

## PA60) 지상 대기질 측정 자료를 이용한 부산 지역 2차 미세먼지 생성량 추정

### Estimation of Secondary PM<sub>10</sub> Concentrations Using Air Quality Data in Busan

김 지 아 · 김 철 희<sup>1)</sup>

국립환경과학원 지구환경연구소, <sup>1)</sup>부산대학교 대기과학과

#### 1. 서 론

대기 중에 부유하는 에어로졸은 PM<sub>10</sub>과 같은 형태로 대도시의 입자상 오염물질로 존재하면서 인체에 매우 해로운 영향을 준다. 뿐만 아니라 에어로졸은 지구온난화와 같은 전지구규모의 대기환경에 매우 중요하게 작용하는 데 직접적으로는 빛의 산란 또는 흡수작용으로 복사 평형에 영향을 미치며, 간접적으로는 구름 응결핵으로 작용하여 알베도와 구름의 수명에 영향을 미친다(Toon, 1995). 또한 PM<sub>10</sub>을 포함한 대기 중의 스모그 층에 의해 태양에너지의 흡수과정은 오히려 구름의 운량을 감소시키는 작용으로 영향을 주기도 한다(Kiehl and Briegleb, 1993; Twomey et al., 1984).

최근에는 2차 에어로졸에 대한 연구가 국내외적으로 많아지고 있다. 그 중에서 2차 PM<sub>10</sub>의 생성에 관한 정량적 연구는 일반적으로 반응식을 통해 추정 하거나 수용모델을 이용한 배출원 기여도 분석, 모델링을 통한 대기화합물의 수지분석 등을 통해 유추할 수 있다. 그러나 2차 에어로졸의 생성량에 대한 정량적 연구 결과가 여전히 불확실성을 포함하고 있는 것이 현실이다.

본 연구에서는 환경부 산하 대기질 측정망 자료 중에서 2000년에서 2006년까지의 부산 지역 자료를 이용하여 2차 생성된 PM<sub>10</sub> 농도 및 그 일변화를 추정하였다. 우선 CO를 1차 PM<sub>10</sub> 농도의 추적자(tracer)로 하여, 광화학 반응이 약할 때의 시간별 PM<sub>10</sub> 농도와 CO농도의 비율을 계산하였다. 그 다음 계산된 비율을 광화학 반응이 활발할 때에 적용하여 산출된 2차 PM<sub>10</sub> 농도의 일변화 경향과 특성을 자세히 살펴 보았다.

#### 2. 연구 방법

CO와 PM<sub>10</sub>이 대부분 동일한 배출원이라는 점에서 광화학 반응이 매우 약할 때의 시간별 측정된 PM<sub>10</sub> 농도를 1차 PM<sub>10</sub> 농도로 가정하고, 이때의 PM<sub>10</sub>과 CO농도의 비율을 계산하여 광화학 반응이 활발한 날의 CO와 PM<sub>10</sub> 농도로부터 1차 PM<sub>10</sub> 농도를 분리함으로써 최종적으로 2차 PM<sub>10</sub> 농도를 추정하였다. 따라서 광화학 반응이 약한 날에 측정된 CO농도를 1차 PM<sub>10</sub> 농도의 추적자로 활용하기 위해서는 먼저 광화학 반응이 약한 날과 활발했던 날을 분류해야 하므로, 광화학 반응이 상대적으로 활발한 5~8월의 기간 중에서 황사일과 강수일, 그리고 일요일을 제외하였다. 또한 동기간의 오존의 최대농도와 최소농도의 차이( $\Delta O_3, \max-\min = O_{3, \max} - O_{3, \min}$ )와 하루 일사량의 적분값을 구하여 광화학 반응이 약한 경우(case-i), 광화학 반응이 보통인 경우(case-ii), 광화학 반응이 활발한 경우(case-iii)로 분류하였다(표 1). 이에 따라 광화학 반응이 약한 경우에 1차 배출된 PM<sub>10</sub>과 CO의 두 농도의 비(=PM<sub>10</sub>/CO)를 구하여 광화학 반응이 활발한 경우의 1차 PM<sub>10</sub> 농도를 추정하는 지표로 사용하였다.

이상의 광화학 반응이 활발한 경우의 2차 PM<sub>10</sub> 농도 추정 방법을 순서대로 정리하여 식(1)~식(4)에 요약하였다(Chang and Lee, 2007).

$$(PM_{10})_{p,M,h} = CO_{M,h} \times (PM_{10}/CO)_{p,L,h} \quad (1)$$

$$(PM_{10})_{p,H,h} = CO_{H,h} \times (PM_{10}/CO)_{p,L,h} \quad (2)$$

$$(PM_{10})_{sec,M,h} = (PM_{10})_{obs,M,h} - (PM_{10})_{p,M,h} \quad (3)$$

$$(PM_{10})_{sec,H,h} = (PM_{10})_{obs,H,h} - (PM_{10})_{p,H,h} \quad (4)$$

여기서 첨자 p는 1차(primary) 농도를, sec는 2차(secondary) 농도를, 그리고 h는 시간별 자료임을 나타낸다. 또한 광화학 반응의 크기를 나타내는 첨자인 L, M, H는 각각 광화학 반응이 약한 경우, 보통인 경우, 활발한 경우를 나타낸다. 각 팔호속의 농도는 농도 자료의 50%째 값을 나타낸다. 식(1)과 식(3)은 광화학 반응이 보통일 때의 1차 및 2차 PM<sub>10</sub> 농도를 구하는 식이며, 식(2)와 식(4)는 광화학 반응이 활발한 경우의 1차 및 2차 PM<sub>10</sub> 농도를 구하는 식이다.

Table 1. Range of  $\Delta O_3$ , max-min and accumulated insolation in Busan for the classification of cases.

case- i	$\Delta O_{3, \text{max-min}} \leq 45 \text{ppb}$ , accumulated insolation $\leq 6000 \text{W/m}^2$
case- ii	$45 < \Delta O_{3, \text{max-min}} \leq 65 \text{ppb}$ , $3000 < \text{accumulated insolation} < 7000 \text{W/m}^2$
case- iii	$\Delta O_{3, \text{max-min}} > 65 \text{ppb}$ , accumulated insolation $> 5000 \text{W/m}^2$

### 3. 결과 및 고찰

그림 1은 식(1)과 식(2)에서 추정된 1차 PM<sub>10</sub>을 식(3)과 식(4)에 대입하여 광화학 반응 강도별로 산출한 2차 PM<sub>10</sub>의 일변화 경향을 나타낸 것이다. 전반적으로 광화학 반응이 활발할수록 2차 PM<sub>10</sub> 농도의 시간은 오후로, 그리고 경향은 높게 나타났다.

광화학 반응이 보통인 경우(case-ii)의 2차 PM<sub>10</sub> 생성량은 새벽에 주로 크게 나타났으며 그 양도 크지 않았다(그림 1a). 오전 10시에 19.6  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 의 최대농도가, 밤 12시에 6.2  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 의 최소농도가 나타났으며 다른 시간대와 비교할 때 큰 차이를 보이지 않은 것으로 보아 광화학 반응이 보통인 구간에서는 2차 생성되는 PM<sub>10</sub>의 질량농도가 적어서 일변화 특성이 뚜렷하게 나타나지 않은 것으로 판단된다. 또 적은 농도 수준이지만 오히려 새벽에 높은 값을 보이는 것은 안개나 박무의 형성, 그리고 안정한 대기의 영향이 복합적으로 연관된 것으로 판단되며, 측정 자료의 누락 시간대가 야간에 많은 점도 무시할 수 없을 것으로 보인다. 향후 보다 많은 측정 자료를 분석하면 더 정확한 추정이 가능할 것으로 보인다.

반면 광화학 반응이 매우 활발한 경우(case-iii)에는 상대적으로 뚜렷한 일변화 경향이 나타났다(그림 1b). 특히 낮 동안에는 일부 시간대를 제외하고는 점차 증가하여 광화학 반응이 활발한 오후에 최고 농도가 나타났다. 오후 1시에 33.2  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 의 최대농도가 나타났으며 야간에 들어서면서 서서히 감소하여 아침 6시에 11.7  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 의 최소농도가 나타났다. 이처럼 광화학이 활발한 구간에서는 광화학 반응이 매우 활발하여, 2차 PM<sub>10</sub> 질량농도는, 비록 피크 시간대의 차이는 있지만, 전반적으로 O<sub>3</sub> 농도의 일변화 패턴과 유사하게 나타났다. 이것은 광화학 반응이 보통인 경우(그림 1a)와는 달리 광화학 반응에 의한 2차 PM<sub>10</sub> 생성량이 잘 반영된 것으로 분석된다.

한편, 광화학 반응에 따른 1차와 2차 PM<sub>10</sub> 질량농도가 total-PM<sub>10</sub>에 얼마나 기여하는 가를 비율(%)로 계산했을 때, 광화학 반응이 보통인 경우에는 1차 PM<sub>10</sub>이 평균이 48.9  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 으로 측정된 total-PM<sub>10</sub> 농도의 78.4%를 차지하였고, 2차 PM<sub>10</sub>은 평균이 13.4  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 으로 21.6%를 차지하였다.

반면, 광화학 반응이 활발한 경우에는 1차 PM<sub>10</sub>이 평균이 57.7  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 으로 측정된 total-PM<sub>10</sub> 농도의 70.9%를 차지하였고, 2차 PM<sub>10</sub>은 평균이 23.0  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 으로 29.1%를 차지하여 예상대로 광화학 반응이 활발할수록 2차 생성되는 PM<sub>10</sub> 농도가 차지하는 비율이 높아졌음을 알 수 있었다. 이렇게 오존 농도가 높고 일사량이 클수록 2차 PM<sub>10</sub> 농도 생성량이 많고 결국 total-PM<sub>10</sub> 질량농도가 증가하는 사실을 분명하게 확인할 수 있다.

이에 대하여 보다 심도 있는 결과를 도출하기 위해서는 더 상세한 모델링 연구 혹은 실험연구가 필요할 것으로 사료되며, 향후 최근 측정 자료를 보충하여 지속적으로 연구를 할 예정이다.

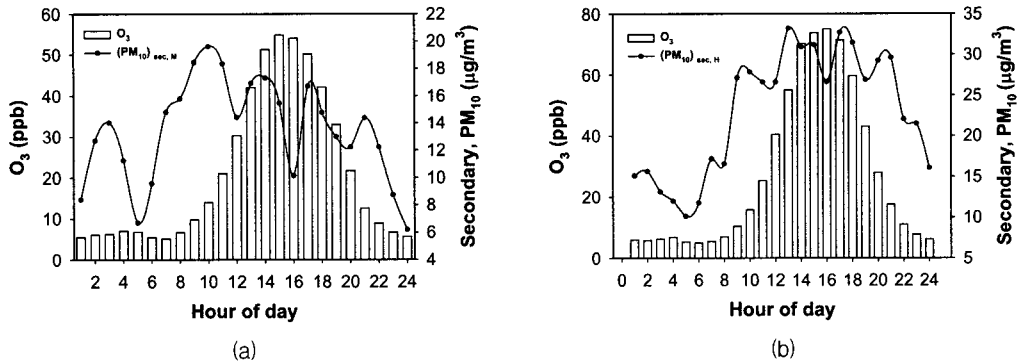


Fig. 1. Diurnal variations of estimated secondary PM<sub>10</sub>, O<sub>3</sub> at different photochemical activities of (a) case-ii, and (b) case-iii, respectively, in Busan.

### 사 사

이 논문은 2005년 정부 (교육인적자원부)의 재원으로 학술진흥재단의 지원을 받아 수행된 연구(KRF-2005-003-C00176)입니다.

### 참 고 문 헌

- Chang, Shuenn-Chin, and Chung-Te. Lee (2007) Secondary aerosol formation through photochemical reactions estimated by using air quality monitoring data in Taipei City from 1994 to 2003, *Atmospheric Environment*, 41, 4002-4017.
- Keihl, J. T. and B. P. Briegleb (1993) The relative roles of sulfate aerosols and greenhouse gases in climate forcing, *Science*, 260, 311-314.
- Toon, O. B. (1995) Modeling the relationships between aerosol properties and the direct and indirect effects of aerosols on climate, *Aerosol forcing of climate*, 197-213.
- Twomey, S. A., M. Piepgrass, and T. Wolfe (1984) An assessment of the impact of pollution on global cloud albedo, *Tellus*, 36B, 243-249.