

## 시정장애현상 원인과 그 규명방법 : 수도권 지역의 시정장애현상 연구를 위하여

### Cause and Verification of Visibility Impairment Phenomenon : Related to Seoul Area Visibility Study

백 남 준 · 김 태 오 · 김 용 표 · 문 길 주

한국과학기술연구원 환경연구센터

Nam-Jun Baik, Tae-Oh Kim, Yong Pyo Kim, Kil-Choo Moon

Environment Research Center, Korea Institute of Science and Technology

#### Abstract

Visibility impairment phenomenon due to various air pollutants is a highly complex problem. To understand this problem in Seoul, (1) theoretical background of visibility impairment; (2) methods to quantify visual range and to assess contribution of each air pollutant to the visibility impairment problem; and (3) previous field measurements and modeling studies, both in Korea and abroad, are critically reviewed.

#### 1. 서 론

인구증가 및 산업발전에 따른 각종 자원과 에너지 사용량의 증가로 우리나라, 특히, 인구 및 시설의 집중도가 심한 수도권지역의 환경오염은 크게 사회문제화 되어 있다. 표 1. 1에서 보듯이, 서울특별시의 경우, 전국토(남한)의 0.6% 정도의 면적에 전체 인구의 약 25%가 거주하고 있으며, 전국등록 차량의 1/3 이상이 집중되어 있다. 표 1. 1에 나타나 있는 인천직할시와 그 외 수원시, 안양시 및 다른 수도권지역까지 포함하면 그 집중현상은 더욱 심하다. 이에 따라 수도권지역의 대기오염물질 배출량은 표 1.2에 나타나 있듯이 전체배출량의 큰 부분을 차지하고 있다.

한편 표 1.3에 나타나 있듯이 1987년부터 1992년 사이에 대기환경기준에 따라 측정된 서울시의 대기오염도에 의하면 이산화황(SO<sub>2</sub>), 일산화탄소(CO), 총부유진(TSP) 등의 주요 대기환경지표는 개선되고 있는데, 이는 저황 청정연료의 보급 및 사용과 대기오염물질 배출시설의 단속 등의 지속적인 정부 및 국민의 노력에 힘입은 바 크다. 그러나 일반국민

들, 특히 수도권 지역 주민들이 느끼는 체감대기오염도는 저하되기보다 오히려 높아지고 있다. 특히, 스모그(smog) 등의 일반국민들이 쉽게 대기오염과 연관시켜서 생각할 수 있는 시정장애현상(visibility impairment 또는 visibility reduction)은 표 1.4에서 보듯이 그 발생회수가 오히려 증가하고 있으며, 이에 대해서는 그 원인규명이나 저감대책 수립이 되어있지 않고 있다.

시정장애현상은 안개(fog), 황사현상과 같이 자연적인 원인에 의한 것과 스모그, 연무 등과 같이 인위적인 원인에 의한 것으로 분류할 수가 있다. 이 총설에서는 자연적인 원인에 의한 시정장애현상에 대해서는 다루지 않았다. 그러나, 안개와 같은 경우에도 대기오염이 심할 경우에는 비균질 핵형성(heterogeneous nucleation)의 기여도 증가에 따라 그 정도가 심해질 수가 있으며, 뒤에 다시 언급되겠지만 황사현상도 최근에는 인위적인 대기오염원과 관련되어 주목을 받고 있다. 이와 같은 경우는 인위적인 시정장애현상과 관련지어 취급하였다.

영국 런던의 경우에는 17세기부터 시정 측정기록이 있지만(Brimblecombe, 1982) 이는 주로 정량화

Table 1. 1. Degree of concentration of population and facilities in Seoul metropolitan area<sup>1)</sup>.

	Korea	Seoul	Inchon
Area(km <sup>2</sup> )	99,300	605( 0.61)	325(0.34)
Population	43,520,199	10,627,790(24.4)	1,818,293(4.2)
Motor vehicle registration <sup>2)</sup>	3,394,803	1,193,633(35.2)	148,517(4.4)
Number of air discharge facilities	25,943	3,821(14.7)	1,747(5.8)
Number of noise and vibration discharge facilities	31,088	4,109(13.2)	2,498(9.4)

1) Area and population; Korea Environment Yearbook, 5 (1992)

Other items; *ibid*, 4 (1991); numbers in the parenthesis are percent values

2) Motorcycle excluded

Table 1. 2. Degree of concentration of various air pollutant emissions in Seoul metropolitan area<sup>1)</sup>.

	Korea	Seoul	Inchon
Sulfur dioxide (SO <sub>2</sub> )	1,610,960 1,597,780	138,035 (8.6) 123,221 (7.7)	86,456 (5.4) 57,738 (3.6)
Carbon monoxide (CO)	1,991,065 1,759,505	639,600 (32.1) 531,881 (30.2)	93,218 (4.7) 74,632 (4.2)
Hydrocarbons (THC)	220,711 199,910	52,106 (23.6) 59,038 (29.5)	9,464 (4.3) 8,863 (4.4)
Nitrogen dioxide (NO <sub>2</sub> )	926,065 878,389	128,423 (13.9) 127,237 (14.5)	55,761 (6.0) 39,024 (4.4)
Total Suspended Particulates(TSP)	420,318 431,375	48,947 (11.6) 42,574 (10.2)	13,873 (3.3) 10,485 (2.4)
No. of inspection of air discharge facilities	46,566 52,576	8,289 (17.8) 5,366 (10.2)	2,712 (5.8) 2,570 (4.9)

1) First row; 1990 data, Second row; 1991 data  
Numbers in the parenthesis are percent values

Table 1. 3. Trend of air pollutant concentrations in Seoul<sup>1)</sup>.

Pollutants	Year					
	1987	1988	1989	1990	1991	1992 <sup>2)</sup>
Sulfur dioxide(0.05 ppm)	0.056	0.062	0.056	0.051	0.043	0.035
Carbon monoxide(8 ppm)	3.2	2.8	3.2	2.6	2.2	1.9
Hydrocarbons(3 ppm)	2.7	2.6	2.7	2.9	2.8	2.8
Nitrogen dioxide(0.05 ppm)	0.033	0.033	0.027	0.030	0.033	0.031
Total Suspended Particulates (150 mg/m <sup>3</sup> )	175	179	149	150	121	97
Oxidants(O <sub>3</sub> )(0.02 ppm)	0.010	0.009	0.008	0.009	0.012	0.014

1) Korea Environment Yearbook, 5 (1992)

Numbers in the parenthesis are yearly average values

2) Data for 1992 are from Ministry of Environment

Table 1. 4. Trend of visual range in Seoul<sup>1)</sup>.

Year Time	1985	1990
9 a.m.	122	134
Noon	92	95
3 p.m.	57	63
6 p.m.	41	57

1) No. of day with visual range being equal to or smaller than 5 km

하기 힘든 자료들이며, 시정장애현상을 정량적이고 과학적으로 연구하기 시작한 것은 급속한 도시화와 산업발전으로 인하여 대규모로 시정장애현상이 발생한 20세기 후반, 특히 1970년대 이후이다. 그 동안의 외국에서의 시정장애현상에 관한 연구는 크게 세가지로 나눌 수 있다: (1) 시정을 정량적으로 신뢰성있게 측정하는 장치의 개발 및 이용; (2) 시정에 큰 영향을 미치는 대기중 오염물질의 특성을 알기 위한 채취 및 분석장치, 방법의 개발 및 적용; 그리고 (3) 이러한 측정결과를 해석하여 주원인을 규명하는 모사 프로그램의 개발 및 적용 등이다.

인위적인 원인에 의한 시정장애현상에 대한 이론적인 연구결과 및 외국에서의 측정, 분석결과에 의하면, 시정장애현상의 직접적인 원인은 주로 부유분진(suspended particles) 또는 에어로졸(aerosol)이라 불리는 대기중에 떠있는 입자, 특히 0.1 $\mu$ m-2.0 $\mu$ m 크기의 미세입자들에 의한 빛의 산란 및 흡수현상이다(Friedlander, 1977; Waggoner et al., 1981). 이들 입자들은 각종 오염원에서 직접 배출되기도 하지만, 대부분 대기중에서 1차 오염물질들이 서로 반응, 응축, 응집하여 생성, 성장하기 때문에 2차 에어로졸이라고 불린다. 이들 2차 에어로졸의 생성 및 성장, 그리고 여러특성(크기, 성분, 농도)은 1차 오염물질들인 기체상의 SO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub>, CO, O<sub>3</sub>, 총 탄화수소(THC) 등과 부유분진의 농도와, 온도, 습도, 풍향, 풍속, 일사량, 혼합고 등의 여러 기상조건 및 지형적인 조건의 영향을 받게되며, 이들 2차 에어로졸의 입경분포(size distribution), 화학성분, 수분함량 등의 여러 인자들이 시정장애현상에 영향을 미친다. 기상조건 및 지형적인 조건은 한 지역의 시정장애현상을 이해하는데 있어서 매우 중요한 변수들이나, 지면관계상 이 논문에서는 인위적인 대기오염물질에 의한 시정장애현상만을 취급하였다.

또한 시정장애현상의 주 원인인 미세입자들은 인체내의 기관지 및 폐 내부까지 들어가기 쉬운 입자 크기에 해당되는 동시에, 대부분의 경우에 주성분중

의 하나인 무기 이온들에 의해 산성도를 띠고 있으므로(Ruprecht and Sigg, 1990), 시정장애현상이 발생하는 경우에는 그 지역 주민들의 호흡기계의 건강에도 악영향을 나타내기 쉽고, 여러 시설물의 부식이 심해질 수도 있다. 따라서 수도권 지역에 시정장애현상의 원인을 규명하고 저감대책을 마련하는 것은 대기오염의 체감도를 줄일 뿐만 아니라, 지역 주민들의 건강 및 시설물의 보호라는 측면에서도 중요하다.

다른 환경오염문제와는 달리 대기오염은 다수의 배출원이 넓은 지역에서 여러 종류의 오염물질을 배출하며, 배출된 오염물질은 대기의 확산 및 이동에 따라 비교적 단시간 내에 장거리를 이동하며, 그 동안에 오염물질간의 반응 및 상(phase)간의 이동으로 그 조성 및 농도가 변하기 때문에, 그 복잡한 현상을 이해하는데 어려움이 많다. 또한 산업수준, 구조 및 그 외의 여러 문화적인 여건과 기후, 지형 등 풍토의 차이에 따라서 각 나라, 각 지역의 대기오염의 여러 특성들이 달라지기 때문에, 그 근본 이론이나 방법론은 같겠지만, 외국의 측정결과나 그에 바탕을 둔 모델, 또는 결론을 그대로 받아들여 서울 및 수도권지역에 적용하기 힘들다.

수도권 지역의 시정장애현상의 원인을 규명하기 위해서는 우선 1) 시정을 정량적으로 측정하고, 2) 시정장애현상의 주 원인으로 추정되는 변수들을 이론 및 외국의 연구 예에서 밝혀서 이 변수들을 측정, 또는 계산에 의해 구하고, 3) 시정장애현상에 대한 이들 변수의 기여도를 구하여야 할 것이다. 이러한 연구방향을 수립하기 위해 이 총설에서는; 1) 대기중의 시정장애현상을 이론적으로 고찰하고 이에 큰 영향을 끼치는 변수를 밝혀내며; 2) 시정장애현상을 관측하고 정량화할 수 있는 기기에 대해서, 그 특징 및 장단점을 고찰하며; 3) 지금까지 개발된 시정장애현상 분석에 관련된 모델들을 조사, 비교하고; 4) 외국에서의 측정 사례를 분석하고 그 결과를 고찰하며; 5) 국내에서의 시정장애현상에 대한 지금까지의 연구결과를 분석하고자 한다.

이 논문의 구성은 2장에서 시정 및 시정장애현상에 대한 이론적인 배경을 설명하였다. 시정을 정량적으로 측정하는 장치에 대해서는 3장에 상세하게 설명하였다. 시정장애현상을 이해하기 위해서는 앞에서 언급하였듯이 대기중의 미세입자의 여러 특성을 파악, 이해하여야 한다. 이를 위한 미세입자의 입경분포와 조성의 측정방법 및 기기에 대해서도 3장에서 설명하였다. 그러나, 이론 및 측정, 분석만으로는 실제 대기에서 연속적으로 변화하는 원인을 규명하고 그 저감대책을 수립하기 힘들며, 이를 위

해서는 전산프로그램에 의한 모사가 측정 및 분석 결과를 보완하여야 한다. 이러한 모델에 대해서는 4장에서 설명하였다. 또한 외국에서의 측정 및 모사에 대한 방법론을 적용한 예를 5장에 실었으며 6장에는 지금까지의 우리나라에서의 연구결과를 요약하였다.

## 2. 이 론

대기중에는 sulfate, nitrate, ammonium, 유기, 무기 탄소 및 수분 등으로 구성된 미세분진(0.1-2.0 $\mu$ m) 내의 입자상 오염물질과 SO<sub>x</sub>, NO<sub>x</sub>, CO<sub>x</sub> 및 THC 등의 기체상 오염물질이 포함되어 있다. 빛이 대기 중을 통과할때 이들은 빛을 산란 또는 흡수하므로써 빛의 강도를 약화시키고 색조변화를 야기한다. 여기서는 일반적인 시정의 개요 및 소멸계수와와의 상관관계에 대해서 알아보았다.

### 2.1 시정 (visual range)

광원으로부터 광도 I<sub>0</sub>로 나온 광선은 빛이 통과하는 대기중의 기체와 입자에 의하여 흡수, 산란되므로써 그 광도가 약해진다. 거리 X를 통과한 후의 광도 I는 Beer-Lambert 법칙에 의해 다음과 같이 계산된다(Duntley et al., 1957).

$$I = I_0 \cdot \exp(-b_{ext} \cdot X). \quad (1)$$

여기서,  $b_{ext} [m^{-1}]$ 는 빛의 소멸계수(extinction coefficient)로 기체와 입자에 의해 흡수 또는 산란된 계수의 합을 나타내는데 이는 단위 공기부피당 빛 소멸물질의 흡수 혹은 산란 유효 단면적과 같다. 따라서 원래의 대조(contrast) C<sub>0</sub>를 갖는 물체가 관측자에게 나타나는 대조 C는 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$C = C_0 \cdot \exp(-b_{ext} \cdot X). \quad (2)$$

이때 대조는 주위 밝기에 대한 물체와 주위 밝기 차이의 비로 정의된다. 흑체(black body)의 경우 C<sub>0</sub> = -1 이므로 윗 식은 다음과 같이 된다.

$$C = (-1) \cdot \exp(-b_{ext} \cdot X), \quad (3)$$

여기서 시정(visual range) 혹은 시계도(visibility)를 주위의 대기공간(horizon sky background)에 대해서 물체가 식별 가능한 최대의 거리로 정의하면 거리 X는 시정(V)이 된다. 일반적으로 인간의 시정한계는 0.02-0.05 사이라고 간주된다(Middleton, 1952; Stevens et al., 1984). 식 (3)에 시정한계 값으로 많이 쓰이는 0.02를 대입하면,

$$V = 3.912 / b_{ext}. \quad (4)$$

이 식은 문헌상에 시계도의 통용지수(universal index)로 널리 사용된다. 식 (1)과 (2)는 거리 및 빛 소멸계수의 증가에 따라 광도와 대조가 지수적으로 감소한다는 면에서 수식적으로는 비슷하나 원리적으로는 다르며, 따라서 각각의 원리를 이용하는 장비는 차이가 있는데 여기에 대해서는 3장에서 논의하기로 한다.

### 2.2 소멸계수 (b<sub>ext</sub>)

식 (4)에서 나타나듯이 시정은 빛 소멸계수 b<sub>ext</sub>의 함수로 나타난다. 빛 소멸계수는 다음처럼 4개 부분으로 구성된다(Koschmieder, 1924).

$$b_{ext} = b_{sg} + b_{ag} + b_{sp} + b_{ap}. \quad (5)$$

여기서, b<sub>sg</sub>는 기체상 물질에 의한 산란계수, b<sub>ag</sub>는 기체상 물질에 의한 흡수계수, b<sub>sp</sub>는 입자상 물질에 의한 산란계수 그리고 b<sub>ap</sub>는 입자상 물질에 의한 흡수계수이다.

#### 입자상 물질에 의한 영향

Mie 이론은 그 크기가 가시광선의 파장과 비슷한 입자에 의한 빛의 산란과 흡수를 추측하는데 이용될 수 있다. 만약 입자가 구(sphere)의 형태이라면 입자에 의한 빛 소멸(흡수+산란)계수 b<sub>op</sub>는 다음 식으로부터 계산이 가능하다(Van de Hulst, 1957).

$$b_{op} = \pi \int_{r_1}^{r_2} N(r) Q_{ext}(r, \lambda, n) r^2 dr. \quad (6)$$

여기서 N(r)은 입자수크기분포(particle number size distribution), r은 입자의 반경, Q<sub>ext</sub>(r, λ, n)은 Mie의 소멸효율인자(extinction efficiency factor), λ는 빛의 파장이고, n은 입자의 복합굴절지수(complex index of refraction of the particle: n = n<sub>1</sub> - n<sub>2</sub> · i)로서 i = (-1)<sup>1/2</sup>이고 n<sub>1</sub>과 n<sub>2</sub>는 각기 n의 실수부 및 허수부로서 빛의 산란 및 흡수에 관련된 상수이다.

산란능력은 입자의 복합굴절지수와 빛의 파장 및 입자의 반경에 큰 영향을 받는다. 구형 입자에 대한 Q<sub>ext</sub> 값은 N(r)과 입자의 복합굴절지수를 알면 한 파장에서의 빛 소멸이 쉽게 계산된다. 그림 2.1에 대기오염 물질중 중요한 무기물질의 단위질량당 빛 산란계수 계산값의 입자크기에 대한 변화가 나타나 있다. 또한 표 2.1에는 여러물질들의 가시광선에 대한 굴절지수가 나타나 있다.

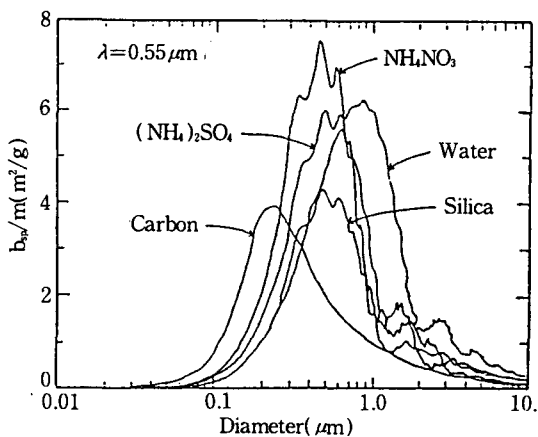


Fig. 2. 1. Effects of particle size on calculated aerosol scattering coefficients( Shah, 1981 ).

Table 2. 1. Refractive index of chemical species (Sloane and Wolff, 1985).

Chemical species	Index of refraction
NH <sub>4</sub> HSO <sub>4</sub>	1.47
NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>	1.55
Organic carbon	1.55
Elemental carbon	1.90-0.6i
Residue	1.53-0.005i

기체상 물질에 의한 영향

기체에 의한 빛의 산란은 Rayleigh 산란계수( $b_{ag}$ )에 의해 설명되는데, 이 계수는 분자수 밀도(molecular number density)에 비례하므로 고도가 높아지면 이 계수는 작아진다. 해면(sea level)에서의 Rayleigh 산란계수는 녹색광( $\lambda=550nm$ 인 가시광선 영역의 중심파장)에 대해  $0.012km^{-1}$ 로 이는 시정의 한계가 325km임을 의미한다. 시정이 325km라는 것은 지구상의 낮은 대기내에서는 존재하지 않으므로 이 Rayleigh 시정한계는 시계조건의 실제적 척도라기보다는 이론적인 개념이다.

가시광의 흡수효율이 높은 대기중의 유일한 기체 성분은 고농도로 존재할때의 NO<sub>2</sub>이다. 기체의 흡수량이 총 소멸량에 미치는 영향은 대부분의 경우 크지 않으나 NO<sub>2</sub>가 고농도로 존재하는 굴뚝배연(plume)이나 도시대기(urban atmosphere)중에서는 영향이 크며, 이런 경우를 제외하고는  $b_{ag}$ 를 무시할 수 있다. 도시지역에서는  $b_{ex}$ 의 6%까지 계산된 예가 있으며(Groblicki et al., 1981), NO<sub>2</sub>에 의한  $b_{ag}$ 는 Hodkinson 이론(Hodkinson, 1966)으로부터 다음과 같이 계산될 수 있다.

$$b_{ag}(m^{-1})=3.3[NO_2]_{ppm} \times 10^{-4} \quad (7)$$

빛 소멸에 미치는 계수들의 기여율

궁극적으로 시정장애에 영향을 주는 빛 소멸계수는 식 (5)에 나타난 바와 같이 입자상과 기체상 각각의 산란계수와 흡수계수의 합으로 이루어진다. 이 네개의 항은 각기 소멸을 야기하는 물질의 농도에 그 성분의 단위질량당 유효소멸단면적(effective extinction cross section)이 곱해져 산출된다. 이 유효소멸단면적은 물질의 고유성질이지만 농도는 시간 및 장소에 따라 달라지므로 각 계수들이 빛 소멸에 미치는 기여율은 일정하지 않다. 표 2.2에 각 항의 소멸계수 값의 측정치 혹은 이론적 계산치가 나타나 있다. 이를 보면, 입자에 의한 빛의 산란이 제일 중요하며, 그 다음은 입자에 의한 빛의 흡수가 시정장애에 큰 영향을 미친다. 기체에 의한 빛의 산란이나 흡수가 전체 시정장애에 미치는 기여율은 낮은 것으로 나타났다. 표 2.3은 국내·외에서 발표된 문헌의 연구결과를 집약한 것으로 각 항이 빛 소멸에 미치는 기여율을 볼 수 있다. 이들은 모두 연구기간 중 직접 각 항에 의한 시정을 측정하거나 채취된 시료를 분석하고 여기서 나온 자료를 여러가지 모델에 적용함으로써 계산된 값들인데, 미국 Mojave 사막의 China Lake나 우리나라의 소백산 같은 청정 지역인 경우를 제외하고는 기체상보다는 입자상의 기여율이 훨씬 크며, 특히 흡수보다는 산란율이 큰 것을 알 수 있다. 시정장애 기여율(LEB) 계산에 적용된 모델에 대해서는 4장에 소개하였다.

또한, 수분에 의한 산란계수의 기여율도 상대적으로 큰 값을 보이고 있다. 대기중의 수분은 두가지 형태로 빛을 소멸시키는데 하나는 액적이나 증기상의 순수한 수분이 빛 산란을 일으키는 경우로서 입자크기 0.1 $\mu m$ -5.0 $\mu m$  사이에서 주로 일어나고(그림 2.1 참조) 또 하나는 다른 조해성(hygroscopic)인 화학성분에 수분이 달라붙거나, 입자표면에 막을 형성하므로써 입자의 크기가 커져 산란계수에 영향을 주는 경우이다(Sloane, 1984; Sloane and Wolff, 1985; McMurry and Stolzenburg, 1989). 따라서 대기의 무기염 성분도 두가지 경로로 빛 소멸에 기여한다. 우선, 입자상의 무기염은 그림 2.1에서 보듯이 그 자체로 탁월한 빛 산란효율을 나타내고, 또한 (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, (NH<sub>4</sub>)<sub>3</sub>H(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>, NH<sub>4</sub>Cl 등의 여러 무기염들은 수분흡수를 잘하므로 0.1 $\mu m$  이하의 무기염 입자들은 기체중의 수분을 흡수하여, 0.1 $\mu m$ -2.0 $\mu m$  크기의 빛 산란에 효과적인 입자크기로 자라서 빛 소멸에 기여한다. 따라서 한강같은 거대한 대기로의 수분공급원이 시내를 관통하고, 평균

Table 2. 2. Typical values for each term of light extinction coefficient,  $b_{ext}$  \*.

Term	Value( $m^{-1}$ )	Comment	References
$b_{sp}$	$1.47 \times 10^{-4}$	Nephelometer	Globlicki et al., 1981
	$1-6 \times 10^{-4}$	Nephelometer	Larson and Cass, 1989
$b_{ap}$	$6.60 \times 10^{-5}$	Integrating plate method	Globlicki et al., 1981
	$0.7-9 \times 10^{-5}$	Photoacoustic spectroscopy	Adams et al., 1990
$b_{sg}$	$1.20 \times 10^{-5}$	At sea level	Rayleigh, 1871
$b_{ag}$	$1.10 \times 10^{-5}$	From eq (7) [NO <sub>2</sub> ]=0.033ppm average of Seoul, 1991	Globlicki et al., 1981

$$* b_{ext} = b_{sp} + b_{ap} + b_{sg} + b_{ag}$$

Table 2. 3. Summary of various results for light extinction budgets.

(unit : %)

Place	$b_{sg}$	$b_{ag}$	$b_{sp}$	$b_{ap}$	Remainder	References
Denver	-	5.7	56.4	31.2	6.6	Groblicki et al., 1981
China lake	24.6	-	66.7	8.9	-	Quimette et al., 1981
Detroit	7.8	4.1	79.1	9.0	-	Sloane and Wolff, 1985
Detroit	6.8	3.6	52.4	7.8	29.4*	Wolff et al., 1982
Duarte	3.0	6.0	61.0	21.0	9.0*	Pratsinis et al., 1984
Lennox	3.0	7.0	45.0	14.0	31.0*	Pratsinis et al., 1984
Seoul	3.8	2.1	55.8	38.3	-	Lee et al., 1987
Mt. Sobaek	32.8	6.0	38.1	23.1	-	Lee et al., 1987
Lennox	6.4	5.6	71.7	16.3	-	Larson and Cass, 1989
Pasadena	6.0	6.4	72.6	15.1	-	Larson and Cass, 1989
Azusa	4.2	4.4	74.6	16.6	-	Larson and Cass, 1989
Upland	5.8	4.7	74.6	14.6	-	Larson and Cass, 1989
San Bernardino	8.7	6.1	69.2	16.1	-	Larson and Cass, 1989

\* Scattering due to particulate water( $b_{sw}$ )

상대습도가 높은 서울에서는 입자상의 무기염의 농도가 조금만 변하더라도 시정에 큰 영향을 끼칠 것이다. 이들 무기염 성분은 기체상에서는 NH<sub>3</sub>, HNO<sub>3</sub>, HCl 등의 형태로 존재하고, 입자상에서는 위의 고체 무기염외에 온도 및 상대습도에 따라 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, Cl<sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, 그리고 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 등의 이온으로 존재하며, 일반적으로 이들간에는 평형관계가 존재한다고 생각된다(Kim et al., 1993 a, b). 앞에서 설명한대로 미세입자들이 다른 크기대의 입자나 기체상 물질보다 효과적으로 빛을 산란하므로, 작은 양의 기체상 무기물이 평형관계에 따라 미세입자로 이동한다면 시정은 급격히 감소하게 될 것이다. 따라서 시정은 전반적인 대기오염도뿐만 아니라, 오염물질이 존재하는 상(phase)에도 크게 영향을 받는다(Sloane and White, 1986). 오염물질의 기체상과 입자상에서

의 농도분포 및 그 때의 입자상에서의 수분함량은 일반적으로 두 상간의 평형을 계산하므로써 구할 수 있다(Kim et al., 1993 a, b).

### 3. 측정장비 및 방법

#### 3.1 시정측정

시정장애현상을 연구하기 위해서는 현재 연구조사 대상지역의 시정을 객관적으로 정량화하여 파악하는 것이 중요하다. 시정이란 한 사람이 대기를 사이에 두고 어떤 물체를 관측함에 있어 그 인식도를 일컫는다. 그런데 시정은 여러 주변조건 -목표물과 그 주변의 색, 태양광선의 조사각도, 빛과 그림자의 상호작용 등-의 영향을 받는다. 따라서 인간의 시정과 비슷하면서 정량화될 수 있고 자동화가

Table 3. 1. Instruments for visual range measurement.

Instrument	Item	Measurement method	Disadvantage	Advantage	Comments
Prevailing visibility		Human measurement	Affected by target characteristics, distance, and the degree of experience of measurer	Simple and easy	Mainly used before the early 1970s
Transmissometer		Radiance difference	Affected by temperature and background	Measurable during night Can measure long-distance	<ul style="list-style-type: none"> <li>Correlation with photometer, teleradiometer <math>r &gt; 0.99</math> (Richards et al., 1989)</li> <li>Comparison with <math>b_w</math> (Horvath, 1993)</li> </ul>
Integrating nephelometer		$b_w$ measurement	Measure only $b_w$	Accurate calibration	<ul style="list-style-type: none"> <li>Correlation with human measurement (<math>r &gt; 0.76</math> Samuels et al., 1973) and transmissometer (<math>r &lt; 0.26</math> Cwalinski et al., 1975)</li> <li>Applied the principles (Thielke, 1972)</li> </ul>
Photometer		Radiance difference	Hard to calibrate	Similar to human sense, Cheap, Easy to use	<ul style="list-style-type: none"> <li>Good correlation with TSP</li> <li>Applicable to other visual range measurements (Richards et al., 1989)</li> </ul>
Telephotometer	Old-model	Contrast difference	Hard to install, Affected by solar radiation, the shape of object, and contrast	Similar to human sense	<ul style="list-style-type: none"> <li>Better results than those by nephelometer and transmissometer (Cwalinski et al., 1975)</li> <li>Correlation with photometer <math>r &gt; 0.9</math> (Tombach and Allard, 1980)</li> </ul>
	New-model	Radiance difference	Expensive	Improvements of disadvantage of old-model	<ul style="list-style-type: none"> <li>Applied at Europe and America (Horvath, 1991)</li> <li>Applied at Houston (Dzubay et al., 1982)</li> </ul>
Teleradiometer		Contrast difference	Hard to install, Affected by solar radiation, the shape of object, and contrast	Can measure the most accurate results	<ul style="list-style-type: none"> <li>Comparison with transmissometer, nephelometer and human eye measurement (Allard et al., 1985)</li> </ul>

가능한 시정측정장치를 선정하는 것이 중요하다. 지금까지 여러가지의 시정 측정장치가 개발, 사용되고 있는데, 이들은 원리상 크게 두가지로 분류된다. 하나는 빛의 소멸계수를 측정하고 이 자료를 시정으로 환산하는 식에 대입하여 계산하는 방식으로 integrating nephelometer와 transmissometer가 속한다. 이 방식은 현장에 적용하기 쉽고 자료처리가 간편하다. 다른 하나는 목표물과 그 주변의 대조(contrast)를 측정하는 방식으로 telephotometry와 photography가 속하는데 인간의 시정감각과 비슷한 장점이 있다. 여기서는 여러 시정측정 장비에 대해 그 원리 및 특성을 조사하고 각 장치의 장·단점을 정리하였으며, 그 요약을 표 3.1에 나타내었다.

목측법은 주위배경과의 밝기차이에 의해 나타나는 목표물의 형상을 숙련된 관측자가 관측하는 것으로, 거리를 알고 있는 여러장소에 목표물을 설치하고 가시상태를 평가하므로써 시정을 측정하는 방법이다. 시정의 측정은 과학적인 정량화에 앞서 인간이 감지하는 가시영역이 중요하므로 목측법이 가장 현실성 있는 자료를 제공하나, 개인마다의 시력

차이로 인한 보편성이 결여된다. 또한 목표물의 특성 및 활용도와 관측자의 숙련도에 따라 관측결과와 유용성의 제한을 받는다.

Transmissometer는 빛의 파장, 강도와 주기를 아는 가시광선을 조사하여 일정한 거리를 통과시킨 후, 그 강도변화를 측정하여 투과율을 계산하는 장치이다. 이러한 투과율로부터 빛 소멸계수와 시정이 이론적으로 유도된다. 이 장치는 장거리에서도 사용이 가능하고, 야간에도 측정이 가능하며, 장기간 사용할 수 있다. 또한 다른 기기 자료와 높은 상관관계를 갖지만 기기 주위의 배경이나 온도의 영향을 받는 단점이 있다.

Integrating nephelometer는 transmissometer가 기체와 입자에 의한 빛의 산란과 흡수를 모두 고려하여 시정을 측정하는데 비해 입자에 의한 빛의 산란만을 고려하여 시정을 측정한다. 시료대기를 기기 내부의 실린더내에 흡입하고 일정파장의 빛을 양쪽에서 조사, 측정하며 이와 동시에 입자가 제거된 대기시료를 같은 방식으로 측정하여 보정하므로써 입자상만에 의한 빛 소멸량을 산출한다. 이러한 빛 소

멸계수로부터 시정이 이론적으로 유도된다. 그러나 이 기기의 사용시 기기내부의 inlet 부위나 sampling tube 부위에 조대입자의 손실이 발생하여 산란계수의 감소를 초래하며 시료를 가열할 경우 원래 에어로졸의 입자크기분포 특성을 변화시킬 수 있다. 위의 성질을 이용하여 수분이나 무기물질의  $b_{sp}$ 에의 기여율을 측정하는데 이용하기도 한다 (Bodhaine et al., 1991; Charlson et al., 1972; Ensor et al., 1972).

Photometry는 일반적으로 사용하는 사진기로 측정하는 방법이다. 즉, 다른 시정기기를 사용하거나 radiance를 알고 있는 물체를 일정거리 떨어진 곳에서 촬영하므로써 사진기를 보정하고 이를 이용하여 측정사진을 판독하게 된다. 일반적으로 단독으로 사용되지 않지만 자료를 비교하거나 보존시 사용되기도 하며 모델링 결과에 근거한 합성사진과 비교하는데도 이용된다. 인간의 시정과 비슷하여 현실성이 있으나 자료의 불확실성이 심하고 장거리에 사용되기 힘든 단점이 있어 이를 보완하기 위하여 최근에는 망원렌즈를 장착한 telephotometer가 개발되었다. 이 장비는 원리가 대부분 transmissometer와 비슷하나 광선 조사장치(transmitter)없이 자연적인 빛을 받아들인다는 차이가 있다.

Teleradiometry방법은 contrast의 차이를 측정하는 photometer와 그 원리가 비슷하다. 즉, 흑체(dark target)와 배경(sky)간의 contrast 차이를 측정하여 다음과 같은 이론식에 대입하므로써 시정으로 환산한다.

$$\text{Visual Range} = \frac{-3.912 \times r}{\ln(C_r/C_o)} \quad (8)$$

여기서  $r$ 은 목표물까지의 거리,  $C_r$ 은 목표물로부터  $r$ 만큼 떨어져 있는 곳에서 측정된 목표물/배경의 겉보기 대조(apparent target/sky contrast),  $C_o$ 는 목표물에서 측정된 고유의 대조(inherent contrast)이다. 이 장비는 배경의 불균일도(특히 구름낀 하늘)와 목표물의 형태에 민감하기 때문에 적당한 목표물의 선정이 어렵다. 또한 태양과 시선방향 사이의 각도가 중요하기 때문에 network내의 모든 측정소 위치가 같은 orientation을 가져야만 한다. 따라서 측정소의 수가 많아질수록 이러한 조건을 만족시키기 어려우며 상호간의 자료비교도 어렵다.

위에서 설명한 장치들은 각기 장·단점이 있고 제한요소를 가지므로 적용시에 주의를 요한다. 또한 각 방법에 의한 측정결과간의 상관관계를 이해하는 것이 중요하다. Samuels 등(1973)은 캘리포니아주의 세 농촌지역에서 integrating nephelometer를 사

용해 시정을 측정하고 목적자료와 비교하였는데 상관계수(correlation coefficient)가 0.76 이상의 값을 갖는다고 보고하였다. Cwalinski 등(1975)도 시애틀의 농촌지역에서 telephotometer, integrating nephelometer와 transmissometer를 이용해 시정을 측정하고 목적자료와 비교한 바 있다. 이들은 telephotometer가 가장 좋은 결과를 보이며 지형적인 영향도 없다는 결론을 내렸다. 또한 이들은 워싱턴 주의 동부지역 사막기후에서 transmissometer와 integrating nephelometer를 사용해 측정하고 이들의 상관성을 연구하였는데 두 장치간의 상관계수가 0.26이하의 낮은 값을 나타내었다. 특히 Tombach와 Allard(1980)는 telephotometer와 photography, telephotometer와 prevailing visibility(목적 시정), photography와 prevailing visibility 및 nephelometer와 prevailing visibility간의 상관관계를 측정거리 4.0km와 8.3km의 두가지에서 도출하였는데 네 경우 모두 짧은 거리에서 상관계수가 큰데 이는 상호간의 오차를 줄이기 때문이다. 또한 nephelometer나 photography보다는 telephotometer의 시정이 목적과 가까움을 발표하였다. 한편 Richards 등(1989)도 photography와 teleradiometer를 사용해 측정된 transmittance 자료를 transmissometer의 transmittance 자료와 비교하였는데 세 장치의 상호간 상관계수는 0.99이상의 좋은 결과를 보였다. Transmissometer는 주위의 영향을 다소 받는 단점이 있으나 위치선정만 잘하면 비교적 넓은 범위에서 장시간 연속적으로 측정이 가능할 뿐만아니라 자체적으로 자료의 저장, 처리 및 보관이 가능하다. 그리고 점(point)측정방식을 지양하고 선(line)측정을 수행하므로써 측정자료가 그 지역의 대표성을 갖는다.

### 3.2 시정장애 기여물질 채취

2장에서 논의하였듯이 시정장애를 유발하는 오염물질은 주로 미세입자의 형태로 존재하며, 따라서 시정장애현상을 이해하기 위해서는 이의 입경분포와 화학성분을 알아야 한다. 또한 많은 경우에 측정 및 계산결과에 의해 이들 미세입자의 화학성분은 기체중의 화학성분(주로 2차 오염물질)과 평형상태에 있다고 알려져 있기때문에 기체중의 여러 오염물질의 농도도 측정하여야 한다. 시정장애현상을 연구하기 위해 오염물질을 채취할때 문제가 되는 것은 첫째, 채취시 각종 오염물질 간이나 오염물질과 채취기기 사이의 간섭현상에 의해 채취된 오염물질의 농도가 실제 대기중의 농도와 달라질수가 있다는 것이다(artifact formation). 기체상 오염물질인



SO<sub>2</sub>와 염기성 여지인 glass fiber filter간의 반응에 의해 입자성 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>가 실제보다 과다하게 포집되는 것이 그 한 예(Appel et al., 1979)이다. 이러한 간섭현상을 제거 또는 최소화하기 위해 많은 연구가 진행중이다. Denuder를 여지전에 설치하여 여지나 포집입자와 반응성이 있는 기체성분을 미리 제거하는 방법(Appel et al., 1990; Koutrakis et al., 1992; Lee et al., 1993)이나, 다단 filter pack을 설치하여 여지에 포집된 입자들간의 반응에 의한 기체물질을 다음 여지들에서 포집하는 방법(Wiebe et al., 1990; Harrison and Kitto, 1990; Koutrakis et al., 1990)들이 그 예이다.

그 다음으로 채취시 문제가 되는 것은 채취시간 및 채취하는 과정에 filter와 impactor plate 등에서 생기는 압력손실이다. 압력손실이 과다하게 발생하는 경우, 기체와 평형을 이루고 있는 휘발성 물질이 기화되어 손실된다. 시정장애 현상은 연속적으로 변하는 역동적인 현상이기 때문에, 연속적으로 여러 오염물질의 농도와 입경분포를 측정하는 것이 이상적이지만 채취나 분석방법의 제약으로 인하여 일정 기간동안 누적하여 시료를 채취하는 경우가 대부분이다. 이때 채취시간은 시정장애 현상의 변화추이등의 기본적인 현상외에 검출한계 같은 분석능력등에 의해서도 결정된다. 따라서 단시간내에 분석에 충분한 양만큼 목적물질을 분리/채취할 수 있으면서 연

속적인 작업이 가능한 소위 자동 sampler의 개발이 필요하다.

입자상 물질

입자내의 총 광 함량을 flame photometric detector(FPD)로 연속적으로 측정하는 등(Allen et al., 1984) 연속식 입자분석장치 개발에 활발한 연구가 진행되고 있으나, 일반적으로는 입자상물질을 중량적, 화학적으로 분석하기 위해서는 누적채취장치가 필요하다. 보통은 filter sampler를 이용해 일정시간 채취하여 시간평균농도를 산출하는데 proton induced X-ray fluorescence 같은 고도로 민감한 기술이 분석에 적용될 경우는 수 1/min정도의 적은 유량으로 채취하는 기기가 적당하나, 덜 민감한 중력법이나 습식 화학분석법을 사용할 경우는 상대적으로 많은 유량을 이용할 수 있는 채취기기가 적당하다. 표 3.2는 대기 에어로졸 채취에 사용되는 주요 장치를 정리한 것이다.

입자 포집시 많이 사용되는 여지(filter)는 최근에는 teflon membrane filter를 많이 사용하는데 이는 입자상/기체상의 오염물질에 대해 불활성일 뿐만아니라 채취효율이 높고, 표면에 채취되어 X-ray fluorescence와 같은 고도의 정밀화학분석시 fiber filter에 비해 장점이 있기 때문이다(Liu et al., 1982). 또한 무기성분 분석에도 많이 쓰인다.

Table 3.2. Characteristics of aerosol measurement and/or sampling equipments.

Instrument	Flow rate (m <sup>3</sup> /hr)	Particle size (μm)	No. of particle size classification
Hi-Vol Sampler	66-102	< 50	none
Hi-Vol with PM-10	66-102	< 10	1
Dichotomous Sampler with PM-10	1.0	< 10	2
Cascade Impactor	0.1-68	0.3-20	2-9
Micro Orifice Uniform Deposit Impactor (MOUDI)	1.8	0.03-10	2-9
Cascade Cyclone	0.3-2	0.3-15	2-6
Electrical Aerosol Size Analyzer	0.24	0.006-0.6	2-12*
Optical Particle Counter	0.006-1.68	0.1-20	2-16*
Differential Mobility Analyzer	0.06-0.3	0.006-0.6	2-32*

\* No. of channel

기체상 물질

SO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub> 등의 일차 오염물질과 O<sub>3</sub>는 연속식 측정이 가능하나 HNO<sub>3</sub>, NH<sub>3</sub>, HCl 등에 대해서는 아직 상업적으로 널리 쓰이는 측정장치가 개발되어 있지 않다. 또한 미량의 대기기체성분 측정은 시료

채취와 분석기술에 달려있다. 최근에는 기체에 따라 선택성이 있는 물질(Durham et al., 1978; Ferm, 1979)을 denuder의 표면에 코팅하는 것에 관심이 집중되고 있다. 최근 denuder tube를 사용하여 NH<sub>3</sub>, HNO<sub>3</sub>와 HCl 같은 기체를 채취하는 방법이 연구

(Ferm, 1979, 1986; Klockow et al., 1979; Slanina et al., 1981; Niessner and Klockow, 1982; Dimmock and Marshall, 1986)되었다. 그러나 이러한 방법들은 습식 화학분석까지 화학물질을 입히고 세척하는데 인력이 많이 소모되고 채취와 분석간에 시간이 많이 지연되는 문제가 있다. 따라서 이러한 문제점을 극복하기 위한 연구가 활발히 진행되고 있다.

Denuder의 사용시 두가지의 문제가 있는데 하나는 그 표면에 입자상 물질이 부착되는 것이고 다른 하나는 artifact가 형성되는 것이다. 전자의 현상은 완전층류(fully developed flow)가 형성되지 않아 중력작용이 일어날 때 나타난다. 이러한 현상은 주로 조대입자에 영향을 주는데 이를 피하기 위해 pre-impactor를 설치한다. 이 설비는 denuder내의 큰 입자전달상의 문제는 해결하나 반대로 impactor내의 기체상-입자상, 입자상-입자상 반응을 야기하고 기체상의 손실을 일으킨다. 후자의 현상은 주로 질소 화합물( $\text{NO}_x$ )의 경우에 나타나는데  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 를 입힌 denuder내에서  $\text{HNO}_3$ 와  $\text{HNO}_2$ 를 형성하기 때문이다. 이는 보완이 가능하나 직렬로 연결된 3개의 denuder가 필요하다(Koutrakis et al., 1988). 기체상의 2차 오염물질의 채취와 분석분야는 앞으로 도 많은 연구가 필요하다.

#### 4. 시정장애현상에 관한 모델

한 지역의 시정장애현상을 이해하고 그 원인을 규명하기 위해서는 3장에서 설명한 시정관측 및 입자상 물질과 기체상 물질의 채취 및 분석이 필수적이다. 그러나 관측 및 측정만으로는 각 오염물질과 여러 오염특성이 시정장애에 미치는 영향정도를 이해하기 힘들므로 완전한 원인규명이 어렵다. 이를 위해서는 측정결과를 모델에 의해 모사하는 것이 필수적이다.

시정장애현상을 이해하는데 이용될 수 있는 모델은 여러종류가 있는데, 그중 대표적인 것이 빛 소멸 기여율(light extinction budget)을 구하는 모델이다. 빛 소멸 기여율이란 식 (5) 참조) 각종 대기오염물질과 4가지 소멸항의 총 빛 소멸에 대한 기여분을 계산 또는 분석하는 모델을 말하는 것으로 2장에서 보았듯이 미세입자내의 한 화학성분에 의한 빛 소멸 기여율은 그 물질의 질량분율에 반드시 비례하지는 않으며, 주로 물질의 농도, 복합굴절지수, 입자의 크기등에 따라 결정된다. 빛 소멸 기여율을 계산하는 모델은 그 접근방법에 따라 다음의 두가지 방법으로 나눌 수 있다.

1) 이론적 계산모델 : 입자농도 및 각 화학성분의 입경분포를 측정하고 Mie 이론 등의 빛 산란 및 흡수이론을 측정자료에 적용하여 각 성분에 의한 빛 소멸량을 계산한다.

2) 통계적 방법모델 : 시정과 미세입자의 입경분포 및 화학성분을 측정하여, 시정과 주요변수간의 관계를 보통 다중회귀법(multiple regression analysis) 등을 이용하여 통계적으로 구한다.

이 두가지 방법은 뒤에서 설명하겠지만 각기 장단점이 있으며, 측정결과와 상세한 정도 및 계산용도에 따라 선택하여 사용할 수 있다. 시정장애현상의 원인규명 및 저감대책수립에 사용될 수 있는 중요한 모델중의 하나는 오염물질 분석결과를 화학질량수지법이나 주인자분석법등의 오염배출원추정을 이용하여 각 오염물질의 배출원을 추정하는 모델이다. 이러한 오염배출원 추정모델은 특히 시정장애현상의 저감대책 수립에 중요한 수단이 될 수 있다.

#### 4.1 이론적 빛 소멸 기여율의 계산모델

이론적 모델에서는 2장에서 소개한 Mie 이론을 사용하여 입경분포 및 조성분포에 따른 입자에 의한 빛 소멸 계수를 계산하며 Rayleigh 이론등으로 기체에 의한 빛 소멸을 계산한다. Sloane(1983, 1984, 1986), Sloane과 Wolff(1985)는 Mie 이론을 이용하여 총 빛 소멸계수 및 각 성분의 기여율을 계산하는 모델을 개발하여 실제 시정측정결과와 비교하였는데, 계산결과와 측정결과가 잘 맞는 것으로 보고 되었다. 그러나 이 방법을 적용하기 위해서는 입자의 입경 및 화학성분 분포가 알려져야 하고, 그 외에도 기체상 오염물질 농도도 측정되어야 한다. 그외에 Wickramasinghe(1973)도 Mie 이론을 사용하여 조대입자와 미세입자형태에 관한 용적평균 복합굴절지수와 에어로졸 크기분포를 이용하여 에어로졸의 빛 소멸 계수를 계산하였다. 이러한 모델에서 문제가 되는 것은 입자의 형태와 조성을 어떻게 구하는가 하는 것이다. 실제 대기중에서 존재하는 에어로졸은 한 입자크기대 안에서도 여러 크기와 형태로 존재하고, 같은 크기의 입자라도 조성이 다르지만 이들을 모두 측정하는 것은 비현실적이고, 또한 이를 모두 고려한다면 이론의 적용이 매우 힘들기 때문에, 계산의 편의를 위하여 이들 모델에서는 한 입자크기대 안의 에어로졸내 화학성분의 분포를 가정한다. 이런 계산방법은 여러연구(Wickramasinghe, 1973; Ouimette and Flagan, 1982; Sloane, 1983, 1984, 1986; Sloane and Wolff, 1985; Larson et al., 1988; Larson and Cass, 1989)에서 사용하였으며 그림 4.1에서 나타냈듯이 보통

3가지 형태의 에어로졸을 가정하여 사용한다. 즉 external mixture, internal mixture, 그리고 core/shell model이다.

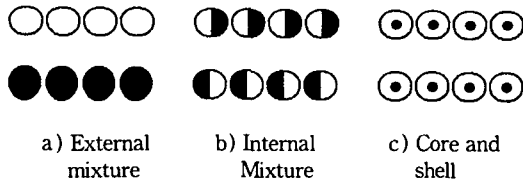


Fig. 4. 1. Different models of aerosol mixture.

External mixture란 각 조성의 순수한 입자가 전체 조성비에 해당하는 갯수 만큼씩 모여 전체 에어로졸계를 형성하는 것이고, internal mixture란 모든 입자가 전체 에어로졸계의 평균 조성과 같은 성분으로 구성된 것이라고 가정한다. 물론 이 두 극단의 사이에는 수 많은 다른 조성의 입자가 존재할 수 있으며, 이 두 극단적인 화학성분분포의 가정에 의해 계산된 빛 소멸 계수값들은 입자에 의한 빛 소멸 계수의 양 극한값으로 생각할 수 있다(Kim and Seinfeld, 1992). 만약 다성분 에어로졸이 external mixture라면 각 성분이  $b_{ext}$ 에 미치는 영향은 그들의 질량으로부터 직접 구할 수 있다. 즉 입자에 의한 총 빛 소멸 기여율은 각 성분의 소멸계수의 합이다. 그리고 각 성분의 소멸계수는 단일 입자소멸 효율  $Q_e(n_i, p)$ 로 특징지워지는데 식은 다음과 같다.

$$b_{ext, i} = \int_0^{\infty} (\Pi/4) \cdot D^2 \cdot Q_e(n_i, p) \cdot Ni(D) dD. \quad (9)$$

여기서  $n_i$ 는 복합굴절지수이고  $p(=D/\lambda)$ 는 빛 파장 ( $\lambda$ )에 대한 분자지름(D)에 관계된 무차원 크기 매개변수이며  $Ni(D)$ 는 각 성분의 입자수 분포이다. Internal mixture에서는 같은 크기대의 모든 입자가 같은 조성을 갖고 혼합되므로 모든 입자의 복합굴절지수는 같다. 그리고 입자밀도( $\rho$ )와 성분밀도가 입자부피(V)에 독립적이다.

Sloane은 core/shell model(1983, 1984, 1986)을 개발하였는데 이 모델에서 에어로졸은 불용성 물질의 내부 core와 수용성 물질의 외부 shell을 갖는다. 외부 shell은 상대습도의 변화에 따라 수분을 지니기도하고 그렇지 않을 수도 있다고 가정된다. 각 성분의 소멸계수는 다음과 같이 계산할 수 있다.

$$b_{ext, i} = \int_0^{\infty} Q(n_1(k_1), D_1, n_2(k_2), D, \lambda) N(D, k) dD. \quad (10)$$

여기서 Q는 에어로졸 파장  $\lambda$ 에 대한  $b_{ext, i}$ 의 단면적이다. 에어로졸은 내부 core 직경  $D_1$ , 화학성분  $K_1$ , 복합굴절지수  $n_1(k_1)$ 을 갖고, 외부 shell은 화학성분  $K_2$ 와 복합굴절지수,  $n_2(k_2)$ 를 지닌다고 가정하였다. 또한 각 복합굴절지수는 각 화학성분의 복합굴절지수의 용적평균으로 가정하며,  $N(D, k)dD$ 는 입자수 분포이다. Core/shell의 화학적 조성과 복합굴절지수, 조밀도등은 직경과 상대습도에 따라 여러 형태로 나타나다. 이러한 비균일 에어로졸의 빛 소멸 계수는 Mie 이론에 의해 계산될 수 있다. 이러한 이론적 모델에서는 입자의 수분함량을 정확하게 예측하는 것이 중요하다. Sloane(1983, 1984, 1986)의 모델에서는 입자내의 수분함량을 실험적으로 구하여 빛 소멸계수 계산에 사용하고 있으며, 최근에는 정확한 기체상-입자상 평형모델의 개발에 힘입어, 열역학적인 원리와 실험값으로부터 수분함량을 구하는 연구가 진행중이다.

4.2 통계적 방법에 의한 빛 소멸 기여율 계산모델

이론적 빛 소멸 기여율 계산모델을 사용할 때에는 입자농도와 각 화학성분의 입경분포를 알아야 되기 때문에, 시료채취 및 분석에 많은 노력이 필요하다. 이에 비해 다중회귀분석법등의 통계적인 빛 소멸 기여율 계산모델은 일반적으로 입자를 조대 및 미세입자 둘로 나누어 화학성분을 분석하기 때문에 시료채취 및 분석이 비교적 용이하다. 이 방법에서는 시정과 입자의 농도 및 화학성분을 측정하여 시정과 여러 독립변수의 기여율을 통계적 방법, 주로 다중회귀분석법으로 계산하는 것이다. 이때 독립변수는 sulfate, nitrate, 기타 입자 그리고 상대습도 등이다. 빛 소멸 기여율 계산에서 상대습도는 산란계수를 산출하는데 중요한 영향을 미친다. 다중회귀분석에서는 총 소멸계수가 여러가지 미세입자, 조대 입자의 질량농도에 선형함수라고 가정한다. 회귀식은 낮동안의 평균시정을 낮동안의 평균 상대습도, sulfate, nitrate 농도 및 기타 에어로졸 매개변수와 다음처럼 연계시킨다.

$$b_{ext} = a + b_1 + \frac{\text{sulfate}}{(1-RH)} + b_2 \frac{\text{nitrate}}{(1-RH)} + \dots + b_n \frac{\text{other FPM}}{(1-RH)} \quad (11)$$

이 회귀식내의 계수들은 각 성분의 “소멸효율” 혹은 “단위질량당 소멸계수”의 추정으로 해석될 수 있다. 이 소멸효율은 가끔 각 에어로졸 성분에 기인하는 스모그의 분율을 추정하는데 사용되기도 한다. 이러한 통계적 방법은 이론적 계산에 비해 자료수

립이 용이하지만 1) 시정 및 입자조성이 측정된 지역과 측정시점외에는 그 결과를 적용하기 힘들고; 2) 무작위의 오차(random error)는 통계적 관계를 약하게 하고 낮은 관계 계수와 낮은 회귀계수를 유출해 내며; 3) 독립변수들( $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$  등)사이의 내부관계(intercorrelation, 혹은 collinearity)는 결과를 왜곡시킬 수 있다; 마지막으로 4) 초기의 다중회귀분석에서는  $\text{SO}_4^{2-}$ 와  $\text{NO}_3^-$ , FPM- $\text{SO}_4^{2-}$ - $\text{NO}_3^-$ 계의 세가지 변수만을 사용했기 때문에 유기 및 원소탄소등의 영향을 명확히 파악하지 못하여 에어로졸의 변수가 과다하게 평가되는 문제점이 있었으나 현재는 이러한 문제점이 해소되었다. 이러한 제한점들에도 불구하고 다중회귀분석을 조심스럽게 사용하면 에어로졸의 여러 화학성분에 대한 빛 산란의 정성, 혹은 정량 자료를 얻을 수 있다.

#### 4.3 기타 모델

최근 여러가지 모델을 이용한 시정과 각종 오염물질간의 관계, 입자상에서의 수분함량 계산, 분진오염원의 확인, 분진농도의 추정 및 분진의 질량기여도(mass contribution)추정 연구가 활발히 진행되고 있다. 한 예로서, 기존의 광화학적 오존모델(photochemical ozone model)에 입자의 농도 및 화학성분의 입경분포 계산모델과 Mie 이론에 의한 시정계산 모델을 접합시켜서 시간이 변환에 따라 빛의 소멸계수를 계산하는 방법이 제안되었다(Pilinis et al., 1987). 그러나 이러한 방법은 계산시간이나 계산된 입자농도 및 성분의 불확실성등의 문제점때문에 아직 널리 쓰이기에는 여러 문제점이 있다.

시정장애현상의 대책수립을 위해서는 빛 소멸 기여율이 높은 오염물질의 오염원을 알아야 하는데, 이를 위해서는 각 오염원에서의 배출량 및 오염성분조사(emission inventory)와 함께, 모델에 의한 오염원과 대기오염의 관계규명이 필요하다. 이러한 모델들은 분산모델(dispersion model)과 수용모델(receptor model)로 크게 나눌 수 있다. 분산모델은 오염원에 중점을 두고 오염원 배출자료 및 기상학적 자료에 의해 기지의 오염원에 의한 주 관심지역에 대한 영향을 평가하는 방법으로, 이 모델을 이용할 경우 다양한 시나리오 작성으로 특정지역의 향후 대기질을 예측 및 추정할 수 있으며, 환경영향평가를 할 때 중요한 역할을 한다. 또한 2차 오염원을 밝히는데 유용하게 사용될 수 있다. 하지만 분산모델은 각 평가 대상지역마다 다변하는 기상조건 및 복잡한 지형조건으로 모델의 특수성이 고려되어야 한다. 그리고 오염원이 확인되지 않거나 평가가 끝

난후 새로운 오염원이 등장할 경우 모델에 의한 대기질의 예측이 어렵다. 수용모델은 측정된 대기오염물질(주로 입자)의 화학성분, 입자크기, 입자크기의 변화정도와 같은 성질들을 오염원 지역내의 각 오염원의 배출특성과 여러 통계적인 방법으로 관련지어서 각 오염원의 기여도를 추정하는 방법이다. 수용모델은 지형과 기상에 관계없이 적용이 가능하며 현재에 일어났던 일을 추정해서 미래를 위한 전략을 세울 수 있다. 수용모델은 시정장애현상을 포함한 제반 오염원의 오염현상에의 기여도를 구할 경우에 적용되어 사용될 수 있을 것이다.

수용모델을 사용하기 위해서는, 입자의 특성을 정확히 알아야 하며 이상적으로는 각 입자의 크기, 형상, 화학성분 등을 알아야 한다. 이러한 측정요구를 만족시킬 수 있는 이상적인 측정방법은 현미경을 이용하여 개개의 입자를 분석하는 것이다. 현미경법은 분진의 입자별 분석을 통하여 오염원의 확인 및 검증을 하는데 중요한 역할을 한다. 광학적 현미경법은 가장 경제적으로 오염원을 확인할 수 있는 방법으로 최근까지도 널리 쓰이고 있다. 분진의 형상, 모양 및 색으로 오염원을 분류할 수 있으나, 숙련된 경험자만이 수행할 수 있다. 전자현미경을 이용하여 개별입자의 화학성분을 분석하는 방법은 앞으로 그 응용가능성이 높다. Scanning electron microscope with an energy dispersive spectrometer(SEM-EDS)(Post and Buseck, 1984; Saucy et al., 1987)나 Electron probe x-ray microscope(EPXMA)(Bruynseels et al., 1988; Artaxo et al., 1990)등을 이용하여 많은 입자(2,500-14,000개)의 각 원소성분을 분석하고 인자분석법등을 이용하여 그 발생원을 추정할 수 있다. 그러나 이러한 개별입자의 분석은 오랜시간이 걸리고, 방대한 측정자료 처리문제등의 제약으로 아직 일상적으로 쓰이고 있지는 않다. 이 외에도 여러 분석방법을 사용해서 화학적인 분석자료를 얻을 수 있다.

이중 처음 개발된 화학질량수지법은 질량보전의 법칙을 원리로 하여 채집되는 물질의 오염원을 확인하고 그 특징을 규명하며 오염원의 기여도를 구하는데 목적이 있으나 여러 제한점이 있다. 현미경적 방법과 화학적 방법은 서로 연관성 없이 발전되어왔으나 1987년 일리노이 대학(Kim and Hopke, 1988)에서 입자군 보전법칙이라는 모델을 개발하여 질량분석의 최대 약점이던 collinearity문제를 해결할 수 있었다. 즉 화학질량수지법에서 불가능했던 비슷한 오염원을 분리할 수 있게 해주었으며, 현미경적 분석의 제한점이었던 정량분석을 가능하게 하였다.

4.4 적용 실례

미국의 여러지역(덴버, 디트로이트, 로스엔젤레스, 캘리포니아주변의 건조지대)에 대해 이론적 모델을 적용하여 시정연구가 수행된 바 있다. Sloane (1983)은 제너럴 모터스 연구팀이 분석한 덴버의 화학성분자료를 이용하여 표 4.1에 나타냈듯이 입자 각 성분의 빛소멸 계수를 계산하였다. 이 연구에서는 주로 external mixture에 대해 계산하였는데 평균 산란계수는  $1.64 \times 10^{-4} \text{m}^{-1}$ (파장  $0.50 \mu\text{m}$ )를 나타내었고 평균 흡수계수는  $0.70 \times 10^{-4} \text{m}^{-1}$ (파장  $0.55 \mu\text{m}$ )이다. 특히 탄소의 영향이 심각함을 알 수 있다. 또한 internal mixture에 대한 계산에서는 측정결과와 잘 일치하지 않는다. 평균 산란계수는  $1.01 \times 10^{-4} \text{m}^{-1}$ 로 계산되고 측정치보다 36% 정도 낮다. 용적 평균 복합지수의 균일한 구형에 대한 계산된 흡수치는 중심에 층이 있는 계산값보다 높다고 가정하였다.

Table 4.1. Calculated extinction coefficient from Denver result(Sloane, 1983).

Species	Scattering coefficient* ( $\lambda=0.50 \mu\text{m}$ )	Absorption coefficient* ( $\mu=0.55 \mu\text{m}$ )
External mixture		
Ammonium nitrate	0.364	
Ammonium sulfate	0.199	
Carbon(organics)	0.386	
Carbon(elemental)	0.396	
Residue	0.297	0.699
Total	1.642	0.699
Internal mixture	1.010	1.090

\* unit :  $10^{-4} \text{m}^{-1}$

표 4.2는 미국 디트로이트, 덴버, 그리고 로스엔젤레스의 세 지역에서 Mie 이론을 이용하여 빛 소멸 기여율을 계산한 것으로 특히 로스엔젤레스 지역에서는 맑은 날과 스모그가 낄날로 나누어 계산하였다. 세 지역 모두 입자에 의한 빛 산란계수가 큰 비중을 차지하고 있고, 다른 계수는 비슷한 수치를 보이고 있으나 China Lake 지역은 다른지역과는 달리 기체에 의한 산란계수가 24.6%로 높게 나왔는데, 이는 China Lake가 상대적으로 청정한 지역인 반면 주변에 있는 유전으로부터의 기체상 휘발성 유기물질이 영향을 미쳤기 때문으로 생각된다. 로스엔젤레스의 결과에서 빛 소멸 기여율이 맑은 날과 스모그 낄 날의 차이가 확연히 드러나며, 또한 스모그가 낄 날의 입자에 의한 빛 산란계수는 81.5%로 세 지역 가운데 가장 높은 수치를 보였다. Sloane과 Wolff(1985)는 덴버의 자료를 이용하여 빛 소멸 기여율을 계산하였는데 입자에 의한 산란계수는 총 소멸계수의 약 80%를 차지하고 있다.

Sloane은 덴버와 디트로이트(Sloane, 1984; Sloane and Wolff, 1985)에서 상대습도 증가에 따른 입자에 의한 빛 산란계수의 증가를 예측하였다. 표 4.3은 습도변화에 따른 빛 소멸계수의 이론적 계산을 통한 계산값과 측정값을 비교한 것으로 모든 상대습도의 범위에서 좋은 결과를 얻었다. 덴버에서는 평균 이론산란계수가  $1.63 \times 10^{-4} \text{m}^{-1}$ (파장  $0.50 \mu\text{m}$ )이고 평균 측정산란계수는  $1.55 \times 10^{-4} \text{m}^{-1}$ 로 나타났다. 이 결과는 external mixture를 이용한 것으로 측정값과 이론값이 비교적 잘 일치한다. 디트로이트 자료의 비교에서는 모든 상대습도의 범위에서 잘 일치함을 알 수 있다. 두 지역을 비교하면 상대습도 70%이상에서 디트로이트의 산란계수 결과가 훨씬 큼을 알 수 있다. 그러나 상대습도 40%이하에서는 덴버의 산란계수 결과가 조금 높게 나타났다. 두 지역에서 상대습도 범위는 덴버에서 70%이상, 60%

Table 4.2. Light extinction budget calculation for various sites.

Component	Contribution to $b_{ext}$ (%)			
	Sloane and Wolff(1985) Detroit	Ouimette and Flagan(1981) China lake	Larson and Cass(1989) Los Angeles	
			Clear day	Smoggy day
$b_{sg}$	7.8	24.6	23.4	2.1
$b_{sp}$	79.1	66.7	54.5	81.5
$b_{ap}$	9.0	8.9	19.6	15.7
$b_{ag}$	4.1	0	2.48	0.6
$b_{ext}$	100	100	100	100

Table 4.3. Sensitivity of extinction coefficient on relative humidity.

Relative humidity (%)	b <sub>sp</sub> ( measurement ) (10 <sup>-4</sup> m <sup>-1</sup> )		b <sub>sp</sub> ( calculation ) (10 <sup>-4</sup> m <sup>-1</sup> )	
	Denver <sup>1)</sup>	Detroit <sup>2)</sup>	Denver <sup>1)</sup>	Detroit <sup>2)</sup>
Unlimited	1.55	2.12	1.54	2.14
> 70 <sup>3)</sup>	2.83	4.49	3.26	4.54
> 60 <sup>3)</sup>	2.34	2.72	2.36	2.57
< 60	0.79	1.72	0.74	1.40
< 40	0.56	0.63	0.53	0.79

1) Sloane(1983)

2) Sloane and Wolff(1985)

3) In Detroit, RH &gt; 80%, 60% &lt; RH &lt; 80%

이상인 반면 디트로이트에서는 80%이상, 60-80%로 설정하였고 그의 범위는 같게 가정하였다.

#### 5. 외국에서의 측정연구 현황

3장에서 언급하였듯이, 시정장애현상을 이해하기 위해서는, 입자의 입경분포, 화학적 조성등을 짧은 시간내에 포집하여(2시간-8시간) 분석하여야 하므로, 일상적인 측정으로 수행하기는 힘들다. 따라서, 외국에서는 주로 1970년대 초부터 대기오염도의 일상적인 측정외에도 시정장애현상에 대한 비교적 단기간동안 집중적인 측정을 통하여 시정장애현상을 연구하여 왔다.

Table 5. 1. Visibility field studies in U. S. A..

Place and period	V. R. measurement	Particle			Model <sup>5)</sup>	References
		Size <sup>2)</sup>	Composi-tion <sup>3)</sup>	Carbon <sup>4)</sup>		
ACHEX, California 1972-1973	N(H)	S	G, I, E	O	-	Hidy et al.,(1975) Appel et al.,(1978)
VISTTA, Southwestern U.S.A. 1977-1979	N I TP	S	I E	E O	M	Macias et al.,(1981a, b)
Denver 1978	N(H) I	S	G, I, E	E O	R M	Countess et al.,(1980, 1981) Groblicki et al.,(1981) Hasan and Dzubay(1983) Sloane(1983)
Mojave Desert (China Lake) 1979	N I	S	I E	E O	R M	Ouimette et al.,(1981) Ouimette and Flagan(1982)
Shenandoah 1980	N I	S	G, I, E	E O	R	Ferman et al.,(1981) Stevens et al.,(1984)
Virginia 1980	N(H)	S	I	-	-	Weiss et al.,(1982)
Houston 1980	N(H) I, TP	S	G, I, E	E O	R	Dzubay et al.,(1982)
Detroit 1981	N I	F/C	G I	E O	R M	Wolff et al.,(1982, 1985) Sloane and Wolff(1985)
California 1982	N(H) I	F/C	G I	E O	R	Appel et al.,(1985)
Los Angeles 1984	N P	S	G, I, E	E O	M	Larson and Cass(1989)
Denver 1987-1988	N P	S	G, I, E	E O	M	Lyons(1990) Sloane et al.,(1991)
Phoenix 1989-1990	N, I TM, P	S	G, I, E	E O	-	Chow et al.,(1990)

- 1) N; Nephelometer, N(H); Heated nephelometer, TP; Telephotometer, TM; Transmissometer, P; Photograph, I; Integrating plate
- 2) Size : S; Size distribution, F/C; Fine/Coarse classification
- 3) Composition : G; Gas, I; Ions, E; Element analysis
- 4) Carbon : E; Elemental carbon, O; Organic carbon
- 5) Model : R; Multiple regression, M; Mie theory

표 5.1에 미국에서의 시정장애현상에 대한 주요 집중측정연구를 요약하였으며, 그 주요결과는 표 2. 3과 표 4.1, 4.2에 요약하였다. 이들 측정연구는 측정장소, 시간 및 그 세세한 결과에 있어서 광범위하게 변하지만, 그 측정항목과 방법, 그리고 일반적인 결론은 공통적인 결과를 보여주고 있다. 즉, 1) 시정을 정량화하여 nephelometer 등의 장치로 시정을 측정하고; 2) 대부분의 경우에 입자의 입경분포 및 기체상과 입자상의 조성을 분석하였으며(원소분석 포함); 3) Mie 이론에 바탕을 둔 모델이나, 통계적 방법으로 측정된 시정과 입자 및 중요한 기상변수의 여러 특성과의 상관관계를 구하여, 각 지역의 특성과 시정장애현상의 원인규명에 적용하였다.

이들 측정결과에 대한 자세한 분석은 2장과 4장에서 행하여졌으므로, 이를 간단히 요약하면; 1) 일반적으로 입자에 의한 빛의 산란이 시정장애현상에 가장 크게 기여하며; 2) 지역에 따라 원소상 탄소가 많이 발생하는 지역에서는(예: 덴버) 이에 의한 빛의 흡수가 시정에 큰 영향을 미치며; 마지막으로 3) 사막같은 청정지역 외에는 기체물질에 의한 시정의 감소는 중요하지 않다.

6. 우리나라에서의 연구현황

우리나라에서의 시정장애현상에 대한 학문적 연구와 국민들의 관심의 주요대상중의 하나는 황사현상이었다. 황사현상이란 매년 봄에 중국 서북부, 몽고 및 러시아의 사막 및 황토지역으로부터 흙먼지가 편서풍을 타고 이동하는 현상을 통칭한다. 이민희 등(1986a, 1988, 1989, 1990)은 황사현상시의 입자, 강우 및 기상오염물질에 대해 조사하였으며, 그 외에도 분진(신은상과 김희강, 1992), 이동경로(정용승과 김태균, 1991) 등에 연구가 진행되었다. 최근에 와서 중국, 특히 중국 동해안지역의 급속한 산업화에 따른 대량의 대기오염물질 배출과 관련하여, 이들 오염물질이 황사와 동반하여 우리나라로 이동할 가능성이 높을 것이라든가, 또한 대기오염도의 증가에 따라 황사현상이 빈발한다는, 주장이 나타나면서(표 6.1 참조), 황사에 대한 관심이 더욱 높아지고 있다.

그러나 지금까지 발표된 입자상 오염물질의 농도(이민희 등, 1988), 황사시와 비황사시의 빗물의 이온농도 비교(이민희 등, 1989) 및 황사기간중의 기

Table 6. 1. Number of days Yellow Sand phenomenon was observed in Seoul<sup>1)</sup>.

Year	1982	1984	1986	1988	1990	1991	1992	1993
No.of days	5	5	-	8	3	10	8	14

1) Ministry of Environment

Table 6. 2. Concentration of pollutants during the Yellow Sand phenomenon(Lee et al., 1990).

Date	Time	SO <sub>2</sub>	NO <sub>2</sub>	O <sub>3</sub>	CO	TSP
		(ppm)	(ppm)	(ppm)	(ppm)	(µg/m <sup>3</sup> )
1990. 4. 8.	06	0.02	0.43	0.16	0.12	50
	12	0.02	0.40	0.15	0.08	310
	18	0.03	0.40	0.13	0.10	290
	24	0.02	0.50	0.03	0.26	140
1990. 4. 9.	06	0.02	0.46	0.12	0.35	120
	12	0.22	0.54	0.19	0.12	220
	18	0.10	0.52	0.08	0.13	240
	24	0.15	0.52	0.14	0.10	300
1990. 4. 10.	06	0.02	0.58	0.02	0.35	300

Table 6. 3. Concentration of pollutants during the normal times( Lee et al., 1990).

Date	Time	SO <sub>2</sub>	NO <sub>2</sub>	O <sub>3</sub>	CO	TSP
		(ppm)	(ppm)	(ppm)	(ppm)	( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )
1990. 4. 15.	06	0.32	0.52	0.16	0.27	120
	12	0.30	0.48	0.05	0.14	130
	18	0.18	0.55	0.28	0.18	102
	24	0.18	0.56	0.15	0.25	98
1990. 4. 16.	06	0.22	0.55	0.07	0.05	60
	12	0.42	0.51	0.02	0.40	90
	18	0.19	0.58	0.15	0.24	93
	24	0.23	0.53	0.03	0.53	90
1990. 4. 17.	06	0.26	0.49	0.05	0.49	77

체상 및 입자상 오염물질의 분석결과에 따르면(이민희 등, 1990), 위의 주장들에 대한 근거가 미약하다. 이민희 등(1990)은 1990년에 황사 발생시와 평상시의 대기오염 기준물질의 농도를 측정하였으며 표 6.2 및 표 6.3에 이를 나타내었다. TSP는 예상대로 황사현상시에 월등하게 높은 농도를 나타냈으나, 그외의 기체상 오염물질들은 전반적으로 두 경우에 비슷한 농도를 보이거나 오히려 평상시에 더 높은 농도추이를 나타냈다. 그러나 만일 SO<sub>2</sub>나 NO<sub>2</sub>가 중국대륙에서 발생하여 황사현상시에 황사와 동반하여 우리나라로 이동한다고 하여도, 이동도중에 반응하여 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>나 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>의 형태로 바뀔 수 있다. 이민희 등(1990)은 1988년과 1990년에 황사현상시와 평상시의 입자내의 화학성분을 분석하였으며, 그 결과의 일부를 표 6.4에 실었다. 이 표에서 보듯이 이 결과로는 평상시에 비해 황사현상시에 입자상의 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>나 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>의 농도가 증가하였는지 결론을 내리기 힘들다.

Table 6. 4. Average concentration of ionic species in TSP in Seoul( Lee et al., 1990).

Year		SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>
1988	Yellow Sand	16.63	5.84	2.29
	Non-Yellow Sand	20.15	5.68	1.74
1990	Yellow Sand	28.03	8.50	5.56
	Non-Yellow Sand	21.33	5.95	5.12

황사현상과 관련하여 또 하나의 주목할 점은 아시아 대륙으로부터 황사의 이동과 대기오염물질의 이동 및 확산방식이 다르다는 것이다. 황사는 사막 및 황토지역에서 일어나는 독특한 기상조건으로 대기의 온도상승으로 인하여 미세 및 조대분진이 대기층 3-4km의 상위부분까지 상승하여 동쪽으로 기

류를 타고 이동하면서, 그 도중에 입자들이 침강하는 현상이다. 한편 대기오염물질은 대기층으로 확산·이동하여 사막 및 황토지역의 기상조건과는 무관하게, 편서풍을 타고 우리나라로 이동할 수 있으며, 더우기 중국에서 SO<sub>2</sub>, NO<sub>2</sub>, 미연소 탄소입자들이 다량 발생하는 겨울철에는 동북아시아의 주 풍향이 서풍이므로, 우리나라는 중국으로부터의 대기오염물질에 의한 영향이 클수도 있을 것이다. 황사현상과 대기오염물질의 장거리 이동에 대해서는 더 많은 연구가 필요하다.

김필수 등(김필수, 1988; 김필수 등, 1991)은 EAA를 사용하여 1987년, 1988년 그리고 1991년에 서울시내 에어로졸의 0.01 $\mu\text{m}$ -1.0 $\mu\text{m}$ 사이의 입경분포를 측정하고, 건조대기 에어로졸의 굴절율을 가정하여 Mie 이론에 의해 가시광선에 대한 산란계수를 구하였다. 계산 결과 입자의 산란계수분포는 0.6 $\mu\text{m}$ (이는 EAA로 측정되는 입자의 mobility size로 impactor등으로 측정하는 aerodynamic particle size와 다를 수 있음) 근방에서 최대값을 가지며 0.1 $\mu\text{m}$ -1.0 $\mu\text{m}$  범위내에서 대부분 분포되어 있으며, 0.1 $\mu\text{m}$  이하의 입자는 빛의 산란에 거의 영향을 미치지 않음을 보였다. 따라서 시정의 일변화는 0.1 $\mu\text{m}$ -1.0 $\mu\text{m}$  크기 입자의 농도와 깊은 상관관계를 갖는 것으로 나타났다. 이 결과는 기존의 이론 및 외국의 측정결과와 유사하나, 에어로졸의 성분을 측정하지 않았기 때문에 더 자세한 분석을 하지 못하였다. 또한 김필수 등은 에어로졸 농도와 시정의 일변화를 혼합고 등의 기상조건과 오염물질 배출량의 일변화 특성에 따라 해석하였다. 이 분석결과에 의하면 오전 8시-10시중에 에어로졸 농도가 최고를 나타내며 시정이 최소를 나타냈다. 또한 고농도의 에어로졸이 고온 건조한 날 뿐만 아니라 흐리고 습도가 높은 날에도 나타나므로 이들 에어로졸의 생성원인과 생



성과정이 동일한 것이 아닐 것이라고 추정하였다.

정 용승 등(정용승 등, 1992; 최정숙과 정용승, 1993)은 1989년부터 1991년까지 월별로 시정별 빈도 수와 SO<sub>2</sub>, NO<sub>2</sub>, O<sub>3</sub>, TSP 등의 일차오염물질의 월평균농도 간의 상관관계를 조사하여, 서울의 시정장애현상은 겨울부터 이른봄까지는 런던형 스모그와 유사하고 늦은 봄부터 초가을까지는 로스엔젤레스형 스모그와 유사하다고 주장하였다. 그러나 이들 일차 오염물질은 시정에 직접적인 영향을 끼치지 않으며, 시정장애현상은 짧은 시간에 변하는 경우가 많기 때문에 이들 물질의 월평균농도와 시정과의 상관관계 연구에는 근본적인 제약이 따른다.

이러한 연구들은 시정과 한 변수의 상관관계를 분석하는데 그쳤기 때문에 시정장애현상의 종합적인 원인규명에는 미흡한 점이 많다. 이 민희 등(1985)은 1985년에 서울시내 4개지점에서 기체상 오염물질, 입자상오염물질(TSP), 안개 등의 성분과 기상자료를 측정하고, Groblicki 등(1981)의 실험식을 이용하여 입자와 기체의 각 과정과 각각의 대기오염물질성분의 시정악화에의 계절별 및 연평균 기여율을 계산하였으며 그 결과를 표 6.5와 표 6.6에 나타내었다. 이 결과에 의하면 건조입자와 이들의 흡수효과에 의한 입자에 의한 산란이 전체시정악화에 미치는 영향이 4 계절 모두 2/3가 넘고, 입자에

Table 6. 5. Light extinction budget calculation based on various processes in Seoul during 1985 (Lee et al., 1985).

Process Contribution(%)	b <sub>sp</sub>	b <sub>ap</sub>	b <sub>sg</sub>	b <sub>ag</sub>	Visual range (km)
Yearly average	71.5	22.8	3.6	2.0	7.8
Winter	67.8	27.8	2.8	1.7	6.0
Spring	68.7	24.9	3.8	2.5	8.3
Summer	66.8	23.5	2.7	2.7	13.3
Fall	76.9	16.8	3.8	2.3	8.3

Table 6. 6. Light extinction budget calculation based on various chemical species in Seoul during 1985 (Lee et al., 1985).

Composition Contribution(%)	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Elemental carbon	Organic materials	NO <sub>2</sub>	Gas Scattering	Others
Yearly average	41.7	1.9	31.7	18.6	2.1	3.2	-
Winter	36.0	1.2	36.6	21.8	1.7	5.8	-
Spring	39.1	2.6	32.8	19.2	2.5	3.3	-
Summer	41.1	2.3	30.4	16.9	2.6	4	-
Fall	56.4	2.3	22.1	12.9	2.2	3.8	-

의한 빛의 흡수까지 고려하면 입자에 의한 영향은 전체시정악화의 90% 이상이었다. 이를 화학성분별로 나누면, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 이온 및 이에 결부된 수분이 전체시정악화의 40% 정도 기여하고, 그 다음이 원소상 탄소 및 유기화합물이었다. 기체에 의한 빛의 산란과 흡수의 시정악화에의 기여도는 10% 정도로 매우 낮게 계산되었다. 계절별로는 겨울에 시정이 가장 낮고 여름에 가장 높으며, 원소탄소의 기여율은 겨울에 최대, 여름에 최소인 것으로 나타났다. 그러나 Groblicki 등의 실험식은 미국 덴버지역의 미세입자(PM-2.5)의 분석 및 시정측정결과에 의거한 것이므로 TSP 분석결과를 이용할 때에는 기여도 계산에 오차가 발생할 가능성이 높다. 따라서 이 민희

등(1986b)은 1986년에 서울시내 여러곳에서 TSP와 PM-2.5을 포집, 분석하고 Groblicki의 실험식을 적용하여 그 차이를 비교하였으며 그 결과를 표 6.7과 표 6.8에 보였다. 이 때 TSP와 PM-2.5 조성을 이용한 각 성분의 기여도는 큰 차이를 보였으며, TSP결과를 이용하여 계산한 시정은 표 6.9에서 나타나듯이 과소평가되는 등의 여러 문제점이 나타났다. PM-2.5조성을 이용한 결과를 보면 무기물, 특히 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>에 의한 영향이 전체의 반정도 되며, 그 외에 원소상 탄소 및 유기물질의 영향의 합이 전체의 80% 정도로 큰 것을 알 수 있다. 이 민희 등(1987)은 1987년에 서울의 3개 지역과 대조지역으로 청청구역인 소백산에서 PM-2.5를 측정, 분석하

여 Groblicki의 실험식으로 기여도와 시정을 계산하였으며, 그 결과를 역시 표 6.7과 표 6.8에 나타내었다. 서울의 경우 시정에 대한 입자의 영향이 90%를 넘지만 청정지역인 소백산에서는(표 6.7의 시정 계산결과 참조) 시정에 대한 입자의 영향은 60%정도 이어서, 대기오염의 증가에 따른 시정장애현상의 입자상의 기여도 증가경향을 알 수 있다. 또한 소백산에서는 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>나 원소탄소 및 유기물질 등의 대기 오염 물질의 기여도가 낮음을 표 6.8에서 알 수 있다. 또 이 민희 등(1986b, 1987)은 이 자료와 1987년의 분석자료를 인자분석법 등의 통계적방법을 통하여 분석하여 그 발생원을 추적하였다. 이에 따르면, 1986년의 조사결과에서는 서울의 3개지역 모두 토양입자(자동차에 의한 에어로졸 발생 포함), 오일연소, 폐기물 소각의 발생원이 확인되었고, 석탄연소 오염원도 두 지점에서 확인되었다. 1987년 조사에서는 토양, 자동차 및 석탄연소가 전체 오염물

질의 75%정도를 배출하는 것으로 나타났다. 그러나 Groblicki 등의 실험식은 그 식이 구해진 지역의, 예를 들면 미국 덴버지역의 시정측정결과와 입자 및 기체상의 조성분석결과이며 이는 2차오염이 추가되는 갈색을 띤 smog에 관한 연구(일명 brown cloud study)이며 특히 지대가 높기때문에 연료의 불완전연소로 인하여 발생하는 지역고유의 특성에 맞추어서 구해진 것이기 때문에 그 식을 배기특성이나 기상조건, 또한 입자의 여러 특성이 틀린 서울지역에 보정없이 사용하는 데에는 많은 문제가 따를 것이다. 따라서, 어느지역에도 적용될 수 있는 Mie 이론에 바탕을 둔 식이나 모델을 적용하여야 할 것이다. 또한 우리나라와 기후 및 오염원 등이 비슷한 미동부의 시정장애현상연구와 비교하였으면 좀 더 근사치의 자료를 구할 수 있었으리라고 생각 된다.

Table 6. 7. Light extinction budget calculation based on various processes in Seoul and Mt. Sobaek during 1986-1987<sup>1)</sup>.

Process Contribution(%)	b <sub>sp</sub>	b <sub>ap</sub>	b <sub>ag</sub>	b <sub>ag</sub>	Visual range (km)
1986 : PM-2.5	76.4	14.7	5.8	3.2	-
1986 : TSP	81.9	13.0	3.3	1.8	-
1987 : PM-2.5	55.8	38.3	3.8	2.1	6.8
1987 : PM-2.5 <sup>2)</sup>	38.1	23.1	32.8	6.0	58

- 1) Lee et al.,(1986b, 1987)
- 2) Mt. Sobaek

Table 6. 8. Light extinction budget calculation based on various chemical species in Seoul and Mt. Sobaek during 1986-1987<sup>1)</sup>.

Composition Contribution(%)	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Elemental carbon	Organic materials	NO <sub>2</sub>	Gas Scattering	Others
1986 : PM-2.5	49.5	0.8	17.3	11.6	3.2	5.8	11.8
1986 : TSP	33.1	1.7	15.5	9.3	1.8	3.3	35.4
1987 : PM-2.5	26	1	45	11	2	4	11
1987 : PM-2.5 <sup>2)</sup>	16	16	24	1	6	4	33

- 1) Lee et al., (1986b, 1987)
- 2) Mt. Sobaek

Table 6. 9. Visual range(km) calculation in Seoul during 1986(Lee et al., 1986b).

Seasons Particle size	Winter	Spring	Summer	Fall
PM-2.5	-	10	13	14
TSP	5	6	8	8

### 7. 요약

시정장애현상은 일반시민들이 대기오염문제와 관련지어서 그 척도로 삼기 쉬운 대기오염현상이며, 이의 원인규명은 현 대기오염 상황의 파악과 저감 대책 수립에 필수적이다.

이 논문에서는 수도권지역의 시정장애현상의 원인규명에 대한 연구를 수행하기 위한 전제조건으로, 시정장애현상의 이론적인 해석 및 정량화 방법, 또한 대기오염물질과 시정장애현상의 상관관계, 그리고 국내 및 국외에서의 연구결과를 조사, 분석하였다.

인위적인 대기오염물질에 의한 시정장애현상의 직접적인 원인은 지역과 계절에 따라 차이는 있으나 주로 입경이 0.1 $\mu$ m-2.0 $\mu$ m인 입자에 의한 빛의 산란 및 흡수이며, 그 중에서도 무기물질과 그에 동반한 수분에 의한 입자의 빛의 산란과 원소상 탄소에 의한 입자의 빛의 흡수가 시정장애에 크게 기여한다. 따라서, 서울지역의 시정장애현상의 원인을 규명하기 위해서는 지난 연구들(약 5-7년전)이 참고는 되겠으나 그동안의 서울지역을 포함한 주변지역의 대기오염 성질이 많이 바뀐점(combustion particle 및 gas 농도의 상승)을 고려하여 분진 및 가스의 채취방법을 보강하고 서울지역의 특수성을 고려하여 시정장애현상을 규명할 수 있는 입자상 물질의 입경분포와 화학조성을 우선 알아야 한다. 그리고 모사는 통계분석 등의 여러방법을 사용하며, 여러오염물질의 시정장애현상에의 기여도를 분석하여야 효과적인 시정장애현상 저감대책수립의 기초자료로 사용할 수 있을 것이다.

참 고 문 헌

김필수(1988) 서울 대기 Aerosol의 물리적 특성 : 가시광선의 산란. 한국대기보전학회지, 4(2), 28-37.

김필수, 오미석, 김희훈(1991) 서울 대기 에어로솔의 농도와 광소산에 관한 연구. 한국대기보전학회지, 7, 227-234.

신은상, 김희강(1992) 서울시에서의 대기부유분진에 대한 황사의 영향. 한국대기보전학회지, 8, 52-57.

이민희, 김양균, 원양수, 한의정, 신찬기, 정해동, 한자경(1985) 수도권 대기중의 스모그 현상에 관한 연구. 국립환경연구원보, 7, 45-61.

이민희, 한의정, 원양수(1986a) 황사현상이 우리나라에 미치는 영향. 한국대기보전학회지, 2(3), 34-44.

이민희, 한의정, 한진석, 정해동, 한자경(1986b) 대기중 Aerosol동태에 관한 연구. 국립환경연구원보, 8, 65-75.

이민희, 한의정, 신찬기, 한진석, 정해동, 사원희(1987) 대기중 입자상 물질의 생성 및 동태에 관한 연구. 국립환경연구원보, 9, 27-41.

이민희, 한의정, 신찬기, 한진석(1988) 황사현상시 분진의 입도분포와 화학조성에 관한 연구. 한국대기보전학회지, 4(2), 57-66.

이민희, 한진석, 한의정, 신찬기(1989) 황사현상시 강수의 화학적 성분에 관한 연구. 한국대기보전학회지, 5(2), 1-11.

이민희, 황규호, 김은식, 平井英二, 丁子哲治, 宮崎元一(1990) 황사현상시 대기오염물질 동태에 관한 연구. 한국대기보전학회지, 6, 183-191.

정용승, 김태군(1991) 대기오염의 장거리 이동 사례연구 : 황사, TSP, Sulfate의 발원지 추적. 한국대기보전학회지, 7, 197-202.

정용승, 김태군, 정재섭(1992) 도시의 대기오염과 시정감소에 관하여. 한국대기보전학회지, 8, 1-6.

최정숙, 정용승(1993) 서울의 대기오염과 시정감소. 한국대기보전학회지, 9, 51-60.

한국환경연감 제 4호, 대한민국 환경처, 1991.

한국환경연감 제 5호, 대한민국 환경처, 1992.

Allard, D.W., I.H. Tombach, and B. M. Muller (1985) Visual air quality in the rural west 1981-1982. AV Inc. Technical paper, AV-TP-85/539.

Allen, G.A., W.A. Turner, J.M. Wolfson, and J.D. Spengler(1984) Description of a continuous sulfuric acid/sulfate monitor, in proceedings : National symposium on recent advances in pollutant monitoring of ambient air and stationary sources. U.S. EPA, #EPA-600/9-84-019, 140-151.

Appel, B.R., E.L. Kothny, E.M. Hoffer, G.M. Hidy, and J.J. Wesolowski(1978) Sulfate and nitrate data from the California aerosol characterization experiment(ACHEX). Environ. Sci. Technol., 12(4), 418-425.

Appel, B.R., S.H. Wall, Y. Tokiwa, and M. Haik (1979) Interference effects in sampling particulate nitrate in ambient air. Atmos. Environ., 13, 319.

Appel, B.R., Y. Tokiwa, J. Hsu, E.L. Kothny, and E. Hahn(1985) Visibility as related to atmospheric aerosol constituents. Atmos. Environ., 19(9), 1525-1534.

Appel, B.R., A.M. Winer, Y. Tokiwa, and H.W. Biermann (1990) Comparison of atmospheric nitrous acid measurements by annular de-

- nuder and differential optical absorption systems. *Atmos. Environ.*, 24A(3), 611-616.
- Artaxo, P., W. Maenhaut, H. Storms, and R. Van Grieken (1990) Aerosol characterization and sources for the Amazon basin during the wet season. *J. Geophys. Res.*, 95, 16971-16985.
- Bodhaine, B.A., N.C. Ahlquist, and R.C. Schnell (1991) Three-wavelength nephelometer suitable for aircraft measurement of background aerosol scattering coefficient. *Atmos. Environ.*, 25A(10), 2267-2276.
- Brimblecombe, P. (1982) Long-term trends in London fog. *Sci. Total Environ.*, 22, 19-29.
- Bruynseels, F., H. Storm, R. Van Grieken, and L. Van Der Auwera (1988) Characterization of North Sea aerosols by individual particle analysis. *Atmos. Environ.*, 22, 2593-2602.
- Charlson, R.J., D.S. Covert, Y. Tokiwa, and P.K. Mueller (1972) Multiwavelength nephelometer measurements in Los Angeles smog aerosols: III, Comparison to light extinction by  $\text{NO}_2$ . *J. Coll. and Int. Sci.*, 39(1), 260-265.
- Chow, J.C., J.G. Watson, L. Pritchett, C. Frazier, G. Neuroth, K. Evans, and D. Moon (1990) Wintertime visibility in Phoenix, Arizona. Air & Waste Management 83rd annual meeting & exhibition. Pittsburgh, Pennsylvania, 90-66. 6.
- Countess, R.J., G.T. Wolff, and S.H. Cadle (1980) The Denver winter aerosol-A comprehensive chemical characterization. *JAPCA*, 30 (11), 1194-1200.
- Countess, R.J., S.H. Cadle, P.J. Groblicki, and G.T. Wolff (1981) Chemical analysis of size-segregated samples of Denver's ambient particulate. *JAPCA*, 31, 247-252.
- Cwalinski, R., J.M. Lansinger, and W.G. Tank (1975) Field testing and evaluation of methods for measuring visibility. U.S. EPA Report EPA-650-2-75-039, April.
- Dimmock, N.A. and G.B. Marshall (1986) The determination of free ammonia in ambient air with diffusion/denuder tubes. *Anal. Chim. Acta.*, 185, 159-169.
- Duntley, D., A. Boileau, and R. Preisendorfer (1957) Image transmission by the troposphere. *J. Opt. Soc. Amer.*, 47, 499-506.
- Durham, J.L., W.E. Wilson, and E.B. Bailey (1978) Application of an  $\text{SO}_2$ -denuder for continuous measurement of sulfur in submicrometric aerosols. *Atmos. Environ.*, 12, 883-886.
- Dzubay, T.G., R.K. Stevens, C.W. Lewis, D.H. Hern, W.J. Courtney, J.W. Tesch, and M.A. Mason (1982) Visibility and aerosol composition in Houston, Texas. *Environ. Sci. & Tech.*, 16, 514-525.
- Ensor, D.S., R.J. Charlson, N.C. Ahlquist, K.T. Whitby, R.B. Husar, and B.Y.H. Liu (1972) Multiwavelength nephelometer measurements in Los Angeles smog aerosols: I, Comparison of calculated and measured light scatterings. *J. Coll. and Int. Sci.*, 39(1), 242-251.
- Ferm, M. (1979) Method for the determination of atmospheric ammonia. *Atmos. Environ.*, 13, 1385-1393.
- Ferm, M. (1986) A  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -coated denuder and filter for the determination of gaseous  $\text{HNO}_3$  and particulate  $\text{NO}_3^-$  in the atmosphere. *Atmos. Environ.*, 20, 1193-1201.
- Ferman, M.A., G.T. Wolff, and N.A. Kelly (1981) The nature and sources of haze in the Shenandoah valley/Blue Ridge mountain area. *JAPCA*, 31(10), 1074-1082.
- Friedlander, S.K. (1977) Smoke, dust and haze. Wiley, New York.
- Groblicki, P.J., G.T. Wolff, and R.J. Countess (1981) Visibility-reducing species in the Denver "Brown Cloud"-1. Relationship between extinction and chemical composition. *Atmos. Environ.*, 15, 2473-2484.
- Harrison, R.M. and Kitto (1990) Field intercomparison of filter pack and denuder sampling methods for reactive gaseous and particulate pollutants. *Atmos. Environ.*, 24A (10), 2633-2640.
- Hasan, H. and T.G. Dzubay (1983) Apportioning light extinction coefficients to chemical species in atmospheric aerosol. *Atmos. Environ.*, 17, 1573-1581.
- Hidy, G.H., B.R. Appel, R.J. Charlson, W.E. Clark, S.K. Friedlander, D.H. Hutchison, T.B.

- Smith, J. Suder, J.J. Wesolowski, and K.T. Whitby (1975) Summary of the California aerosol characterization experiments. *JAPCA*, 25(11), 1106-1114.
- Hodkinson, J.R. (1966) Calculations of color and visibility in urban atmospheres polluted by gaseous NO<sub>2</sub>. *Air Water Poll. Int. J.*, 10, 137.
- Horvath, H. (1991) Spectral extinction coefficients of background aerosols in Europe, North and South America : A comparison. *Atmos. Environ.*, 25A(3/4), 725-732.
- Horvath, H. (1993) Comparison of measurements of aerosol optical absorption by filter collection and a transmissometric method. *Atmos. Environ.*, 27A(3), 319-325.
- Kim, D.S. and P.K. Hopke (1988) The classification of individual particles based on computer-controlled scanning electron microscopy data. *Aerosol Sci. Technol.*, 9(2), 133-221.
- Kim, Y.P. and J.H. Seinfeld (1992) Simulation of multicomponent aerosol dynamics. *J. Coll. and Int. Sci.*, 149, 425-449.
- Kim, Y.P., J.H. Seinfeld, and P. Saxena (1993a) Atmospheric gas-aerosol equilibrium : I. thermodynamic model. *Aerosol Sci. Technol.*, 19, 157-181.
- Kim, Y.P., J.H. Seinfeld, and P. Saxena (1993b) Atmospheric gas-aerosol equilibrium : II. analysis of common approximations and activity coefficient calculation method. *Aerosol Sci. Technol.*, 19, 182-198.
- Klockow, D., B. Jablonski, and R. Niessner (1979) Possible artifacts in filter sampling of atmospheric sulfuric acid and acidic sulfates. *Atmos. Environ.*, 13, 1665-1676.
- Koschmieder, H. (1924) Theorie der horizontalen Sichtweite. *Beitr. Phys. frei. Atmos.*, 12, 33-53, 171-181.
- Koutrakis, P., J.M. Wolfson, J.L. Slater, M. Brauer, J.D. Spengler, R.K. Stevens, and C.L. Stone (1988) Evaluation of an annular denuder/filter pack system to collect acidic aerosols and gases. *Environ. Sci. Technol.*, 22, 1463-1468.
- Koutrakis, P., J.M. Wolfson, and J.D. Spengler (1990) Design of a glass impactor for an annular denuder/filter pack system. *Aerosol Sci. Technol.*, 12, 607-612.
- Koutrakis, P., K.M. Thompson, J.M. Wolfson, J.D. Spengler, G.J. Keeler, and J.L. Slater (1992) Determination of aerosol strong acidity losses due to interactions of collected particles : Results from laboratory and field studies. *Atmos. Environ.*, 26A(6), 987-995.
- Larson, S.M., G.R. Cass, K.J. Hussey, and F. Luce (1988) Verification of image processing based visibility models. *Environ. Sci. Technol.*, 22, 629-637.
- Larson, S.M. and G.R. Cass (1989) Characteristics of summer midday low-visibility events in the Los Angeles area. *Environ. Sci. Technol.*, 23(3), 281-289.
- Lee, H.S., R.A. Wadden, and P.A. Scheff (1993) Measurement and evaluation of acid air pollutants in Chicago using an annular denuder system. *Atmos. Environ.*, 27A(4), 543-553.
- Liu, B.Y.H., D.Y.H. Pui, and K.L. Rubow (1982) Aerosol in the mining and industrial work environment vol. III, Instrumentation, Edited by V.A. Marple and B.Y.H. Liu. p.989, *Ann Arbor Sci.*, publ, Michigan.
- Lyons, C.E. (1990 May) Environmental problem solving : The 1987-88 Metro Denver brown cloud study. *Chemical Engineering Progress*, 61-71.
- Macias, E.S., J.O. Zwicker, J.R. Ouimette, S.V. Hering, S.K. Friedlander, T.A. Cahill, G.A. Kuhlmeier, and L.W. Richards (1981a) Regional haze case studies in the southwestern U.S.-I. Aerosol chemical composition. *Atmos. Environ.*, 15(10/11), 1971-1986.
- Macias, E.S., J.O. Zwicker, and W.H. White (1981b) Regional haze case studies in the southwestern U.S.- II. Source contribution. *Atmos. Environ.*, 15(10/11), 1987-1997.
- McMurry, P.H. and M.R. Stolzenburg (1989) On the sensitivity of particle size to relative humidities for Los Angeles aerosols. *Atmos. Environ.*, 23(2), 497-507.
- Middleton, W.E.K. (1952) *Vision Through the Atmosphere*. Univ. of Toronto Press, Toronto, Ont., Canada, pp.250.
- Niessner, R. and D. Klockow (1982) A new ap-

- proach to the determination of atmospheric strong acids. *J. Aerosol Sci.*, 13, 175-179.
- Ouimette, J.R., R.C. Flagan, and A.R. Kelso (1981) Chemical species contribution to light scattering by aerosols at a remote arid site : Comparison of statistical and theoretical results. *ACS Symposium Series* 167, 125-156.
- Ouimette, J.R. and R.C. Flagan (1982) The extinction coefficients of multicomponent aerosols. *Atmos. Environ.*, 10, 2405-2419.
- Pilinis, C., J.H. Seinfeld, and C. Seigneur (1987) Mathematical modeling of the dynamics of multicomponent atmospheric aerosol. *Atmos. Environ.*, 21, 943-955.
- Post, J.E. and P.R. Buseck (1984) Characterization of individual particles in the Phoenix urban aerosol using electron-beam instruments. *Environ. Sci. Technol.*, 18, 35-42.
- Pratsinis, S., E.C. Ellis, T. Novakov, and S.K. Friedlander (1984) The carbon component of the Los Angeles aerosol; Source appointment and contributions to the visibility budget. *JAPCA*, 34, 643-650.
- Richards, L.W., M. Stoelting, and R.G.M. Hammarstrand (1989) Photographic method for visibility monitoring. *Environ. Sci. Technol.*, 20(2), 182-186.
- Ruprecht, H. and L. Sigg (1990) Interactions of aerosols (ammonium sulfate, ammonium nitrate and ammonium chloride) and of gases (HCl, HNO<sub>3</sub>) with fogwater. *Atmos. Environ.*, 24A(3), 573-584.
- Samuels, H.J., S. Twiss, and E.W. Wong (1973 July) Visibility, light scattering and mass concentration of particulate matter. Report of the California Tri-City Aerosol Sampling Project, California Air Resources Board.
- Saucy, D.A., J.R. Anderson, and P.R. Buseck (1987) Cluster analysis applied to atmospheric aerosol samples from the norwegian arctic. *Atmos. Environ.*, 21, 1649-1657.
- Shah, J.J. (1981) Measurements of carbonaceous aerosol across the U.S. : Sources and role in visibility degradation. Ph.D. Thesis, Oregon Graduate Center, Beaverton, Oregon.
- Slanina, J., L.V. Lamoen-Doornenbal, W.A. Lingerak, W. Meilof, D. Klockow, and R. Niessner (1981) Application of a thermodenuder analyzer to the determination of H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HNO<sub>3</sub> and NH<sub>3</sub> in air. *Int. J. Environ. Analyt. Chem.*, 9, 59-70.
- Sloane, C.S. (1983) Optical properties of aerosols-comparison of measurements with model calculations. *Atmos. Environ.*, 17, 409-416.
- Sloane, C.S. (1984) Optical properties of aerosols of mixed composition. *Atmos. Environ.*, 18 (4), 871-878.
- Sloane, C.S. (1986) Effect of comparison on aerosol light scattering efficiencies. *Atmos. Environ.*, 20, 1025-1037.
- Sloane, C.S. and G.T. Wolff (1985) Prediction of ambient light scattering using a physical model responsive to relative humidity : Validation with measurements from Detroit. *Atmos. Environ.*, 19(4), 669-680.
- Sloane, C.S. and W.H. White (1986) Visibility : An evolving issue. *Environ. Sci Technol.*, 20, 760-766.
- Sloane, C.S., J. Watson, J. Chow, L. Pritchett, and L. W. Richard (1991) Size-segregated fine particle measurements by chemical species and their impact on visibility impairment in Denver. *Atmos. Environ.*, 25A(5/6), 1013-1024.
- Stevens, R.K., T.G. Dzubay, C.W. Lewis, and R.W. Shaw (1984) Source apportionment methods applied to the determination of the origin of ambient aerosols that affect visibility in forested areas. *Atmos. Environ.*, 18, 261-272.
- Thielke, J.F., R.J. Charlson, J.W. Winter, and N.C. Ahlquist (1972) Multiwavelength nephelometer measurements in Los Angeles smog aerosols : II, Correlation with size distribution, volume concentrations. *J. Coll. and Int. Sci.*, 39(1), 252-259.
- Tombach, I. and D. Allard (1980) Intercomparison of visibility measurement methods. *JAPCA*, 30(2), 134-142.
- Van de Hulst, H.G. (1957) Light scattering by small particles. Wiley, New York, NY, 114-130.
- Waggoner, A.P., R.E. Weiss, N. Ahlquist, D. Voert, S. Will, and R. Charlson (1981) Optical

- characteristics of atmospheric aerosols. *Atmos. Environ.*, 15, 1891-1909.
- Weiss, R.E., T.V. Larson, and A.P. Waggoner (1982) In situ rapid-response measurement of  $\text{H}_2\text{SO}_4/(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  aerosols in rural Virginia. *Environ. Sci. Technol.*, 16, 525-532.
- Wickramasinghe, N.C. (1973) *Light scattering functions for small particles with applications in astronomy*. John Wiley, New York.
- Wiebe, H.A., K.G. Anlauf, E.C. Tuazon, A.M. Winer, H.W. Biermann, B.R. Appel, P.A. Solomon, G.R. Cass, T.G. Ellestad, K.T. Knapp, E. Peake, C.W. Spicer, and D.R. Lawson (1990) A comparison of measurements of atmospheric ammonia by filter packs, transition-flow reactors, simple and annular denuders and Fourier transform infrared spectroscopy. *Atmos. Environ.*, 24A (5), 1019-1028.
- Wolff, G.T., M.A. Ferman, N.A. Kelly, D.P. Stroup, and M.S. Ruthkosky (1982) The relationships between the chemical composition of fine particles and visibility in the Detroit metropolitan area. *JAPCA*, 32, 1216-1226.
- Wolff, G.T., P.E. Korsog, and N.A. Kelly (1985) Relationships between fine particle species, gaseous pollutants and meteorological parameters in Detroit. *Atmos. Environ.*, 19, 1341-1349.