

1994년 6월 서울지역 시정장애의 측정 및 분석

Measurement and Analysis of Visibility Impairment during June, 1994 in Seoul

백남준¹⁾ · 이종훈 · 김용표 · 문길주
한국과학기술연구원 환경연구센터
¹⁾삼성엔지니어링주식회사
(1995년 11월 21일 접수, 1996년 8월 20일 채택)

Nam Jun Baik¹⁾, Jong Hoon Lee, Yong Pyo Kim, Kil Choo Moon
Environment Research Center, Korea Institute of Science and Technology
¹⁾*Samsung Engineering Co., LTD.*
(Received 21 November 1995; accepted 20 August 1996)

Abstract

Characteristics of visual air quality in Seoul have been investigated between June 13 and 21, 1994. Optical properties (extinction coefficient and particle scattering coefficient), meteorological parameters (relative humidity, temperature, wind speed, wind direction, and cloud cover), particle characteristics (mass size distribution, components) were measured and analyzed.

During measurement periods, northwest wind with less than 2 m/sec of wind speed deteriorates visibility. Effects of relative humidity are thought to be not a direct factor which influence to visibility through the size change due to hygroscopic species in aerosol.

During the smoggy period both the aerosol mass concentration and fine particle fraction of the size distribution are increased compared to the clear period. Sulfate, organic carbon, and elemental carbon in aerosol are the major species in determining the occurrence and severity of a smog in Seoul.

Key words : visibility impairment, Seoul, fine particle, chemical species

1. 서 론

인류가 여러 대기오염 사건을 경험하면서 대기질이 건강과 밀접한 관계가 있음을 인식하게 되었고 이에 따라 대기오염물질에 대한 연구가 세계적으로 진행되어 왔다.

특히 선진국에서 과거에 일어난 이러한 오염사건들이 산업화과정에서 발생되었음을 주시할 때, 현재 같은 과정을 겪고 있는 개발도상국은 자국의 대기질에 대한 연

구와 대책마련에 관심을 가져야만 할 것이다. 1960년대 초부터 30여년간을 경제개발에 목표를 두고 산업화에 집중하여 온 한국의 경우, 그 동안의 괄목할 만한 경제성장에 비례하여 환경오염, 특히 대기질의 악화가 심화되었을 것은 자명하다. 특히 서울을 중심으로 한 수도권은 인구가 편중되어 있고 경인지역 등의 공단과 가까우며 전국 자동차의 절반가량이 집중되어 있는 거대도시이므로 그 악화 정도는 더 할 것이다.

이를 인식한 정부도 1990년부터 대규모 공장을 서울

외곽지역으로 이전시키고 굴뚝배연의 허용기준을 강화하며 자동차연료의 원천정화와 함께 배연관에 촉매를 부착시키고 경유차량의 도심 통행을 규제하는 한편, 가정연료를 LNG로 전환하는 등 서울의 대기질 개선에 대한 실질적인 대책마련에 노력하여 왔다. 이에 발맞춰 한국과학기술연구원(KIST)에서도 서울에서 1992년부터 3년간 이 지역에 출현하는 스모그현상을 연구하여 왔다. 그 결과를 요약해 보면, 우선 1980년대 중반부터 가시거리가 평균 10~12 km로 악화되어 있고(박세옥 등, 1994), 그 원인 중 대부분이 PM3 이하의 미세분진에 기인된 것이며(백남준 등, 1994a; Baik *et al.*, 1996), 모사결과 과거에 비해 nitrate의 기여도가 급상승하고 원소탄소에 의한 입자흡수 분율이 매우 크다(백남준 등, 1994b)는 것이다. 또한 입자의 산란이 제일 커서 이에 따라 스모그의 정도와 시정거리가 좌우되며(Baik *et al.*, 1995; Moon *et al.*, 1995), 상대습도에 의한 수분의 기여도는 크지 않은 것(이종훈 등, 1995)으로 나타났다. 그러나 이 연구들에서 사용한 탄소농도는 1985년의 것을 환산한 것이라는 제한점을 갖고 있다.

따라서 본 연구에서는 1994년 6월 집중 측정시 Southern California Air Quality Study (SCAQS)에서 사용된 sampler를 사용하여 정확한 측정을 행하고 최신의 방법으로 탄소분석을 수행하므로써 대기질 및 기상조건과 시정간의 관계를 연구하였다.

2. 측정 및 분석 방법

2.1 측정방법

시정장애는 대기 중 입자상물질의 여러특성, 특히 입자의 크기분포나 입경별 성분 등에 큰 영향을 받는 것으로 알려져 있다. 따라서 입자를 크기별로 나누어 포집하고 이를 분석하는 것이 매우 중요한데, 본 연구에서는 이를 위해 SCAQS sampler를 사용하였다. 이 장치는 1987년 미국의 남가주에서 대기질연구를 위한 프로그램(Wexler *et al.*, 1992; Chan and Durkee, 1989)의 일환으로 Fits와 Zwicker (1988)가 고안한 것으로 기상물질은 물론, 입자상물질을 TSP, PM2.5 및 PM10으로 나누어 동시에 포집할 수 있는 성능을 갖고 있다. 또한 2단 filter pack을 사용하므로써 앞단에서 휘발될 가능성이 있는 성분을 재포집할 수도 있다. 그림 1은 측정목적에 따른 사용 filter의 종류 및 그 개요도를 보인 것이다.

여기서, ①은 polycarbonate filter, ②은 nylon filter, ③은 oxalic acid를 함침한 quartz filter, ④은 850°C에서 1시간 구운 quartz filter, ⑤는 pol-yolefin-ringed teflon (Teflo, Gelman사), 그리고 ⑥은 일반 teflon filter (Zefluor, Gelman사)를 의미한다.

그러나 본 연구에서는 입자흡수계수를 측정하지 않아 polycarbonate filter를 장착하지 않았으며, nylon filter 대신에 Na₂CO₃를 함침한 quartz filter로, oxalic acid를 함침한 quartz filter 대신에 citric

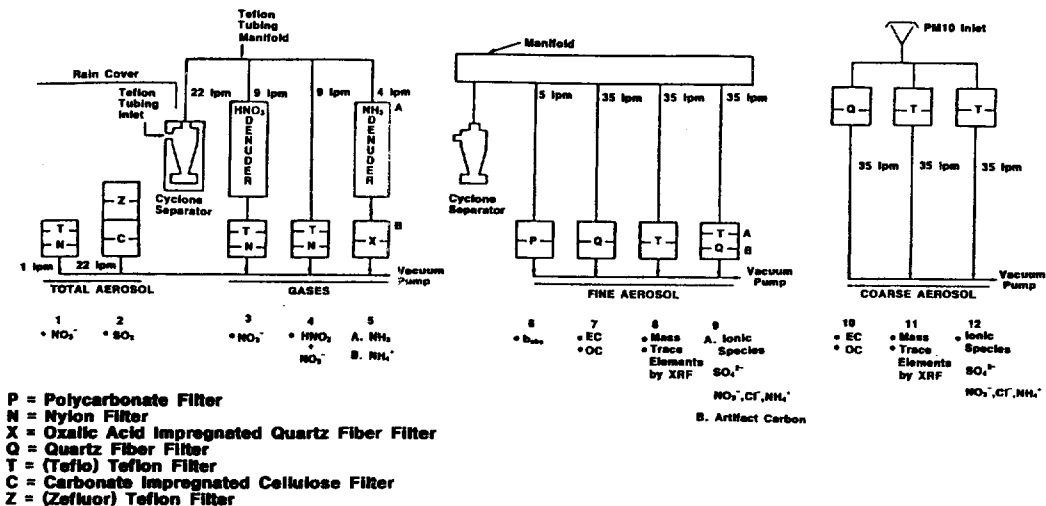


Fig. 1. Schematic diagram of SCAQS sampler.

acid를 함침한 quartz filter로 대체하였다. 그림에서 볼 수 있듯이 SCAQS sampler는 TSP, PM10 및 PM2.5의 3가지로 구성되어 있다. TSP용 sampler는 filter의 도입부가 열려있는 소위 open face type으로 강수, 강하분진 및 기타 오염물질로부터 보호하기 위해 위에 지붕이 설치되어 있다. PM10용 sampler는 10 μm 이상의 입자를 제거하기 위하여 Hi-vol. 용 도입부가, PM2.5용 sampler에는 2.5 μm 이상의 입자를 제거하기 위하여 내부가 teflon으로 처리된 저유량 사이클론(AIHL)이 설치되어 있다. 한국과학기술연구원 환경연구센터는 국내에서는 최초로 SCAQS 장비를 이용하므로써 그동안 국내의 측정연구에서 문제점으로 지적되어 오던 성분간의 반응, 여지와와의 반응, 휘발손실 등 포집상 제반 문제점을 지양할 수 있었다. 그리고 입자질량 크기분포를 측정하기 위해 80 mm glass fiber filter(Whatman사제)를 삽입한 5단으로 구성된 Andersen ambient cascade impactor를 병행하여 사용하였다. 사용된 cascade impactor는 분당 28.3 L의 유량으로 대기시료를 포집하며 0.4~9.0 μm 까지의 입자를 분급 포집할 수 있다. 포집기간은 1994년 6월 13일부터 16일까지, 16일부터 18일까지, 그리고 20일부터 22일까지로 세번에 걸쳐 입자를 포집하였다.

한편 대기의 광학성질을 연구하기 위하여 transmitter(Optec Model No. LPV)와 nephelometer(Belfort Model No. 1598)를 운영하였는데 이들로부터 광산란계수인 b_{ext} 와 입자산란계수인 b_{sp} 를 각각 구할 수 있었다. 또한 기체산란계수인 b_{sc} 는 Rayleigh 산란으로, 기체흡수계수인 b_{ab} 는 Hodkinson(1966) 이론으로 각각 계산하였다. 광산란계수와 이를 구성하는 위의 3가지 계수로부터 Koschmeider(1924) 식을 구성하고 마지막으로 입자흡수계수인 b_{ap} 를 산출하였다. 이와 함께 기상조건의 영향을 고찰하기 위하여 기상장비(Climatronics Model 2014 series)를 이용, 가열전, 후의 대기 온도와 상대습도를 측정하였으며 풍향과 풍속 자료는 서울의 기상청자료를 이용하였다.

2.2 성분분석 방법

대기 중 에어로졸에는 수 많은 성분이 존재하여 이들을 모두 분석하기란 불가능하며 또한 불필요하다. 따라서 본 연구에서는 국내외 논문(이민희 등, 1987; Wolff *et al.*, 1982; Ouimette *et al.*, 1981)에 발표되어 있는 자료를 기준으로 teflon membrane filter에 포집된 성분 중 농도가 크거나 광산란효율이 큰 성분인 nitrate와 sulfate, 그리고 chloride 이온을 I.C.

(ion chromatography, Dionex series 2000I)로 분석하였다.

Ammonium이온은 spectrophotometer(Hewlett Packard, 854A Diode array)를 이용한 인도페놀법으로, Na^+ 와 K^+ 는 A.A.S.(Perkin Elmer 3030B)로, 그리고 Ca^{2+} 와 Mg^{2+} , Fe^{3+} 는 I.C.P.(Labtest 710 ICP-AES)로 분석하였다. 우선 입자를 포집한 filter에 50 ml의 증류수와 0.5 ml의 에탄올을 가하고 ultrasonic에서 15분간 진탕한 후, 다시 shaker에서 15분간 처리하였다. 여기서 추출된 용액을 cellulose acetate membrane filter(녹십자의료공업사제, pore size 0.45 μm)로 최종 여과한 용액을 분석하였다.

입자상 탄소는 Fung(1990)이 제안한 방법에 의해 미국 AtmAA사에서 분석되었다. 입자상 탄소는 organic carbon, elemental carbon 및 carbonate 세가지 형태로 대기 중에 존재한다. 여기서 carbonate의 경우 그 양은 적으나 유기 및 원소탄소의 정량에 혼입될 수 있으므로 적절한 예비처리가 필요하다. 따라서 본 연구에서 사용한 방법은 우선 0.02 N의 HCl 30 ml로 산처리한 후, carbonate로부터 생성된 CO_2 , 물, 그리고 소량의 휘발성 유기물을 120°C에서 휘발시켰다. 다음에 유기탄소의 산화에 최적온도인 525°C에서 MnO_2 촉매를 이용하여 선택적으로 열산화(selective thermal oxidation)시키고 원소탄소는 850°C에서 연소시켜 이 때 배출되는 각각의 CO_2 를 메탄화한 후, GC/FID로 분석하였다. 시료를 포집하기 전에 quartz filter를 850°C에서 3시간 정도 예열시켜 필터 중의 모든 탄소성분을 없앴다. 포집시료는 -20°C의 냉동실에서 알루미늄 호일로 싸 페트리디쉬에 넣어서 보관하였고, 분석을 위해 미국에 보낼 때에는 blue ice를 채운 보온상자에 넣어 운반하였다. 한편 전처리, 포집 및 분석 등의 모든 과정을 함께 한 소위 mobile blank를 분석해 농도계산 시 때 주었다.

3. 결과 및 검토

3.1 기상 및 광학특성의 일변화

그림 2는 1994년 6월 13일부터 18일까지 비교적 스모그현상이 있었던 기간과 약 이틀간의 강우로 인해 상대적으로 청정한 현상을 보인 6월 20일부터 22일까지의 기간 중에 측정된 기상자료 및 광학계수의 일변화를 보인 것이다. 앞서 보고(이종훈 등, 1995; Baik *et al.*, 1995; 백남준 등, 1994a, 1994b)한 이 지역의 2년간 측정결과와 마찬가지로 소산계수와 입자산란계수가 대부

분 밤부터 오전에는 높은 값을 보이다가 오후부터는 감소하기 시작하여 낮은 값을 가진 후, 저녁 늦게부터 다시 상승하는 전형적인 일변화 주기를 보였다. 같이 나타낸 온도와 상대습도의 변화를 살펴보면 온도변화에 따른 혼합고 및 상대습도의 변화에 따른 현상임을 알 수 있다. 이러한 일변화는 두 기간 모두 나타나는 경향이나 청정 기간에 비해 스모그 기간 중의 두 광학계수가 훨씬 큰 값을 보이며, 더욱이 소산계수에 대한 입자의 산란계수 비율이 큰 결과를 볼 때, 두 기간 중 대기성분에 차이가 있음을 알 수 있다. 표 1에 측정기간 중의 기상 및 광학계수 자료를 통계하여 맑은 기간인 1993년 10월과 스모그가 심하게 끼었던 1993년 11월의 같은 자료와 함께 나타내었다.

측정기간 중의 상대습도는 55~66%, 온도는 23~30°C 범위에서 큰 차이를 보이지 않았으나 광소산계수의 경우는 0.13~0.59 ($\times 10^{-3} \text{ m}^{-1}$), 입자산란계수의 경우는 0.08~0.43 ($\times 10^{-3} \text{ m}^{-1}$)으로 변화폭이 컸다. 따라서 이 자료로부터도 에피소드마다의 대기질 차이를

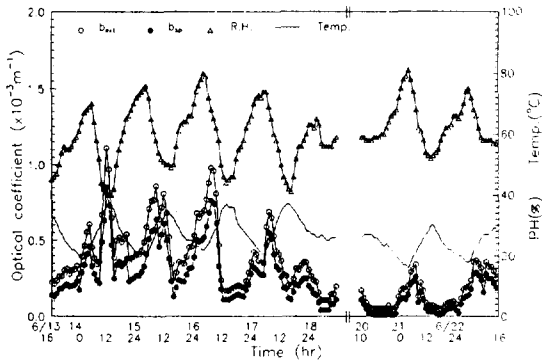


Fig. 2. Optical and meteorological variation during clear and smoggy periods.

확인할 수 있다. 이는 가시거리로 따질 경우, 6.6km와 30.1 km에 해당하는 거리이다. 그리고 광소산계수에 대한 입자산란계수의 기여도는 59~85% 사이에서 변하며, 특히 광소산계수가 클수록 증가하는 경향을 보이는 데 이는 스모그현상이 짙게 나타날 수록 입자산란에 의한 기여도가 커짐을 의미하는 것이다.

또한 기체에 의한 빛의 산란과 흡수정도가 도시지역에서는 최대 약 10%에 그친다는 보고 (Groblicki *et al.*, 1981)를 감안하면, 입자산란에 의한 분율을 제외한 나머지는 입자흡수일 것으로 추정되는데 이는 5~31%로 계산된다. 광소산계수에 대한 입자흡수에 의한 분율은 미국의 경우, Denver (Groblicki *et al.*, 1981)가 31.2%, Duarte (Pratsinis *et al.*, 1984), Lennox, Pasadena, Azusa, Upland, San Bernardino (Larson and Cass, 1989) 등이 15~20%, Detroit (Sloane and Wolff, 1985; Wolff *et al.*, 1982), China lake (Ouimette *et al.*, 1981) 등이 약 10%로 보고되어 있으며 국내의 경우 서울 및 소백산(이민희 등, 1987)이 각각 38.3%, 23.1%로 보고되어 있다. 따라서 본 연구의 자료는 이들 자료와 비슷한 값을 보인다고 할 수 있다. 맑은 날에 비해 스모그기간의 입자에 의한 흡수분율이 대부분 감소하는 것은 평소 원소탄소에 의한 흡수분율이 기타 분율에 비해 크게 작용하다가 스모그가 형성되어 황산이온, 질산이온과 같은 성분들이 생성되면 산란에 의한 분율이 커져 흡수분율은 상대적으로 줄어들기 때문으로 생각할 수 있다. 이는 Adams *et al.* (1990)이 1987년 미국 Los Angeles에서 측정, 분석한 결과와도 일치하며, 뒤에서 성분분석 결과를 다룰 때 다시 언급하였다. 이러한 연구결과로 미루어 볼 때, 광소산계수 값, 입자산란계수 값, 그리고 두 계수간의 비율값 등은 본 측정기간의 대기질이 평균적으로 1993년 10월과 11월의 중간에 해당됨을 보여준다.

Table 1. Statistical values of meteorological and optical data.

Date	$b_{ext} (\times 10^{-3} \text{ m}^{-1})$	$b_{sp} (\times 10^{-3} \text{ m}^{-1})$	b_{sp}/b_{ext}	RH(%)	T(°C)
'94 6/13	0.280	0.239	0.85	58.0	24.5
'94 6/14	0.591	0.416	0.70	59.2	27.2
'94 6/15	0.586	0.430	0.73	63.1	27.5
'94 6/16	0.334	0.251	0.75	59.7	28.6
'94 6/17	0.234	0.146	0.62	55.0	29.8
'94 6/20	0.130	0.077	0.59	65.8	23.4
'94 6/21	0.178	0.124	0.69	61.2	24.5
Average	0.333	0.240	0.70	60.3	26.5
'93 10/19~21	0.297	0.164	0.55	62.0	13.5
'93 11/3~5	0.790	0.630	0.79	78.0	14.9

그림 3에는 이 연구에서 transmissometer로 측정된 광소산계수와 광화분 소재 기상청의 목측자료로부터 환산된 광소산계수를 비교하였다. 또한 기상조건과의 연관성을 보이기 위해 기상청에서 측정한 풍향, 풍속 및 운량자료를 광소산계수 변화곡선의 극대점 및 극소점에 같

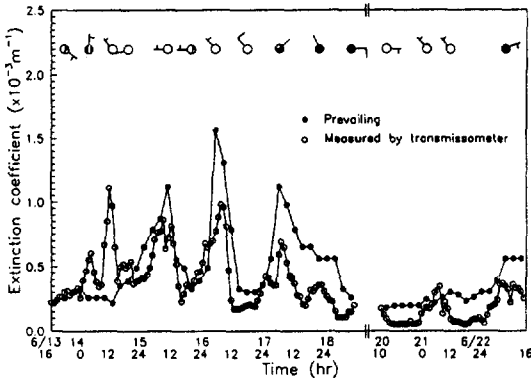


Fig. 3. b_{ext} measured by transmissometer and by human eye, meteorological data for 13~22 June 1994 in Seoul (Time is local time and meteorological symbols explained in Fig. 4).

CLOUD COVER

- No clouds
- ① Less than or equal 1/10 cloud cover
- ② 2/10 to 3/10 cloud cover
- ③ 4/10 cloud cover
- ④ 5/10 cloud cover
- ⑤ 6/10 cloud cover
- ⑥ 7/10 to 8/10 cloud cover
- ⑦ 9/10 cloud cover or overcast with openings
- Complete overcast

WIND SPEED (km/h)

- ⊙ Calm
- 2 - 4
- └ 5 - 13
- └└ 14 - 23
- └└└ 24 - 32
- └└└└ 33 - 41
- └└└└└ 42 - 50

RAIN

- Intermittent drizzle
- Intermittent rain
- Continuous rain
- Intermittent heavy rain

Fig. 4. Explanation of meteorological symbols used in Fig. 3.

이 표시하였다. 우선 두 시정자료 (광소산계수로 환산)를 비교해 볼 때, 지역적인 영향으로 보이는 13일의 경우를 제외하고는 두 자료의 변화추이가 동일하다. 그러나 목측환산계수가 기기측정값에 비해 상당히 큰 (가시거리가 짧은) 값을 보이고 있는데, 이는 목측지점이 도심 한가운데 자리하고 있어 transmissometer의 설치위치에 비해 상대적으로 오염도가 높기 때문으로 사료된다. 따라서 서울지역의 스모그는 그 변화추이가 혼합고에 의해 주도되지만 절대량은 지점에 따라 크게 달라진다고 할 수 있다.

측정기간 전반적으로 보면, 풍향은 주로 북서풍이었고, 13일과 17일 그리고 21일을 전후해 북동풍이 가끔 있었다. 또한 풍속은 13일부터 15일까지는 2m/sec의 저속으로 불었으며, 그 후에도 대부분 4m/sec 이내로 존재하였다. 대부분 운량에 상관없이 북동풍보다는 북서풍이 불 때 입자산란계수가 높는데, 이는 경인지역의 공단에서 오는 오염물질과 서해로부터 유입되는 해염의 영향으로 보인다. 그리고 16일 18시와 18일 9시의 경우는 풍속이 각각 6m/sec와 4.7m/sec로 강풍이 불어 입자산란계수가 감소한 것으로 보인다. 이는 Calvert(1984)가 9m/sec 이상을 제외하고 풍속의 증가는 시정을 양호하게 하는데, 이는 대기오염물질의 확산속도를 증가시키기 때문이라고 한 것으로 설명될 수 있다.

그림 5는 nephelometer의 입구에 가열기를 장착하고 solenoid valve를 이용해 대기시료와 가열시료를 번갈아 넣어주어 각각의 상대습도와 입자산란계수를 측정 한 결과이다. 가열기는 상대습도를 7~20%까지 줄였으나 입자산란계수의 변화는 그다지 크지 않은 것으로 나타났다.

표 2는 앞의 결과를 통계적으로 계산하고 이를 1993

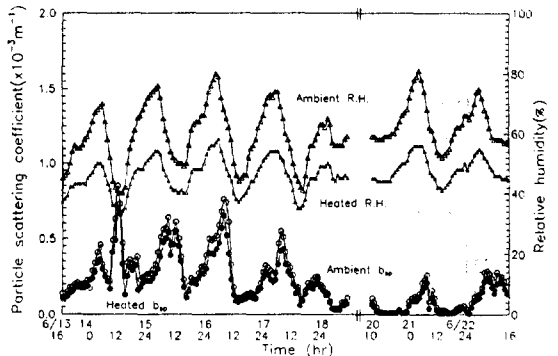


Fig. 5. Trend of relative humidity and particle scattering coefficient.

년 10월 맑은 기간의 값과 비교한 것이다 (11월 스모그 기간은 건조입자의 산란계수 자료가 없음). 전반적으로 상대습도가 커질 수록 가열기에 의한 상대습도 감소량과 입자산란계수에의 영향이 커지는 것으로 나타났다.

그러나 1994년 6월의 자료를 1993년 10월의 것과 비교해 보면, 10월의 평균상대습도(표 1 참조)가 높아서 가열기에 의한 상대습도 차이 (ΔRH)가 높았음에도 불구하고 수분에 의한 입자산란계수의 영향 (b_{sw} 혹은 $b_{sw}/\Delta RH$)은 오히려 작다. 반면 광소산계수에 대한 수분기여율 (b_{sw}/b_{ext})이나 입자산란계수에 대한 수분기여율 (b_{sw}/b_{sp})은 더 높다.

이러한 사실은 입자에 포함되어 있는 성분 중에 수분(상대습도)에 영향을 받는 소위 조해성입자 (hygroscopic particulate)의 분율이 1994년 6월의 경우가 많으며 수분에 영향을 받지 않는 나머지 성분은 1993년 10월이 더 많다는 것을 의미한다. 입자 중의 성분과 농도에 대한 비교설명은 분석결과에서 다시 논의될 것이다.

요약컨대 수분은 입자 중의 조해성분에 영향을 미쳐 시정악화를 가속시키는 효과가 있으나 입자산란계수의 변화에 직접적으로 영향을 주는 것은 아니다. 이러한 사실은 그림 6과 그림 7에서도 볼 수 있다. 그림 6은 상대습도에 따른 시간평균 입자산란계수의 변화를 보인 것인데, 상대습도의 증가에 따라 같이 증가하는 경향을 보이지 않고 자료가 분산되어 있다.

또한 그림 7은 일평균 상대습도에 따른 단위 상대습도 변화에 대한 입자산란계수의 변화를 보인 것으로 상대습도가 높음에도 불구하고 입자산란계수가 낮거나, 반대로 상대습도가 낮음에도 불구하고 입자산란계수가 높은 경우가 있다. 이러한 결과들은 입자 중의 성분과 복합적으로 관련되기 때문이다. 대기 중의 수분은 두가지 형태로

빛을 소멸시키는데 하나는 액적상의 순수한 수분이 광산란을 일으키는 경우로서 입자크기 $0.1 \sim 2.0 \mu m$ 사이에서 주로 일어나고 (문길주 등, 1992) 또 하나는 다른 조해성인 화학성분에 수분이 달라붙거나, 입자표면에 막을 형성하므로써 입자의 크기가 커져 산란계수에 영향을 주는 경우이다 (McMurry and Stolzenburg, 1989; Sloane and Wolff, 1985; Sloane, 1984) 전자의 경우는 새벽녘과 같이 기온이 급강하하여 대기 중에 수분이 과포화될 때 (상대습도 100% 이상)만 존재하여 이러한 경우는 극히 희박하며 (Shah, 1981) 후자의 경우가 많다. 따라서 입자 중의 조해성분들의 함량에 따라 수분의 영향이 결정되므로 단순히 상대습도에 의존하지 않게 되는 것이다.

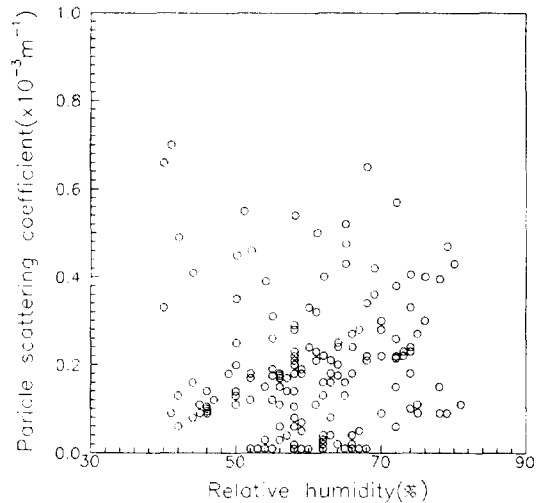


Fig. 6. Relative humidity effects on the particle scattering coefficient.

Table 2. Statistical values of relative humidity effects.

Date	$b_{sw} = b_{sp} - b_{asp}$ ($\times 10^{-3} m^{-1}$)	$\Delta RH = RH - RHd$ (%)	b_{sw}/b_{ext} (%)	b_{sw}/b_{sp} (%)	$b_{sw}/\Delta RH$ ($\times 10^{-3}$)
'94 6/13	0.033	13.9	11.6	13.6	2.35
'94 6/14	0.085	12.4	14.2	20.1	6.74
'94 6/15	0.078	15.3	13.3	18.1	5.10
'94 6/16	0.048	13.1	14.3	19.0	3.64
'94 6/17	0.026	11.1	11.0	17.6	2.31
'94 6/20	0.021	16.7	16.2	27.3	1.26
'94 6/21	0.029	13.8	16.3	23.5	2.10
Average	0.046	13.8	13.8	19.9	3.36
'93 10/19~21	0.043	15.0	14.5	26.2	2.87

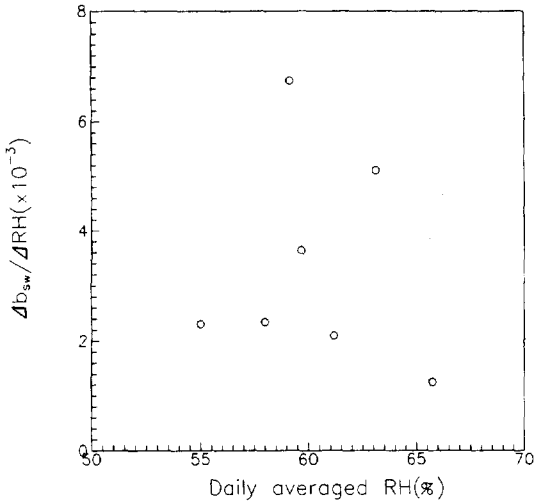


Fig. 7. Relative humidity effects on the ratio of b_p difference to RH difference.

3. 2 입자특성

3. 2. 1 입자크기분포

그림 8은 측정기간 중 광소산계수가 높은 값을 보인 6월 13~16일의 경우(그림 (a))와 낮은 값을 보인 6월 20~22일의 경우(그림 (b))의 입자크기분포를 대조한 것이다.

두 그림의 직선 자료는 cascade impactor에서 산출된 질량분포 histogram이고, 점선 자료는 앞의 자료를 Twomey inversion program(문길주 등, 1993)으로 연속화한 것이다. Impactor의 단수가 작아 smooth한 자료가 산출되지는 않았으나 두 그림으로부터 두 기간의 대기질 특성의 차이를 쉽게 볼 수 있다. 13~16일의 경우가 전반적으로 입자농도가 크다는 사실외에도 미세입자의 피크가 조대입자의 것보다 크다. 즉 스모그기간은 청정기간에 비해 주로 $1\mu\text{m}$ 근처의 입자에 의해 시정장애가 일어났다고 볼 수 있는데 이는 $5\mu\text{m}$ 근처의 조대입자가 광소산에 미치는 영향은 $1\mu\text{m}$ 근처의 미세입자에 비해 무시할 정도로 낮다는 보고(Waggoner et al., 1981)를 상기해보면 이 결과와 잘 연계된다.

3. 2. 2 입자의 성분 및 농도

그림 9는 포집된 입자 중에 분석된 성분별 농도를 나타낸 것이다. Sulfate의 경우, PM2.5에서는 12.7~20.0%, PM10에서는 5.7~27.6% 범위에서 변하며, nitrate의 경우, PM2.5에서는 1.6~9.0% (6월 13일 제외), PM10에서 1.7~7.0% 범위에서 변한다. 이

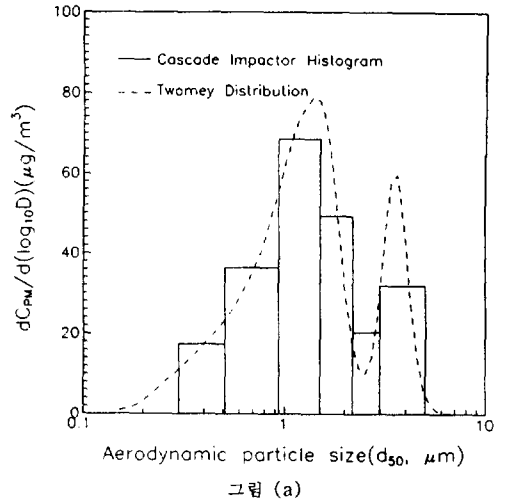


그림 (a)

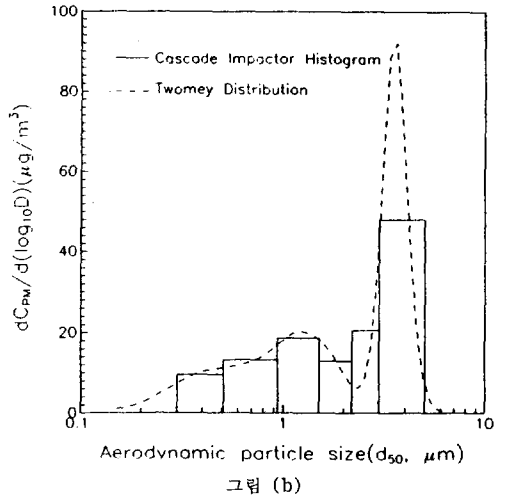


그림 (b)

Fig. 8. Comparisons of particle size distribution in clear and smoggy days.

미 언급된 바와 마찬가지로 두 성분은 대표적인 조해성 물질로서 상대습도에 따른 수분의 양과 연계되어 입자산란효과를 가중하게 된다. 1993년 10월 맑은 기간에 PM3의 미세입자 중에 존재하는 sulfate와 nitrate의 평균농도는 각각 $3.57\mu\text{g}/\text{m}^3$ 과 $2.42\mu\text{g}/\text{m}^3$ 이었고 질량분율은 각각 7.0%, 4.8%이었다(문길주 등, 1994). 이에 비해 본 연구기간 중의 두 성분의 평균농도는 각각 $6.92\mu\text{g}/\text{m}^3$ 과 $1.52\mu\text{g}/\text{m}^3$ 이었고 질량분율은 각각 16.8%, 4.3%이었다. 즉, 1993년 10월의 상대습도가 본 연구기간에 비해 높았음에도 불구하고 상대습도에 의

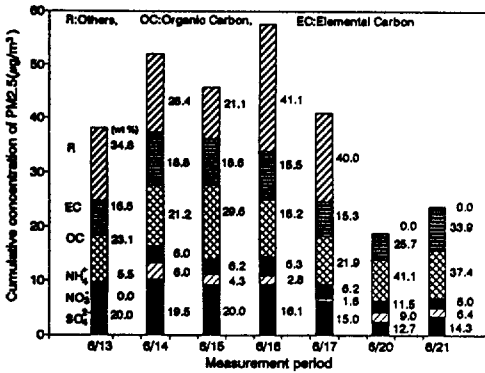


그림 (a)

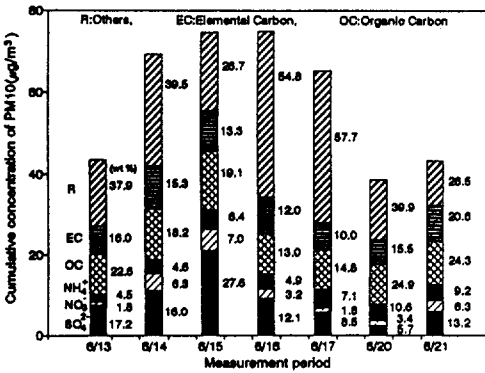


그림 (b)

Fig. 9. Comparison of major species in particles with size-cut.

한 입자산란계수의 영향이 작았던 이유를 이러한 조해성분의 함량차이로 설명할 수 있다.

또한 두가지 형태의 탄소분율이 매우 큰 것을 알 수 있다. 원소탄소는 주로 흡수를, 유기탄소는 주로 산란을 야기하는데 원소탄소의 경우, PM2.5에서 18.2~41.1% (농도로는 4.86~9.86 µg/m³), PM10에서 13.0~24.9% (6.16~10.69 µg/m³), 유기탄소의 경우, PM2.5에서 15.3~33.9% (7.77~13.65 µg/m³), PM10에서 10.0~20.6% (9.75~14.48 µg/m³) 정도를 점유한다. 대체적으로 스모그 현상이 심할 수록 두 탄소의 함량은 줄어들며, 맑을 수록 함량은 늘어나는 경향을 보인다. 이는 전체 기간 동안 에피소드에 상관없이 비슷한 양을 포함하고 있으나, 스모그가 심해지면 주로 입자산란에 영향을 미치는 오염물질들이 증가하여 그 함유율은 상대적으로 감소하게 되는 것이다. 1978년 겨울 미국의 Denver에서 측정된 원소 및 유기탄소의 농도는

미세입자 (PM2.5) 중에서 각각 1.7, 9.8 µg/m³이었고 조대입자 (2.5 < Dp < 15 µm) 중에서는 각각 0.8, 3.5 µg/m³이었다 (Countess *et al.*, 1980, 1981). 그리고 1987년 여름과 가을에 California주 일원의 여러 도시에서 측정된 원소탄소의 농도는 PM2.5에서 0.10~12.42 µg/m³, PM10에서 0.16~8.49 µg/m³ 그리고 유기탄소 농도는 PM2.5에서 0.81~19.55 µg/m³, PM10에서 1.53~23.84 µg/m³이었다 (Gray *et al.*, 1986). 또한 1981년 여름 미국의 Detroit에서 측정된 미세입자 (PM2.5) 중의 원소탄소와 유기탄소의 농도는

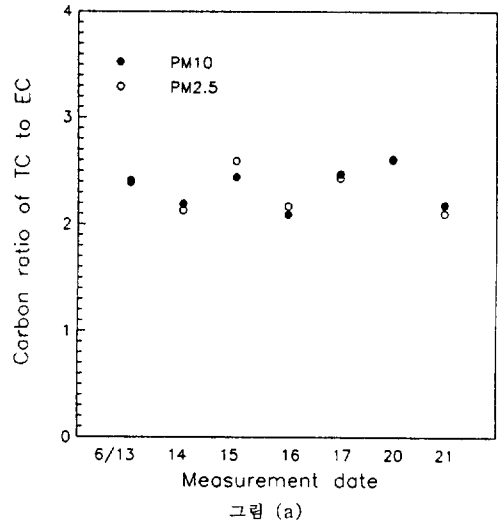


그림 (a)

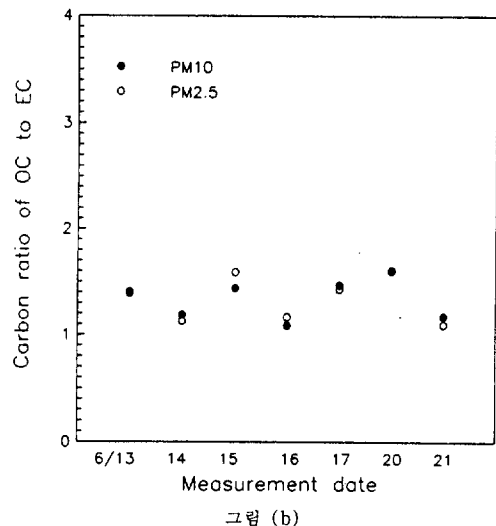


그림 (b)

Fig. 10. Trends of carbon ratios, OC/EC and TC/EC.

각각 2.32, 5.38 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 이었다 (Wolff *et al.*, 1985). 따라서 본 연구기간 중의 서울지역 탄소농도는 미국의 대기오염이 심한 대도시와 비슷하거나 오히려 크다고 볼 수 있다. 그림 9(a)의 6월 20일과 6월 21일 자료에서 기타 성분의 농도가 0이 나온 것은 전체 미세분진량에 비해 분석성분량의 합이 크게 나왔기 때문이다. 이는 포집 및 분석상의 오차에 기인된 것으로 보인다. 한편 그림 10에는 입자 중에서 검출된 탄소농도간의 비를 나타낸 것이다.

그림 (a)는 유기탄소와 원소탄소의 농도비 (OC/EC)를 측정일자별로 나타낸 것인데 미국의 여러 탄소연구결과 (Malm *et al.*, 1994; Gray *et al.*, 1986; Wolff *et al.*, 1985; Countess *et al.*, 1980, 1981)에 따르면 시정이 악화될 수록 이 값은 떨어지는 것으로 보고되어 있다. 1978년 겨울의 Denver, 1981년 여름의 Detroit, 그리고 1987년 California주의 여러 도시 등의 경우에 이 값은 2.31 이상인데 비해 본 연구의 평균 값은 PM2.5와 PM10에서 모두 1.34로 훨씬 떨어진다. 따라서 앞에서 언급된 두 탄소의 농도 뿐만 아니라 그들간의 비에 있어서도 미국의 여러 도시보다 오히려 대기오염이 심한 것으로 보인다. 한편 그림(b)는 원소탄소농도에 대한 총탄소 (유기탄소와 원소탄소의 합)의 비를 나타낸 것인데, Gray *et al.* (1986)은 미국 Los Angeles 지역의 경우 이 값이 클 수록 광화학반응이 주 영향이 되며, 작을 수록 1차오염원에 직접적인 영향을 받는다고 하였다. 즉 1차오염원에서 배출될 당시에는 원소탄소의 조성이 크지만 이들이 기상조건과 연계되어 이동하며 광화학반응을 일으키므로써 유기탄소의 조성이 증가하게 된다는 것이다. 이 값이 2.09~2.60의 결과를 보인 본 연구는 미국 Los Angeles 지역의 연구결과에 비해 그 값이 훨씬 작으므로 광화학반응보다는 1차오염원에 더욱 기인될 가능성이 크다고 보아야 할 것이다. 그러나 이러한 해석은 광화학반응의 증거로 볼 수 있는 오존이나 기타 기체성분의 농도변화가 동시에 고려되어야 하므로, 이에 대한 연구 후이나 확실한 결론을 내릴 수 있을 것이다.

한편 두 탄소량에 못지 않게 큰 부분을 차지하는 것으로 잔여물이 있다. PM2.5의 경우 21.1~41.1% (6월 20, 21일 제외), PM10의 경우 26.5~57.7%까지 변한다. 이 잔여물의 농도는 전체 입자농도에서 분석된 성분량의 합을 단순히 제하므로써 산출하였기 때문에 여타 오차가 포함되었을 가능성이 있으나 이들 중 대부분은 지각원소로 생각된다. 이는 PM2.5에 비해 PM10에서의 함유율이 큰 것으로도 확인된다. 또한 조대입자 중

3/4 이상이 지각원소라는 보고 (Wolff *et al.*, 1982; Countess *et al.*, 1980)로부터도 추정가능한 결과이다. 이러한 지각원소가 시정장애에 미치는 영향은 무시할 정도라는 연구결과 (Groblicki *et al.*, 1981; Heintzenberg and Quenzel, 1973)도 있으나 Ouimette *et al.* (1981)은 1979년 캘리포니아주 China lake에서 enrichment factor (EF_i)를 이용하여 대기 중 지각성 분입자가 광산에 미치는 영향을 연구하고 그 기여도가 ammonium sulfate의 약 10%에 해당한다고 하였다. Dzubay *et al.* (1982)은 1980년 Houston에서 같은 연구를 하고 지각성분이 빗산란 및 소산에 미치는 영향

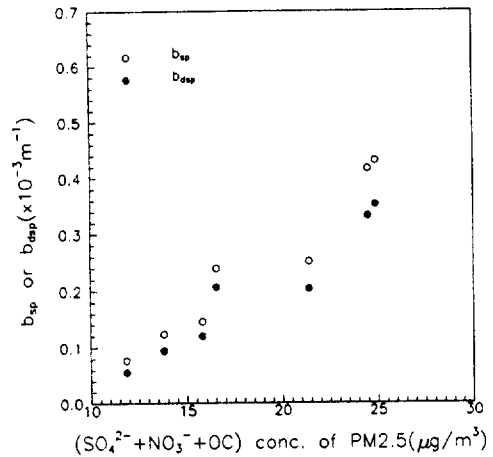


그림 (a)

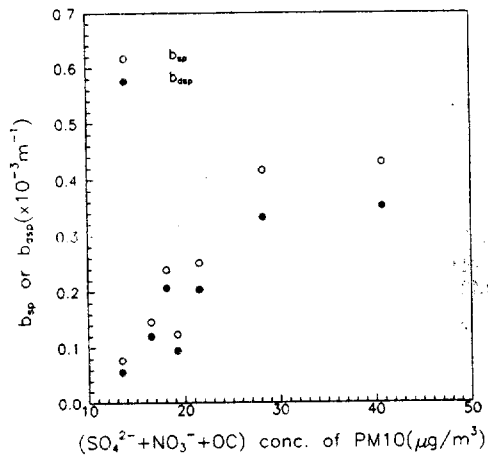


그림 (b)

Fig. 11. Correlations between sum of sulfate, nitrate and organic carbon and b_{sp} or b_{ssp} .

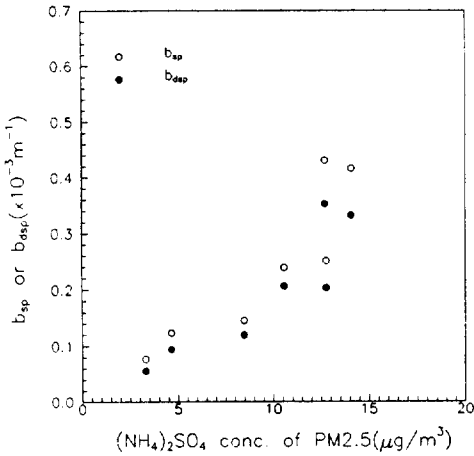


그림 (a)

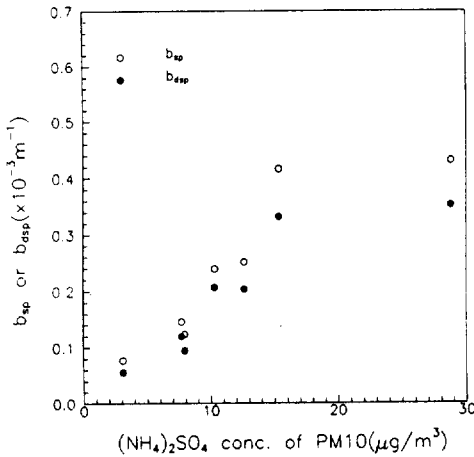


그림 (b)

Fig. 12. Correlations between $(NH_4)_2SO_4$ concentration and b_{sp} or b_{asp} .

이 각각 3.4%, 2.6%라 하였다. 또한 Lyon (1990)은 1987~88년 Denver의 brown cloud study에서 발전소 연료가 gas일 때와 석탄일 때의 지각성분입자의 영향을 각각 9%와 6%라 하였다.

요약컨대, sulfate와 nitrate는 두 물질 자체가 갖는 조해성이라는 특성으로, 그리고 유기탄소는 고농도로 존재할 뿐만 아니라 산란효율이 크기 때문에 이 세물질은 입자의 산란계수와 밀접한 관계가 있다. 따라서 표 3에는 이 세성분의 농도와 입자산란계수간에 상관계수를 입자크기별로 정리하였다.

최대의 상관계수는 세물질의 농도합에서 나타났으며 단일물질로는 sulfate에서 나타났다. 또한 nitrate를 제외한 모든 항목에서 PM10 보다는 PM2.5의 값이 큰 경향을 보였다. 따라서 입자산란계수는 PM 2.5내의 sulfate 농도만으로도 어느정도 해석될 수 있으며, sulfate, nitrate 그리고 유기탄소의 합과 0.9 이상의 상관계수로 정확히 해석될 수 있다(그림 11 참조).

특히 sulfate의 경우, 암모늄이온과 반응하여 $(NH_4)_2SO_4$ 혹은 NH_4HSO_4 로 존재하게 되는데 본 연구에서 계산한 결과, 암모늄이 nitrate와 반응한 후의 잔여 몰수와 sulfate의 몰수 비가 PM2.5의 경우 약 2:1, PM10의 경우 약 3:1로 나타나 NH_4HSO_4 보다는 $(NH_4)_2SO_4$ 로 존재할 가능성이 크다. 그림 12에 $(NH_4)_2SO_4$ 로 환산된 농도에 따른 대기시료와 가열시료의 입자산란계수의 변화를 나타내어 보았다. PM2.5, PM10의 두 계수 모두 상관계수 0.8 정도의 높은 값을 보였다.

4. 결 론

1994년 6월 한국과학기술연구원내에서 대기의 광학 및 입자특성을 조사하여 이 기간 중에 발생했던 시정장

Table 3. R^2 matrix between b_{sp} and concentration of species in PM2.5 and PM10.

Species in PM2.5 ($\mu g/m^3$)	$b_{sp} (\times 10^{-3} m^{-1})$		Species in PM10 ($\mu g/m^3$)	$b_{sp} (\times 10^{-3} m^{-1})$	
	Dry	Ambient		Dry	Ambient
S ¹⁾	0.807	0.790	S ¹⁾	0.790	0.786
N ²⁾	0.219	0.268	N ²⁾	0.603	0.646
O ³⁾	0.802	0.811	O ³⁾	0.676	0.702
S+N	0.850	0.861	S+N	0.790	0.800
S+O	0.913	0.906	S+O	0.792	0.795
N+O	0.731	0.771	N+O	0.657	0.692
S+N+O	0.917	0.929	S+N+O	0.783	0.794
PM ⁴⁾	0.555	0.542	PM ⁴⁾	0.484	0.496

¹⁾ Sulfate ²⁾ Nitrate ³⁾ Organic Carbon ⁴⁾ Particulate Matter

에 현상의 특성을 연구하였다.

광소산계수와 입자산란계수는 밤부터 오전까지 높은 값을 보이다가 오후부터 감소하여 낮은 값을 가진 후 저녁 늦게부터 다시 상승하는 전형적인 일변화 주기를 보였다.

측정기간 중 상대습도는 일평균 55~66%의 범위내에서 변했고, 풍향은 가끔 북동풍이 있었지만 주로 북서풍이었으며 풍속은 대부분 4 m/sec 이하의 저속이었다. 이러한 기상조건과 광학특성의 일변화 관계로부터 서울지역의 스모그는 변화추이가 혼합고에 의해 주도되고 그 절대량은 지점의 오염도에 따라 차이가 있으며 운량과는 큰 관계가 없으나 풍속 2m/sec 이하의 북서풍이 불 때 주로 시정이 악화된다는 것을 알 수 있었다.

특히 상대습도는 시정에 직접적으로 영향을 미치지 않으며 입자특성과 복합적으로 관련되는 것으로 판단되었다. 즉, 시정은 입자크기분포나 입자 중의 성분특성 - sulfate, nitrate, 유기탄소, 원소탄소, 잔여물 등의 함량 및 성분간 비율 -에 좌우되는 것이 확인되었다. 입경분포의 형태에 있어 스모그가 심한 경우에는 청정기간보다 전체 입자농도가 증가할 뿐만 아니라 미세입자 쪽의 입자농도가 커지는 현상을 나타냈다. 특히 단일물질로는 PM_{2.5}내의 sulfate (혹은 (NH₄)₂SO₄) 농도만으로도 상관계수 0.8로 입자산란계수가 해석되며, sulfate, nitrate, 그리고 유기탄소의 농도합과는 0.9 이상으로 정확히 해석될 수 있었다.

사 사

본 연구는 환경부/과학기술처의 선도기술개발사업인 서울지방의 스모그 현상 연구의 일환으로 진행되었습니다.

참 고 문 헌

문길주, 심상규, 김용표, 백남준, 김태오, 박세욱, 김성주 (1993) 지구환경 감시 및 기후변화 예측 기술-서울지방의 스모그현상 연구 (II), 한국과학기술연구원 연구보고서, 과학기술처.
 문길주, 심상규, 김용표, 백남준, 박세욱, 송철환, 김진영, 이종훈, 김성주, 진현철 (1994) 지구환경 감시 및 기후변화 예측기술-서울지방의 스모그현상 연구 (III), 한국과학기술연구원 연구보고서, 환경처.
 문길주, 심상규, 백남준, 김성주 (1992) 지구환경 감시

및 기후변화 예측기술-서울 지방의 스모그 현상 연구 (I), 한국과학기술연구원 연구보고서, 과학기술처.
 박세욱, 백남준, 김용표, 문길주, 김영성 (1994) 1980-1993년 기간의 서울의 시정 추이, 한국대기보전학회지, 10(3), 203-208.
 백남준, 김태오, 김성주, 김용표, 문길주 (1994a) 서울시의 1993년 가을철 시정 및 입자특성 측정 및 분석, 한국대기보전학회지, 10(1), 32-40.
 백남준, 이성준, 김용표, 문길주, 조영일 (1994b) 서울시의 1993년 가을 스모그 특성조사, 한국대기보전학회지, 10(2), 137-145.
 이민희, 한의정, 신찬기, 한진석, 정해동, 사원희 (1987) 대기 중 입자상 물질의 생성 및 동태에 관한 연구, 국립환경연구원보, 9, 27-41.
 이종훈, 백남준, 김용표, 문길주 (1995) 1993년 8월의 서울지역 시정 연구, 한국대기보전학회지, 11(3), 291-298.
 Adams, K.M., L.I. Davis Jr., S.M. Japar, and P.R. Finley (1990) Real-time, in situ measurements of atmospheric optical absorption in the visible via photoacoustic spectroscopy : IV. Visibility degradation and aerosol optical properties in Los Angeles, Atmos. Environ., 24A(3), 605-610.
 Baik, N.J., J.H. Lee, Y.P. Kim, and K.C. Moon (1995) Trend of visibility impairment caused by smog phenomenon in Seoul, Korean J. Ch. E., 12(3), 300-305.
 Baik, N.J., Y.P. Kim, and K.C. Moon (1996) Visibility study in Seoul, 1993, Atmos. Environ., 30(13), 2319-2328.
 Calvert, S. (1984) *Handbook of air pollution technology*, John-Wiley & Son, U.S.A.
 Chan, M. and K. Durkee (1989) *Southern California Air Quality Study B-site Operations*, AeroVironment Inc., Final Report AV-FR-88/739R.
 Countess, R.J., G.T. Wolff, and S.T. Cadle (1980) The Denver winter aerosol: A comprehensive chemical characterization, JAPCA, 30(11), 1194-1200.
 Countess, R.J., S.T. Cadle, P.J. Groblicki, and G.T. Wolff (1981) Chemical analysis of size-segregated samples of Denver's ambient particulate, JAPCA, 31(3), 247-

- 252.
- 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. Technol.*, 16(8), 514-525.
- Fitz, D. and J. Zwicker (1988) *Design and Testing of the SCAQS Sampler for the SCAQS Study, 1987*, AeroVironment Report AV-R-87/649, Monrovia, California.
- Fung, K. (1990) Particulate carbon speciation by MnO₂ oxidation, *Aerosol Science and Technology*, 12, 122-127.
- Gray, H.A., G.R. Cass, J.J. Huntzicker, E.K. Heyerdahl, and J.A. Rau (1986) Characteristics of atmospheric organic and elemental carbon particle concentration in Los Angeles, *Environ. Sci. Technol.*, 20(6), 580-589.
- 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.
- Heintzenberg, J. and H. Quenzel (1973) On the effect of the loss of large particles on the determination of scattering coefficients with integrating nephelometers, *Atmos. Environ.*, 7, 503-507.
- Hodkinson, J.R. (1966) Calculations of color and visibility in urban atmospheres polluted by gaseous NO₂, *Air Water Poll. Int. J.*, 10, 137.
- Koschmieder, H. (1924) Theorie der horizontalen Sichtweite, *Beitr. Phys. Frei. Atmos.*, 12(33-53), 171-181.
- 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.
- Lyons, C.E. (1990) Environmental problem solving: The 1987-88 metro Denver brown cloud study, *Chemical Engineering Progress*, May, 61-71.
- Malm, W.C., K.A. Gebhart, J. Molenar, T. Cahill, R. Eldred, and D. Huffman (1994) Examining the relationship between atmospheric aerosols and light extinction at Mount Rainier and North Cascades National Parks, *Atmos. Environ.*, 28(2), 347-360.
- McMurry, P.H. and M.R. Stolzenburg (1989) On the sensitivity of particle size to relative humidity for Los Angeles aerosols, *Atmos. Environ.*, 23(2), 497-507.
- Moon, K.C., Y.P. Kim, N.J. Baik, and J.H. Lee (1995) Characteristics of Seoul smog, *Pure & Applied Chem.*, 67, Nos. 8/9 1448-1450.
- 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, Paper pres. at the Symposium on Chemical Composition of Atmospheric Aerosols : Source/Air Quality Relationships, Second Chemical Congress of the North American Continent, Las Vegas, NV, August 1980.
- 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.
- 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.
- Sloane, C.S. (1984) Optical properties of aerosols of mixed composition, *Atmos. Environ.*, 18(4), 871-878.
- 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.
- Waggoner, A.P., R.E. Weiss, N.C. Ahlquist, D.S. Coaert, S. Will, and R.J. Charlson (1981) Optical characteristics of atmospheric aerosols, *Atmos. Environ.*, 15(10/11), 1891-1909.

- Wexler, A.S., A. Eldering, S.N. Pandis, G.R. Cass, J.H. Seinfeld, K.C. Moon, and S.V. Hering (1992) *Modeling Aerosol Processes and Visibility based on the SCAQS Data*, California Institute of Technology, Final Report No.36.
- 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, 1216-1220.
- Wolff, G.T., P.E. Korsog, N.A. Kelly, and M.A. Ferman (1985) Relationships between fine particulate species, gaseous pollutants and meteorological parameters in Detroit, *Atmos. Environ.*, 19(8), 1341-1349.