

지상 대기질 측정 자료를 이용한 서울 지역 2차 미세먼지 생성량 및 그 일변화 추정

Estimation of Secondary PM₁₀ Concentrations and Their Diurnal Variations Using Air Quality Monitoring Data in Seoul

김 지 아 · 진 형 아¹⁾ · 김 철 희*
부산대학교 지구환경시스템학부 대기환경과학전공,
¹⁾환경부 낙동강유역환경청 대기분석과
(2007년 12월 5일 접수, 2008년 8월 1일 채택)

Ji-A Kim, Hyung-Ah Jin¹⁾ and Cheol-Hee Kim*
Division of Earth Environmental System, Pusan National University
¹⁾*Nakdong River Basin Environmental Office*
(Received 5 December 2007, accepted 1 August 2008)

Abstract

In an effort to estimate secondary PM₁₀ concentrations and their diurnal variations at different photochemical activities, PM₁₀, CO, and O₃ concentrations obtained from the ambient air quality network located in Seoul are analyzed for the period from 2000 to 2005. In order to classify the photochemical activities on a daily basis, measured $\Delta O_{3, \max-\min}$ (maximum O₃-minimum O₃) and $\int(h\nu)dt$ which represents accumulated daily insolation, were used to classify each day into three regimes: 1) low photochemical reactivity; $\Delta O_{3, \max-\min} \leq 40$ ppb, and $\int(h\nu)dt \leq 4000$ W/m², 2) moderate photochemical reactivity; $40 \text{ ppb} < \Delta O_{3, \max-\min} \leq 60$ ppb, and $4000 \leq \int(h\nu)dt \leq 6000$ W/m², and 3) high photochemical reactivity; $\Delta O_{3, \max-\min} > 60$ ppb, and $\int(h\nu)dt \geq 6000$ W/m². The ratio of (PM₁₀/CO) obtained at low photochemical activity regime was used as an index of tracer for the estimation of secondary PM₁₀ at higher photochemical activity regimes. The results show that the estimated secondary PM₁₀ concentrations for moderate and high photochemical regimes are found to be 18.8% (10.9 μg/m³), and 35.0% (26.2 μg/m³), respectively. Diurnal variation of secondary PM₁₀ for the moderate photochemical regime shows weak but noticeable patterns. However, the highly activated photochemical regime shows strong diurnal variations of secondary PM₁₀ concentrations with the maximum value of 35.1 μg/m³ at 1300LST.

Key words : Ambient air quality measurement, Photochemical activities, Secondary PM₁₀

1. 서 론

*Corresponding author.
Tel : +82-(0)51-510-3687, E-mail : chkim2@pusan.ac.kr

대기 중에 부유하는 에어로졸은 PM₁₀과 같은 형

태로 대도시의 입자상 오염물질로 존재하면서 인체에 매우 해로운 영향을 준다. 뿐만 아니라 에어로졸은 지구온난화와 같은 전 지구규모의 대기환경에 매우 중요하게 작용하는데 직접적으로는 빛의 산란 또는 흡수작용으로 복사 평형에 영향을 미치며, 간접적으로는 구름 응결핵으로 작용하여 알베도와 구름의 수명에 영향을 미친다(Toon, 1995). 또한, PM₁₀을 포함한 대기 중의 스모그 층에 의해 태양복사에너지의 흡수과정은 오히려 구름의 운량을 감소시키는 작용으로 영향을 주기도 한다(Kiehl and Briegleb, 1993; Twomey *et al.*, 1984). 그 외에도 에어로졸은 광합성 작용의 억제로 인한 식물의 고사, 가시거리 저해로 인한 시정 악화(최재천 등, 1999; 이민희 등, 1986) 등 생활 환경적으로도 많은 영향을 미치고 있다.

최근에는 2차 에어로졸에 대한 연구가 많아지고 있다. 특히 에어로졸의 형성과정이 매우 다양한 경로를 통해 생성되는데, 예를 들어 대기 중에서 암모니아가 질산이나 황산과 반응하여 생성되는 (NH₄)₂SO₄ (황산암모늄)과 (NH₄)₂NO₃ (질산암모늄)이 대표적이다. 이들은 대기 중의 NH₄⁺, SO₄²⁻, NO₃⁻가 균일 혹은, 비균일 반응에 의해 (NH₄)₂SO₄, (NH₄)₃H(SO₄)₂와 같은 질산염 혹은 황산염 형태의 2차 오염물질로 만들어진다. 이 과정에서, 광화학 반응이 매우 중요하게 관여하게 되는데, 예를 들어 질산염의 경우, NO₃⁻가 NH₄⁺와 결합할 때, 혹은 가스상 HNO₃와 NH₄⁺가 비균일 반응에 의해 NH₄NO₃와 같은 질산염이 생성될 때에도 광화학 반응이 대단히 중요하게 관여하게 된다(황인조와 김동술, 2003a; Chow *et al.*, 1992). 따라서 이러한 균일 반응은 대부분 햇빛에너지가 많이 유입되는 주간에는 주로 일어나게 된다. 마찬가지로 VOCs가 관여하여 대기 중의 2차 유기에어로졸(secondary organic aerosol)이 생성될 때에도 광화학 반응을 통해 탄소화합물이 생성된다(김신도, 2004).

2차 PM₁₀의 생성에 관한 정량적 연구는 일반적으로 반응식을 통해 추정하거나 수용모델을 이용한 배출원 기여도 분석, 모델링을 통한 대기화합물의 수치 분석 등을 통해 유추할 수 있다. 국내에서는 주로 오염원을 분류한 후 수용모델(receptor model)을 이용하여 각종 오염원의 기여도를 정량적으로 추정하는 연구가 대부분이다. 예를 들어 수도권 PM₁₀과 PM_{2.5} 중 2차 생성 탄소 성분을 Castro 식(Castro *et al.*, 1999)을 이용하여 추정한 연구(박진수와 김신도, 2005),

김창환 등(2005), 이학성 등(2005), 황인조와 김동술(2003b) 등의 수용모델을 이용한 2차 생성되는 물질의 기여도산출에 관한 연구는 많이 수행된 바 있다. 반면 대기화학모델링 혹은 이동모델(i.e., Three Dimensional Chemical Transport Model, CTM)을 이용한 수치 분석 등으로 2차 대기오염물질의 생성과정 및 배출원 기여도를 산출한 연구는 매우 드물었다.

국외에서는 다양한 모델링 연구 결과가 보고되고 있다. 특히 영국의 경우 장거리 수송으로 인한 PM₁₀이 영국의 광역적 대기오염 에피소드를 야기할 만한 잠재성이 있음을 지적하고 NAME이라는 모델을 이용하여 2차 에어로졸의 기여도를 추정하였다. 그 결과 봄에 장거리 수송으로 인하여 2차 에어로졸(i.e., Sulphate)이 80%에 이른다고 보고하였다(Emmerson *et al.*, 2004). 이렇듯 2차 에어로졸의 국내외 연구가 활발함에도 불구하고 그 생성량에 대한 정량적 연구 결과가 여전히 불확실성을 포함하고 있는 것이 현실이다.

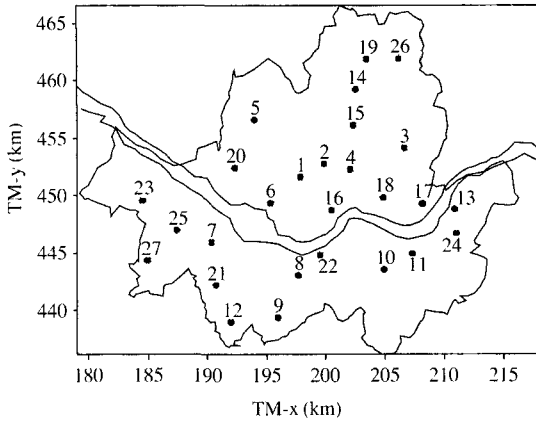
본 연구는 환경부 산하 대기질 측정망 자료 중에서 서울 지역 자료를 이용하여 2차 생성된 PM₁₀ 농도 및 그 일변화를 추정하였다. 우선 CO를 1차 PM₁₀ 농도의 추적자(tracer)로 하여, 광화학 반응이 적을 때의 시간별 PM₁₀ 농도와 CO 농도의 비율을 계산하였다. 그 다음 계산된 비율을 광화학 반응이 활발할 때에 적용하여 산출된 2차 PM₁₀ 농도의 일변화 경향과 특성을 대략적으로 살펴보았다.

2. 연구 방법

2.1 분석영역 및 자료

본 연구의 분석 영역은 서울특별시 전역과 수도권 일부 지역을 포함하며(그림 1) 이용된 자료는 환경부가 운영하는 대기질 측정망 자료 중 서울지역에 위치한 27개 측정소(그림 1)에서 측정된 시간별 PM₁₀, CO, O₃ 농도 자료이다. 또 동 기간의 서울 기상청에서 관측된 매 시간별 일사량과 강수량 자료를 사용하였다. 일사량 자료는 광화학 반응 강도 분류에 이용하였고, 강수량 자료는 강수가 없는 맑은 날만을 선택하기 위하여 사용되었다.

분석 기간은 2000~2005년의 봄과 여름철인 5~8



- | | | |
|-------------------|-------------------|------------------|
| 1: Jeong-dong | 2: Ihwa-dong | 3: Myeonmok-dong |
| 4: Sinseol-dong | 5: Bulgwang-dong | 6: Mapo |
| 7: Mullae-dong | 8: Sadang-dong | 9: Gwanaksan |
| 10: Daechi-dong | 11: Jamsil-dong | 12: Siheung-dong |
| 13: Cheonho-dong | 14: Beon-dong | 15: Gireum-dong |
| 16: Hannam-dong | 17: Guui-dong | 18: Seongsu-dong |
| 19: Banghak-dong | 20: Namgajwa-dong | 21: Guro-dong |
| 22: Banpo-dong | 23: Hwagok-dong | 24: Bangi-dong |
| 25: Sinjeong-dong | 26: Sanggye-dong | 27: Gung-dong |

Fig. 1. Locations of the air pollution monitoring stations in Seoul.

월로 선택하였다. 그 이유는 수도권 지역의 오존농도가 100 ppb 이상의 환경기준 초과 누적 시간 수가 7~8월에 가장 많고(김영성 등, 1999), 서울의 오존주의보가 발령된 날 또한 5~8월에 집중되어 있기 때문이다(환경부, 2006). 반면 6월과 7월의 장마 전선 및 강수의 잠열 및 세정효과를 배제하기 위하여 강수가 관측된 날은 연구 대상에서 모두 제외하였다. 마지막으로, 장거리 이동의 영향이 우세한 날로서 황사가 보고된 날 또한 제외하였고, 평일보다 차량 이동이 상대적으로 적은 일요일 자료, 그리고 측정자료 중에서 자료 수집율이 일별 1/4 이하인 자료도 본 연구에서 제외하였다.

2.2 연구 방법

본 연구는 서울지역의 대기질 측정망 자료로부터 2차 PM₁₀ 농도를 분리하여 그 일변화 특성을 살펴보는 것으로서, 측정된 CO 농도를 1차 PM₁₀ 농도의 추적자로 활용하였다. 환경통계연감에 따르면 PM₁₀을 포함한 총 먼지배출량은 도로이동오염원과 비도로 이동 오염원을 합해서 전체 약 90%를 차지하며, 일

산화탄소는 전체 배출량의 약 94.2%를 차지한다고 보고하였다(환경부, 2007). 결국 CO와 PM₁₀은 대부분 동일한 배출원이라는 점에서, 우선 광화학 반응이 매우 약할 때의 시간별 측정된 PM₁₀ 농도를 1차 PM₁₀ 농도로 가정하고, 이때의 PM₁₀과 CO 농도의 비율을 계산하여 광화학 반응이 활발할 때의 1차 PM₁₀ 농도의 지표로 설정하였다. 이 지표를 이용하여 광화학 반응이 활발한 날의 CO와 PM₁₀ 농도로부터 1차 PM₁₀ 농도를 일 중 시간별로 분리함으로써 최종적으로 2차 PM₁₀ 농도 및 그 일변화를 추정하는 것을 주요 연구 방법으로 하였다. 따라서 우선 광화학 반응이 약한 날에 측정된 CO 농도를 1차 PM₁₀ 농도의 추적자로 활용하기 위해서는 먼저 광화학 반응이 약한 날과 활발했던 날을 분류하는 연구가 필요하다.

오존은 일반적으로 기온 25°C 이상, 상대습도 75% 이하, 시간당 일사량이 5 MJ · m⁻² 이상, 그리고 풍속이 4 m · s⁻¹ 이하의 기상조건에서 활발한 광화학 반응으로 생성된다(환경부, 2001). 따라서 오존 농도는 광화학반응이 활발한 오후에 최고에 도달하고, 야간에는 육풍이 불거나, O₃와 NO의 적정작용(titration effect)으로 최저가 된다. 다음날 태양복사 에너지가 유입되면 최저 농도로부터 광화학반응으로 최고 농도에 도달하게 된다. 따라서 당일의 광화학 반응으로 생성된 실제 오존 농도는 측정된 최대 및 최소 오존 농도의 차가 될 것이다. 즉,

$$\Delta O_{3, \max-\min} = O_{3, \max} - O_{3, \min}$$

로서 O_{3, max}과 O_{3, min}은 당일 시간평균 최고 및 최저 농도이며, 따라서 ΔO_{3, max-min}은 오존의 최대와 최소 농도차로서, 당일의 광화학 반응에 의해 실제 생성된 오존 생성량이다. 이때 최소 농도는 새벽 시간대인 오전 3시 이후 해뜨기 전의 농도 중 가장 낮은 농도를 사용하였다.

그리고 동기간의 기상자료의 하루 누적 일사량(accumulated insolation)을 구하여 일 오존 생성량(ΔO_{3, max-min})과 누적 일사량(∫(hv)dt)의 분포를 그림 2에 나타냈고 일 오존 최대 농도만을 광화학 반응의 척도로 이용한 기존 연구(Chang and Lee, 2007)와는 달리 광화학 반응의 강도를 분류하기 위하여 다음과 같이 세 구간으로 나누었다.

1) 광화학 반응이 약한 경우(그림 2의 I 영역):

$$\Delta O_{3, \max-\min} \leq 40 \text{ ppb} \text{ 이고, } \int (hv)dt \leq 4000 \text{ W/m}^2$$

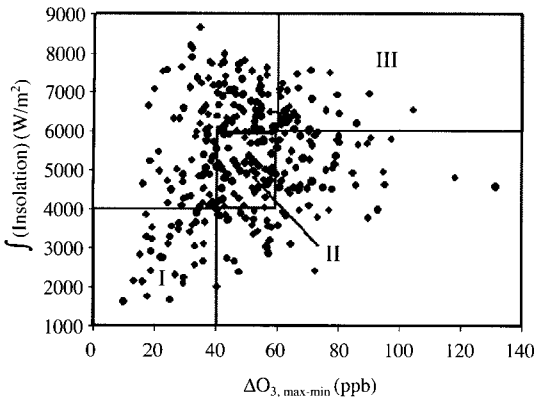


Fig. 2. Distributions of accumulated insolation ($\int(h\nu)$) and $\Delta O_3(O_{3,max}-O_{3,min})$ in Seoul.

2) 광화학 반응이 보통인 경우(그림 2의 II 영역):
 $40 \text{ ppb} < \Delta O_{3, \text{max-min}} \leq 60 \text{ ppb}$ 이고, $4000 \text{ W/m}^2 < \int(h\nu)dt \leq 6000 \text{ W/m}^2$

3) 광화학 반응이 활발한 경우(그림 2의 III 영역):
 $\Delta O_{3, \text{max-min}} > 60 \text{ ppb}$ 이고, $\int(h\nu)dt > 6000 \text{ W/m}^2$

여기서 분류 영역에 포함되지 않은 측정 자료는 오존 농도의 증가는 크나 일사량이 적은 경우 혹은 일사량은 크게 나타났으나 오존 농도는 거의 변하지 않은 사례로서, 외부의 고농도 오존이 수송되었거나 혹은 형성된 농도가 다른 지역으로 이동된 경우가 우세하여 현 연구에서는 제외하였다. 현 연구에 포함된 분류 영역 중에서 광화학 반응이 약한 경우의 1차 배출된 PM_{10} 과 CO의 두 농도의 비(= PM_{10}/CO)를 구하여 광화학 반응이 활발한 경우의 1차 PM_{10} 농도를 추정하는 지표로 사용하였다(Chang and Lee, 2007). 이 때 두 농도의 비(= PM_{10}/CO)는 CO 농도를 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 단위로 환산하여 구하였다. Chang and Lee (2007)의 방법대로 이상의 광화학 반응이 활발한 경우의 2차 PM_{10} 농도 추정 방법을 순차적으로 정리하여 식(1)~(4)에 요약하였다.

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

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

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

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

여기서 첨자 p는 1차(primary) 농도를, sec는 2차(sec-

ondary) 농도를, 그리고 h는 시간별 자료임을 나타낸다. 또한 광화학 반응의 크기를 나타내는 첨자인 L, M, H는 각각 광화학 반응이 약한 경우, 보통인 경우, 활발한 경우를 나타낸다. 각 괄호속의 농도는 농도 자료의 50%째 값을 나타낸다. 식(1)과 식(3)은 광화학 반응이 보통일 경우의 1차 및 2차 PM_{10} 농도를 구하는 식이며, 식(2)와 식(4)는 광화학 반응이 활발한 경우의 1차 및 2차 PM_{10} 농도를 구하는 식이다. 따라서 광화학 반응이 약한 경우에 측정된 농도로부터 PM_{10}/CO 를 구하여 식(1)과 식(2)를 통해 1차 PM_{10} 농도를 산출하고, 그 결과를 이용하여 식(3)과 식(4)에서 2차 PM_{10} 농도를 도출할 수 있게 된다.

본 연구에서는 이상의 방법으로 광화학 반응의 크기별 2차 PM_{10} 농도를 산출하여 그 일변화를 파악하고, 서울지역에서 측정된 total- PM_{10} 의 질량농도에 2차 PM_{10} 농도가 얼마나 기여하는 지를 추정하였다.

3. 결과 및 분석

3.1 CO와 PM_{10} 의 상관관계 및 일변화 특성

그림 3은 각 광화학 반응 강도에 따른 PM_{10} 과 CO의 측정값의 일대일 분포도이다. 광화학 반응이 약한 경우, 즉 $\Delta O_{3, \text{max-min}} \leq 40 \text{ ppb}$ 이고 $\int(h\nu)dt \leq 4000 \text{ W/m}^2$ 인 경우, 예상대로 상관계수가 0.59로서 두 오염물질의 상관성이 상대적으로 크게 나타났다(그림 3a). 즉 광화학 반응이 약한 경우, 2차 PM_{10} 보다는 1차 PM_{10} 의 질량 농도가 우세하므로 1차 오염물질인 CO와 유사한 패턴을 보인 것으로 해석할 수 있다. 그러나 광화학 반응이 상대적으로 활발한 두 구간, 즉 $40 < \Delta O_{3, \text{max-min}} \leq 60 \text{ ppb}$ 이고 $4000 \leq \int(h\nu)dt \leq 6000 \text{ W/m}^2$ 인 구간과 $\Delta O_{3, \text{max-min}} > 60 \text{ ppb}$ 이고 $\int(h\nu)dt \geq 6000 \text{ W/m}^2$ 인 구간에서는 상관계수가 각각 0.56과 0.48로서 상대적으로 작은 값을 보여, 광화학 반응으로 생성된 2차 PM_{10} 농도가 증가하였음을 시사하였다. 결국 광화학 반응이 활발해짐에 따라 2차 PM_{10} 농도가 증가하여 O₃ 농도와는 높은 상관관계가, 그리고 CO와는 낮은 상관관계가 나타나는 것을 의미한다.

그림 4는 광화학 반응 강도별 PM_{10} , CO, 두 농도의 비(PM_{10}/CO)의 평균과 퍼센타일(25%, 50%, 75%째)의 일변화를 나타낸 것이다. 세 구간 모두 농도

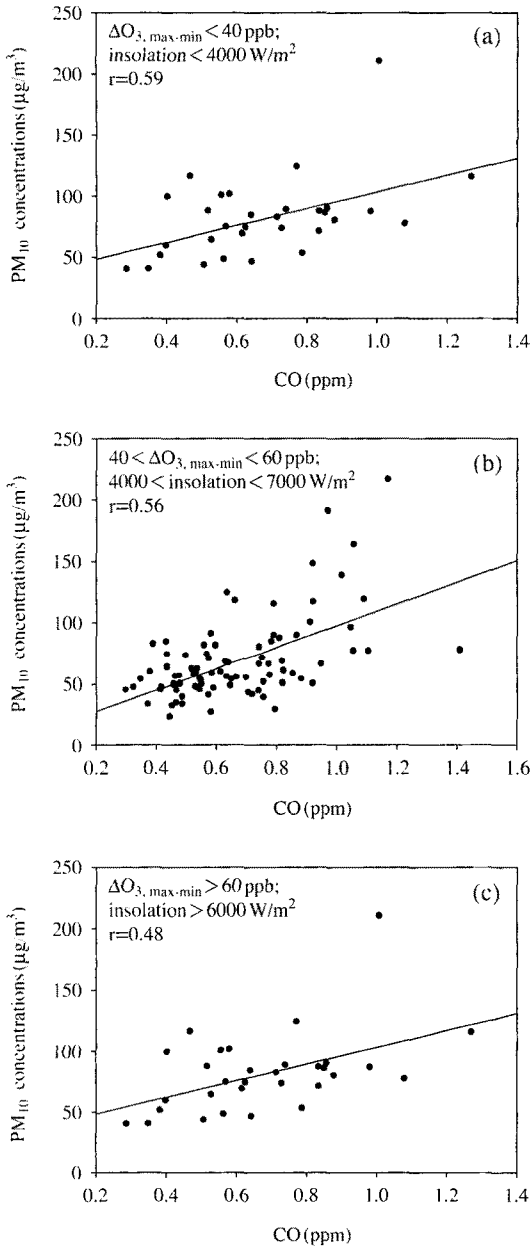


Fig. 3. Correlation coefficients between daily mean concentrations of PM₁₀ and CO from 2000 to 2005 for the case of (a) low photochemical reactivity (b) moderate photochemical reactivity and (c) strong photochemical reactivity, respectively.

혹은 두 농도간의 비 (ratio)의 일변화 양상은 매우 유사하였으나, 그 크기는 광화학 반응이 활발할수록

모두 증가하였다. PM₁₀의 경우 일변화 패턴은 CO보다 완만하게 나타났으며 출근시간대인 오전 8~9시경에 증가하다가 점차 감소하며, 퇴근시간에 다시 증가하는 경향이 세 경우 모두 나타났다. 광화학 반응이 약한 경우의 PM₁₀의 평균 질량 농도는 밤 12시에 최대 농도(60.3 μg/m³)를, 오후 2시에 최소 농도(52.7 μg/m³)를 보였으며, 25%제는 밤 9시에 34.6 μg/m³, 75%제는 밤 11시에 86.0 μg/m³의 최대 농도를 보였다. 광화학 반응이 보통인 경우의 PM₁₀의 평균 질량농도는 밤 11시에 최대 농도(68.8 μg/m³)를, 오후 1시에 최소 농도(61.9 μg/m³)를 보였으며, 25%제는 밤 10시에 50.7 μg/m³, 75%제는 오전 11시에 84.1 μg/m³의 최대 농도를 보였다. 또한 광화학 반응이 활발한 경우의 PM₁₀의 평균 질량 농도는 오전 9시에 최대 농도(86.7 μg/m³)를, 오후 3시에 최소 농도(74.2 μg/m³)를 보였으며, 25%제는 밤 9시에 59.8 μg/m³, 75%제는 오전 11시에 105.3 μg/m³의 최대 농도를 보였다. 이와 같이 출근 및 늦은 퇴근시간에 피크가 나타나는 것은 PM₁₀의 주요 배출 형태가 차량에 주로 기인한 것으로 판단된다. CO 농도 역시 PM₁₀과 유사한 패턴을 보이나 PM₁₀ 패턴보다 훨씬 피크의 크기가 크고 뚜렷하게 나타났다.

두 농도의 비 (PM₁₀/CO)의 일변화는 2개의 피크 즉 오후에 1차 피크와 새벽에 2차 피크가 나타난 것이 특징이었다. 이 경향은 광화학 반응이 활발할수록 더 현저하였다(그림 4c). 1차와 2차 피크의 원인은 모두 CO 농도 경향이 PM₁₀의 경향에 비해 상대적으로 낮게 나타난 것에 기인한 것으로 판단된다(그림 4). 특히 오후에 나타나는 1차 피크는 혼합고의 성장에 따라 연직 혼합이 활발해져 CO 농도가 낮아지는 반면 PM₁₀은 광화학 반응으로 2차 생성되어 혼합고 성장에 따른 감소량을 보충 혹은 상쇄시킴으로써 측정된 total-PM₁₀의 질량 농도는 CO보다 덜 감소(혹은 증가)하였음을 의미한다. 특히 광화학 반응이 활발한 구간인 ΔO_{3,max-min} > 60 ppb이고 ∫(hv)dt ≥ 6000 W/m²의 경우, PM₁₀/CO의 1차 피크 시간인 17시에 PM₁₀ 농도가 오히려 증가한 것(그림 4c)은 이러한 사실을 강하게 뒷받침한다.

그림 5는 광화학 반응 강도별 O₃, PM₁₀, PM₁₀/CO의 50%제 값의 일변화를 나타낸 것이다. 세 구간의 각 오염물질의 일변화 패턴은 모두 유사하였으나 그 농도 수준과 변화의 폭은 광화학 반응이 활발할수록

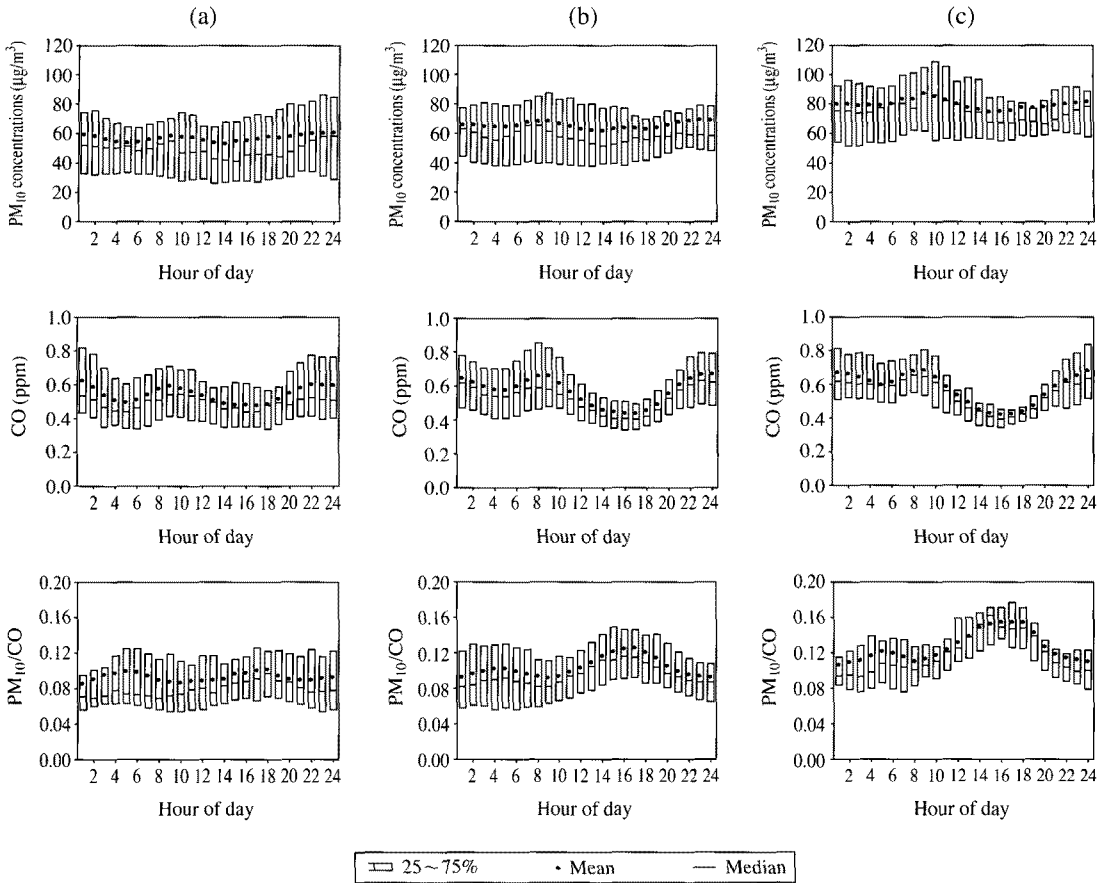


Fig. 4. Diurnal variations median values for CO, PM₁₀, and PM₁₀/CO at the photochemical activities of (a) low photochemical reactivity (b) moderate photochemical reactivity and (c) strong photochemical reactivity, respectively.

크게 나타났다. 먼저 광화학 반응이 약한 경우는 새벽 1시에 O₃ 농도가 최소값(4.8 ppb)을, 그리고 오후 3시에 최대값(27.6 ppb)을 보였다. PM₁₀은 밤 12시에 최대 농도(58.2 µg/m³)를, 그리고 오후 3시에 최소 농도(41.2 µg/m³)를 보였고, 전체 평균값도 49.2 µg/m³로서 상대적으로 낮은 농도가 나타났다. PM₁₀/CO의 일변화 경향도 광화학 반응의 영향을 직접적으로 받는 O₃ 농도와 유사하게 나타났다(그림 5a).

광화학 반응이 보통인 경우, O₃ 농도는 오후 3시에 최대값(52.6 ppb)을, 그리고 아침 6시에 최소값(4.5 ppb)을 보였다. PM₁₀은 평균값이 58.1 µg/m³이었고, 오전 9시에 최대 농도(63.1 µg/m³)를, 오후 3시에 최소 농도(51.5 µg/m³)를 보였다. PM₁₀/CO 역시 광화학

반응이 약한 경우와 마찬가지로 O₃ 변화 패턴과 유사하였다(그림 5b). 반면, 광화학 반응이 활발한 경우, O₃ 농도는 오후 3시에 최대값(65.7 ppb)이, 아침 6시에 최소값(4.2 ppb)이 나타났다(그림 5c). 특히 PM₁₀은 그 평균값이 65.7 µg/m³로서 매우 높게 나타났고, 오전 10시에 최대 농도(87.6 µg/m³)를, 오후 6시에 최소 농도(67.2 µg/m³)를 보였다. 따라서 광화학 반응이 활발할수록 각 오염물질의 농도 수준은 상대적으로 모두 증가하였음을 알 수 있다. 그러나 광화학 반응이 약한 경우(그림 5a)는 광화학 반응이 높은 두 경우와는 달리 PM₁₀ 농도가 오후에 빠르게 감소하는 특성을 보였다. 이것은 오후의 혼합고의 성장에 따른 1차 오염물질의 감소 경향을 잘 보여준 것으로

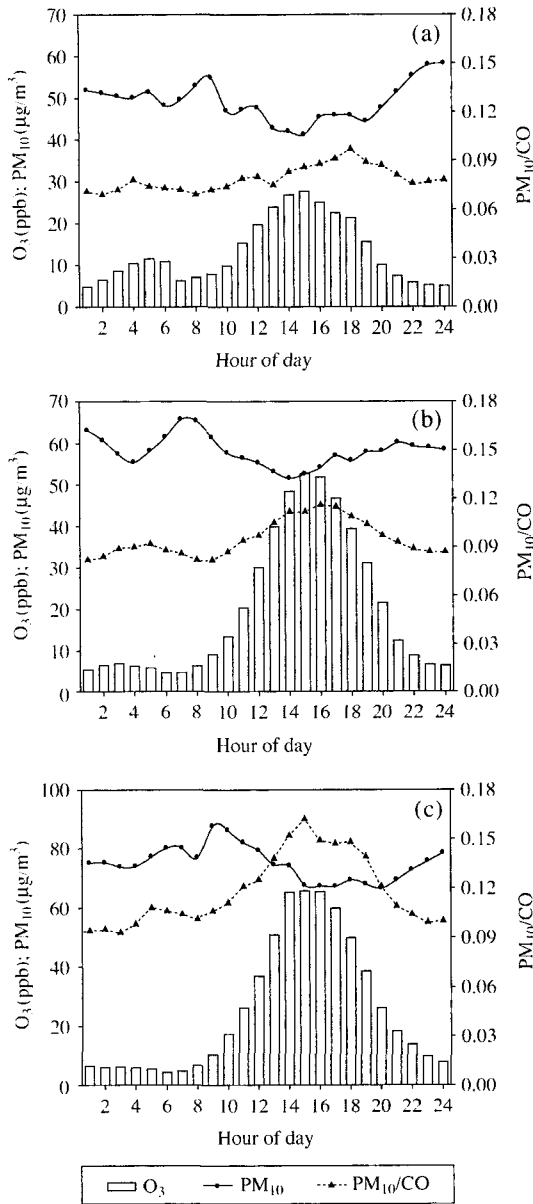


Fig. 5. Diurnal variations median values for O_3 , PM_{10} , PM_{10}/CO at the photochemical activities of (a) low photochemical reactivity (b) moderate photochemical reactivity and (c) strong photochemical reactivity, respectively.

해석된다. 결국 광화학 반응이 약하면 2차 PM_{10} 의 생성량이 작으므로, 혼합고 성장에 따른 PM_{10} 의 질량농도 감소분을 보충하지 못하였음을 의미한다.

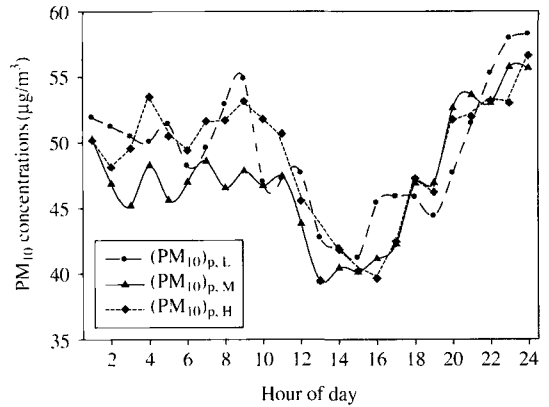


Fig. 6. Diurnal variations of estimated primary PM_{10} concentrations at the photochemical activities of (a) low photochemical reactivity (b) moderate photochemical reactivity and (c) strong photochemical reactivity, respectively.

3. 2 1차와 2차 PM_{10} 농도 추정 결과

그림 6은 식(1)과 식(2)에서 추정된 1차 PM_{10} 농도의 일변화 경향을 나타낸 것이다. 그 결과, 통계적 유의성을 계산하지는 않았으나 변화 경향과 농도 수준 모두 두 1차 PM_{10} 농도인 $(PM_{10})_{p,L}$ 와 $(PM_{10})_{p,M}$ 의 패턴은 유사하게 나타났다. $(PM_{10})_{p,H}$ 은 시간별 변화 패턴은 유사하였으나, $(PM_{10})_{p,L}$ 와 $(PM_{10})_{p,M}$ 보다 상대적으로 높은 농도를 보였다(그림 6). 아마도 광화학 반응의 강도가 높아짐에 따라, CO의 농도가 광화학 반응이 약하거나 보통인 경우보다 소폭 높게(그림 4c) 측정되어 나타난 오차로 판단된다. 광화학 반응 강도별로 산출한 1차 PM_{10} 농도의 일변화 경향은 세 경우 모두 차량의 배출량이 많은 오전에 증가하다가 오전 9시 이후로 급격하게 감소하는 패턴을 보였으며, 혼합고가 최대에 달하는 오후에 최소 농도가 나타났다. 그 값은 광화학 반응 강도가 낮은 순서부터 각각 $41.2 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (오후 1시), $39.4 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (오후 2시), $39.4 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (오후 2시)로 나타났다. 반면 최대 농도는 혼합고가 낮고 대기가 매우 안정한 야간에 나타났는데, 그 값은 광화학 반응 강도가 낮은 순서부터 각각 $58.2 \mu\text{g}/\text{m}^3$, $55.6 \mu\text{g}/\text{m}^3$, $56.6 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 으로 광화학 반응에 관계없이 각각 유사한 값을 나타냈다. 이러한 경향은 전형적인 1차 오염물질의 일변화 패턴으로서, CO의 일변화 패턴(그림 4)과도 잘 일치하였다.

그림 7은 추정된 1차 PM_{10} 을 식(3)과 식(4)에 대

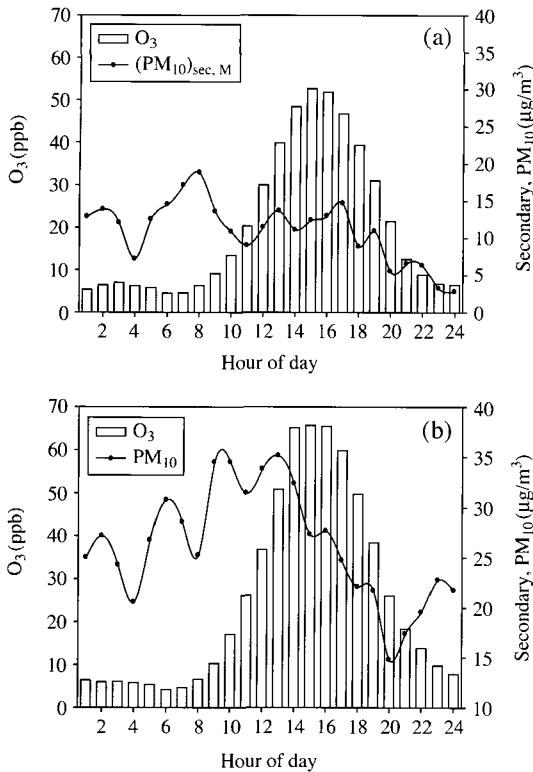


Fig. 7. Diurnal variations of O₃ and estimated secondary PM₁₀ concentrations at photochemical activities of (a) moderate photochemical reactivity, and (b) strong photochemical reactivity, respectively.

입하여 광화학 반응 강도별로 산출한 2차 PM₁₀의 일변화 경향을 나타낸 것이다. 전반적으로 광화학 반응이 활발할수록 2차 PM₁₀ 농도의 시간은 오후로, 그리고 경향은 높게 나타났다. 광화학 반응이 보통인 경우의 2차 PM₁₀ 생성량은 새벽에 주로 크게 나타났으며 그 양도 크지 않았다(그림 7a). 오전에 접어들면서 증가와 감소 패턴을 반복하다가 오후에 약한 증가 경향을 보이면서 아침 8시에 18.8 µg/m³의 최대 농도를 보이고 밤 12시에 최소 농도를 보였다. 따라서 광화학 반응이 보통인 경우에는 2차 생성되는 PM₁₀의 질량 농도가 적어서 일변화 특성이 뚜렷하게 나타나지 않은 것으로 판단된다. 또 적은 농도 수준이지만 오후보다 새벽에 더 높은 값을 보이는 것은 안개나 박무의 형성, 그리고 안정한 대기의 영향이 복합적으로 연관된 것으로 판단되며, 측정 자료의 누락 시간대가 야간에 많은 점도 무시할 수 없을 것

으로 보인다. 향후 보다 많은 측정 자료가 확보되면 더 정확한 추정이 가능할 것으로 보인다.

반면 광화학 반응이 활발한 경우에는 매우 뚜렷한 일변화 경향이 나타났다(그림 7b). 특히 낮 동안에는 일부 시간대를 제외하고는 점차 증가하여 광화학 반응이 활발한 오후에 최고 농도가 나타났다. 최고값은 35.1 µg/m³으로서 오후 1시경에 나타났다. 그러나 야간에 접어들면서 서서히 감소하다가 밤 10시 경부터 급격하게 감소하는 경향을 보였다(그림 7b). 이처럼 $\Delta O_{3, \max-\min} > 60$ ppb이고 $\int (hv)dt \geq 6000$ W/m²인 구간에서는 광화학 반응이 매우 활발하여, 2차 PM₁₀ 질량 농도는, 비록 피크 시간대의 차이는 있지만, 전반적으로 O₃ 농도의 일변화 패턴과 유사하게 나타났다. 이것은 광화학 반응이 보통인 경우(그림 7a)와는 달리 광화학 반응에 의한 2차 PM₁₀ 생성량이 잘 반영된 것으로 분석된다. 그런데 오존의 최대 농도는 오후 3시에 나타났으나 2차 PM₁₀의 최대 농도는 오히려 그 시간대에 나타나지 않은 것은 자료가 부족하고, 광화학 반응뿐만 아니라 기상조건과 복합적으로 연관된 것으로 판단된다. 그리고 보다 심도 있는 결과를 도출하기 위해서는 더 상세한 모델링 연구 혹은 실험연구가 필요할 것으로 사료된다.

그림 8은 광화학 반응이 보통인 경우와 활발한 경우의 1차와 2차 PM₁₀, 그리고 측정된 total-PM₁₀ 농도의 일변화를 모두 나타낸 것이다. 광화학 반응이 보통인 경우(그림 8a), 1차 PM₁₀과 total-PM₁₀은 오전에는 증가, 오후에는 감소하는 경향을 보이다가 야간에 점차 증가하여 밤 12시에 최대값을 보였고, 2차 PM₁₀은 새벽 및 오후에 증가, 그리고 야간에 감소하여 가장 작은 값을 보였다(그림 8a). 광화학 반응이 활발한 경우에도 1차 PM₁₀과 total-PM₁₀은 그 경향이 광화학 반응이 보통인 경우와 비교해 볼 때 오후의 total-PM₁₀의 감소 경향이 둔화된 것 이외의 큰 차이는 없었으나, 2차 PM₁₀ 농도는 오후에 뚜렷이 증가하다가 야간에 서서히 감소하는 경향을 보여 오후의 광화학 반응의 영향을 잘 반영하였다(그림 8b).

그림 9는 $\Delta O_{3, \max-\min}$ 와 $\int (hv)dt$ 에 따른 1차와 2차 PM₁₀ 질량농도가 total-PM₁₀에 얼마나 기여하는가를 비율(%)로 계산하고 그에 따른 표준편차를 나타낸 것이다. 그 결과 광화학 반응이 보통인 경우에는 1차 PM₁₀이 평균 47.2 µg/m³로서 측정된 total-PM₁₀ 농도의 81.2%를 차지하였고, 2차 PM₁₀은 평균 10.9

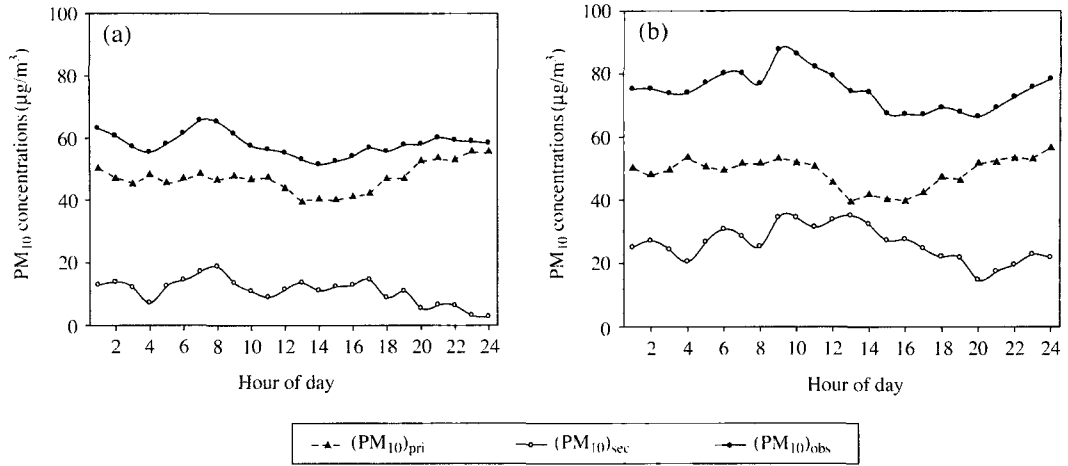


Fig. 8. Comparisons of diurnal variations of estimated primary PM₁₀, secondary PM₁₀, and observed (total) PM₁₀ concentrations at the photochemical activities of (a) moderate photochemical reactivity, and (b) strong photochemical reactivity, respectively.

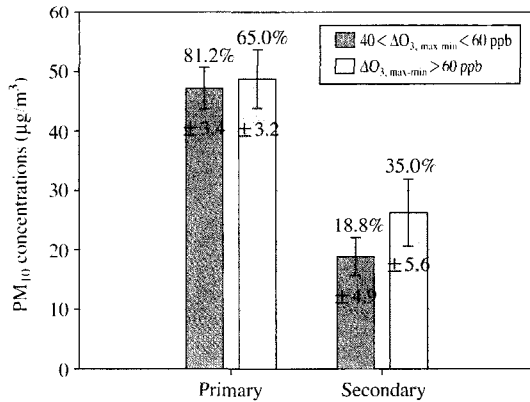


Fig. 9. The fractional contributions (%) of estimated primary PM₁₀ and secondary PM₁₀ concentrations to total observed PM₁₀ concentrations at different photochemical activities of (a) moderate photochemical reactivity, and (b) strong photochemical reactivity, respectively.

µg/m³로서 18.8%를 차지하였다. 그러나 광화학 반응이 활발한 경우에는 1차 PM₁₀이 평균 48.7 µg/m³로서 65.0%를, 그리고 2차 PM₁₀은 평균 26.2 µg/m³로서 35.0%를 차지하여, 1차 PM₁₀의 평균 농도는 유사하나, 광화학 반응이 활발할수록 2차 생성되는 PM₁₀ 평균 농도가 높아져 차지하는 비율은 높아졌음을 알 수 있었다. 이렇게 일사량의 적분량과 오존 농도가

높을수록 2차 PM₁₀ 생성량이 많고 결국 total-PM₁₀ 질량 농도가 증가하는 사실을 서울지역의 대기질 측정망 자료에서 분명하게 확인할 수 있다. 그러나 추정된 2차 PM₁₀ 농도는 광화학 반응이 약한 경우의 total-PM₁₀ 농도는 모두 1차 생성된 PM₁₀ 농도로 가정하였고, 1차 대기오염물의 추적자로 사용된 CO 농도 또한 광화학 반응의 강도와 무관한 것으로 간주하였으나 실제 측정된 CO 농도는 광화학 반응의 강도에 따라 다소 다른 농도 수준을 보여 현 추정된 2차 PM₁₀ 농도는 과소 추정된 경향이 높을 수 있음을 미루어 짐작할 수 있다.

2003년 12월 '수도권 대기환경 개선에 관한 특별법'이 수립되어 서울을 포함한 수도권 대기환경에 더욱 관심이 높아지고 있다. 이에 따른 방안으로서 미세먼지 저감을 위한 경유 차량의 배출가스 저감장치 부착 등 여러 가지 저감 정책이 나오고 있으나, 2차 생성에 대한 연구나 정책은 극히 적다. 이에 대한 기초적인 정보가 계속 필요할 것으로 보이며, 향후 추가적인 관련 연구도 필요할 것으로 판단된다.

4. 결 론

2000~2005년의 환경부 대기질 측정망 자료에서 얻은 매시간 PM₁₀, CO, O₃ 농도를 이용하여 서울지

역의 2차 생성되는 PM₁₀ 질량 농도와 그 일변화 경향을 추정하였다. CO의 배출원은 반응성이 적은 1차 오염물질로서 1차 PM₁₀ 농도와 동일한 배출원에서 대부분 기인하므로, 1차 PM₁₀의 추적자로 CO의 일변화를 사용하였다. 즉 서울지역의 광화학 반응으로 2차 PM₁₀ 농도가 증가함에 따라, CO의 일변화로부터 1차 PM₁₀ 농도를 계산하고, 이를 측정된 total-PM₁₀ 질량 농도에서 감하여 2차 PM₁₀ 농도를 산출하였다.

먼저 광화학 반응의 크기를 분류하기 위하여 당일 최대 오존 농도와 최저 오존 농도와의 차($\Delta O_{3, \max-\min}$)와 일사량의 적분양($\int(h\nu)dt$)을 세 구역으로 나누었다. 구역별로 total PM₁₀ 농도와 CO 농도와의 상관관계를 구해 본 결과 total PM₁₀과 CO의 상관계수는 광화학 반응 강도가 증가하는 순서대로 0.59, 0.56, 0.48로 나타났으며 예상대로 광화학 반응이 제일 낮은 구간인 $\Delta O_{3, \max-\min} \leq 40$ ppb이고 $\int(h\nu)dt \leq 4000$ W/m²인 구간에서 상관성이 제일 높았다.

광화학 반응이 제일 약하여 PM₁₀과 CO의 상관계수가 제일 낮은 경우에 측정된 PM₁₀/CO의 비를 이용하여, 광화학 반응으로 2차 생성되는 PM₁₀ 농도를 추정하였다. 그 결과 2차 PM₁₀ 농도는 O₃ 농도가 높게 나타나는 오후 시간대에 가장 높게 나타났고, 그 값은 오후 1시에 35.1 µg/m³정도로 나타났다. 2차 생성되는 PM₁₀ 농도의 기여도 또한 광화학 반응 강도별로 다르게 나타났는데, total-PM₁₀ 중에서 2차 PM₁₀ 농도가 차지하는 농도는 광화학 반응이 보통인 구간에서 약 18.8%, 광화학 반응이 활발한 구간에서는 약 35.0%로 약 2배의 차이가 나타나 광화학 반응 강도에 비례함을 뚜렷이 확인할 수 있었다.

이상에서 서울지역 측정망자료 중 PM₁₀과 CO로부터 2차 생성되는 PM₁₀을 산정하고, 그 경향을 분석했다. 6년간의 자료를 이용하였으나 강수일이 많은 7~8월 자료로 인하여 실제로 이용된 자료는 적은 편이다. 따라서 최근 측정 자료를 보충한다면 통계적 신뢰도 또한 확보할 수 있을 것이다. 향후 이러한 보충 연구와 더불어 모델링 연구를 통해 추정된 2차 PM₁₀ 농도의 양과 그 변화 경향을 계속 비교, 분석할 예정이다.

감사의 글

이 논문은 2006년 정부(교육인적자원부)의 재원으로

로 한국학술진흥재단의 지원을 받아 수행된 연구(KRF-2006-331-C00295)입니다.

참고 문헌

- 김신도(2004) 우리나라 미세먼지 현황 및 문제점, 한국대기 환경학회 추계학술대회 논문집, 41-56.
- 김영성, 김영진, 윤순창(1999) 고농도 오존일의 강우와 운량, 한국대기환경학회지, 15(6), 747-755.
- 김창환, 김종호, 황의현, 김신도(2005) 수용모델을 위한 배출원 특성 및 성분 분석에 관한 연구, 한국대기환경학회 추계학술대회 논문집, 347-348.
- 박진수, 김신도(2005) 서울과 인천 지역 PM₁₀과 PM_{2.5} 중 2차 생성 탄소 성분 추정, 한국대기환경학회지, 21(1), 131-140.
- 이민희, 한의정, 신찬기, 한진석(1986) 황사 현상이 우리나라에 미치는 영향, 한국대기보전학회지, 2(3), 34-44.
- 이학성, 강충민, 강병욱, 이상권(2005) 수용모델을 이용한 서울지역 미세먼지(PM_{2.5})에 영향을 미치는 배출원 특성에 관한 연구, 한국대기환경학회지, 21(3), 329-341.
- 최재천, 조하만, 김지영, 김 산, 박기준(1999) 1998년 봄철 서울지역 에어러솔 중 TSP와 PM₁₀의 화학적 특성 비교, 한국기상학회지, 35(1), 38-46.
- 황인조, 김동술(2003a) PMF 모델을 이용한 대기중 PM-10 오염원의 확인, 한국대기환경학회지, 19(6), 701-717.
- 황인조, 김동술(2003b) PMF 모델을 이용한 대기중 PM-10 오염원의 정량적 기여도 추정, 한국대기환경학회지, 19(6), 791-731.
- 환경부(2001) 대기환경연보 2000, 57-67.
- 환경부(2006) 대기환경연보 2005, 172-186.
- 환경부(2007) 환경통계연감 2006, 제19호, 111 pp.
- Castro, L.M., C.A. Pio, R.M. Harrison, and D.J.T. Smith (1999) Carbonaceous aerosol in urban and rural European atmosphere: estimation of secondary organic carbon concentrations, Atmospheric Environment, 33, 2771-2781.
- Chang, S.-C. and C.-T. Lee (2007) Secondary aerosol formation through photochemical reactions estimated by using air quality monitoring data in Taipei City from 1994 to 2003, Atmospheric Environment, 41, 4002-4017.
- Chow, J.C., C.S. Liu, J. Cassmassi, J.G. Watson, Z. Lu, and L.C. Pritchett (1992) A neighborhood-scale study of PM₁₀ source contributions in Rubidoux, CA, Atmospheric Environment, 26A(4), 693-706.

- Emmerson, K.M., A.R. MacKenzie, S.M. Owen, M.J. Evans, and D.E. Shallcross (2004) A Lagrangian model with simple primary and secondary aerosol scheme I: comparison with UK PM₁₀ data. *Atmos. Chem. Phys.*, 4, 2161-2170.
- Kiehl, J.T. and B.P. Briegleb (1993) The relative roles of sulfate aerosols and greenhouse gases in climate forcing. *Science*, 260, 311-314.
- Toon, O.B. (1995) Modeling the relationships between aerosol properties and the direct and indirect effects of aerosols on climate. *Aerosol forcing of climate*, 197-213.
- Twomey, S.A., M. Piepgrass, and T. Wolfe (1984) An assessment of the impact of pollution on global cloud albedo. *Tellus*, 36B, 243-249.