



논문

우리나라 지역별 아황산가스 농도 장기간 추이

Long-term Trend of Sulfur Dioxide Concentration by District in Korea

여민주, 김용표^{1),*}

이화여자대학교 환경공학과

¹⁾이화여자대학교 화학신소재공학과 겸 시스템헬스 융합전공 (BK21+ 프로그램)

Min Ju Yeo, Yong Pyo Kim^{1),*}

Department of Environmental Science and Engineering, Ewha Womans University, Seoul, Republic of Korea

¹⁾Department of Chemical Engineering and Materials Science, System Health & Engineering Major in Graduate School (BK21 Plus Program)

접수일 2020년 8월 18일
수정일 2020년 10월 2일
채택일 2020년 10월 27일

Received 18 August 2020
Revised 2 October 2020
Accepted 27 October 2020

*Corresponding author
Tel : +82-(02)-3277-2832
E-mail : yong@ewha.ac.kr

Abstract The annual mean concentration of sulfur dioxide has been less than 10 ppb since 2002 in all 16 districts in Korea, but still higher than those in developed countries. In order to further reduce the sulfur dioxide concentration, it would be essential to develop a management plan that reflects local characteristics of major factors determining the sulfur dioxide concentration in each district. A strategy to increase the resolution of sulfur dioxide measurement results from the monitoring stations would be also needed. Seasonal differences of sulfur dioxide concentration in districts in Korea have decreased, and this change is expected to give an effect on the sulfate concentration. In Seoul, there is a possibility that the effect of local emission decreased and the external effect increased with the increase trend of the sulfur dioxide concentration of per sulfur oxides emission per unit area. And it was considered that the control policy of sulfur dioxide could be helpful in the management of high concentration of PM_{2.5} occurrence.

Key words: Long-range transport, Local effect, Control strategy, Seasonal variation, Districts' trends

1. 서론

한국의 아황산가스(sulfur dioxide, SO₂) 농도는 지난 40여 년간 지속적으로 감소하였다(Kim and Lee, 2018). 고체연료 사용 금지와 석유의 황함유율 규제 등 연료 규제 정책의 효과가 컸고(Kim and Lee, 2018; Kim and Yeo, 2013), 배출허용기준 강화 등 사업장 관리 정책으로 배연탈황시설 등의 제어 시설을 잘 운영하였기 때문인 것으로 판단된다. 아황산가스 농도는 전국 대부분의 대기오염 측정소에서 24시간 평균 대기환경기준을 만족시켰다(NIER, 2019).

아황산가스는 반응, 예를 들어, 기체상, 액상, 입자

표면에서의 반응에 의해 황산염(sulfate)을 생성한다. 황산염은 증기압이 낮아 다른 물질에 비해 우선적으로 암모니아 등과 반응하여 입자상 물질을 생성하는 것으로 알려져 있어(Seinfeld and Pandis, 2016) 미세먼지 농도에 영향을 많이 주는 전구 물질이다. 황산화물은 체류시간이 4~7일 가량으로 동북아 지역에서 대표적인 장거리 이동 물질로 고려되고 있으므로 한국의 미세먼지 현상을 규명하는데 황산화물의 현황을 잘 이해하는 것은 중요하다. 최근 우리나라에서는 미세먼지에 대한 국민 불안이 매우 높아 사회적으로 큰 문제가 되고 있어 미세먼지 생성 원인을 규명하고 현상을 이해하는 것이 중요한 상황이므로 황산

염에 대한 관심이 증가하고 있다.

우리나라 황산염 농도 형성에 영향을 주는 요인으로 국지적인 황산화물 배출, 중국, 북한 등에서의 외부 유입, 아황산가스가 황산염으로 전환되는 과정에 영향을 미치는 다른 요인 등을 고려할 수 있으나, 요인별 기여 등 원인에 대해서는 아직 규명되지 않은 상황이다. 하지만 초미세먼지에 주로 존재하는 황산염 생성은 미세먼지 농도에 영향을 주는 주요 요인이므로 미세먼지 현상에 대한 이해를 높이기 위해서 황산염의 전구 물질이 되는 아황산가스 배출과 농도 현황에 대한 구체적이고 상세한 이해가 필요하다.

지난 20여 년간 우리나라에서 중국의 아황산가스 배출과 장거리 이동에 대한 관심은 높았던 반면, 우리나라 내의 아황산가스에 대해서는 지역 또는 전국 단위에서의 아황산가스 현황에 대한 연구가 활발히 진행되지 않은 상황이다. 본 연구에서는 우리나라 전국을 대상으로 하여 기존 연구들(Yeo and Kim, 2020, 2019)과 동일하게 252개 도시대기측정소 자료를 활용하여 지역별로 (1) 지난 20여 년간 지역별 아황산가스 농도 추이와 (2) 계절별 변화를 살펴보고, 또한 (3) 황산화물 배출과 아황산가스 농도의 관계를 분석하여 우리나라 아황산가스 농도 형성에 국지적인 배출의 기여가 어떻게 변하였는지 살펴보고, (4) 서울 아황산가스, 황산염, $PM_{2.5}$ 농도의 상관성을 각각 살펴보고 논의하였다.

2. 자료 및 방법

2018년 12월 기준 우리나라 전체 대기오염측정소는 총 584개소가 있으며, 이 중 전국 114개 시·군의 333개소의 도시대기측정소에서 환경기준성 물질들을 측정하고 있다(NIER, 2019). 본 연구에서는 이 중 2012년까지 설치된 252개 측정소의 아황산가스, 오존 자료를 분석에 활용하였다.

3.4절에서 주로 논의한 서울의 $PM_{2.5}$ 농도는 2003년부터 자료가 있는 12개 측정소의 자료(SMG, 2019)

를 활용하였다. 서울은 25개 도시대기측정소에서 환경기준성 물질들을 측정하고 있으며 아황산가스 농도 추이는 이들 25개 측정소 자료를 모두 활용하였다. 하지만 $PM_{2.5}$ 와 함께 결과를 분석할 때에는 $PM_{2.5}$ 와 동일하게 12개 측정소의 자료를 활용하였다.

서울의 황산염 농도는 불광동에 위치한 수도권 대기환경연구소에서 2012년부터 2018년까지 측정된 자료, 황산화물 배출량은 대기정책지원시스템(Clean Air Policy Support System, CAPSS) 자료(NIER, 2020)를 활용하였다.

우리나라 대기환경기준물질의 하나인 아황산가스는 환경정책기본법 시행령 제2조 별표 1에 제시된 측정 방법인 자외선형광법(pulse U.V. fluorescence method)으로 5분 간격으로 자동 측정되며, 1시간 평균값으로 자료를 생성한다(NIER, 2019). 아황산가스의 측정 단위는 ppm이고, 소수점 4째자리에서 반올림하여 최종 유효자리수는 0.001 ppm (1 ppb)이다(MOEK and NIER, 2019).

한국의 아황산가스의 연평균 대기환경기준은 0.02 ppm으로 중국 $60 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (표준상태 가정시 0.02 ppm)과 유사하다. 중국의 기준은 거주 지역 및 상업지역, 교외 지역 등에 적용하는 Grade II에 대한 것이다. 한국의 아황산가스의 24시간 대기환경기준은 0.05 ppm으로 일본 0.04 ppm , EU $125 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (표준상태 가정시 0.05 ppm), 중국 $150 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (표준상태 가정시 0.06 ppm)과 비슷한 수준이고, 1시간 대기환경기준은 0.15 ppm으로 미국 0.075 ppm, 일본 0.1 ppm, EU $350 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (표준상태 가정시 0.13 ppm)보다는 다소 높은 편이나 중국 $500 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (표준상태 가정시 0.19 ppm)보다는 엄격하다(MOEEC, 2020; MOEJ, 2020; EC, 2020).

본 연구에서는 우리나라 17개 시·도 가운데 세종시를 제외한 16개 시·도 지역(서울, 인천, 경기, 부산, 대구, 광주, 대전, 울산, 강원, 충북, 충남, 전북, 전남, 경북, 경남, 제주)에 대해 결과를 살펴보았다.

측정소별 시간별 아황산가스 농도 측정값(KECO, 2019)을 이용하여 전국의 지역별 아황산가스 연평균,

월평균 농도, 연간 아황산가스 농도 구간별 발생 빈도수를 이용한 빈도분율을 계산하였다. 기존 연구들(NIER, 2018; Ghim and Kim, 2013)과 동일하게 자료의 통계처리 시 대상기간 중 75% 이상의 측정 자료가 확보된 경우, 즉 측정소별로 일일 24시간에 대해 75% 이상 자료(18시간 이상)가 확보된 경우 2001년부터 2017년까지 일평균을 산정하였고, 이 값을 이용하여 지역별 월평균 및 연평균을 산정하였다.

아황산가스 농도 1 ppb부터 10 ppb까지는 1 ppb 구간마다 해당 값을 넘는 경우의 빈도수를, 10 ppb를 초과하는 경우는 5 ppb 구간마다 해당 값을 넘는 경우의 빈도수를 계산하였다. 아황산가스 농도 구간별 빈도 비율은 전체 지역별 시간당 유효 자료 개수에 대한 농도 구간별 해당 빈도수로 구하였다. 시간당 값을 활용하였으므로 측정소별 연간 최대 유효자료 개수(또는 최대 빈도수)는 365일 기준으로 8760개이다. 빈도분율은 빈도비율 값에 100을 곱하여 나타내었다.

3. 결과 및 고찰

3.1 지역별 아황산가스 농도 추이

우리나라의 16개 지역별 아황산가스 연평균 농도는 서울을 제외하고는 2001년부터 2017년까지 전반적으로 감소하였다(그림 1). 그림 5에서 2001년부터 2016년까지 지역별 아황산가스 연평균 농도에 대한 선형회귀식의 기울기를 보면, 대부분의 지역에서 음의 값을 나타내어 해당기간 동안 전반적인 추이가 감소하였다는 것을 확인할 수 있다. 하지만 서울의 경우 기울기가 0.017 ppb/year로 유일하게 양의 값을 나타내었다. 그림 1을 보면 서울의 아황산가스 연평균 농도는 계속해서 증가하지는 않았지만 증감 추이가 반복되고 있으며, 서울의 아황산가스 농도가 2000년대 중반과 2010년대 초반 증가 추이를 나타낸 것이 전체 추이에 영향을 준 것으로 판단된다. 하지만 서울의 아황산가스 농도가 7 ppb 이상에 해당하는 빈도분율은 전반적으로 감소하여 고농도 발생은 감소한

것으로 보인다.

2001년부터 2017년까지 아황산가스 연평균 농도가 16개 지역 가운데 가장 낮은 지역은 제주로 2001년 약 6 ppb, 2017년 약 2 ppb를 나타내었다. 같은 기간 농도가 가장 높았던 지역은 울산으로 2001년 약 11 ppb, 2017년 약 6 ppb를 나타내었다. Lee *et al.* (2011)에 의하면, 울산의 아황산가스 농도가 높은 이유는 국가산업단지 배출의 영향으로 판단된다. 울산은 우리나라의 대표적인 공업도시의 하나로 16개 시도 가운데 황산화물 배출량과 총에너지 공급량이 가장 많은 지역이다.

울산시에서는 아황산가스 배출량을 저감하기 위해 지역 배출허용기준을 강화하고 황함유율 제한 정책 등을 추진하였다. 지난 17년간 울산의 아황산가스 농도가 감소하였고, 2011년부터 2016년까지의 울산의 [황산화물(SO_x) 배출량/이산화탄소배출량] (이하, [SO_x emis./CO₂ emis.]) 추이에 대한 선형회귀식의 기울기도 음의 값을 나타내어(Yeo and Kim, 2020) 이들 정책은 어느 정도 효과가 있었던 것으로 판단된다.

주로 에너지 사용으로 인해 배출되는 일차대기오염물질의 경우, 대기오염물질 제어 및 관리정책이 대기질 개선에 기여하는 효과는 [대기오염물질 배출량/이산화탄소 배출량]을 대리지표(proxy)로 살펴볼 수 있다(Yeo and Kim, 2020). 연료 소비량 및 품질, 에너지구성비에 따른 대기오염물질 배출량의 변화는 이산화탄소 배출량에도 동일하게 반영되기 때문이다.

하지만, 최근까지도 울산의 공업단지 인근 지역에서 황 배출에 의한 악취 신고가 접수되는 등 주민들이 황산화물에 의한 불편을 겪고 있어 아황산가스 고농도 발생에 대한 대책이 필요한 상황이다.

2002년부터 16개의 모든 지역에서 아황산가스의 연평균 농도는 10 ppb 미만을 유지하고 있어 연평균 대기환경기준인 0.02 ppm (20 ppb)을 초과한 지역이 없다(그림 1), 2000년 이후 1시간 평균 대기환경 기준(상위 0.1% 값이 0.15 ppm (150 ppb)을 초과하지 않아야 함)을 달성하지 못하는 경우도 2004년 강원을 제외하고는 없었다. 이는 지역별 결과로 모니터링 측

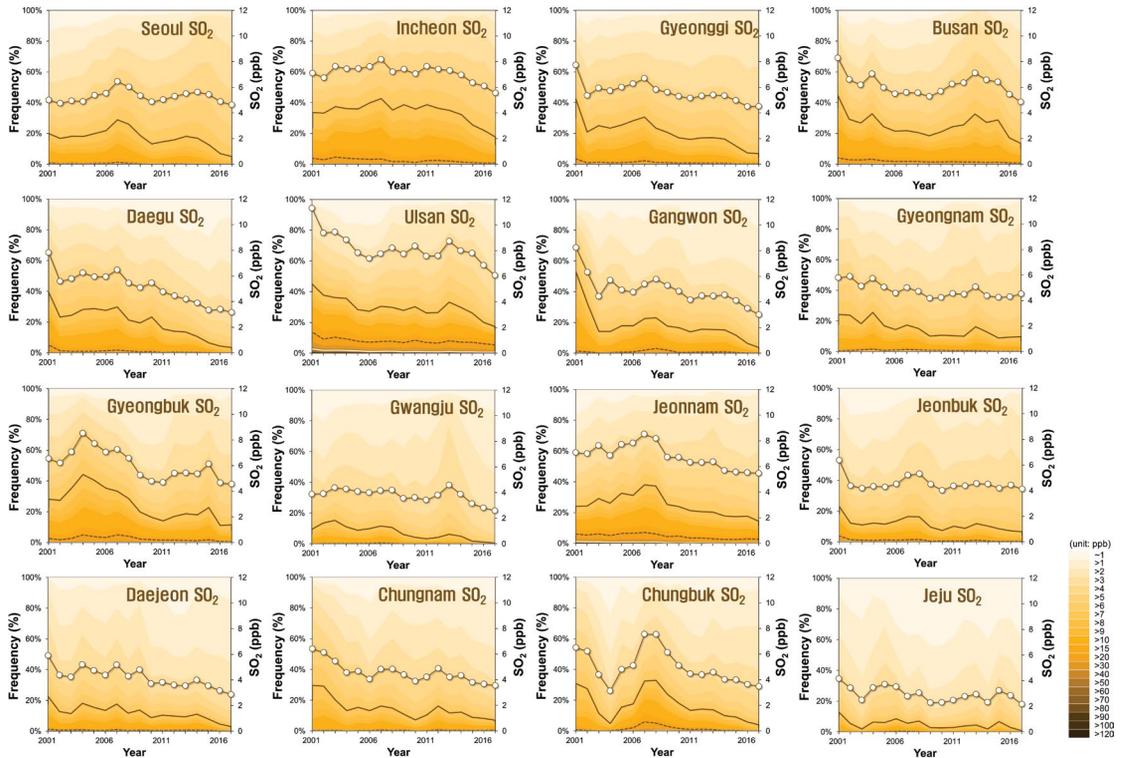


Fig. 1. Annual mean trends of the sulfur dioxide (SO₂) concentrations (bold line with circle symbol in each figure), and frequency fraction trends by SO₂ concentration level by district between 2001 and 2017. The solid line without any symbol and the dotted lines in figures mean frequency fractions with SO₂ concentration >7 and >20 ppb, respectively (raw data: KECO, 2019).

정소별 기준 달성 여부는 지역 내에서도 다를 수 있다는 점에서 주의가 필요하다.

하지만 우리나라 대부분 지역의 이황산가스 연평균 농도는 영국 런던, 일본 도쿄, 프랑스 파리 등과 비교하면 높은 편이다. 예를 들어, 2017년 서울의 이황산가스 농도는 약 5 ppb로 런던, 도쿄의 1 ppb보다 훨씬 높았고, 우리나라 16개 지역 중 2017년 연평균 농도가 가장 낮았던 제주 역시 2 ppb로 이들 지역보다 높았다(Defra, 2020; BOET, 2020). 파리의 경우, 2006년 이후 5개 측정소에서의 이황산가스 3년간 평균이 검출 한계인 5 µg/m³(표준상태 가정시 약 1.8 ppb)보다 낮았다(표 1).

또한, 제3차 국가에너지기본계획을 보면(MOTIE, 2019), 우리나라 총에너지 기준수요 가운데 3종의 화

Table 1. The annual mean concentrations of sulfur dioxide in Seoul and Jeju in comparison with major cities in some developed countries in 2017.

City	Sulfur dioxide (ppb)	Data source
Seoul	5	This study
Jeju	2	This study
London	1	Defra, 2020
Tokyo	1	BOET, 2020
Paris*	LD**	AIRPARIF, 2020

* Tri-annual mean (2015~2017)

** Lower than the detection limit (5 µg/m³- approximately 1.8 ppb)

석연료 석탄, 석유, LNG의 기준 수요는 약 196 Mtoe (million tonnes of oil equivalent)였던 2017년에 비해 2030년과 2040년에 각각 약 11%, 10% 증가한 218, 214 Mtoe로 예상된다. 이 중 가스 수요가 2017년 약

47 Mtoe에서 2040년 약 71 Mtoe로 가장 크게 증가할 것으로 전망되었다. 석탄은 2030년까지 수요량이 약 97 Mtoe까지 증가하였다가 2040년에 2017년(86 Mtoe)과 유사한 수준인 약 85 Mtoe, 석유는 2017년 약 63 Mtoe에서 2040년 약 8% 감소된 58 Mtoe 수준으로 전망되었다. 결과적으로 총에너지 공급에서 상대적으로 황함유율이 낮은 가스 공급 비중이 2017년 3중 화석연료 가운데 24%에서 2040년 33%로 증가하지만, 석탄과 석유의 공급량에는 차이가 크지 않아 가스 사용 비중 증가에 의한 황배출량에는 큰 차이가 없을 것으로 예상된다.

최종에너지 기준으로 에너지 수요를 저감시킬 목표치를 제시하였지만 2030년과 2040년 모두 2017년과 비교할 경우 큰 차이가 없다. 따라서 향후 20여 년간 우리나라에서 에너지 소비가 감소할 가능성은 크지 않을 것으로 예상되고, 결과적으로 이산화탄소 배출과 대기오염물질 배출이 감소할 가능성도 크지 않을 것으로 예상된다. 따라서 아황산가스에 대해서 보다 엄격한 배출제어를 통해 아황산가스 농도를 저감시키는 전략이 필요할 것이다.

3.2 지역별 아황산가스 농도 계절 변화

그림 2에서 볼 수 있듯이 16개 대부분의 지역에서 2001~2002, 2016~2017년 6, 7, 8월에 해당하는 여름철의 아황산가스 농도가 가장 낮고, 12, 1, 2월에 해당하는 겨울철 농도가 가장 높았다. 하지만 2016~2017년 수도권 지역과 일부 남부 지역에서 9, 10월에 해당하는 가을철 아황산가스 농도가 낮은 경향을 나타내고 있다. 수도권 지역과 제주 및 광주, 전북 등의 서부, 대구, 경북 등의 동남부 지역에서는 2016~2017년에 전반적으로 2001~2002년에 비해 계절 차이가 감소한 것을 볼 수 있다.

그림 3에서는 2001년부터 2017년, 2011년부터 2017년, 2013년부터 2017년까지의 월별 변화에 대한 선형회귀식의 기울기를 제시하였다. 계절별 농도 크기 차이가 기울기 크기에 영향을 미칠 수는 있지만, 추이가 바뀌지는 않는다. 양의 값은 해당 기간 동안 증가

추이를, 음의 값은 감소 추이를 나타낸 것을 의미한다.

우리나라 16개 대부분의 지역에서 전반적으로 아황산가스 농도가 낮은 여름철에 해당하는 6월부터 8월까지 아황산가스 감소 추이가 다른 계절에 비해 약 해졌고, 서울, 제주, 경남, 전남, 전북 등 일부 지역에서는 봄, 여름철에 해당하는 4월부터 9월 사이에 오히려 증가 추이를 나타내기도 하였다. 반면, 농도가 높았던 겨울철에는 다른 계절에 비해 농도가 더 크게 감소하여 계절 차이가 줄어든 것으로 판단된다. 지난 17년간 계절별 아황산가스 배출 추이와 기상 요인의 변화가 계절 차이 감소에 영향을 주었을 것으로 예상된다.

2001년부터 2017년까지 아황산가스의 연평균 농도가 가장 높았던 울산의 계절 변화는 다른 지역들과는 다르다. 2000년대 초반에는 4, 5월달에 해당하는 봄, 최근에는 6, 7월달에 해당하는 여름철에 가장 고농도를 나타내었고, 가을과 겨울철에 낮은 농도를 나타내었다(그림 2).

Lee et al. (2011)에 의하면, 울산에서 다른 지역과는 다르게 봄과 여름철에 아황산가스 농도가 높은 계절 변화가 관찰되는 이유는 공단지역의 특성이 크고 계절풍의 영향이 있기 때문이다. 우리나라의 대표적인 공업지역인 울산은 다량의 산업용 연료를 연중 일정하게 사용하고 있어 공단에서의 배출도 연중 일정할 것으로 예상된다.

그림 2를 보면, 발전소와 제철소 등의 대형 배출원이 밀집해 있는 충남의 경우에도 아황산가스 농도의 계절 변화가 뚜렷하지 않은데, 충남 역시 다량의 산업용 연료를 연중 일정하게 사용하는 영향이 있는 것으로 추정된다. 지역별 아황산가스 농도의 계절 변화 원인을 구체적으로 파악하기 위해서는 기상 여건의 계절적인 차이를 상세하게 분석하는 것이 필요할 것이다.

2001년부터 2017년까지 아황산가스의 연평균 농도가 가장 낮았던 배경농도 지역 제주는 2001~2002년에는 다른 지역과 유사하게 여름철과 겨울철에 각

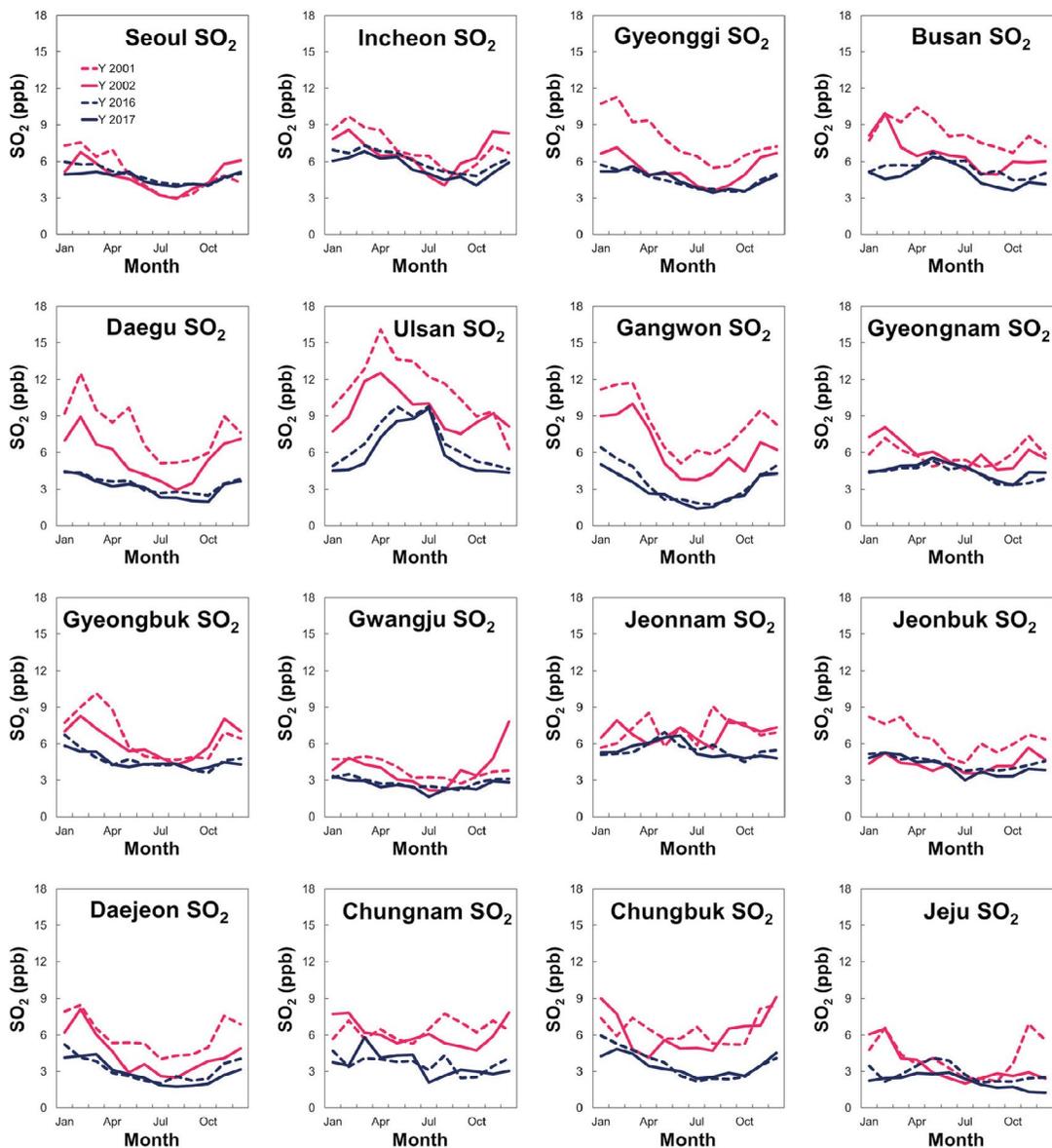


Fig. 2. Monthly variation of the sulfur dioxide (SO₂) concentrations in 2001, 2002, 2016, and 2017 by district (raw data: KECO, 2019).

각 저농도, 고농도를 보였으나 2016~2017년에는 봄철에 최고 농도를 나타내었다. 2016~2017년에 계절별 차이가 2001~2002년에 비해 줄어들었고, 2017년에는 겨울철에 최저 농도를 나타내기도 하여 제주에서의 아황산가스 농도 형성에 기여하는 요인에 큰 변

화가 있었을 것으로 추정된다.

3.3 황산화물 배출량과 아황산가스 농도 비 추이

지역 내 아황산가스 농도에 국지적인 황산화물 배

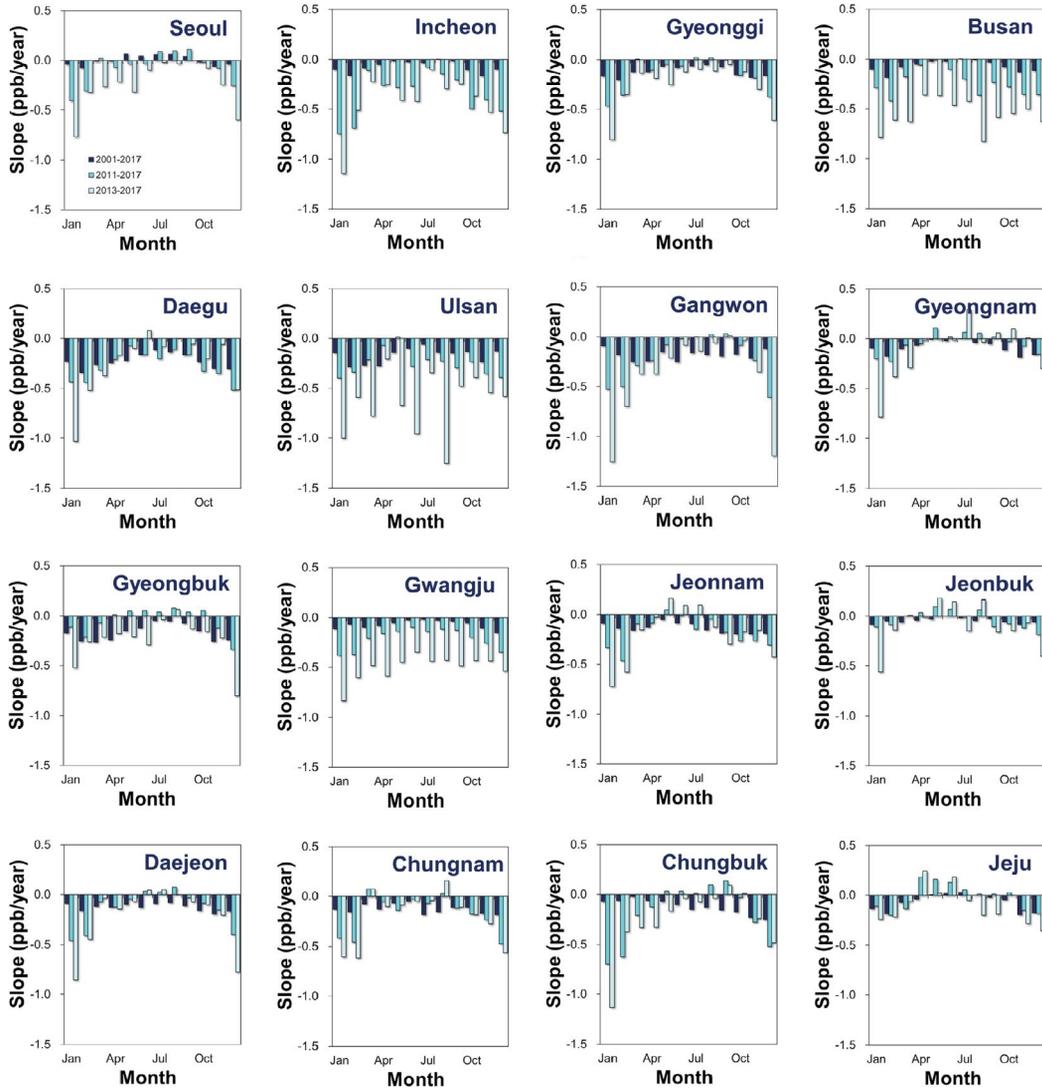


Fig. 3. Slopes of linear regression lines of the monthly variation of the sulfur dioxide (SO_2) concentrations between 2001 and 2017 by district (raw data: KECO, 2019).

출이 미치는 영향 정도를 파악하기 위하여 지역별 단위 면적당 황산화물 배출량 대비 아황산가스 농도(이하 $[\text{SO}_2 \text{ conc.}/\text{SO}_x \text{ emis.}/\text{area}]$) (그림 4(a))와 2001년 값으로 정규화한 결과(그림 4(b))를 나타내었다.

$[\text{SO}_2 \text{ conc.}/\text{SO}_x \text{ emis.}/\text{area}]$ 를 이용하여 지역 내 아황산가스 농도에 국지적인 배출이 얼마나 영향을 주었는지를 정량적으로 파악하기는 어렵다. 하지만 지

역별 비교를 통해 지역별로 국지 배출 기여 정도의 상대적인 차이를 파악하고, 연도별 변화를 통해 지역 내 아황산가스 농도에 국지 배출 기여의 변화를 파악할 수 있다(Yeo and Kim, 2020). 지역 내 대기 중 대기 오염물질 농도는 지역 내 배출과 외부 영향에 의해 주로 결정된다(Seinfeld and Pandis, 2016).

예를 들어, 한 지역 내 $[\text{SO}_2 \text{ conc.}/\text{SO}_x \text{ emis.}/\text{area}]$

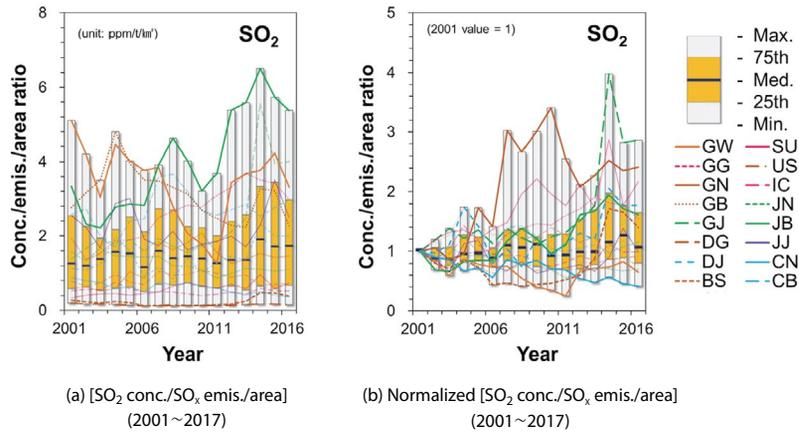


Fig. 4. Trends of the $[SO_2 \text{ conc.}/SO_x \text{ emis./area}]$, normalized $[SO_2 \text{ conc.}/SO_x \text{ emis./area}]$ by 2011 value, and $[SO_x \text{ emis./area } SO_2 \text{ conc.}]$ between 2001 and 2017 (raw data: KECO, 2019; NIER, 2020).

이 증가한 것은, 황산화물의 지역 내 배출량 대비 아황산가스 농도가 증가한 것이므로, 국지 배출 이외의 요인, 즉, 외부 유입에 의한 영향 증가 또는 고려하지 못한 배출원에서의 배출 증가가 아황산가스 농도를 증가시킨 것이라고 예상할 수 있다. 마찬가지로 한 지역 내 $[SO_2 \text{ conc.}/SO_x \text{ emis./area}]$ 이 다른 지역보다 큰 것은, 황산화물의 지역 내 배출량 대비 아황산가스 농도가 다른 지역보다 큰 것이므로, 외부 유입에 의한 영향 또는 고려하지 못한 배출원에서의 배출이 아황산가스 농도에 미치는 영향(기여)이 다른 지역보다 크다는 것을 예상할 수 있다.

그림 4에서 우리나라 16개 지역에서 2001년부터 2017년까지 전반적으로 $[SO_2 \text{ conc.}/SO_x \text{ emis./area}]$ 가 증가하였다는 것을 알 수 있다. 그림 4(a)를 보면, 2000년대 초반에는 강원에서 $[SO_2 \text{ conc.}/SO_x \text{ emis./area}]$ 값이 가장 컸고, 2000년대 중반 이후에는 전북에서 가장 큰 값을 나타내었다. 대부분의 기간 동안 가장 낮은 값을 나타낸 지역은 울산이었다. 이를 통해, 2000년대 중반 이후 우리나라 16개 지역 가운데 아황산가스 농도에 국지적인 배출의 영향을 가장 많이 받는 지역은 울산, 반대의 경우는 전북이라는 것을 알 수 있다.

해당기간 내에 2001년과 비교하여 값이 가장 많이

증가한 지역은 경남과 광주였고, 가장 많이 감소한 지역은 2000년대에는 주로 부산, 2010년을 전후하여서는 강원, 이후에는 충남이었다(그림 4(b)).

그림 5에서는 2001년과 2016년의 지역 내 아황산가스 농도에 국지적인 황산화물 배출이 미치는 영향(그림 5(a))과 2001년부터 2016년까지 해당 영향의 변화를 $[SO_2 \text{ conc.}/SO_x \text{ emis./area}]$ 에 대한 선형회귀식의 기울기로 살펴보았다. 동일한 기간 동안 아황산가스 농도에 대한 선형회귀식의 기울기도 함께 제시하였는데, 대부분의 지역에서 아황산가스 농도는 선형회귀식의 기울기가 음의 값을 나타내어 감소 추이라는 것을 보여준 반면, 일부 지역에서 $[SO_2 \text{ conc.}/SO_x \text{ emis./area}]$ 는 양의 값을 나타내어 증가하는 추이를 나타내었다.

울산에서의 2001년부터 2016년까지 $[SO_2 \text{ conc.}/SO_x \text{ emis./area}]$ 에 대한 선형회귀식의 기울기는 $-0.001 \text{ ppm/t/km}^2/\text{yr}$ (그림 5(b))로 국지 배출의 기여가 증가한 것으로 판단된다. 반면, 광주, 전북은 16개 지역 가운데 2001년부터 2016년까지 $[SO_2 \text{ conc.}/SO_x \text{ emis./area}]$ 값이 가장 크게 증가(그림 5(a), (b))하여 국지 배출의 기여가 가장 크게 감소하고 있다고 판단된다. 곧, 이들 지역에서는 다른 지역과 비교하였을 때, 배출량에 비해 농도가 높아지고 있어 알려지지

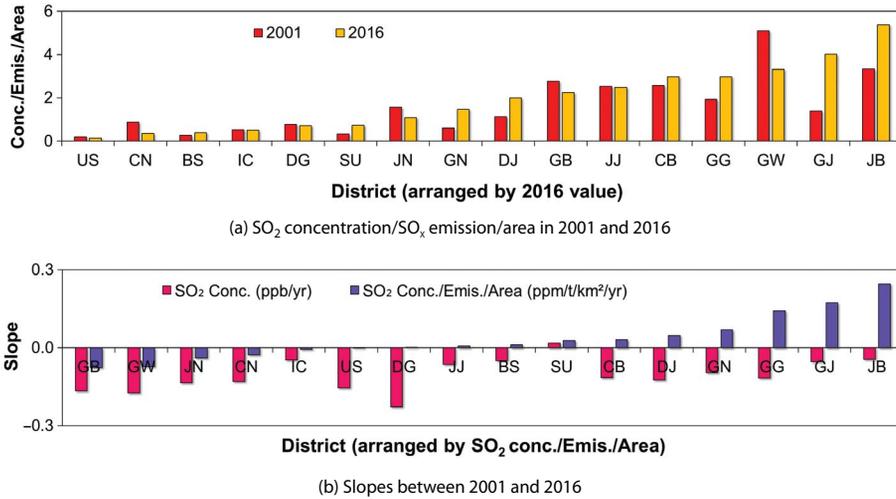


Fig. 5. Sulfur dioxide (SO₂) concentration per sulfur oxides (SO_x) emission per area (ppm/t/km²) ([SO₂ conc./SO_x emis./area]) in 2001 and 2016, and slopes of linear regression lines of the annual mean SO₂ concentrations, ([SO₂ conc./SO_x emis./area]) by districts between 2001 and 2016 in Korea (raw data: KECO, 2019).

않은 배출 또는 외부 영향의 기여가 증가하고 있다고 판단된다. 배경 지역인 제주에서도 광주, 전북과 유사한 추이를 나타내어 외부 영향의 기여가 있는 것으로 추정할 수 있다.

서울은 [SO₂ conc./SO_x emis./area]가 작은 지역에 해당하여 국지 배출의 기여가 다른 지역과 비교하여 상대적으로 큰 지역 중의 하나인데, 2001년부터 2016년까지 이 값이 증가하여 국지 배출의 기여가 점차 감소하고 있는 것으로 판단된다.

하지만 국지 배출에 의한 영향과 외부 영향에 대한 논의를 하기 위해서는 우리나라 배출량에 대한 검증이 선행되어야 한다. 최근 KORUS-AQ와 미세먼지 사업단 과제에서 항공 측정된 결과를 살펴보면, 국가 대기오염물질 인벤토리에서 제시하는 황산화물 등의 배출량이 과소평가되어 있다는 주장(Wong *et al.*, 2020; Park *et al.*, 2018)이 있으므로 배출량에 대한 검증 작업이 필요하다.

만일 대형 점오염원이 밀집한 울산, 충남에서의 황산화물 배출량이 과소 산정되어 배출량을 큰 값으로 변경하면 이들 지역에서의 [SO₂ conc./SO_x emis./area]은 더 작아지고, 결과적으로 국지 배출의 영향이

더 크게 추정될 수도 있을 것이다. 황산화물 배출량의 과소/과대 여부를 추정하기 위하여 국지 배출만 있을 경우 아황산가스 농도를 모델링으로 산정하여 [SO₂ conc./SO_x emis./area] 결과를 비교 및 평가할 수 있을 것이다. 만일 국지 배출량만 있는 경우의 [SO₂ conc./SO_x emis./area]이 해당 지역의 [SO₂ conc./SO_x emis./area]보다 크다면, 배출량은 과다 추정된 것으로 판단할 수 있다.

또한 국지 배출에 의한 영향과 외부 영향을 구명하기 위해서는 우리나라 지역간 이동에 대한 영향과 기여도에 대한 이해와 동북아 지역 다른 국가들과의 공동 연구를 통해 외부 영향 기여도를 결정하는 과정이 필요하다.

최근 중국의 대기오염물질 배출량이 감소하였다는 보고와 관련 연구가 많이 제시되고 있다. Woo *et al.* (2018)에 의하면, 2005년 이후 중국의 아황산가스 배출량이 지속적으로 감소하였고, Zheng *et al.* (2018)도 2010년부터 2017년까지 중국의 아황산가스 배출이 감소한 것으로 보고하였다. 따라서, 외부 영향을 구명하기 위해서는 이에 대한 고려가 필요하다. 하지만 우리나라의 황산화물 배출량(NIER, 2020)도 두 연구

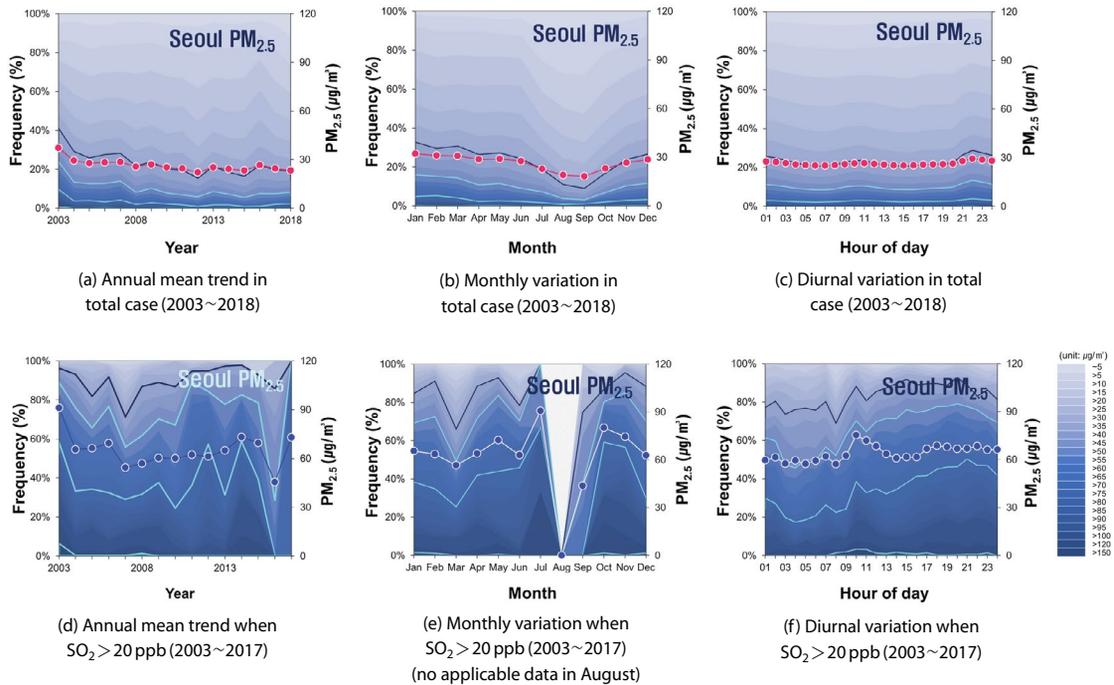


Fig. 6. Annual mean trends and average of monthly and hourly variations of the $PM_{2.5}$ concentrations (bold line with circle symbol in each figure), and frequency fraction trends by $PM_{2.5}$ concentration level by district between 2003 and 2018. The first, second, third, and fourth solid lines without any symbol in figures mean frequency fractions with $PM_{2.5}$ concentration > 35 , > 50 , > 75 , and $> 150 \mu\text{g}/\text{m}^3$, respectively, in total cases and cases when sulfur dioxide (SO_2) > 20 ppb, respectively. $PM_{2.5}$ data between 2003 and 2012 were used from 12 monitoring stations in Seoul same to the Yeo *et al.* (2019) (raw data: KECO, 2019; SMG, 2019).

에서 보고한 기간 동안 감소하였다는 점 또한 고려해야 한다. 예를 들어, 2015년 중국과 우리나라의 아황산가스와 황산화물 배출량(NIER, 2020)은 2010년과 비교하여 각각 15%와 12%가량 감소하였다.

3.4 서울 아황산가스, 황산염, $PM_{2.5}$ 농도의 상관성

최근 동북아 지역에서 고농도 입자 생성에서 황산염의 역할에 주목하여 황산염에 대한 관심이 증가하고 있다(Wang *et al.*, 2020; Xue *et al.*, 2019). 황산염은 아황산가스 반응에 의해 주로 생성되며 $PM_{2.5}$ 를 구성하는 주요 성분의 하나이다(Seinfeld and Pandis, 2016).

그림 6을 보면, 서울시의 아황산가스 농도가 20

ppb를 넘는 경우 $PM_{2.5}$ 의 연평균 농도는 전체 경우의 $PM_{2.5}$ 연평균 농도보다 두 배 이상 높았다. $PM_{2.5}$ 가 $50 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 이상인 고농도 빈도분율도 전체 경우에는 2008년부터 2018년까지 10% 미만이었던 반면, 아황산가스가 20 ppb를 넘는 경우에는 대부분의 연도에 60% 이상을 차지하여 아황산가스와 $PM_{2.5}$ 농도의 상관성이 높을 것으로 예상된다.

그림 7(a), (b), (c)에서 아황산가스 농도 구간별 아황산가스와 황산염, 황산염과 $PM_{2.5}$, 아황산가스와 $PM_{2.5}$ 의 상관관계를 각각 살펴보았다. 세 관계 모두에서 상관성이 높은 것을 확인할 수 있었다.

수도권에서는 액상 반응에서 산화제 가운데 오존이 황산염 생성에 가장 크게 기여하므로(Bae and Kim, 2003), 지표면 오존 농도가 높을수록 액상에서

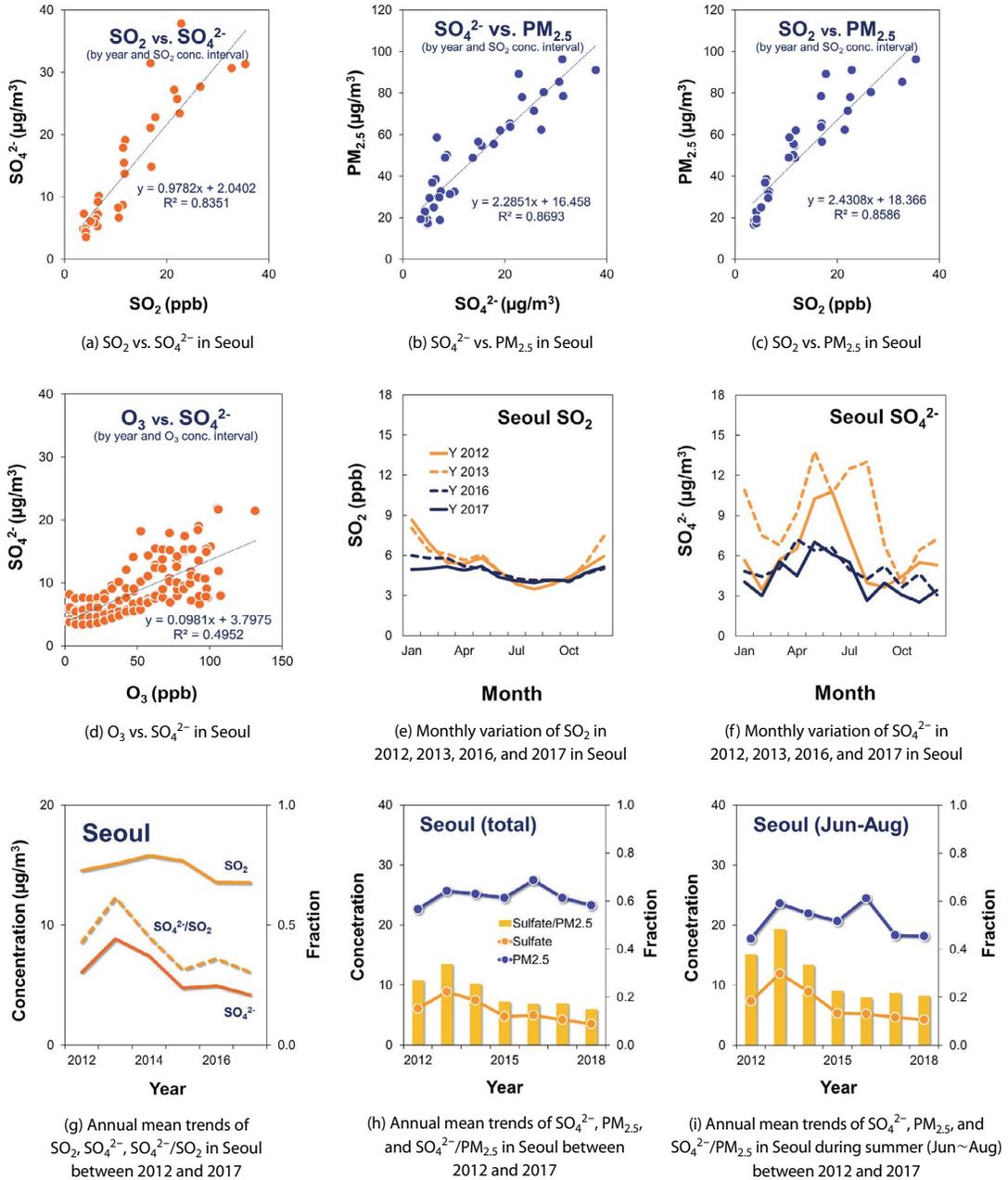


Fig. 7. Correlations between SO_2 , SO_4^{2-} , $\text{PM}_{2.5}$, and O_3 in Seoul (raw data: NIER, 2020; KECO, 2019).

의 반응성이 높아져 황산염 생성이 활발해질 것으로 예상된다. 그림 7(d)에서 오존 농도 구간별 오존과 황산염의 상관관계를 살펴보면, 오존과 황산염은 앞의

세 관계에 비해 상관성이 낮았지만 오존 농도가 높을수록 황산염의 농도가 높은 것을 확인할 수 있었다.

그림 2와 7(e)에서 서울의 여름철 아황산가스 농도는 최근 증가하였다는 것을 알 수 있다. 하지만 서울의 여름철 황산염 농도는 동일한 기간 동안 아황산가스 농도와는 상반되게 감소하여(그림 7(f)) 최근 아황산가스가 황산염으로 전환되는 비율이 낮아진 것으로 추정된다. 아황산가스가 황산염으로 전환되는 데에는 기상 요인을 비롯한 다양한 요인이 영향을 미치므로 전환 비율이 낮아진 원인을 파악하기 위해서는 추가적인 연구가 필요하다.

PM_{2.5} 농도 대비 황산염의 농도 비도 최근 감소하여 PM_{2.5} 생성에 황산염의 상대적인 기여가 줄어들었을 것으로 추정된다. PM_{2.5} 농도 대비 황산염의 농도 비는 전체 계절 평균(그림 7(h))에 비해 여름철(그림 7(i))에 더 크게 감소하여 서울의 여름철 PM_{2.5} 농도에 황산염 외 성분의 상대적인 기여가 증가하였을 것으로 추정된다. PM_{2.5} 생성 역시 기상 요인과 전구 물질의 종류와 양 등 다양한 요인에 의한 영향을 받으므로, 황산염과 PM_{2.5} 농도의 상관성을 규명하기 위해서는 추가적인 연구가 필요할 것이다. 예를 들어, 기상 요인의 영향으로 PM_{2.5} 농도가 높은 경우에는 여러 물질이 함께 높아질 가능성이 있다는 보고(Kim *et al.*, 2017)가 있다.

아황산가스와 황산염, 오존과 PM_{2.5}는 장거리 이동할 수 있는 물질이라는 점에도 주목해야 한다. 예를 들어, 그림 5(b)에서 서울의 [SO₂ conc./SO_x emis./area]가 2001년부터 2016년까지 증가하여 아황산가스 농도에서 2001년부터 2016년까지 국지 배출의 영향이 감소하고 있다는 것을 추정할 수 있고, 이를 통해 인천, 경기 등 인근 지역에서의 유입 또는 외부에서의 장거리 이동 영향이 증가하였을 것이라는 점을 추정할 수 있다.

그림 5를 보면, 인천은 [SO₂ conc./SO_x emis./area]가 작아 울산, 충남과 유사하게 국지 배출의 영향이 높은 지역이며, 서울과는 달리 2001년부터 2016년까지 이 값의 변화가 거의 없어 기간과 상관없이 다른 지역과 비교하여 상대적으로 국지 배출의 영향을 많이 받는 것으로 추정된다. 하지만 아황산가스 농도

자체는 2001년부터 2016년까지 감소하여 인천의 대기중 아황산가스가 인근 지역에 미치는 영향 정도가 크게 증가하지는 않았을 것으로 예상된다. 경기 역시 아황산가스 농도가 2001년부터 2016년까지 감소하였고, 서울과 유사하게 동일한 기간 동안 [SO₂ conc./SO_x emis./area]가 증가하여 국지 배출의 영향이 감소한 것으로 보인다.

따라서 서울의 아황산가스 연평균 농도가 전반적으로 감소하지 않은 것에 인천, 경기 등 인근 지역의 대기 중 아황산가스의 영향은 크지 않을 것으로 예상된다. 장거리 이동 영향이 있었다면, 서울에 영향을 주는 공기괴가 경기 또는 인천을 거쳐오며, 이들 지역에도 영향을 주었을 것으로 예상되는데, 경기의 경우 서울과 비슷한 추이를 나타내므로 장거리 이동의 가능성이 높은 것으로 판단된다. 인천은 한반도 서쪽의 황해를 지나오는 공기괴의 영향을 같이 받을 것으로 판단되지만, 인천에도 울산, 충남과 유사하게 국지 배출원이 다수 존재하여 대기오염물질 배출량이 많은 지역이므로 상대적으로 국지 배출의 영향이 높은 상태가 지속되는 것으로 추정된다. 또한 공기괴의 상층 이동으로 아황산가스가 외부에서 장거리 이동되어 오는 경우 해안 지역에서보다 내륙에서 수직혼합으로 더 크게 영향을 줄 수도 있을 것이다.

4. 결 론

우리나라의 16개 시도별 아황산가스 연평균 농도는 선진국 도시들에 비해서는 높은 수치지만, 2002년부터 16개의 모든 지역에서 10 ppb 미만을 유지하고 있으며, 2001년부터 2017년까지 전반적으로 농도가 가장 높았던 울산과 전기간 농도가 가장 낮았던 제주는 2017년에 각각 약 6 ppb와 2 ppb를 나타내었다. 앞으로 우리나라에서 선진국 도시들의 수준으로 아황산가스 농도를 저감하기 위해서는 더욱 세심한 관리 전략이 필요할 것으로 보인다.

지자체 단위에서 지역별 특성을 반영한 관리전략

을 수립하는 것이 효율적일 것이다. 예를 들어, 높은 [SO_x emis./ CO_2 emis.]를 보이는 지역에서는 이 값이 낮은 지역의 황산화물 배출 특성을 파악하고, 대기질 관리전략을 벤치마킹하는 것이 방법이 될 수 있다.

[SO_2 conc./ SO_x emis./area]가 낮은 값을 보이는 지역의 경우, 아황산가스 농도에 황산화물 국지 배출의 기여가 다른 지역에 비해 상대적으로 큰 것으로 추정되므로 국지 배출을 관리하기 위한 추가적인 제어 전략을 수립할 필요가 있을 것이다. 하지만 본 연구의 결과는 기존에 알려진 배출량만을 적용한 것이라는 점에 주의가 필요하다.

국지 배출에 의한 영향과 외부 영향에 대한 논의를 하기 위해서는 우리나라 배출량에 대한 검증이 선행되어야 하고, 우리나라 지역간 이동에 대한 영향과 기여도에 대한 이해와 동북아 지역 다른 국가들과의 공동 연구를 통해 외부 영향 기여도를 결정하는 과정이 필요하다.

본 연구에서는 아황산가스의 농도구간별 빈도분율을 계산할 때, 10 ppb까지는 1 ppb 단위로 구간을 설정하여 빈도를 구하였는데, 우리나라 아황산가스의 시간당 농도가 대부분 한자리수이기 때문이다. 지금까지의 추이를 보면 앞으로도 우리나라 아황산가스 농도는 한자리 수를 유지할 것으로 기대되므로 아황산가스 측정 결과의 해상도를 높이는 전략이 필요하다. 현재 우리나라 아황산가스 농도의 최종 유효자리수는 0.001 ppm (1 ppb)인데, 환경부와 국립환경과학원 (2019)에서 제시하는 '대기오염측정망 설치·운영 지침'에서는 대기측정망 장비보유 기준에서 아황산가스의 검출 한계는 0.1 ppb 이하(MOEK and NIER, 2019)이므로, 0.1 ppb 단위로 농도를 제시하는 방법을 생각할 수 있다.

우리나라 아황산가스 농도의 계절 차이는 줄어들었다. 서울의 경우 여름철 아황산가스 농도는 최근 증가한 반면, 황산염은 감소하여 아황산가스가 황산염으로 전환되는 비율이 줄어든 것으로 추정된다. 최근 $PM_{2.5}$ 에서 황산염의 비율 또한 감소하여 $PM_{2.5}$ 생성에 기여하는 전구 물질의 종류와 양 또는 기상 요

인에 변화가 있을 것으로 추정되며 원인 파악을 위한 추가적인 연구가 필요하다.

본 연구에서는 서울의 아황산가스와 황산염, $PM_{2.5}$ 농도의 상관성이 매우 높다는 것을 확인할 수 있었다. 아황산가스 농도가 높을 때 $PM_{2.5}$ 농도와 고농도 비율이 증가하는 것 또한 확인할 수 있었다. 이 결과로 $PM_{2.5}$ 고농도 발생 관리에 아황산가스 제어 정책이 도움이 될 것으로 기대된다.

감사의 글

이 논문은 2020년도 정부(미래창조과학부; 교육부)의 재원으로 한국연구재단의 지원(NRF-2019M1A2A2103953; NRF-2020R1I1A1A01054651)를 받아 수행된 연구입니다.

References

- Bae, S.Y., Kim, Y.P. (2003) The relative contribution of SO_2 -to-sulfate conversion processes over the Metropolitan Seoul Area, *Journal of Korean Society for Atmospheric Environment*, 19(4), 451-465 (in Korean with English abstract).
- Bureau of Environment, Tokyo (BOET) (2020) Air quality control, <https://www.kankyo.metro.tokyo.lg.jp/en/automobile/index.html>, Accessed August 15, 2020.
- Department for Environment, Food and Rural Affairs (Defra) (2020) Air information resource - Annual and exceedance statistics, <https://uk-air.defra.gov.uk/data> (Accessed August 15, 2020).
- European Commission (EC) (2020) Air quality standards, <https://ec.europa.eu/environment/air/quality/standards.htm> (Accessed August 15, 2020).
- Ghim, Y.S., Kim, C.H. (2013) Regional Trends in Short-Term High Concentrations of Criteria Pollutants from National Air Monitoring Stations, *Journal of Korean Society for Atmospheric Environment*, 29(5), 545-552, (in Korean with English abstract). <https://doi.org/10.5572/KOSAE.2013.29.5.545>
- Kim, H.C., Kim, S., Kim, B.-U., Jin, C.-S., Hong, S., Park, R., Son, S.-W., Bae, C., Bae, M., Song, C.-K., Stein, A. (2017)

- Recent increase of surface particulate matter concentrations in the Seoul Metropolitan Area, Korea, *Scientific Reports*, 7, 4710. <https://doi.org/10.1038/s41598-017-05092-8>
- Kim, Y.P., Lee, G. (2018) Trend of air quality in Seoul: Policy and science, *Aerosol and Air Quality Research*, 18, 2141-2156. <https://doi.org/10.4209/aaqr.2018.03.0081>
- Kim, Y.P., Yeo, M.J. (2013) Trend of the concentrations of the criteria Pollutants over Seoul, *Journal of Korean Society for Atmospheric Environment*, 29(4), 369-377, (in Korean with English Abstract). <https://doi.org/10.5572/KOSAE.2013.29.4.369>
- Korea Environment Corporation (KECO) (2019) Final confirmation annual data download. http://www.airkorea.or.kr/web/pastSearch?pMENU_NO=123. Accessed April 25, 2019 (in Korean).
- Lee, Y.-S., Choi, S.-D., Kwon, H.-Y., Kim, C.-S., Son, H.-S., Ye, J. (2011) Temporal and spatial distribution of sulfur dioxide in Ulsan, Korea, *Journal of the Korean Society for Environmental Analysis*, 14(4), 249-256 (in Korean with English Abstract).
- Ministry of Ecology and Environment, China (MOEEC) (2020) Ambient air quality standards (GB 3095-2012). http://english.mee.gov.cn/Resources/standards/Air_Environment/quality_standard1/201605/t20160511_337502.shtml (Accessed August 15, 2020).
- Ministry of Environment, Korea (MOEK), National Institute of Environmental Research (NIER) (2019) Guidelines for the air pollutant monitoring network installation and operation, Sejong (in Korean).
- Ministry of the Environment, Japan (MOEJ) (2020) Environmental Quality Standards in Japan - Air Quality, <https://www.env.go.jp/en/air/qaq/qaq.html> (Accessed August 15, 2020).
- Ministry of Trade, Industry and Energy (MOTIE) (2019) Third energy master plan, Sejong (in Korean).
- National Institute of Environmental Research (NIER) (2018) Annual report of air quality in Korea, 2017, Incheon (in Korean).
- National Institute of Environmental Research (NIER) (2019) Annual report of air quality in Korea, 2018, Incheon (in Korean).
- National Institute of Environmental Research (NIER) (2020) Emissions by sector and species. <http://airemiss.nier.go.kr/mbshome/mbsh/airemiss/index.do>. Accessed June 23, 2020 (in Korean).
- Park, M., Woo, J.-H., Kim, Y., Kim, J., Jang, Y., Diskin, G., Weinheimer, A., Huey, G. (2018) Validation of the large power plants emissions over South Korea using NASA KORUS-AQ aircraft field campaign, EGU General Assembly Conference Abstracts, April 2018.
- Seinfeld, J.H., Pandis, S.N. (2016). *Atmospheric chemistry and physics: From air pollution to climate change*, third edition, John Wiley & Sons Inc, Hoboken, New Jersey, USA.
- Seoul Metropolitan Government (SMG) (2019) PM_{2.5} data monitored hourly from the air pollutants monitoring sites in Seoul, Seoul.
- The Observatory of Air Quality in the Paris Region (AIRPARIF) (2020) Air quality in the Paris region in 2017: summary, Paris.
- Wang, J., Li, J., Ye, J., Zhao, J., Wu, Y., Hu, J., Liu, D., Nie, D., Shen, F., Huang, X., Huang, D.D., Ji, D., Sun, X., Xu, W., Guo, J., Song, S., Qin, Y., Liu, P., Turner, J.R., Lee, H.C., Hwang, S., Liao, H., Martin, S.T., Zhang, Q., Chen, M., Sun, Y., Ge, X., Jacob, D.J. (2020) Fast sulfate formation from oxidation of SO₂ by NO₂ and HONO observed in Beijing haze, *Nature Communication* 11, 2844. <https://doi.org/10.1038/s41467-020-16683-x>
- Wong, G., Mielnik, A., Sarkar, C., Jeong, D., Guenther, A., Kim, S.W. (2020) Aircraft observation of trace gases - top-down emission constraints and their impacts to air quality, Task workshop for the fine particulates, Held on January, 20, 2020.
- Woo, J.-H., Bu, C., Kim, J., Ghim, Y.S., Kim, Y. (2018) Analysis of Regional and Inter-annual Changes of Air Pollutants Emissions in China. *Journal of Korean Society for Atmospheric Environment*, 34(1), 87-100, (in Korean with English abstract). <https://doi.org/10.5572/KOSAE.2018.34.1.087>
- Xue, J., Yu, X., Yuan, Z., Griffith, S.M., Lau, A.K.H., Seinfeld, J.H., Yu, J.Z. (2019) Efficient control of atmospheric sulfate production based on three formation regimes. *Nature Geoscience*, 12, 977-982. <https://doi.org/10.1038/s41561-019-0485-5>
- Yeo, M.J., Im, Y.S., Yoo, S.S., Jeon, E.M., Kim, Y.P. (2019) Trends of the PM_{2.5} concentrations and high PM_{2.5} concentration cases by local area in Korea, *Particle and Aerosol Research*, 15(2), 45-56, (in Korean with English abstract). <https://doi.org/10.1629/jpar.2019.15.2.045>
- Yeo, M.J., Kim, Y.P. (2019) Trends of the PM₁₀ concentrations and High PM₁₀ concentration cases in Korea, *Journal of Korean Society for Atmospheric Environment*, 35(2), 249-264, (in Korean with English abstract). <https://doi.org/10.5572/KOSAE.2019.35.2.249>
- Yeo, M.J., Kim, Y.P. (2020) Trends in the concentrations of the criteria air pollutants and factors affecting the trends in South Korea, submitted.

Zheng, B., Tong, D., Li, M., Liu, F., Hong, C., Geng, G., Li, H., Li, X., Peng, L., Qi, J., Yan, L., Zhang, Y., Zhao, H., Zheng, Y., He, K., Zhang, Q. (2018) Trends in China's anthropogenic emissions since 2010 as the consequence of clean air actions, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 18, 14095-14111. <https://doi.org/10.5194/acp-18-14095-2018>

Authors Information

여민주 (이화여자대학교 환경공학과 연구교수)

김용표 (이화여자대학교 화학신소재공학과 교수)