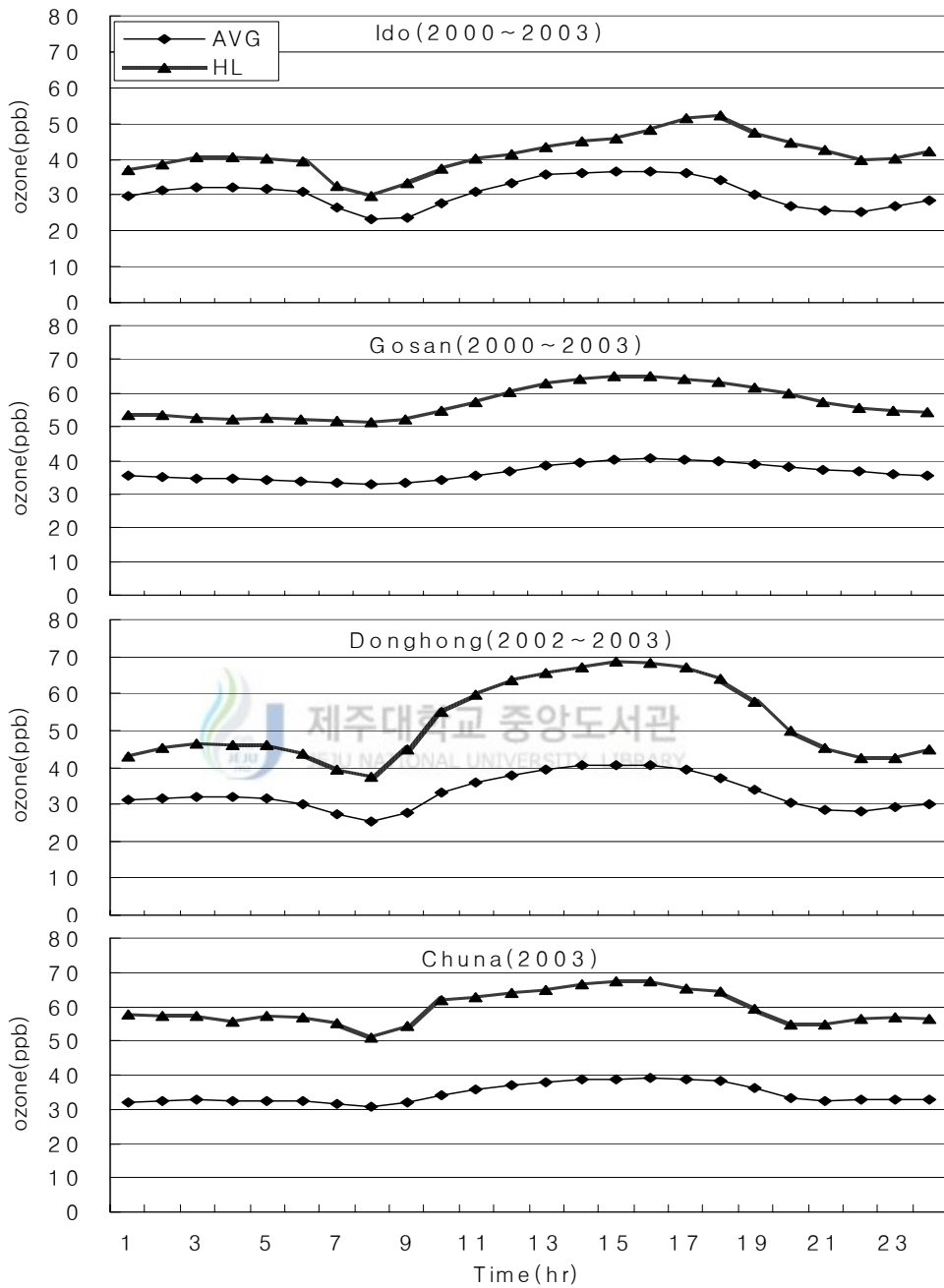


Fig. 14. Comparison of diurnal variation of ozone concentration between high-level(HL) and yearly average level(AVG).

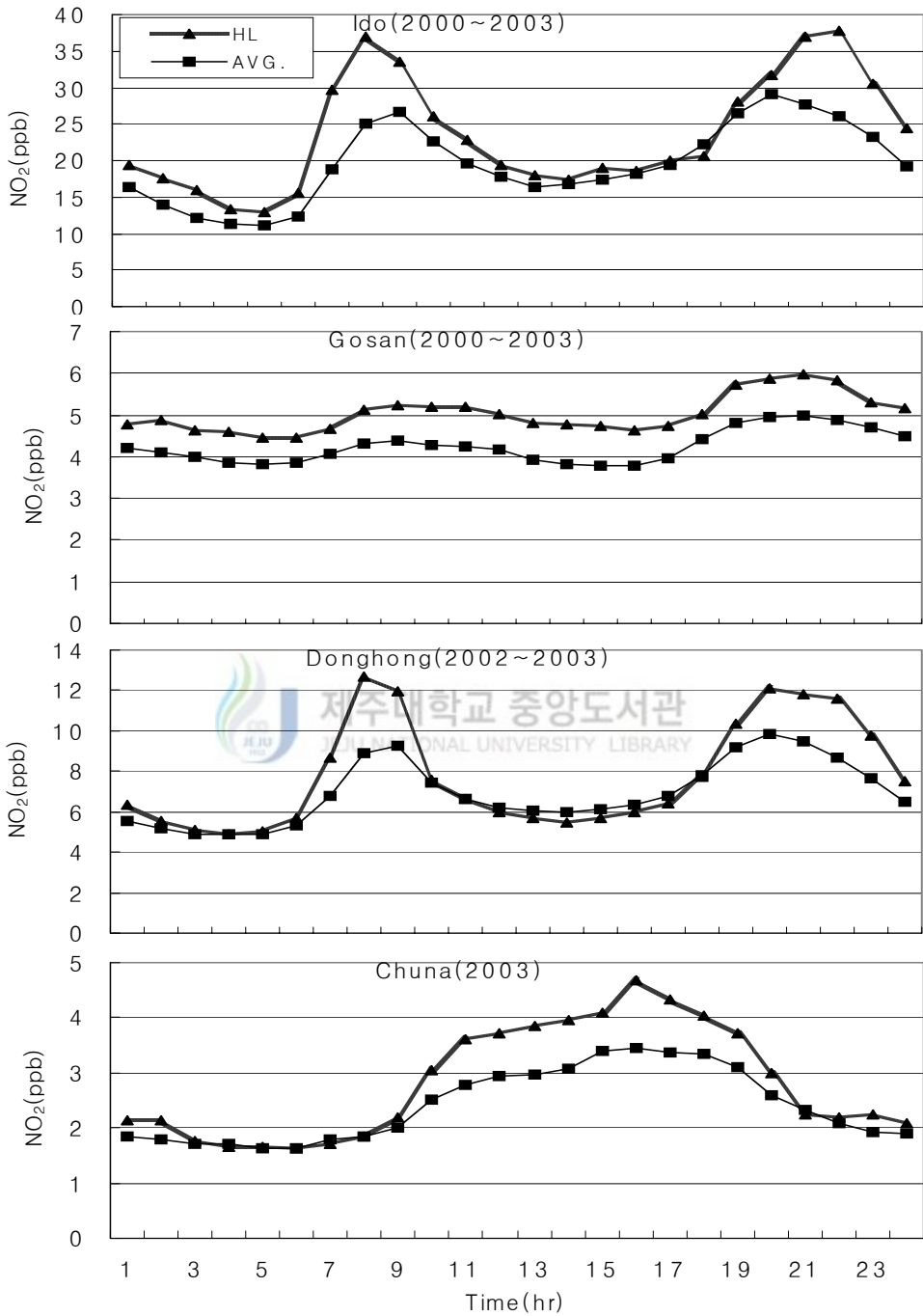


Fig. 15. Diurnal variation of mean NO<sub>2</sub> concentration according to high level day and normal day from Jan., 2000 to Nov., 2003 in Jeju.

이러한 결과로 볼 때 제주 지역에서 출현하는 오존 고농도일은 국지적인 배출에 기인한다기 보다는 오존 고농도일은 외부로부터 수송되어온 NO<sub>x</sub> 등의 전구물질과 오존에 의해서 고농도가 나타날 수 있다는 것을 시사한다.

한편, 천아오름의 경우는 오존 고농도일이나 평상시의 NO<sub>2</sub>의 일변화 곡선이 오존 농도의 일변화 곡선과 유사한 패턴을 보였다. 이는 다른 측정소와는 대조되는 결과인데 삼림지역에서는 나무를 포함한 식물류로부터 이소프렌이나 테르펜과 같은 탄화수소계 물질이 질소산화물과 반응하여 오존의 생성을 좌우하기 때문에 이들 물질들에 대한 상세한 분석이 행해져야 할 것으로 생각되어 진다.

## 2. 오존 농도에 미치는 국지기상 인자의 영향

대기중 오존은 다양한 인자에 의하여 생성하고 소멸함으로써 그 농도가 변화한다. 특히 기상인자는 오존의 변동에 매우 큰 영향을 주는 것으로 알려져 있다. 기상 인자 중에서도 기온과 일사량은 오존의 생성에 매우 중요한 영향을 주는 인자로 확인되면서 이들 인자와 오존과의 관계를 규명하려는 연구가 많이 이루어졌다(전의찬 등, 1999; Vulkovich, 1994; Sillman와 Samson, 1995; Olszyna 등, 1997). 앞에서 언급했듯이 오존 계절 동안에는 오존 생성에 적절한 기상조건으로 말미암아 오존의 생성이 활발하게 일어나기 때문에 오존 계절을 중심으로 국지기상 인자와의 영향을 파악하였다.

### 2.1. 일사량의 영향

일사량은 광화학 반응의 정도를 추정하기 위한 가장 중요한 기상 요소로서 인식되고 있다. 지구에 도달하는 자외선 중 파장이 240nm 보다 짧은 것은 성층권에서 산소분자를 광해리 시키므로써 성층권 오존을 생성시키는 역할을 하며 240nm~420nm인 파장의 자외선은 대류권에서 NO<sub>2</sub>의 광해리를 통해 오존을 생성시킨다. 따라서 일사는 대류권에서 오존이 생성되기 위한 필수 조건이며, 전의



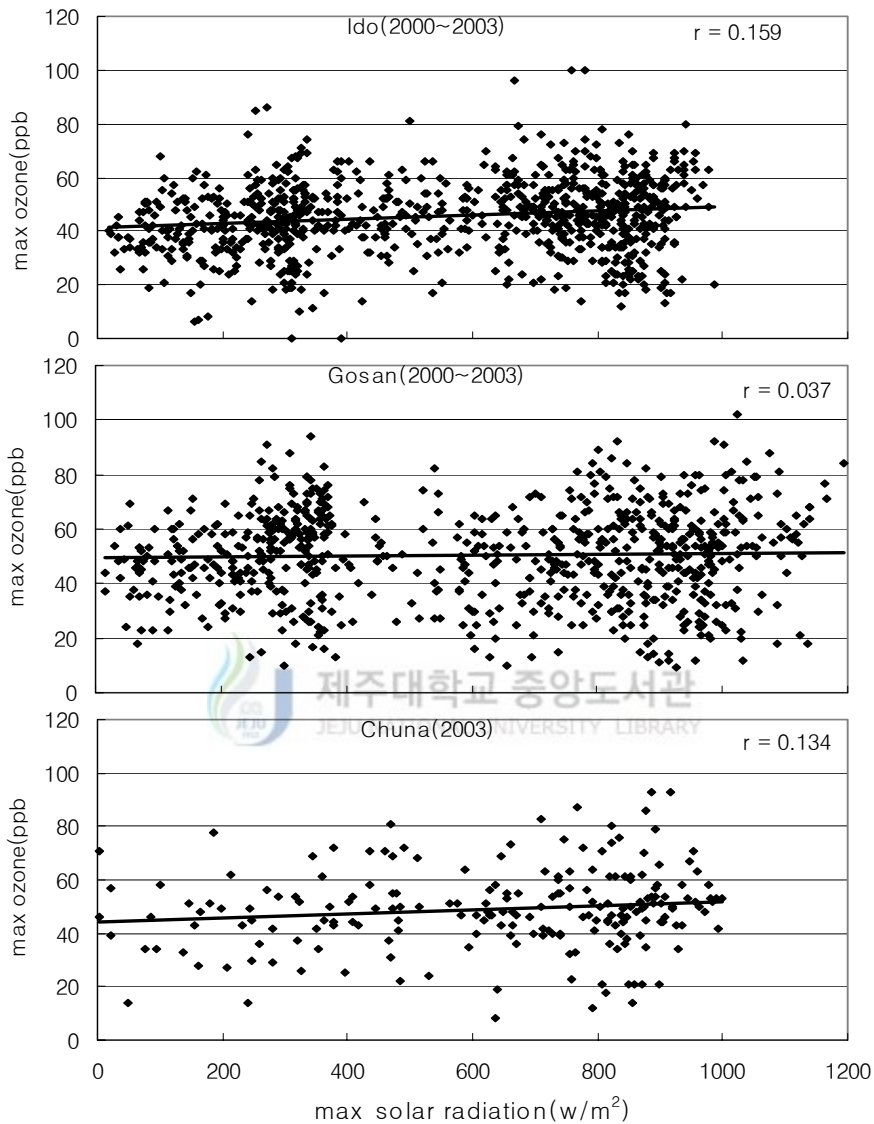


Fig. 16. Scatterplot of daily maximum ozone concentration and daily maximum solar radiation during ozone season, from Jan., 2000 to Nov., 2003 in Jeju.

찬(1999) 등에 의해 오존 농도에 독립적으로 영향을 미칠 수 있는 기상 요소는 일사량뿐이며, 다른 기상요소들은 모두 일사량과 종속적인 관계에 있다고 보고

되었을 만큼 오존 농도와 가장 큰 상관성을 갖는다고 할 수 있다.

Fig. 16은 이도동, 고산, 천아오름에서 2000~2003년의 오존계절 동안에 일 최고 오존 농도와 일 최고 일사량과의 관계를 나타낸 것인데, 그림에서 보듯이 제주지역은 일 최고 오존 농도와 일 최고 일사량이 유의한 상관성을 갖지 못한 것으로 나타났다. 이런 결과를 보이는 원인은 일사가 주간 시간대에 오존 농도 변화에 영향을 미치는 인자라는 것은 자명한 사실이지만 제주 지역은 사면이 해양으로 둘러싸여 오존을 비롯한 각종 오염물질의 순간적인 변동이 용이한 지역이기 때문에 일사량 자체만으로서 제주지역에서 발생하는 오존 농도 변화 특성을 분명하게 설명할 수 없음을 의미하는 것이다.

## 2.2. 기온의 영향

Fig. 17은 일최고 기온과 일최고 오존 농도와의 상관성을 4년간(이도·고산:2000~2003, 동홍:2002~2003, 천아:2003)의 오존계절을 대상으로 이도동, 고산, 동홍동, 천아오름을 비교하여 분석한 것이다. 그림에서 알 수 있듯이 제주지역에서 뚜렷한 상관성을 찾을 수가 없었는데, 이는 우리나라 대표적인 대도시인 서울의 상관계수가 0.438(김유근 등, 2002) 수준인 것과는 대조적임을 알 수 있다. 대도시 지역에서 기온과 양의 상관성을 보이는 것은 기온이 오존의 광화학적 생성에 중요한 역할을 한다고 볼 때 오존 농도는 광화학 반응을 통한 국지적인 오존 생성에 의해 상당 부분이 결정된다는 것을 의미한다. 그러나 우리나라의 대표적인 해안 도시인 부산에서의 상관계수가 0.056으로 유의한 상관성을 갖지 못한 것으로 미루어 볼 때, 상관계수만으로 평가하기에는 다소 무리가 있지만 제주지역도 역시 전체적으로 오존의 생성과 축적에 기온의 영향을 받기 보다는 외부로부터의 수송에 의한 영향이 나타날 가능성이 크기 때문에 단순히 국지기상 인자만으로 그 상관성을 밝히는데 한계가 있다고 판단된다.

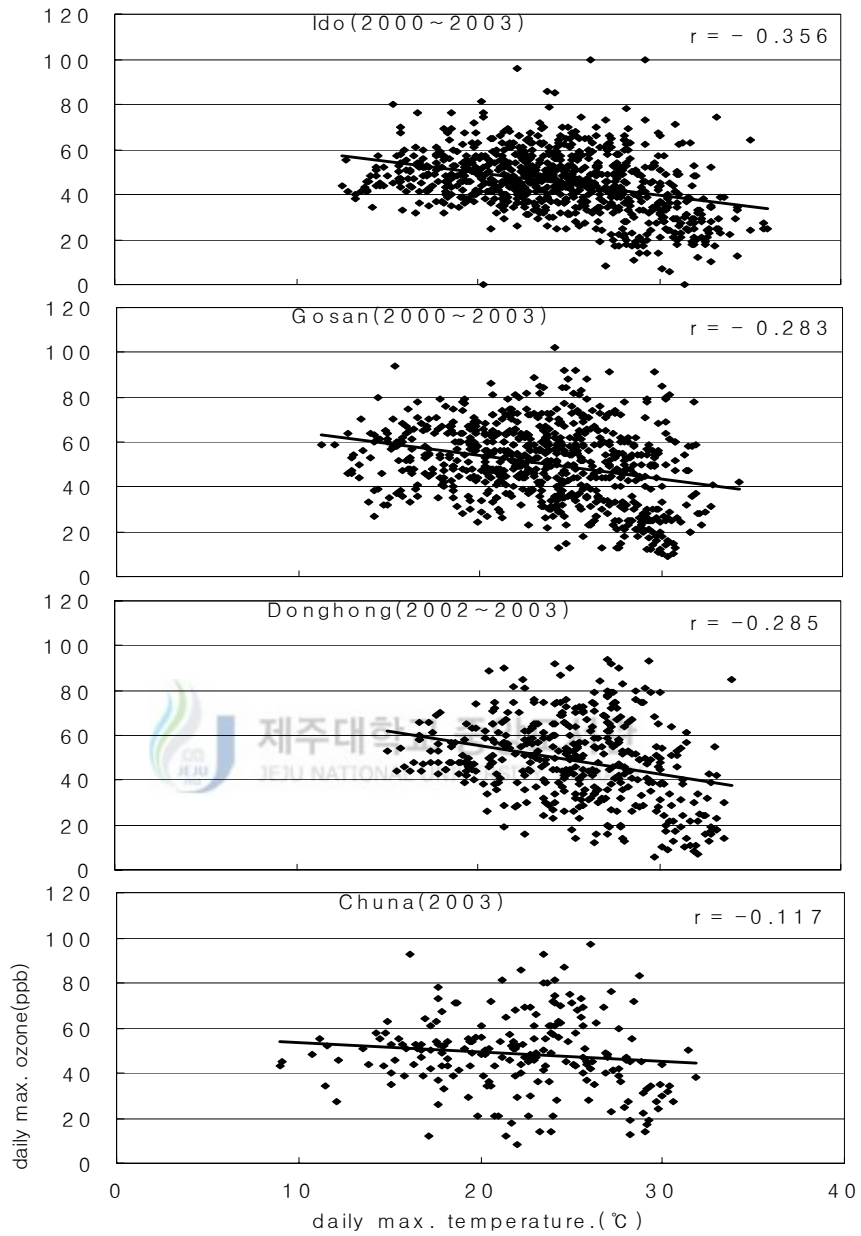


Fig. 17. Daily maximum 1-hr ozone concentration vs daily maximum temperature during the ozone season, from Jan., 2000 to Nov., 2003 in Jeju.

### 2.3. 강수에 의한 영향 분석

강수는 수분의 증발에 필요한 잠열로 기온을 효과적으로 낮춤과 동시에 오염물질의 세정까지도 가능케 하므로 강수일에 오존 농도의 상승을 기대하기는 어렵다고 할 수 있다. 우리나라의 경우 여름철에 일사량과 기온이 높아 오존 생성이 유리함에도 불구하고 여름철 평균 오존 농도가 하락하는 가장 주된 이유는 강수에 의한 영향 때문이라 할 수 있다.

Fig. 18은 2000~2003년 동안의 이도동, 고산, 동홍동에서 강수일과 비강수일에 대하여 8시간 평균 오존 농도의 빈도 분포를 나타낸 것이다. 그림에서 보면 3개 지점이 유사한 빈도 특성을 보임을 알 수 있는데, 즉 강수일에는 40 ppb 이하의 비교적 낮은 농도에서의 출현 빈도가 높는데 반해 비강수일에는 60 ppb 이상의 고농도에서 출현 빈도가 높음을 알 수 있다. 특히 고산과 동홍동의 경우 강수일에는 80 ppb 이상에서 출현 빈도가 전혀 나타나지 않음을 알 수 있는데, 이러한 결과로부터 강수는 고농도 오존의 발생을 억제하는 작용을 하는 것으로 보인다.

오존은 용해성 물질이 아님에도 이와 같이 오존 농도가 강수에 상당히 큰 영향을 받는 것은 강수에 의한 직접적인 영향이라 하기 보다는 강수가 광화학적 반응을 촉진시키는 일사량, 온도를 낮추는데 일조 할 뿐 아니라 오존 전구물질을 세정시킴으로써 이들 광화학반응 조건을 제어하는 역할을 하기 때문이라 생각되어진다.

### 2.4. 국지풍의 영향 분석

Fig. 19는 2003년 1월에서 2003년 11월 동안의 이도, 고산, 동홍, 천아오름에서 측정된 1시간 기상자료를 이용한 풍향빈도와 풍향에 따른 오존농도의 농도변화를 나타낸 것이다.

Fig. 19 (a)에서 풍향빈도를 살펴보면, 제주지역은 사계절에 걸쳐 북서풍과 남동풍 계열이 가장 지배적이었고, 동홍동의 경우에는 타 지역에 비하여 북동풍과 남서풍 계열의 빈도도 비교적 높게 나타났다. 위치적으로 보았을 때 고산과 동홍동은 이도동과 천아오름에 비하여 해안에 보다 인접하여 있는 지역이므로 풍향

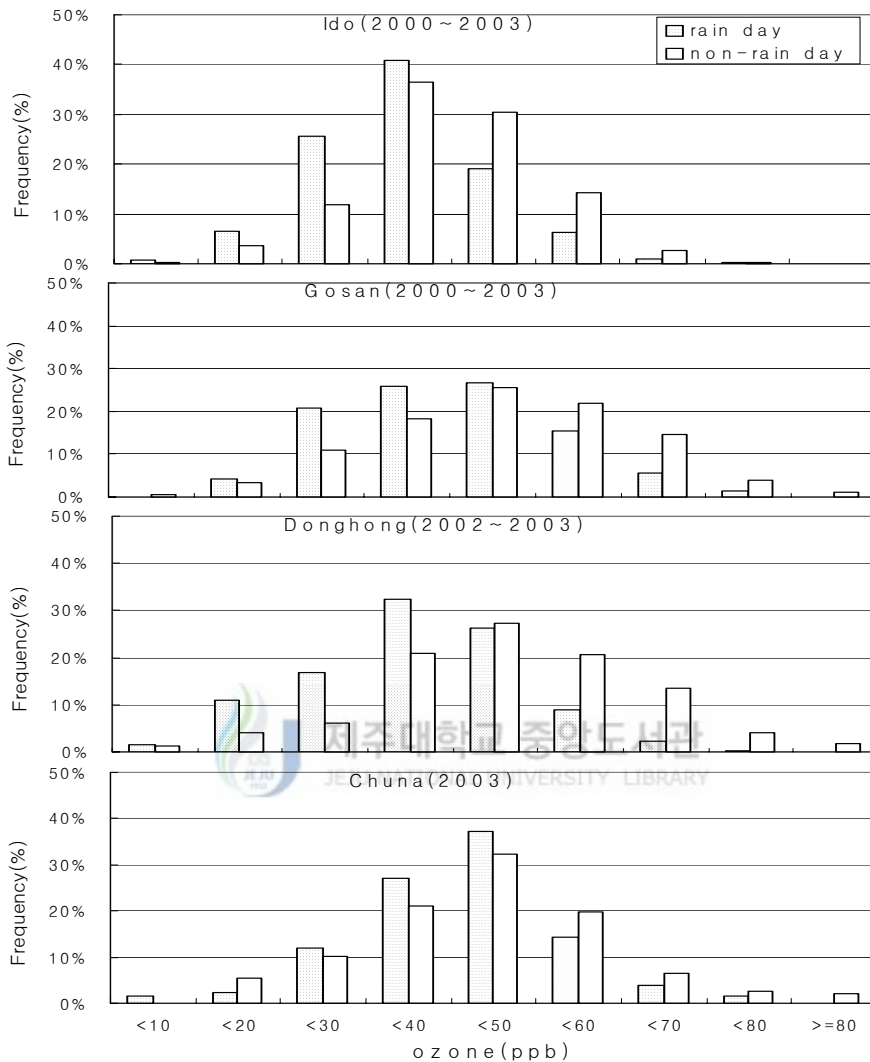


Fig. 18. Frequency of 8-hr average ozone concentration for rain day and non-rain day from Jan., 2000 to Nov., 2003 in Jeju.

과 풍속에 따른 오존 농도의 변화를 보이기에 유리 할 것으로 판단 된다. 따라서 4개 지점에 대하여 풍향에 따른 오존 농도의 변화 특성을 보면, 이도동과 천아오름은 풍향에 따른 오존 농도 변화가 거의 유사한 형태를 보이는데 즉 남풍 계열의 바람이 불 때 오존 농도가 가장 낮게 나타났고, 북풍 계열이 지배적일 때는

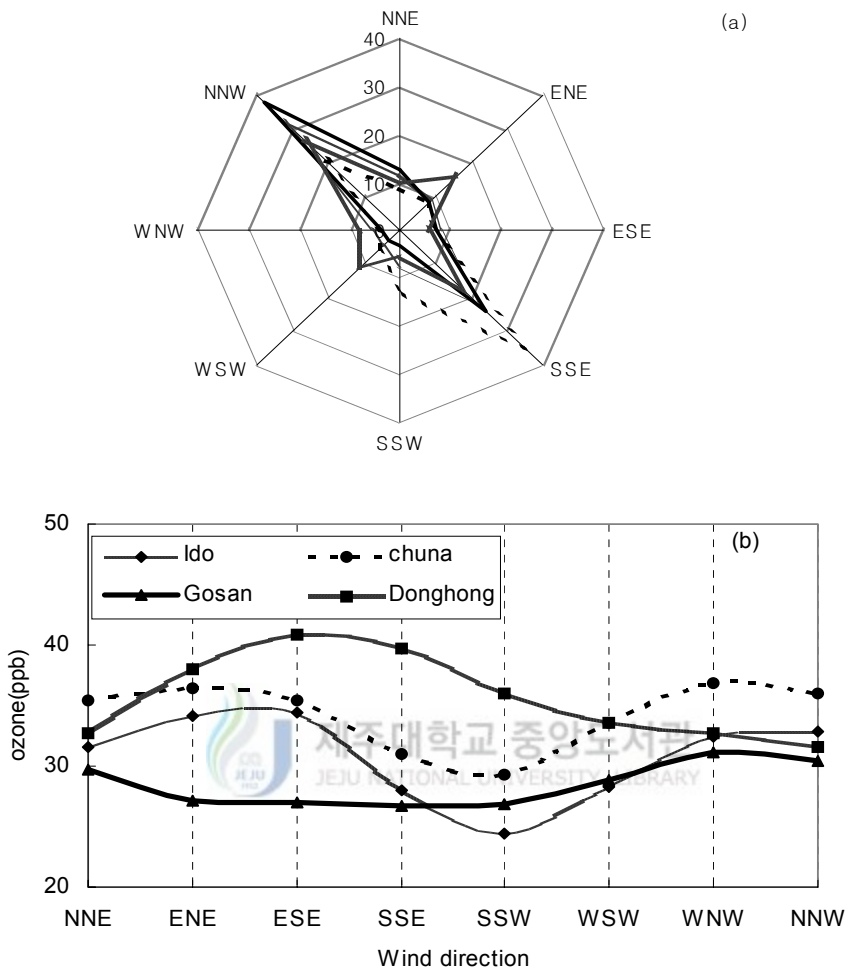


Fig. 19. (a)frequency of wind direction and (b)yearly average ozone concentration according to wind direction with 1-hr mean data from Jan., 2003 to Nov., 2003 in Jeju.

농도가 높게 나타났다. 이는 제주도를 중심으로 보면 북쪽 방향에는 중국과 한반도 대륙이 위치하고, 남쪽으로는 태평양이 위치하여 각각의 계절에 따른 기단의 영향에 의한 농도 차이를 보이는 것으로 판단된다. 그러나 고산과 동홍동은 이도동과 천아오름과는 조금은 다른 양상을 보였다. Fig. 19 (b)에서 보듯이 고산은

북서풍(WNW, NNW) 계열의 바람이 지배적일 때 오존의 농도가 남동풍(ESE, SSE)이 불 때 보다 상대적으로 높게 측정되었으나, 동홍동의 경우는 이와 반대로, 남동풍이 우세할 때 오존의 농도가 높게 나타나는 특성을 보였다. 이들 4개 지점에서 이러한 국지풍에 따른 농도 변화를 보인 것은 계절에 따른 대륙성 기단과 해양성 기단에 의한 차이라고 보기는 어렵다. 이도동과 천아오름에 비하여 고산과 동홍동은 비교적 해안에 인접해 있는 지역으로서 해풍의 영향이 오존 농도 변화에 영향을 미쳤기 때문이라고 판단된다. 지리적 위치를 보면 고산의 경우는 북서 또는 남서풍 계열이 해풍이고, 동홍동은 남동 또는 남서풍 계열이 해풍이므로 고산과 동홍동 모두 해풍이 부는 주간 시간대에 걸쳐 오존 농도가 상승한 것으로 짐작해 볼 수 있다.

일반적으로 해풍이 발생할 때는 기압경도가 완만하여 대기가 안정하고 역전층 고도가 낮으며, (Lalas 등, 1983) 혼합층의 고도가 낮아 대기확산이 어려워지는 경향이 있는 것으로 알려져 있다 (Mantis 등, 1992). 우리나라의 대표적인 해안 도시인 부산에서 연구한 결과에 따르면 해풍 발생이 고농도 오존 생성에 큰 영향을 주는 것으로 밝혀진 바 있다 (김유근 등, 1996).

Fig. 20에서는 고산과 동홍동에서 2002년 1월에서 2003년 11월까지의 자료에 대하여 풍속과 풍향에 따른 오존 농도를 나타낸다. 전체적으로 보면 두 지점에서 모두 0~2m/s의 약한 풍속일 때 오존 농도가 낮을 뿐만 아니라 풍향에 따른 농도 변화도 작은 것으로 나타났다. 그리고 8m/s 이상의 강풍에서도 역시 농도가 낮은 수준을 보였다. 하지만 2~8m/s의 비교적 강한 바람이 부는 경우를 보면 고산에서는 남동풍 계열과 북서풍 계열에 따른 오존 농도 차이가 급격하게 생겼는데, 즉 북서풍 계열의 풍향일 때 농도가 높은 것으로 나타났고, 동홍동은 이와 반대로 남동풍이 우세할 때 농도가 가장 높은 것으로 측정되어 비교적 강한 바람에서는 Fig. 19 (b)에서의 농도 변화와 유사한 농도패턴을 보였다. 다시 말하면 고산의 경우는 북서풍 계열의 바람이, 동홍동의 경우는 남동풍의 계열의 바람이 2~8m/s 정도로 비교적 강하게 불었을 때 농도가 높아지는 현상을 보였다. 일반적으로 약한 풍속(2m/s이하) 하에서는 NO<sub>x</sub> 등의 대기 오염물질의 농도는 높아지고, 오존 농도는 낮은 수준을 보이고, 이와 반대로 비교적 강한 풍속(4m/s이상)이 존재하게 되면, NO<sub>x</sub> 농도는 낮아지는데 반하여 오존 농도는 증가하는 것

으로 보고되고 있는데(Dapeng 등, 1996; Dabdub 등, 1999; Rodríguez와 Guerra, 2001), 제주지역에서도 이와 유사한 특성을 보인다고 할 수 있다.

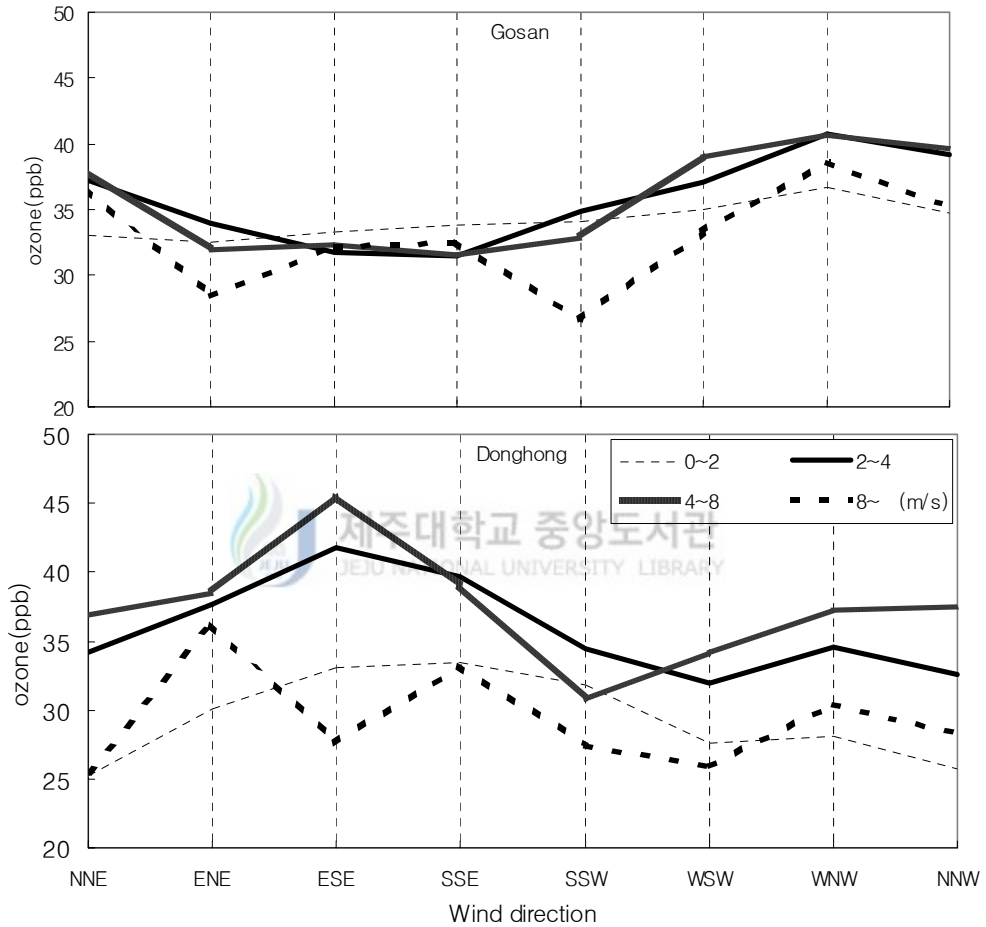


Fig. 20. Ozone concentration with wind speed and wind direction at Gosan and Donghong from Jan., 2002 to Nov., 2003 in Jeju.



따라서 해안가에 인접한 지역은 국지풍의 영향을 많이 받아 바람이 비교적 강하게 해안에서 불어오는 경우에 오존 농도가 상승하는 것으로 판단된다. 하지만 바람이 너무 강하게 되면 오존을 비롯한 대기 오염물질이 희석·확산 작용에 의하여 농도가 낮아지는 결과를 낳게 됨을 알 수 있다.

### 3. 역궤적 분석(back trajectory analysis)

제주지역의 경우는 북쪽으로는 한반도, 동쪽으로는 일본열도, 서쪽으로는 중국 대륙의 영향을 받기에 용이한 지역이라 할 수 있다. 또한 봄철에는 북서풍과 남동풍이 지배적이고, 여름철에는 남동풍이, 가을철과 겨울철에는 북서풍이 현저하게 우세하여 계절적으로 지역에 따라 그 영향이 달라질 수 있다. 지금까지 언급했던 바와 같이 제주지역의 오존 농도의 출현 특성과 경향은 전반적으로 다른 대도시에 비하여 국지적인 발생보다는 이동에 의한 영향을 많이 받고 있는 것으로 분석되었다.

따라서 제주지역에서 오존의 고농도와 저농도가 나타나는 것은 외부로부터의 이동에 의한 영향에 의하여 크게 지배될 것이라고 판단 하여 고농도와 저농도가 발생하는 기점에서 역궤적(back trajectory) 분석을 수행하였다.

역궤적 분석은 오존 고농도일(8시간 평균 농도가 60 ppb 이상인 날)이 3일 이상 지속 되었을 때의 고농도일이 마지막으로 발생한 날을 기점으로 하여 수행하였다. 그리고 강수일이 아닌 저농도일(8시간 평균 농도가 40 ppb 이하인 날)이 3일 이상 지속된 날을 기점으로 하여 수행하였다. 이때 사용한 연직 좌표계는 등온위 좌표계이며, 출발고도는 1500 m로 선택하였고, 모델 수행에 사용된 기상자료는 미국국립해양대기청(NOAA)에서 제공되는 기상자료를 이용하였다.

2000년에서 2003년까지 오존 고농도일과 저농도일은 제주지역의 4개 지점이 농도 수준에서의 약간 차이가 있을 뿐 발생일은 거의 같은 시기에 나타나고, 또한 4개 지점에서 같은 날에 역궤적 분석을 수행한 결과 궤적이 4개 지점에서 거의 일치하는 결과를 보였기 때문에 궤적의 차이는 별로 나타나지 않아 동홍동을

기점으로 하여 분석한 결과에 대해서만 제시하고자 하였다.

Fig. 21과 Fig. 22는 각각 2002년과 2003년의 오존 고농도일에 대한 역궤적 분석 결과를 나타낸 것이고 Fig. 23과 Fig. 24는 각각 2002년과 2003년의 저농도일에 대하여 역궤적 분석 결과를 나타낸 것이다. 오존 고농도일이 3일 이상 지속된 경우에 대해 역궤적 분석을 행한 결과를 Fig. 21과 Fig. 22에서 보면 2002년 5월 28일, 2002년 10월 4일, 2003년 5월 12일과 2003년 9월 15일은 중국 대륙으로부터의 기류에 직접적인 영향을 받은 것으로 나타났고, 2002년 4월 13일은 몽골 지방으로부터의 공기괴에 의한 영향을 받은 것으로 나타났으며, 2002년 9월 26일은 우리나라 강원도 지역에서 출발하여 직접 제주로 유입되지 아니하고 일본 열도를 거쳐 제주로 유입되었다. 또한 2003년 10월 11일은 동해 바다에서 출발한 기류가 일본 열도를 거쳐 제주로 유입됨을 알 수 있다. 따라서 제주지역에서는 중국대륙이나 몽골지방, 그리고 일본열도를 거쳐서 유입되는 기류에 의한 영향을 받을 때 오존 고농도일이 발생하게 됨을 시사한다.

저농도일에 대하여 역궤적 분석을 행한 결과를 살펴보면 Fig. 23과 Fig. 24에서 나타난 것처럼 기단의 발원지가 거의 대부분이 해양이라는 사실을 알 수 있다. 이는 해양의 상대적으로 깨끗한 공기괴가 제주로 유입되는 시기에는 오존농도 수준이 낮아지는 것으로 판단된다.

따라서 제주지역에서의 오존 농도 수준은 전반적으로 국지적 배출에 의한 영향보다는 외부로부터의 이동에 의한 영향을 많이 받는 것으로 생각되며, 유입되는 기단의 발원지에 따라 그 농도 수준이 변할 것으로 판단되므로 앞으로 이에 대한 보다 구체적인 분석 및 검토가 필요할 것으로 보인다.

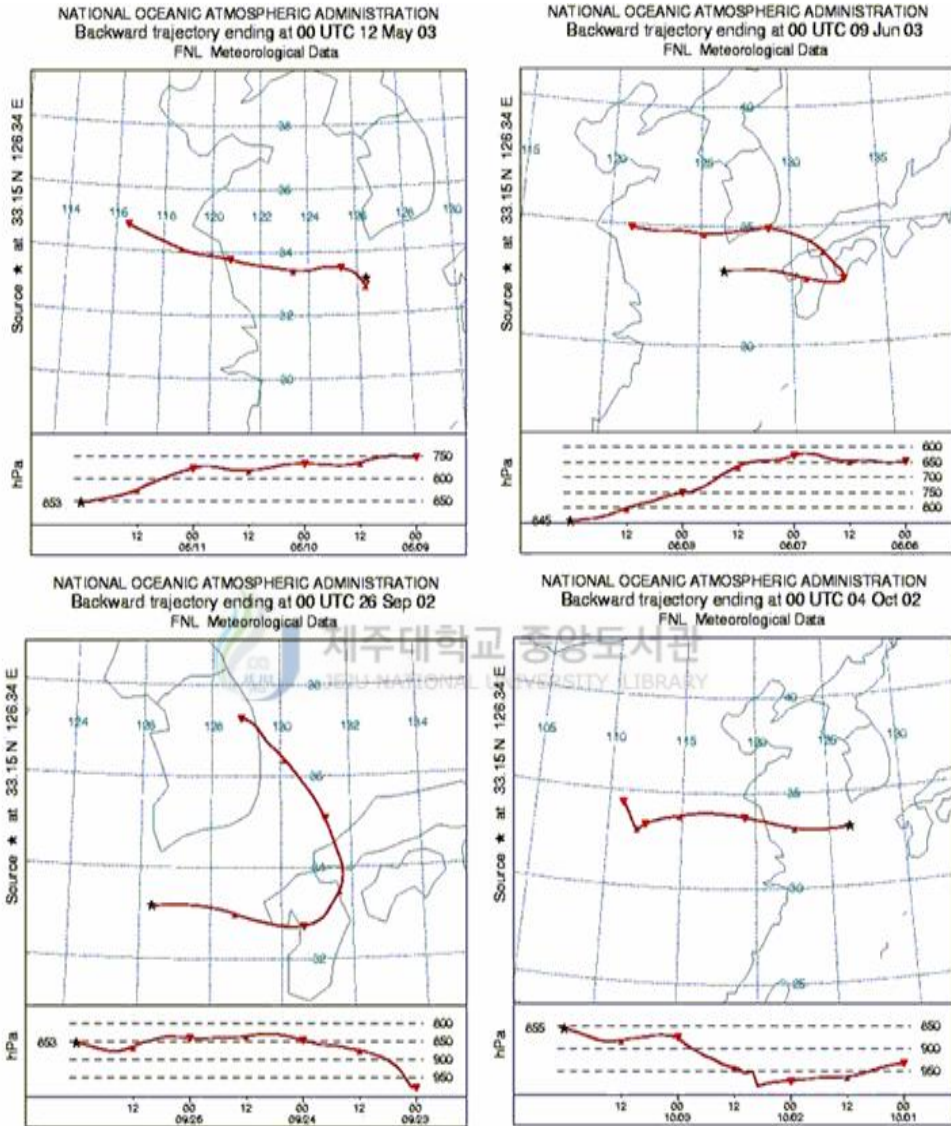


Fig. 21. Air mass back trajectory of 850 hpa for high level day during 2002 at donghong site.

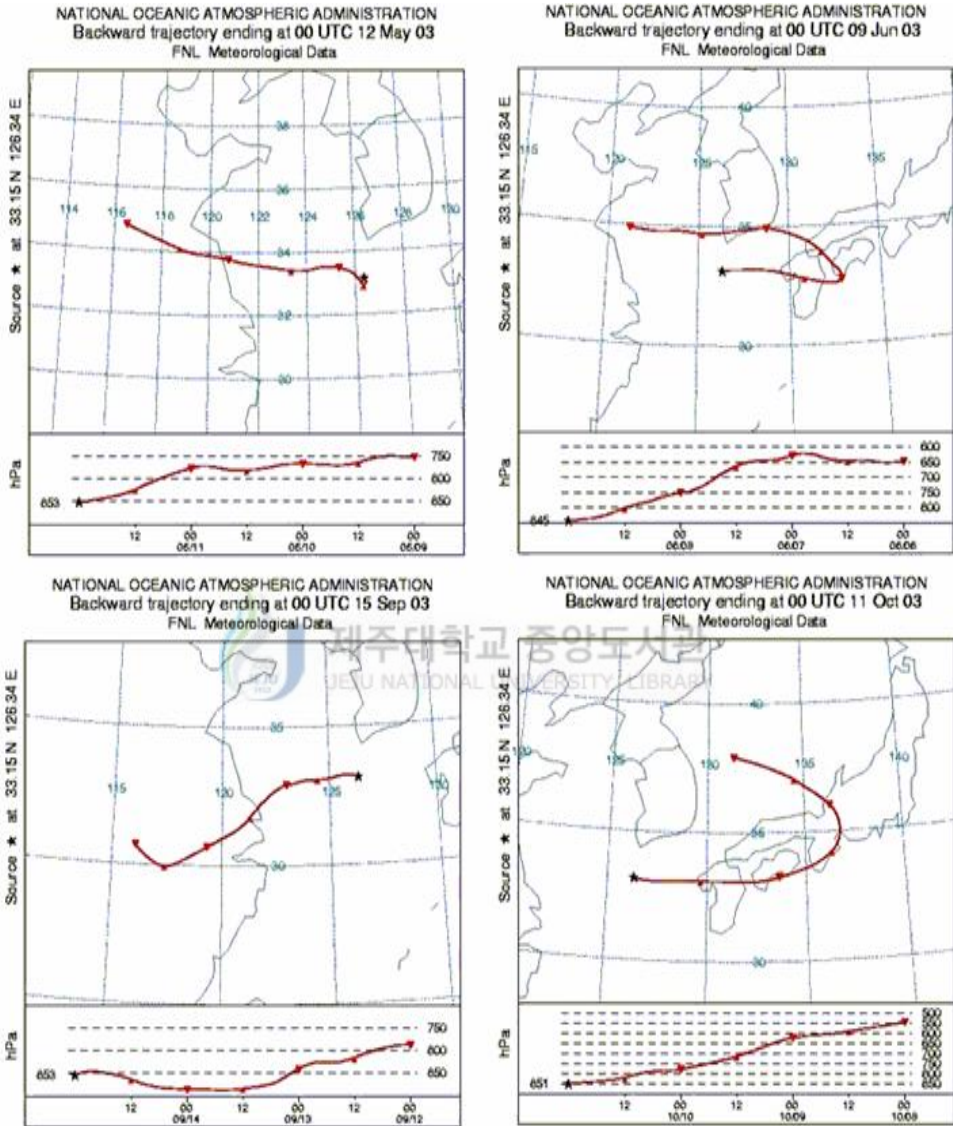


Fig. 22. Air mass back trajectory of 850 hpa for high level day during 2003 at donghong site.

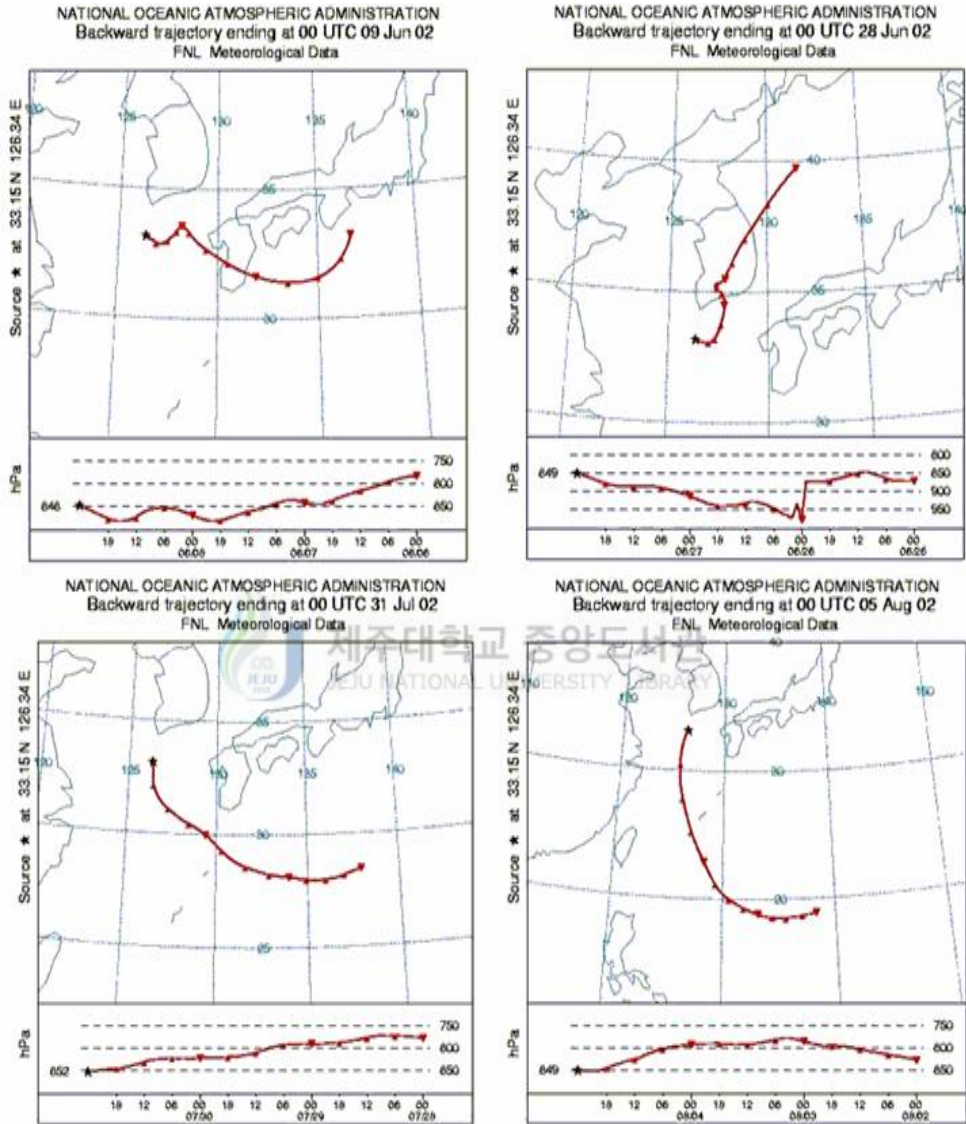


Fig. 23. Air mass back trajectory of 850 hpa for low level day during 2002 at donghong site.



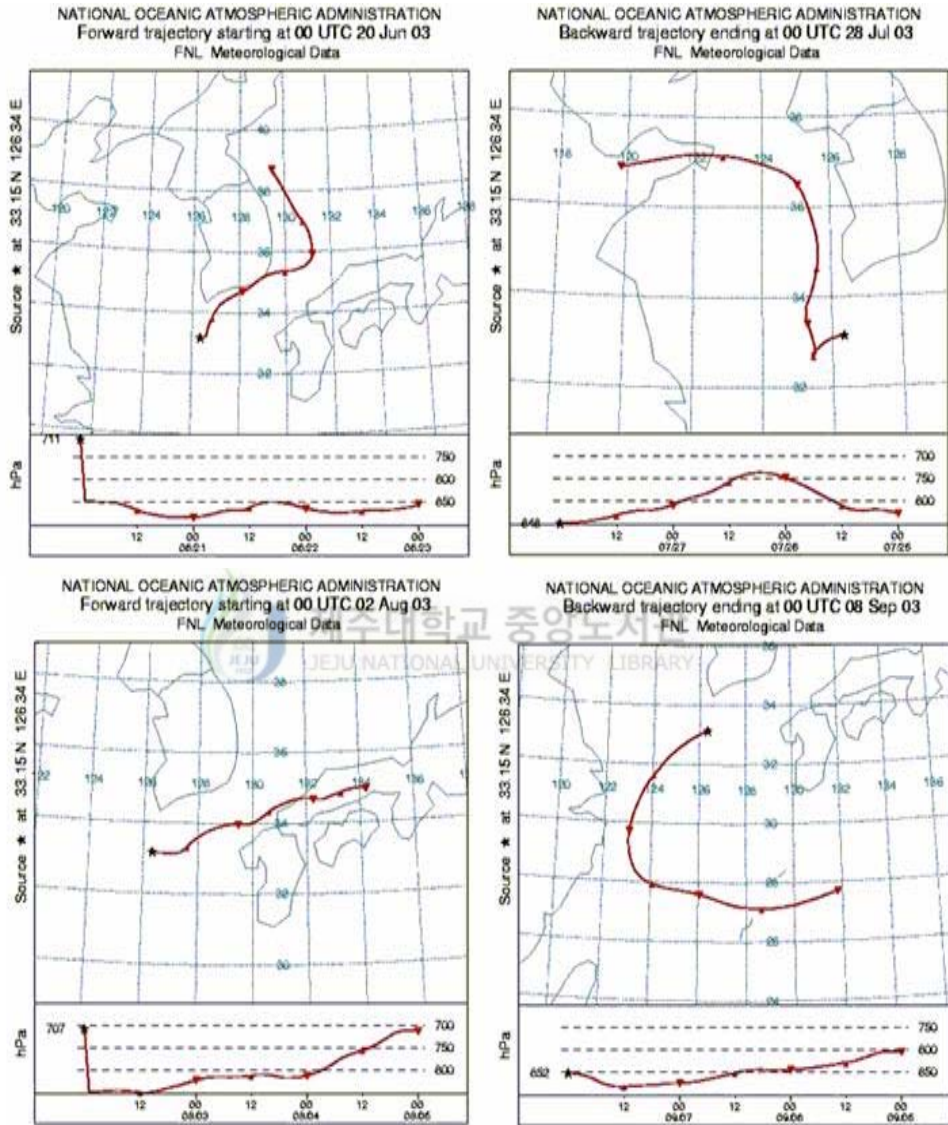


Fig. 24. Air mass back trajectory of 850 hpa for low level day during 2003 at donghong site.

## V. 결론

제주지역에서의 지표 오존 농도의 분포 및 변동 특성을 구체적으로 해석하여 청정한 제주지역의 대기 중 오존 거동을 파악하고자 제주지역 4개 지점(이도동, 고산, 동홍동, 천아오름)에서 2000년 1월부터 2003년 11월까지 측정된 오존 농도를 분석한 결과를 요약하면 다음과 같다.

1. 제주지역에서의 오존 농도 경향은 전반적으로 봄철 상승, 여름 철 하락, 가을 철 재상승 하는 일반적인 패턴을 보였으나, 일변화 특성을 분석한 결과 이도동과 동홍동은 전형적인 도시형 오존 변동 패턴을 따르며, 고산과 천아오름은 청정지역의 농도 변화 경향을 보여 제주지역에서도 도심지역과 전원지역 간에 농도차이를 보이는 것으로 파악되었다.
2. 이도동과 동홍동은 오존계절 동안에 최고 농도와 최저 농도의 차이( $\Delta O_3$ )가 30 ppb를 초과하는 동시에 월 평균 농도 변동 패턴과 유사하게 변동하여 고산과 천아오름에 비하여 광화학 반응에 의한 오존 생성이 활발하게 일어나고 있음을 알 수 있었다.
3. 1시간 평균 오존 농도 자료를 대상으로 빈도 분포를 볼 때 고산과 천아오름의 빈도 분포 곡선이 이도동과 동홍동에 비하여 상대적으로 위로 볼록한 형태를 보여 외부로부터의 이동에 의한 영향이 큰 것으로 파악되었고, 오존계절과 비오존계절로 구분하여 빈도 분포 곡선을 그린 결과 비오존계절이 오존계절에 비하여 이동의 영향이 큰 것으로 나타났다.
4. 최근 4년 동안에 오존 출현 특성을 보면 전체 측정시간에 대하여 고농도 오존은 고산이 8.2%로 가장 많았고, 동홍동 6.0%, 천아오름 4.8%, 이도동 1.4% 순으로 파악되었으며 7월과 8월을 제외한 4월에서 10월 사이에 주로 발생하는

것으로 나타났고, 하루 중 16시에서 18시에 가장 많이 출현하였다.

5. 국지 기상이 오존 농도에 미치는 영향을 분석한 결과 제주 지역의 오존 농도는 국지적인 오존 생성에 필수 조건인 기온과 일사량에 의한 상관성은 보이지 않았으나 강수와 국지풍에 의한 영향은 비교적 큰 것으로 나타났다. 특히 해풍 계열의 바람이 부는 경우 오존 농도가 상승하였고, 풍속이 4~8 m/s 정도로 비교적 강한 바람이 불 경우 오존 농도는 증가하였다.
  
6. 제주지역에서의 오존 고농도일과 오존 저농도일에 대한 역궤적 분석을 행한 결과 제주지역은 대륙성 기단과 해양성 기단의 영향에 따라 고농도와 저농도 출현이 지배됨을 알 수 있었다.





## VI. 참고 문헌

- 김경열, 이강웅, 1999, 기후 변동: 21세기 지구의 미래를 예측한다, 사이언스북스, pp. 234.
- 김민영, 강희곤, 이완중, 이상철, 장봉훈, 박성배, 1989, 오존농도의 동태 및 영향 인자에 관한 연구, 한국대기보전학회지, 5, 2, 55~71.
- 김영성, 1997, 1990~1995 서울·수도권 지역의 광화학 오염현상, 한국대기보전학회지, 13, 41~49.
- 김영성, 1996, 1991~1993년 사이 우리나라의 오존 농도 변화, 한국대기보전학회지, 12, 55~66.
- 김영성, 2000, 우리나라의 오존농도 변화 추이와 주요 인자, 한국대기환경학회지, 16, 6, 6071~623.
- 김유근, 이화운, 전병일, 홍정혜, 1996, 부산 연안역의 오존 농도에 미치는 해풍의 영향, 한국환경과학회지, 5, 265~275.
- 김유근, 문윤섭, 송상근, 오인보, 2002, 대류권오존의 연직 수송과 관련한 부산지역 고농도오존 사례 분석, 한국기상학회지, 38, 4, 307~317.
- 김진영, 1995, 여천 동광양 지역 지상 오존 농도와 기상 인자와의 상관성 분석, 서울대학교 석사학위논문.
- 동화기술, 1995, 대기오염개론, pp. 225.
- 서명석, 박경윤, 이호근, 장광미, 강창희, 허철구, 김영준, 1995, 청정지역과 도시지역의 오존농도 특성 연구, 한국대기보전학회지, 11, 3, 253~262.
- 손임영, 윤일희, 김희중, 2002, 대구시의 고농도 오존 발생 일에 나타나는 기상학적 특성, 한국환경과학회지, 23, 5, 424~435.
- 신찬기, 한진석, 김윤신, 1992, 대기오염농도와 기상인자의 관련성 연구, 한국대기보전학회지, 8, 4, 213~220.
- 오인보, 김유근, 2002, 한반도 주요 대도시지역의 지표오존특성: 추세, 일변화, 월변화, 수평분포, 한국대기환경학회지, 18(4), 253~264.

- 오현선, 김영성, 1999, 서울·수도권 지역 고농도 오존 사례의 지상 및 종관기상 특성, 한국대기 환경학회지, 15, 4, 441~455.
- 전병일, 2000, 부산 해안지역의 고농도 오존 발생 특성에 관한 연구, 한국환경과학회지, 9, 4, 295~302.
- 전의찬, 우정현, 1999, 오존 농도에 영향을 미치는 주 기상요소의 도출 및 예측모형 수립, 한국대기환경학회지, 15, 257~266.
- 정용승, 정재섭, 1991, 서울 수도권 지역의 광화학오존에 관한 연구, 한국대기보전학회지, 7, 3, 169~179.
- 정현준, 2001, 대전 지역 대기 중 광화학 반응에 의한 오존 농도 변화와 오존예보시스템 개발에 관한 연구, 원광대학교 박사학위논문.
- AEA Technology, 1997, <http://www.aeat.co.uk/netcen/airqual/networks/exco3.html>.
- Akimoto, H., H., Mukai, M., Nishikawa, K. Murano, S. Hatakeyama, C.-M. Liu, M. Buhr, K. J. Hsu, D. A. Jaffe, L. Zhang, R. Honrath, J. T. Merrill, and R. E. Newell, 1996, Long-range transport of ozone in the East Asian Pacific rim region, *J. Geophys. Res.*, 101, 1999~2010.
- Akimoto, H., H. Nakano, and Y. Matsumoto, 1994, The chemistry of oxidant generation: tropospheric ozone increase in Japan, in *Chemistry of the Atmosphere: The Impact on Global Change*, edited by J. Calvert, Blackwell Sci., Boston, Mass.
- Akimoto, H., and H. Narita, 1994, Distribution of SO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub>, and CO<sub>2</sub> emissions from fuel combustion and industrial activities in Asia with 1° × 1° resolution, *Atmos. Environ.*, 28, 213~225.
- Altshuller A. P., 1986, Review paper: the role of nitrogen oxides in nonurban ozone formation in the planetary boundary layer over N America, W Europe and adjacent areas of ocean. *Atmos. Environ.*, 20, 245~268.
- Altshuller, A. P., Lefohn, A. S., 1996, Background Ozone in the Planetary Boundary Layer Over the United States, *J. Air Waste Manage. Assoc*, 46, 2134~2141.

- Ancellet, G., Beekmann, M., 1997. Evidence for changes in ozone concentrations in the free troposphere over southern France from 1976 to 1995. *Atmos. Environ.*, 31, 2835~2851.
- Anfossi, D., Sandroni, S., Viarengo, S., 1991, Tropospheric ozone in the nineteenth century: the Moncalieri series. *Journal of Geophysical Research* 96, 17349~17352.
- Angle, R. P., and H. S. Sandhu, 1989, Urban and rural ozone concentration in Alberta, Canada, *Atmospheric environment*, 23, 215~221.
- Ayers, G. P, Granek and Boers, R., 1997, Ozone in the marine boundary layer at Cape Grim: Model simulation, *J. Atmos. chemistry.*, 27, 179~195.
- Ayers, G. P., Penkett, S. A., Gillett, R. W., Bandy, B., Galbally, I. E., Meyer, C. P., Elsworth, C. M., Bentley, S. T., and Forgan, B. W., 1992, Evidence for photochemical control of ozone concentrations in unpolluted marine air, *Nature* 360, 446~448.
- Boewer, J. S., K. J. Stevenson, G. F. J. Broughton, J. E. Lampert, B. P. Sweeney, and J. Wilken, 1994, Assessing Recent surface ozone concentration in the U.K., *Atmos. Environ.*, 28, 1, 115~128.
- Brasseur, G. P., Kidhl, J. T., Müller, J.-F., schneider, T., Granier, C., Tie, X., Hauglustaine, D., 1998, Past and future changes in global tropospheric ozone: impact on radiative forcing. *Geophysical Research Letters* 25, 3807~3810.
- Carmichael, G. R., L. K. Peters, and T. Kitada, 1986, A second generation model for regional-scale transport / chemistry / deposition. *Atmos. Envir.*, 20, 173~188.
- Carmichael, G. R. Uno, I. Phadnis, M. J. Zhang, Y. Sunwoo, Y., 1998, Tropospheric ozone production and transport in the springtime in east asia, *J. Geophys. Res.*, 103, 10649~10671.
- Chameides, W. L., Walker, J. C. G., 1973, A photochemical theory for tropospheric ozone. *J. Geophys. Res.*, 78, 8751~8760.
- Chan, C. Y. and L. Y. Chan, 2000, The effect of meteorology and air pollution transport

- on ozone episodes at a subtropical coastal Asian city, Hong Kong, *J. Geophys. Res.*, 105, 20707~20724.
- Chung, Y. S. and T. Dunn, 1985, Observations of stratospheric ozone at the ground level in Regina, Canada, *Atmos. Environ.*, 19, 157~162.
- Crutzen, P. J., 1973, A discussion of the chemistry of some minor constituents in the stratosphere and troposphere. *Pure and Applied Geophysics* 106, 1385~1399.
- Crutzen, P. J., 1995, Ozone in the troposphere. Composition, Chemistry and Climate of the Atmosphere. In: Singh, H. B. (Ed.), Van Nostrand Reinhold, New York, 349~393.
- Dabdub D, Dehaan L. L, Seinfeld J. H., 1999, Analysis of ozone in the San Joaquin Valley of California, *Atmos Environ.*, 33, 2501~2514.
- Dapeng XU, YAP D, Taylor PA. 1996, Meteorologically adjusted ground level ozone trends in Ontario, *Atmos Env*, 30, 7, 1117~1124.
- Danielsen, E. F., 1968, Stratosphere-troposphere exchange based on radioactivity, ozone and potential vorticity. *J. Atmos. Sci.*, 25, 502~518.
- Danielsen, E. F., 1985, Ozone transport, in: *Ozone in the Free Atmosphere*, R. C. Whitten and W. W. Prasad, eds., Van Nostrand Reinhold, New York.
- Davies, T. D., Schuepbach, E., 1994, Episodes of high ozone concentrations at the earth's surface resulting from transport down from the upper troposphere/lower stratosphere: a review and case studies. *Atmos. Environ.*, 28, 53~68.
- Derwent, R. G., Davies, T. J., 1994, Modelling the impact of NO<sub>x</sub> or hydrocarbon control on photochemical ozone in Europe, *Atmos. Environ.* 28, 2039~2052.
- Evans, Leslie F., Weeks, Ian A., Eccleston, Anthony J. Packham, David R., 1977, Photochemical ozone in smoke from prescribed burning of forests, *Environ. sci. technol*, 11, 9, 896~899.
- Fabian, P., Pruchniewz, P. G., 1977, Meridional distribution of ozone in the

- troposphere and its seasonal variations. *J. Geophys. Res.*, 82, 2063~2073.
- Feister, U., Warmbt, W., 1987, Long term measurements of surface ozone in the German Democratic Republic. *J. Atmos. Chemistry.*, 5, 1~21.
- Feister, U., Warmbt, W., 1984, Long term surface ozone increase at Arkona. In: Zerefos, C.S., Ghazi, A., Reidel, D. (Eds.), *Proceedings of Quadrennial Ozone Symposium, Greece, 3.7 September, Hingham, MA.*
- Fishman, J., and Brackett, V. G., 1997, The Climatological Distribution of Tropospheric Ozone Derived from Satellite Measurements Using Version 7 TOMS and SAGE Data Sets, *J. Geophys. Res.*, 102, 19,275~19,278.
- Fishman, J., et al., 1992, Distribution of tropospheric ozone in the tropics from satellite and ozonesonde measurements, *J. Atmos. Terr. Phys.*, 54, 589~597.
- Fishman J., Ramanathan V. and Crutzen P. J., 1979, Tropospheric ozone and climate, *Nature*, 282, 818~820.
- Fishman, J., Watson, C. E., Larsen, J. C., Logan, J. A., 1990, The distribution of tropospheric ozone determined from satellite data. *J. Geophys. Res.*, 95, 3599~3617.
- Fuentes, J. D, and T. F. Dann, 1993, Ground-level ozone in Montreal, Canada, *Atmos. Environ.*, 27B, 1, 93~103.
- Ghim, Y. S. and Y. S. Chang, 2000, Characteristics of ground-level ozone distributions in Korea for the period of 1990-1995, *J. Geophys. Res.*, 105, 8877~8890.
- Gidel, L. T. and M. A. Shapiro, 1980, General circulation model estimates of the net vertical flux of ozone in the lower stratosphere and the implications for the tropospheric ozone budget, *J. Geophys. Res.* 85, pp. 4095.
- Holton, J. R., Haynes, P. H., McIntyre, M. E., Douglass, A. R., Rood, R. B., P.ster, L., 1995. Stratospheric troposphere exchange. *Review of Geophysics* 33, 403~439.
- Husar, R. B., 1998, Spatial pattern of 1-hour and 8-hour daily maximum ozone over the OTAG region, A&WMA's 91st Annual Meeting & Exhibition, June 14~18, San Diego, CA, paper 98-MA2A. 01.

- HYSPLIT4 Model, 1997, <http://www.arl.noaa.gov/ready/hysplit4.html>, NOAA Air Resources Laboratory, Silver Spring, MD.
- Janach, W.E., 1989, Surface ozone: trend details, Seasonal variations, and interpretation, *J. Geophys. Res.*, 94, 18289~18295.
- Jin, S., and K. Demerjian, 1993, A photochemical box model for urban air quality study. *Atmos. Environ.*, 27(B), 371~387.
- Junge, C. E., 1962, Global ozone budget and exchange between stratosphere and troposphere. *Tellus* 14, 363~377.
- Kato, H., S. Fujita, and S. Nishinomiya, 1990, Mechanism of spring high oxidant episode - A meteorological analysis in and around the Hokuriku District, Japan, *Atmos. Environ.*, 24A, 2023~2033.
- Kato, N., Akimoto, H., 1992, Anthropogenic emissions of SO<sub>2</sub> and NO<sub>x</sub> in Asia: emission inventories. *Atmospheric Environment* 26A, 2997~3017.
- Lalas, D. P., Asimakopoulou, D. N., Deligiorgi, D. G., and C. G. Helmis, 1983, Sea-breeze circulation and photochemical pollution in Athens, Greece, *Atmos. Environ.*, 17, 9, 1621~1632.
- Lal, S., 2000, Seasonal variations in surface ozone and its precursors over an urban site in India, *Atmos. Environ.*, 34, 17, 2713~2724.
- Lamb B., Westberg H. and Allwine G., 1986, Isoprene emission fluxes determined by an atmospheric tracer technique, *Atmos. Environ.*, 20, 1~8.
- Lefohn, A. S., Shadwick, D. S., Feister, U., Mohnen, V. A., 1992, Surface level ozone: climate change and evidence for trends. *J. Air and Waste Manage. Assoc.* 42, 136~144.
- Lefohn, A. S., 1997, Science, uncertainty, and EPA's new ozone standards, *ES&T*, 3, 16, 280~284.
- Lin, C.-Y. C., D. J. Jacob, and A. M. Fiore, 2001, Trend in exceedances of the ozone air quality standard in the continental United States, 1980-1998, *Atmos. Environ.*, 35, 3217~3228.
- Liu, C. M., C. Y. Huang, S. L. Shieh, and C. C. Wu, 1994, Important meteorological

- parameters for ozone episodes experienced in the Taipei basin, *Atmos. Environ.*, 28, 159~173.
- Liu, S. C., M. Trainer, F. C. Fehsenfeld, D. D. Parrish, E. J. Williams, D. W. Fahey, G. Hubler, and P. C. Murphy, 1987, Ozone production in the rural troposphere and the implications for regional and global ozone distributions, *J. Geophys. Res.*, 92, 4191~4207.
- Logan, J. A., 1985, Tropospheric ozone: seasonal behavior, trends, and anthropogenic influence. *J. Geophys. Res.*, 90(D6), 10463~10482.
- Logan, J. A., 1989, ozone in rural areas of the United States, *J. Geophys. Res.*, 94, 8511~8532.
- Logan, J. A., 1994, Trends in the vertical distribution of ozone: An analysis of ozonesonde data, *J. Geophys. Res.*, 99, 12, 25553~25585.
- Logan, J. A., 1999, Analysis of ozonesonde data for the lower stratosphere: Recommendations for testing models, *J. Geophys. Res.*, 104, 16115~16150.
- London, J., and S. C. Liu, 1992, Long-term tropospheric and lower stratospheric ozone variation from ozonesonde observations, *J. Atmos. Terr. Phys.*, 54, 599~625.
- Low, P. S., Davies, T. D., Kelley, P. M. and Farmer, G., 1990, Trends in surface ozone at Hohenpeissenberg and Arkona, *J. Geophys. Res.* 95, 22,441~22,453.
- Ludwig, F. L., J. Y. Jiang, and T. Chen, 1995, Classification of ozone and weather patterns associated with high ozone concentrations in the San Francisco and Monterey Bay Areas, *Atmos. Environ.*, 29, 21, 2915~2928.
- MacDonald, C. P., P. P. Roberts, H. H. Main, T. S. Dye, D. L. Coe, and J. Yarbrough, 2001, The 1996 Paso del Norte Ozone Study: analysis of meteorological and air quality data that influence local ozone concentrations, *Sci. Total Environ.*, 276, 93~109.
- Mahlman, J. D., H. Levy, and W. J. Moxim, 1980, Three-dimensional tracer structure and behavior as simulated in two ozone precursor experiments, *J.*

- Atmos. Sci. 37, pp. 655.
- Mantis, H. T., Pepapis, C. C., Zerefos, C. S., and J. C. Ziomas, 1992, Assessment of the potential for photochemical air pollution in Athens: A comparison of emissions and air-pollutant levels in Athens with those in Los Angeles, *J. appl. Meteor.*, 31, 1467~1476.
- Mckendry, I. G., 1993, Ground-level ozone in Montreal, Canada, *Atmos. Environ.*, 35, 3217~3228.
- McKendry, I. G., Steyn, D. G., Lundgren, J., Hoff, R. M., 1997, Elevated Ozone Layers and Vertical Down-Mixing Over the Lower Fraser Valley, BC. *Atmos. Environ.*, 31, 14, 2135~2146.
- Mizuno, T. and H. Yoshikado, 1983, On some characteristics of the diurnal variation of O<sub>3</sub> observed in the island, urban and rural areas. *Atmos. Environ.* 17, 2575~2582.
- Moody, J. L., Oltmans, S. J., Levy, H., Merrill, J. T., 1995, Transport climatology of tropospheric ozone: Bermuda, 1988~1991. *J. Geophysical Res.*, 100, 7192~7194.
- Muller, S. F., 1994, Characterization of ambient ozone levels in the Great Smoky Mountains National Park, *J. Appl. Meteorol.*, 33, 465~472.
- Murao, N., S. Ohta, N. Furuhashi, and I. Mizoguchi, 1990, The causes of elevated concentrations of ozone in Sapporo, *Atmos. Environ.*, 24A, 1501~1507.
- National Research Council, 1991: Rethinking the ozone problem in urban and regional air pollution, National Academy Press, Washington, D. C.
- Ogawa, T., and A. Miyata, 1985, Seasonal variation of the tropospheric ozone: Summer minimum in Japan, *J. Meteorol. Soc. Jpn.*, 63, 937~946.
- Olcese, L. E., Toselli, B. M., 1998, Unexpected High Levels of Ozone Measured in Cordoba, Argentina, *J. atmos. chem.*, 31, 3, 269~280
- Olszyna, K. J., M. Luria, and J.F. Meagher, 1997, The correlation of temperature and rural ozone levels in southeastern U.S.A., *Atmos. Environ.*,



31, 3011~3022.

Oltmans, S. J., Levy II, H., 1992. Seasonal cycle of surface ozone over the western North Atlantic, *Nature* 358, 392~394.

Oltmans, S. J., Levy II, H., 1994. Surface ozone measurements from a global network, *Atmos. Environ.*, 28, 9~24.

Penkett, S. A., Brice, K. A., 1986. The spring maximum in photo-oxidants in the Northern Hemisphere troposphere. *Nature* 319, 655~657.

Penkett, S., N. Blake, P. Lightman, A. Marsh, P. Anwyl, and G. Butcher, 1993, The seasonal variation of nonmethane hydrocarbons in the free troposphere over the North Atlantic Ocean: Possible evidence for extensive reaction of hydrocarbons with the nitrate radical, *J. Geophys. Res.*, 98, 2865~2885.

Perros P., Tsalkani N. and Toupance G., 1988, PAN measurements in a forested area. *Environ. Sci. Technol.* 9, 351~359.

Pochanart, P., Akimoto, H., Maksyutov, S., Staehelin, J., 2001, Surface ozone at the Swiss Alpine site Arosa: the hemispheric background and the influence of large-scale anthropogenic emissions, *Atmos. Environ.*, 35, 32, 5553~5566.

Pochanart, P., Hirokawa, J., Kajii, Y., Akimoto, H., Nakao, M., 1999, Influence of regional-scale anthropogenic activity in northeast Asia on seasonal variations of surface ozone and carbon monoxide observed at Oki, Japan., *J. Geophys. Res.*, Section D. Atmosphere, 104, 3, 3621~3632.

Poulida, O., R. G. Wardell, and J. G. Watkins, 1991, Trace gas concentrations and meteorology in rural Virginia: 1. Ozone and carbon monoxide, *J. Geophys. Res.*, 96(D12), 22461~22475.

Proyou, A. G., Toupance, G. Perros, P. E., 1991, A two-year study of ozone behaviour at rural and forested sites in eastern France, *Atmos. Environ.*, 25, 10, 2145~2154.

Rodriguez S, Guerra JC., 2001, Monitoring of ozone in a marine environment

- in Tenerife (Canary Islands), *Atmos. Environ.*, 135, 1829~1841.
- Scheel, H. E., Areskoug, H., Geiss, H., Gomiscel, B., Granby, K., Haszpra, L., Klasinc, L., Kley, D., Laurila, T., Lindskog, T., Roemer, M., Schmitt, R., Simmonds, P., Solberg, S., Toupance, G., 1997, On the spatial distribution and seasonal variation of lower-troposphere ozone over Europe. *J. Atmos. Chem.* 28, 11~28.
- Seigneur, C., and P. Saxena, 1985, A study of atmospheric acid formation in different environments. *Atmos. Environ.*, 18, 2109~2124.
- Seinfeld, J. H., and Pandis, S. N., 1998, *Atmospheric Chemistry and Physics: From Air Pollution to Climate Change*, John Wiley & Sons, Inc.
- Simmonds, P. G., Seuring, S., Nickless, G., Derwent, R. G., 1997, Segregation and Interpretation of Ozone and Carbon Monoxide Measurements by Air Mass Origin at the TOR Station Mace Head, Ireland from 1987 to 1995, *J. atmos. chem.*, 28, 45~60.
- Sillman, S. and P. J. Samson, 1995, Impact of temperature on oxidant photochemistry in urban, polluted rural and remote environments, *J. Geophys. Res.*, 100, 11947~11958.
- Singh, H. B., F. L. Ludwig, and W. B. Johnson, 1978, Tropospheric ozone: Concentrations and variabilities in clean remote atmospheres, *Atmos. Environ.*, 12, 2185~2196.
- Singh, H. B., W. Viezee, W. B. Johnson, and F. L. Ludwig, 1980, The impact of stratospheric ozone on tropospheric air quality, *J. Air Pollut. Control Assoc.*, 30, 1009~1017.
- Staehelin, J. Thudium, J. Buehler, R. Volz-Thomas, A. Graber, W., 1994, Trends in surface ozone concentrations at Arosa(Switzerland), *Atmos. Environ.*, 28, 1, 75~88.
- Stoller, P., Cho, J. Y. N., Newell, R. E., Thouret, V., Zhu, Y., Carroll, M. A., Albercook, G. M., Anderson, B. E., Barrick, J. D. W., Browell, E. V., Gregory, G. L., Sachse, G. W., Vay, S., Bradshaw, J. D., Sandholm, S.,

- 1999, Measurements of atmospheric layers from the NASA DC-8 and P-3B aircraft during PEM-Tropics A, *J. Geophys. Res.*, 104, 5745~5764.
- Sunwoo, Y., Carmichael, G. R., Ueda, H., 1994, Characteristics of background surface ozone in Japan. *Atmos. Environ.*, 28, 25~37.
- Tateishi, H., J. W. Bottenheim, A. Sirois, K. A. Brice and A. J. Gallant, 1994, Five years of continuous observations of PAN and ozone at rural location in eastern Canada, *J. Geophys. Res.*, 99, 5333~5352.
- Tiao, G. C., G. C. Reinsel, J. H. Pedrick, G. M. Allenby, C. L. Mateer, A. J. Miller, and J. J. Deluisi, 1986, A statistical trend analysis of ozone sonde data, *J. Geophys. Res.*, 91, 13,121~13,136.
- Tsuruta, H., K. Shinya, T. Mizoguchi, T. Ogawa, 1989, Seasonal behavior of the tropospheric ozone in rural Japan, in *Pzone in the Atmosphere*, edited by R. D. Bpjikov and P. Fabian, A. Deepak, Hamton, Va.
- Tsutsumi, Y., Y. Makino, and J. Jensen, 1996, Aircraft measurements of tropospheric ozone over the western Pacific Ocean, *Atmos. Environ.*, 30, 1763~1772.
- USEPA, 1998b, <http://www.epa.gov/oar/oaqps/greenbk/ozone1hr/may98/final.html>.
- Van Aardenne, J.A., Carmichael, G.R., Levy II, H., Streets, D., Hordijk, L., 1999, Anthropogenic NO<sub>x</sub> emissions in Asia in the period 1990-2020. *Atmos. Environ.*, 33, 633~646.
- Viezee, W., Johnson, W. B., Singh, H. B., 1983, Stratospheric Ozone in the Lower Troposphere: Part II-assessment of downward flux and ground level impact, *Atmos. Environ.*, 17, 1979~1993.
- Volz, A., Kley, D., 1988, Evaluation of the Moutsouris series of ozone measurements made in the nineteenth century, *Nature*, 332, 240~242.
- Vukovich, F. M., 1994, Boundary layer ozone variations in the eastern United states and their association with meteorological variations: Long term variations, *J. Geophys. Res.*, 99, 16839~16850.
- Wakamatsu, S., I. Uno, H. Ueda and K. Uehara, 1989, Observational study of

- stratospheric ozone intrusions into lower troposphere, *Atmos. Environ.*, 23, 1815~1826.
- Wang, T., Y. Y. Wu, T. F. Cheung, and K. S. Lam, 2001, A study of surface ozone and the relation to complex wind flow in Hong Kong, *Atmos. Environ.*, 35, 3203~3215.
- Warneck, P., 1988, *Chemistry of the Natural Atmosphere*, Academic, San Diago, Calif., 209~216.
- Whelpdale, D. M., and J. L. Moody, 1990, Large-scale meteorological regimes and transport processes, in *The Lang-Range Atmospheric Transport of Natural and Contaminant Substances*, edited by A. H. Knap, 3~36. Kluwer Acad., Norwell, Mass.
- Wolff, G. T., 1996, The scientific basis for a new ozone standard, *Environmental Manager*, Sep., 27~32.
- Wu, H. W. Y. and L. Y. Chan, 2001, Surface ozone trends in Hong Kong in 1985-1995, *Environment International*, 26, 213~222.
- Yap, D., Ning, D. T., Dong, W., 1988, An assessment of source contributions to the ozone concentrations in southern Ontario, 1979-1985, *Atmos. Environ.*, 22, 6, 1161~1168.

## 감사의 글

지난 2년은 제가 지금까지 살아왔던 삶에 있어 가장 소중했던 시간이었습니다. 그리고 이제 이렇게 작은 결실을 맺게 되었습니다. 정말 주위의 많은 분들의 도움이 없었더라면 과연 이 논문이 완성 될 수 있었을까 하는 생각을 해봅니다.

우선, 부족함이 많았던 저를 아낌없는 관심과 애정으로 격려해주시고 학문자세를 지도해주신 이기호 교수님께 깊은 감사와 존경을 드립니다. 바쁘신 와중에도 제 논문을 면밀히 검토해주시고 자상한 충고와 조언을 아끼지 않으신 허목 교수님, 허철구 교수님께 진심으로 감사드리며, 학부과정부터 지금까지 많은 가르침을 주신 오윤근 교수님, 감상규 교수님, 이용두 교수님, 조은일 교수님께도 깊은 감사의 말씀을 드립니다.

항상 후배를 위해 본 논문이 완성되기까지 관심을 가지고 조언을 해주신 박용이 선생님, 류성필 선생님, 이준호 선생님, 고병철 선생님, 김병현 선생님, 강진영 선생님, 김대경 선생님, 양희준 선생님, 양수미 선생님께도 감사드립니다.

바쁘신 와중에도 자료 분석에 있어 도움을 주신 김영주 과장님, 김형철 선생님, 송영철 선생님을 비롯한 제주도보건 환경 연구원 대기보전과 여러분들께 감사드리며, 기상자료를 제공하여 논문의 질을 높이는데 도움을 주신 홍근도 선생님, 강춘희 선생님, 김동진 선생님을 비롯한 제주지방기상청 관계자 여러분께도 감사의 마음을 전합니다. 또한 이 작은 결실을 맺는데 시발점이 되었던 제주지역 환경기술개발센터의 센터장님과 관련 업무 선생님들에게 깊은 감사를 드립니다.

실험실에서 논문이 완결될 수 있도록 여러 가지 꾀은일을 마다하지 않고 묵묵히 도와준 기훈, 민철, 경연, 대경, 일봉, 명선, 미영, 지윤, 혜영, 지향, 은정이를 비롯한 대기 실험실 후배님들과 대기실험실 가족 모든 분께도 고마움을 전하고, 대학원 생활 동안 한 배를 탔던 오태권, 김수미, 송정화, 김성수, 고기석, 강경호, 현경자 학형에게도 고마움을 전합니다. 또한 내 모든 노력이 힘들고 때로는 실망스러웠을 때도 나와 함께 있어준 말이 필요 없는 나의 친구들에게도 고맙다는 말을 이 글을 통해 한 번 해봅니다.

오늘이 있기까지 막내를 위해 언제나 사랑과 믿음으로서 뒷바라지 해주신 어머님과 아버님께 작은 결실과 함께 감사와 존경과 사랑을 바칩니다. 또한 형과 누나들과 함께 이 기쁨을 나누고자 합니다.

Finally, deepest thanks go to my lover for helping in all the ways that she did to make this work possible.

I'm in love with you.

2003년 12월 김 대 준