

1994년 수도권 지역에서의 시정과 미세 입자상물질 화학조성과의 관계해석

Chemical Composition of Fine Aerosol Associated with Visibility Degradation in Seoul Metropolitan Area in 1994

한진석·김병곤·김신도¹⁾

국립환경연구원 대기연구부

¹⁾서울시립대학교 환경공학과

(1995년 10월 1일 접수, 1996년 8월 21일 채택)

Jin-Seok Han, Byung-Gon Kim, Shin-Do Kim¹⁾

National Institute of Environmental Research

¹⁾Department of Environmental Engineering, Seoul City University

(Received 1 October 1995; accepted 21 August 1996)

Abstract

This study was carried out to monitor the visibility including measurement and analysis of the various parameters such as particle size distribution, chemical composition, and meteorological conditions to understand the characteristics and causes of this phenomenon.

According to the analysis of intensive sampling, SO_4^{2-} , NO_3^- , Cl^- , NH_4^+ ion concentration increased together with the mass concentration around $1 \mu\text{m}$ in the case of low visibility. $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, NH_4NO_3 , and NH_4Cl were thought to be the major components of fine particles.

The statistical analysis showed that the scattering effect of particle was 81.2%, the absorption effect was 14.9%. Therefore, these effects were the major factors to reduce the visibility. In conclusion, the visibility was reduced by the fine particle of sulfate (18.6%), nitrate (14.2%), organic carbon (10.8%), element carbon (25.8%), and residual (24.8%) during this study.

Key words : visibility, fine particle, hygroscopic particle, scattering effect, contribution amount

1. 서 론

대도시 지역의 지속적인 에너지 소비의 증가와 산업시설의 집중화, 교통량의 가중 등은 대기오염을 심화시키고 있으며, 특히 대기오염과 관련한 시정감소현상은 해결해야 될 환경문제로 부각되고 있다(백남준 등, 1994a; 최덕일 등, 1993). 수도권에서 발생하는 시정감소 현상

에 대한 보고와 연구의 필요성은 몇몇 연구자들에 의해서 제안된 바 있다(문길주 등, 1994; 김필수 등, 1991; 이민희 등, 1986, 1987).

시정감소현상에 대한 연구들의 보고에 의하면 기체상태의 물질보다는 크기가 작은 입자 ($0.1 \sim 2.5 \mu\text{m}$ 직경)들이 빛의 산란에 가장 큰 역할을 하고(김필수 등 1991; 김필수, 1988), 이러한 미세입자들은 대기 중에 배출된 오염물질들의 물리, 화학적 반응에 의해 생성,

성장하게 되는데, 이 때 생성과 성장은 상대습도에 의해 주로 영향을 받는 것으로 밝혀져 있다 (McMurry *et al.*, 1989; Tang *et al.*, 1978). 이들 2차 에어로졸의 입경분포 (particle size distribution), 화학적 성분, 수분 함량 등의 상호작용에 의해 시정장애 현상이 발생하는 것으로 알려져 있다 (문길주 등, 1994; 최덕일 등, 1993; Appel *et al.*, 1985; Groblich *et al.*, 1981).

수도권지역에 대한 시정장애의 주요원인 물질과 발생 메카니즘에 대한 연구가 진행 중에 있으나 아직은 보고된 측정 자료가 미흡한 실정이며, 본 연구에서는 시정장애의 주요원인 물질의 규명과 함께 시정과 입자의 화학 성분을 분석하고 시정감소 원인 물질의 기여율 파악 및 상호 관련성을 밝히고자 한다.

2. 조사내용 및 방법

2.1 조사방법

수도권 지역에서 시정측정과 함께 대기 중 입자상물질에 대한 채취 및 측정은 '94년 계절별로 5.30~6.2, 8.18~8.25, 9.3~9.4, 10.19~10.28, 그리고 12.15~12.17 동안 주야간으로 나누어 수도권 3개 지점에서 실시하였다. 다음 표 1은 각 지점에서 사용한 측정기의 종류 (모델명)와 측정항목 그리고 사용 여지의 종류들을 나타낸 것이다.

Nephelometer와 scattering meter를 이용하여 입자상물질에 의한 산란계수, 시정을 조사하였으며, 입자

상물질을 크기분포별로 측정하기 위해 Andersen Air Sampler를, 미세입자 (PM_{2.5})와 조대입자 (2.5~10 μm)를 동시에 측정하기 위하여 Dichotomous Air Sampler를, PM_{2.5}의 질량농도를 연속적으로 측정하기 위하여 TEOM (tapered element oscillating microbalance)을 사용하였고, 포집된 입자상물질의 화학적 구성성분을 분석하였다 (백남준 등, 1994a, b; 최덕일 등, 1993, 1994).

2.2 분석방법

대기 중에 부유하는 2.5 μm 이하의 미세입자를 테플론 (Teflon)여지에 포집하여 3개의 음이온 (SO₄²⁻, NO₃⁻, Cl⁻)과 5개의 양이온 (K⁺, Na⁺, Ca²⁺, Mg²⁺, NH₄⁺)을 분석하였다. 음이온성분의 분석은 Ion Chromatograph (Dionex 2010i)를 사용하여 분석하였고, NH₄⁺을 제외한 양이온들은 원자흡광광도계 (AA/AE Spectrophotometer Model Perkin-Elmer 5100)에 의해 분석하였으며, NH₄⁺은 흡광광도계 (U/V Spectrophotometer Model UVDEC-505)를 사용하여 대기오염 공정시험법상의 Indo Phenol법에 의하여 비색분석을 하였다. 그리고 입자상물질 중 탄소성분을 분석하기 위하여 Perkin-Elmer 원소분석기 (Model 240)을 이용하였다. 시료의 전처리방법 및 분석방법은 최덕일 등 (1994)의 방법과 동일하다.

2.3 시정 (Visibility)

시정 (visibility)은 사람의 육안에 의해 주위의 대기

Table 1. The samplers, sampling contents and sampling filters for each sampling site.

Sampling Sites	Samplers(Model)	Contents	Remark
Bulkwangdong	TEOM (R & P 1400a) Nephelometer (MRI) Dichotomous Air Sampler (Sierra 244) PM _{2.5} Filter Pack (URG-2000-30)	PM _{2.5} Mass Concentration Scattering Coefficient PM _{2.5} , PM (2.5~10 μm) PM _{2.5}	Teflon Filter (for ion component) Quartz Filter (for Carbon component)
Simgokdong	Dichotomous Air Sampler (Sierra 244) PM _{2.5} Filter Pack (URG-2000-30)	PM _{2.5} , PM (2.5~10 μm) PM _{2.5}	Teflon Filter (for ion component) Quartz Filter (for Carbon component)
Junnongdong	Dichotomous Air Sampler (Sierra 244) PM _{2.5} Filter Pack (URG-2000-30) Andersen Air Sampler (Dylec AN-200)	PM _{2.5} , PM (2.5~10 μm) PM _{2.5} Aerosol Size Distribution (0.08~30 μm)	Teflon Filter (for ion component) Quartz Filter (for Carbon component) Membrane and Quartz Filter

공간을 배경으로 물체가 식별 가능한 최대거리로 정의된다. Koschmieder (1925)는 시정거리에 관하여 다음과 같은 식을 제안하고 있다.

$$L_v = \frac{-\ln(0.02)}{b_{ext}} = \frac{3.912}{b_{ext}} \quad (1)$$

여기서, L_v 는 시정이고, b_{ext} 는 빛의 소멸계수(소광계수)로써 공기 중 가스와 입자에 의해 흡수 또는 산란된 소멸계수의 합을 나타내며, 단위공기부피당 빛 소멸물질의 흡수 혹은 산란유효단면적과 같고, 단위는 거리의 역승(m^{-1})이다. 대기 중의 기체분자나 부유입자상 물질에 의한 빛의 산란과 흡수는 기체에 의한 산란계수(b_{sg}), 기체에 의한 흡수계수(b_{ag}), 입자에 의한 흡수계수(b_{sp}), 입자에 의한 산란계수(b_{ap})로 구성되며 다음의 식으로 표현된다.

$$b_{ext} = b_{sg} + b_{ag} + b_{sp} + b_{ap} \quad (2)$$

3. 결과 및 고찰

3.1 입자상물질의 이온성분농도

다음 표 2는 측정기간 동안 Dichotomous Air Sampler (Sierra 244)를 이용하여 측정된 미세입자(PM_{2.5}) 중 수용성 이온성분 농도를 나타낸 것이며, 음이온 성분 중 황산이온 농도는 세지점에서 모두 가장 큰 것으로 나타났으며 (8.12~10.1 $\mu g/m^3$), 양이온 성분 중에서는 암모니아 농도가 가장 높았다.

그리고 Andersen Air Sampler (Dylec AN-200)를 이용하여 '94년 8월 18일에서~8월 24일까지 포집된 입경별 입자상물질들의 이온성분을 분석하였다. Andersen Air Sampler에 포집되는 부유 입자상물질의 입경 범위는 0.08~30 μm (동력학적 직경 : aerodynamic diameter)이며, 각 stage별 관성층들에 의해 포집되는

입경 범위는 이용근 등 (1985), 신상은 등(1986)에서 제시한 바 있다. 그림 1은 각 입경별 평균 당량농도(symbol)를 cubic spline법에 의해 내삽한 것이다. 포집기간 중 평균시정이 15.8 km로서 시정이 양호하였던 기간 중 2개 지점에서의 이온성분들의 분포특성은 입자의 직경이 0.08~0.43 μm 사이의 극미세입경 영역에서 음이온 중 SO_4^{2-} 와 양이온 중 Na^+ 의 당량농도가 높게 나타나는 특징을 보이고 있다. 즉 이 범위에서는 Na_2SO_4 입자들이 주 성분임을 알 수 있으며 이러한 Na_2SO_4 가 2 μm 이상의 초대입자가 아닌 미세입자영역에서 나타나고 있다. 이는 해염입자의 변환일 가능성보다는 Kircher (1977) 등의 연소시설에서 Na_2SO_4 의 입자가 배출된다는 보고를 감안할 때 화석연료의 연소과정 같은 1차 발생원으로부터 기인된 것으로 추정된다. 0.5~1.5 μm 입경영역에서는 Na^+ 농도가 급격히 감소하고 NH_4^+ 농도가 양이온 대부분을 차지하며 음이온 성분 중에서는 SO_4^{2-} , NO_3^- , Cl^- 가 주종을 이루고 있음을 볼 수 있다. 따라서 0.5~1.5 μm 입경영역에서는 $(NH_4)_2SO_4$, NH_4NO_3 , NH_4Cl 입자가 주요 구성성분임을 알 수 있다.

평균 시정이 7.1km이었던 기간('94년 8월 24일~8월 25일, 9월 3일~9월 4일) 중의 입경별 이온성분의 분포를 그림 2에서 살펴보면 약 1 μm 를 중심으로 0.5~1.5 μm 입경영역에서 NH_4^+ 당량농도의 증가가 눈에 띄며 음이온 성분 중에서는 SO_4^{2-} 증가와 함께 NO_3^- 와 Cl^- 의 증가현상이 동반하고 있음을 볼 수 있다. 따라서 시정감소 현상시에 0.5~1.5 μm 영역에서 $(NH_4)_2SO_4$, NH_4NO_3 , NH_4Cl 과 같은 암모늄입자들의 농도증가가 일어나고 있음을 알 수 있으며, 일부 Na^+ 와 K^+ 이온의 증가현상도 찾아 볼 수 있다. 그러나 그림 1에서와 같이 0.2 μm 이하의 극미세영역에서의 Na^+ 이온농도의 증가 현상은 찾아볼 수 없었으며, 시정감소현상시 입자의 산란에 의해 시정감소에 가장 영향을 미치는 0.5~2 μm

Table 2. Summary of concentration of ion components in PM 2.5.

(unit : $\mu g/m^3$)

Site	Item	SO_4^{2-}	NO_3^-	Cl^-	NH_4^+	Na^+	K^+	Ca^{2+}	Mg^{2+}	Sampling Period (frequency)
Simgok	Mean	8.82	6.02	5.33	5.30	1.95	0.84	0.99	0.057	8.18~12.17 (20)
	S.D.	6.04	5.87	2.95	4.09	1.47	0.58	0.78	0.033	
Bulkwang	Mean	9.28	2.72	0.12	2.74	3.43	2.24	1.91	0.12	8.18~12.24 (31)
	S.D.	5.67	3.28	0.18	2.51	3.57	1.81	2.52	0.18	
Junnong	Mean	10.2	4.78	4.71	2.07	3.56	2.55	1.48	0.09	8.17~12.24 (28)
	S.D.	5.25	4.13	9.07	2.16	3.30	3.56	2.18	0.08	

S.D. : standard deviation

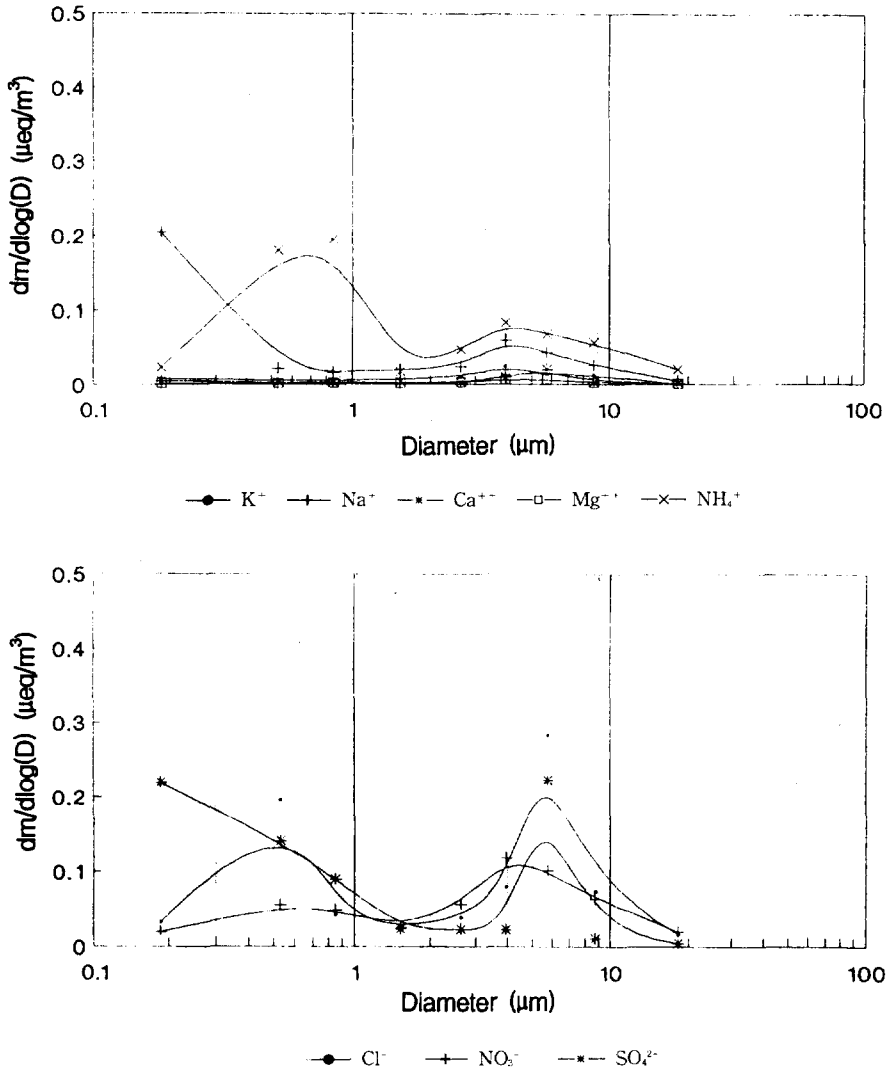


Fig. 1. Particle size distribution of ion components during 1994. 8. 18~8. 24 at Junnongdong site.

입경영역에서 입자들이 증가하는 것은 수용성 이온성분 중 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 와 NH_4NO_3 , NH_4Cl 입자의 증가와 성장에 의해서 주도되고 있음을 알 수 있다.

3. 2 산란계수와 입자상물질

그림 3은 '94년 8월 24일 0시부터 26일 22시까지 산란측정기(nephelometer)에 의해 연속 측정된 입자산란계수 (particle scattering coefficient, b_{sp})와 2.5 μm 이하의 미세입자의 농도변화를 나타낸 것이다. 그림 3에서 보는 바와 같이 24일에는 입자산란계수가 0.4

km^{-1} 를 초과하는 악시정상태가 관측되었으며 25일부터 점차 시정이 개선되어 입자산란계수가 0.25 km^{-1} 이하로 떨어지는 현상이 나타나, 비교적 다양한 시정상태에서 입자산란계수와 미세입자농도의 변화양상이 잘 일치하고 있는 것을 볼 수 있다. 또한 시정이 밤부터 점차 악화되기 시작하여 아침 8시경에 가장 나쁜 시정을 나타내고 다시 시정이 개선되어 오후 늦게 최대가 된 후 24시경부터 다시 시정현상이 감소하는 특성을 보여주고 있다.

대기 중의 수분은 수증기, 액적 그리고 입자상물질과

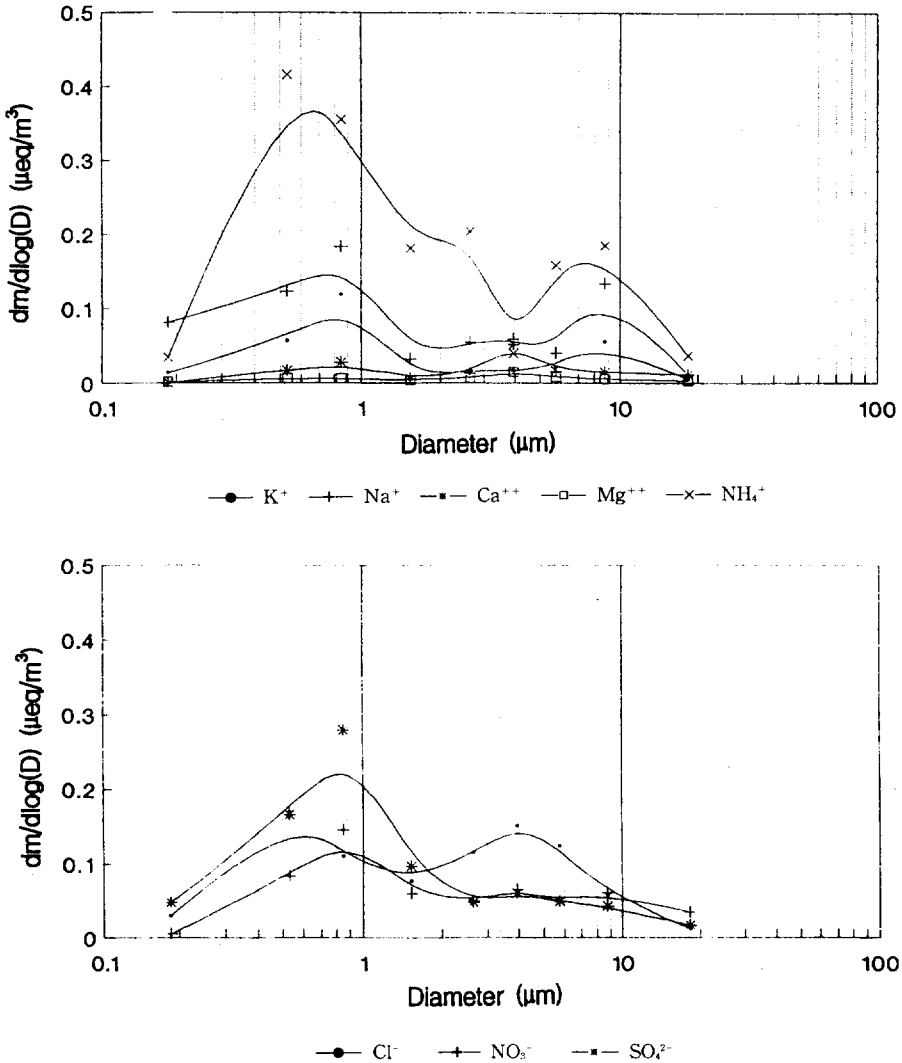


Fig. 2. The same as in Fig. 1 except for 1994. 8. 24~8. 25, 9. 3~9. 4.

결합한 상태로 존재하고 있는데 새벽녘의 기온하강으로 인하여 수증기 상태의 수분이 포화하여 액적으로 변화하거나 상대습도의 증가로 흡습성 입자 (hygroscopic aerosol)에 수분이 흡수되어 입자의 크기를 증가시킨다. 일반적으로 상대습도 65~70% 이상의 범위에서 흡습효과가 현저하게 증가하게 되며 흡수된 수분이 입자상물질, 응축핵의 표면에 수막을 형성하게 된다. 산란효과에 미치는 수분의 영향정도를 알아보기 위해서 산란측정기의 가열장치가 여러 연구자에 의해서 사용된 바 있다 (문길주 등, 1994; Appel *et al.*, 1985; Charlson

et al., 1972).

그림 3(b)는 15분 간격으로 가열장치가 부착된 유로와 가열장치가 부착되지 않은 유로를 솔레노이드 밸브로 변환하여 측정된 입자산란계수의 변환정도를 나타낸 것이다. 입자산란계수의 변환정도는 상대습도에 따라서 상이하나 상대습도가 80% 이상에서 약 20% 이상, 상대습도 60~80%에서는 약 10% 수준이며, 상대습도가 클 때 변화 정도가 큰 것으로 나타났다. 그러나 네펠로미터에 부착된 가열장치에 의한 효과는 수분의 영향을 완전히 제거하지 못하며 문길주 (1994) 등에 의하면 상대습

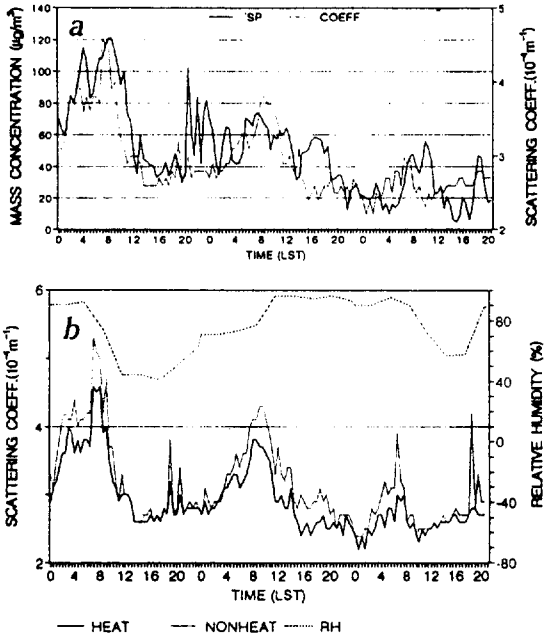


Fig. 3. The variations of mass concentrations of PM2.5 and scattering coefficients (a) and relative humidity (%) (b) during 1994. 8. 24~ 8. 26.

도에 따라서 상대습도가 20~30%의 제거 효과만이 있는 것으로 보고되고 있으며, 입자상물질에 흡수되어 수막을 형성하거나 입자의 크기를 증가시킨 효과 및 습도증가에 의한 입자의 생성속도를 증가시킨 효과를 포함하고 있지는 못하다. 따라서 액상산화반응 및 흡수에 의한 입자성장에 의한 시정감소 현상을 촉진시키는 습도인자의 영향 정도는 더욱 큰 것으로 추정된다.

또한 입자산란계수와 입자의 질량농도와의 선형적인 관계는 많은 연구자들에 의해서 보고되었는데 (Trijonis and Yuan, 1978) 앞장에서 기술한 바와 같이 주로 0.1~2.5 µm 정도의 미세입자가 입자산란계수의 대부분을 차지한다. 따라서 조대입자의 질량농도와 입자산란계수와는 상관성을 찾기가 매우 힘들며 조대입자 중 원소탄소 (elemental carbon)에 의한 빛의 흡수효과는 보고된 바 있다 (Groblicki *et al.*, 1981).

미세입자의 질량농도에 따른 입자산란계수 변화를 살펴보기 위해 '94년 8월, 9월, 10월의 측정결과를 그림 4에 나타내었으며, '94년 10월 (18일~19일)관측기간은 시정이 매우 양호하였던 기간이다. 실제적으로 미세입자농도에 의해서 입자산란계수가 결정되어지며, Wolff

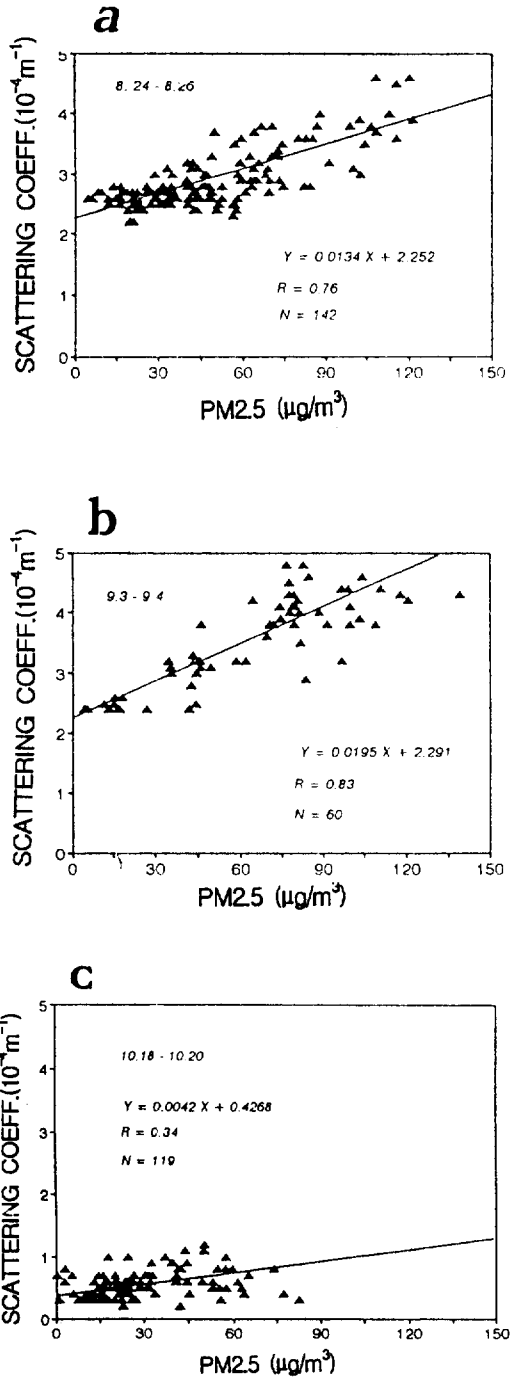


Fig. 4. The relationships between mass concentration of PM2.5 and scattering coefficient during the sampling period; '94. 8. 24~8. 26 (a), '94. 9. 3~9. 4 (b), and '94. 10. 18~10. 20 (c).

(1981) 등은 건조미세입자의 질량농도에 대한 빛의 소멸비는 미세입자비의 SO_4^{2-} 성분의 강한 함수이고, 순수 황산암모늄 입자의 경우 산란효율을 $7.6 \text{ m}^2/\text{g}$ 으로 제한하였다.

그림 4에서는 입자산란계수 (Y)와 미세입자농도 (X)의 관계식이 8월 사례의 경우 $Y=0.0134X+2.252$ ($r=0.76$), 9월 사례의 경우 $Y=0.0195X+2.291$ ($r=0.83$), 10월 사례의 경우 $Y=0.0042X+0.4268$ ($r=0.34$)로 나타나 8월과 9월의 경우는 관계식 중 절편이 $2.0 (10^{-4} \text{ m}^{-1})$ 으로 크고 기울기는 낮았다. 10월의 경우 낮은 상관계수를 보이면서 상대적으로 낮은 기울기를 보였는데 미세 입자상물질 중 성분의 조성과 입자크기에 따라서 입자산란계수와의 관계가 매우 상이함을 볼 수 있다. 상대습도 조건에 따라서도 반응촉진 효과 및 흡수효과에 의해서 입자상물질 중 화학성분의 구성비 및

분율이 상이할 것으로 추정되며 상대습도 60% 이하일 경우와 80% 이상일 때의 입자산란계수와 미세입자농도와의 관계는 그림 5와 같으며 각각 $1.03 \text{ m}^2/\text{g}$, $1.97 \text{ m}^2/\text{g}$ 으로 나타났다. 상대습도가 높을 때 둘 간의 상관성이 증대되고 절편의 증가와 함께 기울기가 증가하였다.

3.3 시정 인자와 통계분석

시정악화는 대기 중의 aerosol과 가스상물질의 산란효과와 흡수효과에 의하여 나타나는 현상이므로 이들에 의하여 시정이 결정된다. 입자의 산란계수를 결정하는 인자 중의 하나인 미세입자의 성분농도와 성분별 입자산란효율에 의하여 입자산란계수는 일반적으로 다음식과 같이 표현된다.

$$b_{sp} = \sum_i a_i c_i \tag{3}$$

여기서, a_i 는 성분 i의 입자산란효율 (m^2/g)이고 c_i 는 성분 i의 농도 (mg/m^3)이고 b_{sp} 단위는 km^{-1} 이다. 시정을 결정하는 인자들 가운데에서 입자산란계수의 표현식이 가장 복합적인 형태를 갖게 되는데 황산암모늄, 질산암모늄, 유기탄소화합물, 원소탄소 (elemental carbon)와 금속화합물과 일부 염에 의한 산란효과와 수분에 의한 효과로 구성할 수 있다 (Trijonis and Yuan, 1978). 문길주 등(1994)과 Groblicki *et al.*(1981)은 미세입자내의 성분농도의 효과와 흡수성 입자에 대한 흡수효과 항을 구분하여 식 (3)를 다음과 같이 표현하였다.

$$b_{sp} = \sum_i (\alpha_i + \beta_i / (1 - RH/100)) C_i \tag{4}$$

여기서 α_i , β_i 는 각 i 성분들에 대한 계수, C_i 는 i 성분들의 농도, 그리고, RH는 상대습도를 나타낸 것이다.

식 (4)는 회귀식의 구성변수들을 이론적인 설명구조로 구성하였으나, 상수들을 이론적으로 산출하는 데 있어서 과도한 가정으로 인하여 왜곡된 결과를 산출할 우려가 있으며 통계적인 방법에 의하여 추정할 경우에도 독립변수들간의 내부관계가 존재하므로서 왜곡된 설명구조를 나타낼 수 있다. 따라서 통계적인 방법에 의해서 시정에 관한 중회귀식을 산출하기 위하여 식 (4)를 근간으로 하여 단계적으로 인자구성을 달리하면서 적합한 설명구조를 갖는 회귀식을 검토하였다.

시정을 결정하는 각인자들의 상수가 음의 값을 갖게 되면 독립변수들간의 내부관계에 의해서 다른 인자의 상수

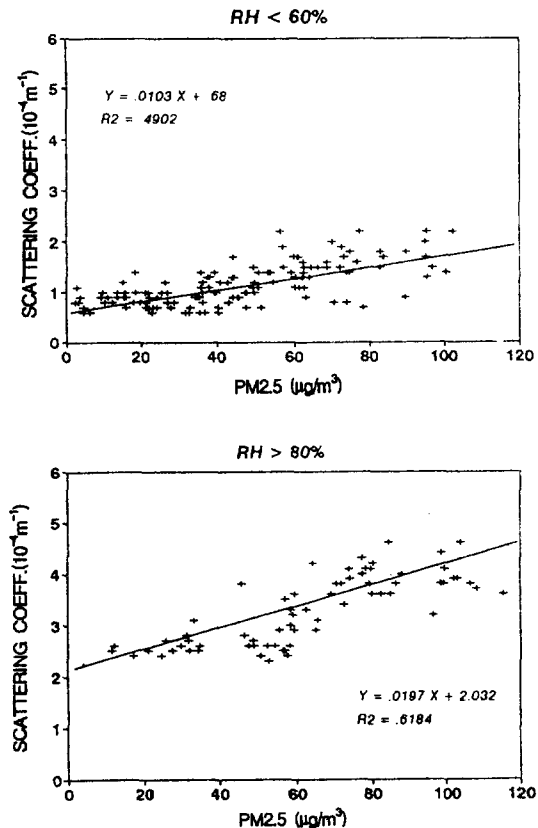


Fig. 5. The relationships between mass concentration of PM2.5 and scattering coefficient according to the relative humidity class.

가 커지는 왜곡구조를 나타내어 회귀식이 각 인자별 설명구조를 갖지 못하고 있는 것이다. 또한 상수항이 존재할 경우에도 다른 변수들은 과대 혹은 과소평가할 가능성이 크므로 상수항을 갖지 않는 회귀식을 선정하고자 하였다.

$$b_{sp}(km^{-1}) = 0.002928 S / (1 - \mu) + 0.003596 N / (1 - \mu) + 0.007896(EC + OC) + 0.004188 Re \quad (5)$$

여기서 S는 황산염의 농도 ($\mu g/m^3$), N은 질산염의 농도 ($\mu g/m^3$), EC는 원소탄소 (elemental carbon, $\mu g/m^3$), OC는 유기탄소화합물 (organic carbonaceous material, $\mu g/m^3$), μ 는 RH/100, 그리고 Re는 미세입자의 잔여물질 농도 ($\mu g/m^3$)를 의미한다.

식 (5)은 시정추정 추정식으로써 인자들의 기여정도를 나타내는 설명구조를 갖고 있는 것으로 판단된다. 그림 6은 식 (5)에 의해서 계산된 값과 관측된 값을 비교하기 위해 나타낸 것이며, 식 (5)가 입자산란계수의 변화를 잘 묘사하는 것으로 나타났다.

식 (5)에 의해서 미세입자 중 sulfate와 nitrate농도 및 이들의 상대습도에 의해 흡수효과와 원소탄소 및 유기탄소의 농도 그리고 이들 물질을 제외한 미세입자 중 금속산화물 및 기타 염 등의 잔여물질 농도 (Re)에 의해서 입자에 의한 산란효과를 설명할 수 있는 것으로 나타났다.

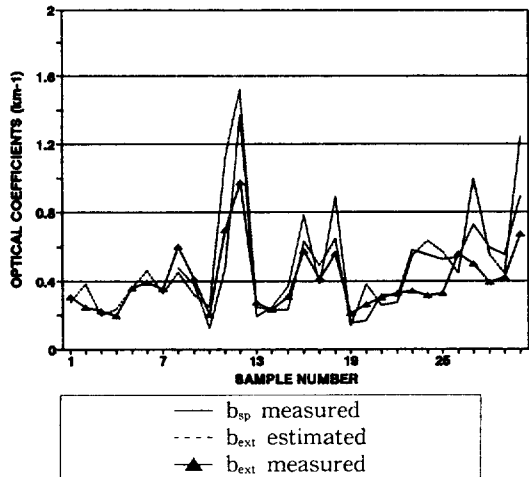


Fig. 6. The comparison of extinction coefficient estimated with equation (9), extinction coefficient observed, and scattering coefficient estimated with equation (5) for the sampling period.

입자의 흡수효과는 원소탄소에 의해 주로 결정되며, 원소탄소의 흡수효과는 $0.01 m^2/g$ 이 이용되나, 조대입자 중의 원소탄소 분할을 고려하여 $0.012 m^2/g$ 을 사용하였다(문길주 등, 1994; 이민희 등, 1986; Groblicki *et al.*, 1981).

$$b_{sp}(km^{-1}) = 0.012 EC \quad (6)$$

가스상 물질에 의한 빛의 흡수효과는 주로 NO_2 에 의해서 일어나며 Hodkinson (1966)식으로 표현되며 대기 중 기체에 의한 빛의 산란은 Rayleigh 산란효과로써 $0.018 km^{-1}$ 이 이용된다.

$$b_{ag}(km^{-1}) = 0.33 NO_2(ppb) \quad (7)$$

$$b_{sg}(km^{-1}) = 0.018 \quad (8)$$

Koschmieder (1925)가 제안한 식 (2)의 각항에 식 (5)~(8)을 대입하여 다음의 식 (9)를 구하였다.

$$b_{ext}(km^{-1}) = 0.002928 S / (1 - \mu) + 0.003596 N / (1 - \mu) + 0.007896(EC + OC) + 0.004188 Re + 0.012 EC + 0.33NO_2 + 0.018 \quad (9)$$

식 (5)와 식 (9)를 검토하기 위하여 표 3과 같이 서울 불광동, 전농동, 부천시의 심곡동 3개 지점에서 측정, 분석된 미세입자상 물질 (PM2.5) 30경우의 성분자료와 해당기간의 습도자료를 식 (5)와 식 (9)에 입력하여 산란계수 및 소멸계수 등을 산출하였다.

그림 6은 식 (9)를 이용하여 계산한 광소멸계수 (b_{ext}), 산란추정기로 측정된 산란계수 (b_{sp})와 목측으로 관측된 광소멸계수 (b_{ext})를 나타낸 것으로 시정의 변화를 식 (9)의 중회귀식에 의해서 잘 묘사하고 있는 것으로 나타났으나 관측된 소멸계수가 관측된 산란계수에 비해 작은 경우가 있는 데, 이는 관측소멸계수가 목측에 의해 계산된 값이며 목측에 의존하므로 측정치의 해상도가 낮고, 특히 야간관측이 용이치 못한 것에 기인된 결과라 생각된다. 그러나 시정의 변화양상에 있어서는 관측치나 계산치 모두가 유사한 것으로 나타났다.

3.4 원인물질별 기여율 추정

식 (5)에서 식 (9)에 측정자료를 각 항별로 대입하면 광학 시정의 감소효과와 원인물질별 기여율을 계산할 수 있다(최덕일 등, 1994; 이민희 등, 1986, 1987; Groblicki *et al.*, 1981). 1994년 5월부터 12월 중에 측정된 30회 측정 사례의 평균결과 입자산란효과 (b_{sp})가 81.2%로 가장 크며, 입자에 의한 흡수효과 (흡수효과 포함)는 14.9%로 나타나 입자에 의한 산란, 흡수 효

Table 3. Summary of the concentration of the major components in PM2.5 and meteorological component, optical coefficients for the 30 cases over Seoul metropolitan area.

	Temp. (°C)	RH (%)	b _{sp} ¹⁾ (km ⁻¹)	L _v ²⁾ (km)	Concentration (µg/m ³)									
					Na ⁺	Ca ²⁺	NH ₄ ⁺	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	EC ³⁾	TC ⁴⁾	Re ⁵⁾	PM2.5
Mean	11.35	60.0	0.505	11.5	2.18	1.24	3.28	4.41	5.81	9.34	5.92	13.3	25.4	53.9
S.D.	10.91	17.8	0.285	4.2	1.42	1.20	1.89	3.54	3.41	4.31	3.25	9.2	22.2	28.1

1) b_{sp} is the scattering coefficient measured by scatteringmeter.
 2) L_v is the visibility observed by eye.
 3) EC is the concentration of elemental carbon.
 4) TC is the concentration of total carbon (elemental carbon+organic carbonaceous materials).
 5) Re is the residual material (PM2.5-SO₄²⁻-NO₃⁻-TC).

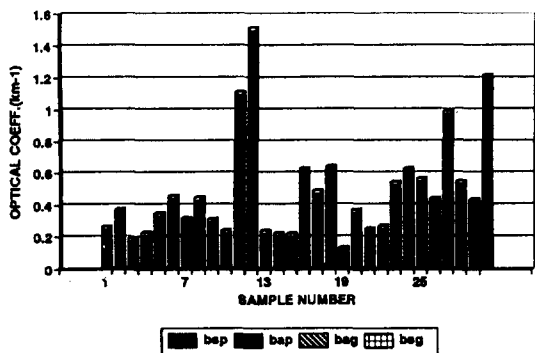


Fig. 7. The variations of optical coefficient including particle scattering coefficient, particle absorption coefficient, gas scattering coefficient, and gas absorption coefficient.

과가 약 96.1%로 나타나, 시정감소현상의 직접적인 주요 형성인자가 대기 중 미세입자임을 알 수 있었다.

원인 물질별 평균기여율은 sulfate 18.6%, nitrate 14.2%, 유기탄소화합물 10.8%, 원소탄소 25.5%, 잔여입자 24.8%로서 원소탄소와 기타 잔여입자 및 sulfate, nitrate, 유기탄소화합물 순으로 나타났다. 그림 7은 측정분석된 30회 각 경우별 시정감소 효과 등을 나타낸 것으로 시정감소가 입자 산란효과에 의해 주도되고 있음을 보여주고 있다.

시정의 정도, 계급별로 광소멸계수와 원인물질별 기여정도의 분포 특성을 살펴보기 위하여 시정에 따라서 3개 등급으로 나누어 산정하였으며 그 결과는 표 4, 5와 같다.

광소멸 계수 중에서는 입자산란계수가 시정감소에 따라 증가량이 가장 큰 것으로 나타났으며 시정 5km 이하의 경우 10km 이상일 경우보다 약 5.2배 증가 하였고, 입자의 흡수계수는 약 3.5배 증가하는 것으로 나타

Table 4. Optical coefficients for visibility class. (unit : km⁻¹)

Visibility (km)	b _{ag}	b _{sg}	b _{ap}	b _{sp}
0~5	0.0033	0.018	0.1430	0.9425
5~10	0.0020	0.018	0.0755	0.3825
10<	0.0012	0.018	0.0406	0.1820

Table 5. Contribution of chemical species to visibility impairment. (unit : km⁻¹)

Visibility (km)	Sulfate	Nitrate	OC	EC	Remainder
0~5	0.3209 (28.1%)	0.2489 (21.8%)	0.1378 (12.9%)	0.2276 (21.4%)	0.1446 (13.2%)
5~10	0.0837 (17.6%)	0.0646 (13.2%)	0.0608 (12.4%)	0.1202 (25.8%)	0.1256 (26.0%)
10<	0.0414 (15.7%)	0.0315 (12.1%)	0.0199 (7.8%)	0.0663 (28.6%)	0.0720 (28.6%)

났다. 원인물질별 기여율은 황산염이 0.0414 (km⁻¹)에서 0.3209 (km⁻¹)로 증가하여 증가율이 약 7.8배, 질산염은 약 7.9배, 유기탄소는 6.9배, 원소탄소는 3.4배, 잔여 입자상물질은 2.0배로 나타나 황산염과 질산염, 유기탄소화합물과 같이 주로 2차생성 입자상물질의 증가가 시정감소현상의 주요 원인물질임을 알 수 있었다.

4. 결 론

서울지역에서 시정이 불량할 때의 입자상물질의 입경 분포는 입경 1µm를 중심으로 중량농도 증가와 함께 SO₄²⁻, NO₃⁻, Cl⁻, NH₄⁺ 이온이 증가하는 특징을 보였으며 수용성 이온성분들간의 물분율을 감안할 때

(NH₄)₂SO₄, NH₄NO₃, NH₄Cl 입자들이 수용성 미세 입자들의 주요성분으로 추정된다. 미세입자 (PM_{2.5}) 농도에 대한 입자산란계수의 비 (산란효율)는 상대습도 60% 이하, 80% 이상일때 각각 1.03 m²/g, 1.97 m²/g 으로 나타났다.

중회귀 시정추정식으로부터 평균 시정감소효과와 원인 물질별 기여율의 산정 결과, 흡습효과를 포함한 입자산란효과 (b_{sp})가 81.2%로 가장 크며 입자에 의한 흡수효과는 14.9%로 나타나 입자에 의한 산란, 흡수, 흡습효과가 약 96.1%로써 시정감소현상의 직접적인 주요 형성 인자가 대기 중 미세입자로 추정되었다.

원인 물질별 평균기여율을 살펴보면 Sulfate 18.6%, Nitrate 14.2%, 유기탄소 10.8%, 원소탄소 25.5%, 잔여입자 24.8%로 나타났다. 시정 계급별로 입자의 산란계수의 변화를 살펴본 결과 시정 5 km 이하의 경우 10 km 이상일 경우보다 약 5.2배 증가 하였고, 입자의 흡수계수는 약 3.5배 증가하는 것으로 나타났다.

참 고 문 헌

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

김필수, 오미석, 김의훈 (1991) 서울 대기 에어로졸의 농도와 광소산에 관한 연구, 한국대기보전학회지, 7(3), 227-234.

문길주, 심상규, 김용표, 백남준, 등 (1994) 서울지방의 스모그현상연구(III), 한국과학기술연구원, 105pp.

백남준, 김태오, 김용표, 문길주 (1994a) 시정장에 현상 원인과 그 규명방법 : 수도권 지역의 시정 장애현상 연구를 위하여, 한국대기보전학회지, 10(1), 1-23.

백남준, 김태오, 김성수, 김용표, 문길주 (1994b) 서울시의 1993년 가을철 시정 및 입자특성 측정과 분석, 한국대기보전학회지, 10(1), 32-40.

신상은, 김성학, 김희광 (1986) 도시대기 중 황산염과 질산염의 입도분포에 관한 연구, 한국대기보전학회지, 2(1), 33-39.

이민희, 한의정, 한진석, 등 (1986) 대기 중 aerosol동태에 관한 조사연구, 국립환경연구원, 98pp.

이민희, 한의정, 신찬기, 한진석 등 (1987) 대기 중 입자상물질의 생성 및 동태에 관한 연구, 국립환경연구원, 101pp.

이용근, 김만구, 원정호 (1985) Andersen 시료채취기

를 이용한 도시 대기 중 부유입자상 물질의 입도분포 측정, 한국대기보전학회지, 1, 93-98.

최덕일, 한의정, 한진석, 신찬기 등 (1993) 도시 대기오염의 특성과 광화학반응에 관한 연구, 국립환경연구원, 74pp.

최덕일, 이홍재, 한진석, 황동진, 김병곤 등 (1994) 수도권지역의 시정장에 현상규명을 위한 조사연구 (I) : 시정감소원인물질 및 메카니즘 규명, 국립환경연구원, 200pp.

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

Charlson, R.J., D.S. Covert, Y. Tokiwa, and P.K. Mueller (1972) Multiwavelength nephelometer measurements in Los Angeles smog aerosols III : comparisons to light extinction by NO₂. J. Coll. and Int. Sci. 39(1), 260-265.

Groblicki, P.J., G.T. Woolff and R.J. Countess (1981) Visibility-reducing species in the Denver "Brown Cloud" : I. Relationships between extinction and chemical composition. Atmos. Environ., 15, 2473.

Hodkinson R.J.(1966) Calculations of color and visibility in urban atmospheres polluted by gaseous NO₂. Int. J. Air Wat. Pollit. 10, 137-144.

Kircher, J.F. et al.(1977) A Survey of Sulfate, Nitrate and Acid Aerosol Emissions and Their Control. EPA-600/7-770738, 211-255pp.

Koschmieder H.(1925) Theorie der horizontalen sichtweite. Beitr. Phys. Atmos. 12, 33-55 and 171-181.

McMurry P.H. and X.Q. Zhang (1989) On the sensitivity of particle size to relative humidity for Los Angeles aerosols, Atmos Environ., 23, 497-507.

Tang I.N., H.R. Munkelwitz and J.G. Davis (1978) Aerosol growth studies : IV. Phase transformation of mixed salt aerosols in a moist atmosphere. Atmos Environ., 9, 505-511.

Trijionis J., and Y. Kung (1978) Visibility in the Northeast : Long-term Visibility Trends and Visibility/Pollutant Relationships,

EPA, PB286921, 85pp.

Wolff, G.T., R.J. Countess, P.J. Groblicki,
M.A. Ferman, S.H. Cadle and J.L.
Muhlbaier (1981) Visibility reducing spec-

ies in the Denver "Brown Cloud" : II,
Sources and temporal patterns. Atmos.
Environ., 15, 2485.