

## 서울시의 1993년 가을 스모그 특성모사

### Modeling of Smog Characteristics in Seoul during the Fall, 1993

백남준·이성준<sup>1)</sup>·김용표·문길주·조영일<sup>2)</sup>

한국과학기술연구원 환경센터

<sup>1)</sup>한국과학기술연구원 환경센터 겸 서울대학교 화학공학과

<sup>2)</sup>연세대학교 공과대학 화학공학과

( 원고접수; 1994. 3. 23 )

Nam Jun Baik, Sung Jun Lee<sup>1)</sup>, Yong Pyo Kim, Kil Choo Moon, Yung Il Joe<sup>2)</sup>

Environment Research Center, Korea Institute of Science and Technology

<sup>1)</sup>Environment Research Center, Korea Institute of Science and Technology  
and Department of Chemical Engineering, Seoul National University

<sup>2)</sup>Department of Chemical Engineering, Yonsei University

( Received 23 March 1994 )

#### Abstract

A visibility analysis model based on the Mie theory is applied to the measurements during the fall, 1993 in Seoul. Model estimations of the total extinction coefficient,  $b_{ext}$ , and the particle scattering coefficient,  $b_{sp}$ , are in good agreement with the measured values by a transmissometer and a nephelometer, respectively. These values show strong dependency on the mass loading of fine particles ( $D_p < 3.0 \mu m$ ) but show no apparent relation with that of coarse particles ( $3.0 \mu m < D_p < 10 \mu m$ ). Relative humidity plays an important role in determining the size of particles which, in turn, affects the optical efficiency of aerosol. Based on the composition analysis with cut size, nitrate concentration is higher than the sulfate concentration in PM<sub>3-10</sub> but they are comparable to each other in PM<sub>3</sub>. Considering in 1985, it demonstrates a drastic increase of nitrate concentration between 1985 and 1993. It is found that measured and estimated light extinction budget were in good agreement within 10% and that scattering by particles is responsible for about 50-55% and 70-80% of total extinction during clear and smoggy periods, respectively.

#### 1. 서 론

스모그 현상은 주로 인간활동에 의해 생성된 1차 오염물질이 대기중에서 서로 반응, 응축, 응집하여 스모그의 직접원인 물질인 2차 오염물질로 생성, 성장하기 때문에 일어난다. 대기오염의 지표라 할 수 있는 이 현상은 동식물의 피해, 건축물의 손상, 시정장애는 물론 인체의 건강에까지 영향을 미치게 된다. 이러한 피해의 심각성이 미국 등 선진국을 중

심으로 인식되면서 70년대 후반부터 집중적인 연구가 시작되었으나 국내의 경우는 아직 이렇다할 연구결과가 없다.

특히 서울을 중심으로한 수도권은 올림픽 이후 1차 오염물질의 농도가 하향세에 있다고는 하지만 광화학 반응의 산물인 오존의 농도가 증가하고 있으며 실질적으로 시민이 느끼는 스모그 출현의 빈도는 잦은 것으로 인식되고 있다. 이러한 면에서 보다 근본적으로 스모그의 형성을 억제해야만 하는데

이를 위해서는 대기중의 주요성분 및 조성, 입경분포, 상대습도 등과 같은 표면적(superficial)인 인자는 물론 입자의 혼합형태(mixing type), 각 성분의 빛 산란/소멸효율, 상대습도 증가에 따른 입자성장 인자와 광학효율의 영향, 입자중의 수분함량, 수용성분의 분율 등 본질적(intrinsic)인 특징까지도 파악하여야만 한다. 전자의 대부분은 여러 가지 기기로 측정이 용이한 자료들인데 비해 후자의 경우는 실제적으로 필요한 자료임에도 불구하고 측정이 매우 힘들다. 그러나 이론식을 근거로 개발되어 있는 몇몇 시정모델을 이용하면 위와 같은 필수자료의 산출을 통해 스모그의 특성을 파악할 수 있다.

본 연구에서는 1993년 10월 19일부터 22일 사이의 비스모그기간과 동년 11월 3일부터 5일까지의 스모그기간에 한국과학기술연구원에서 시료를 채취하고 분석한후 이 자료를 시정모델에 적용해 스모그의 특성을 모사하였다.

일반적으로 대기중 빛의 소멸특성은 다음과 같은 Koschmeider(1924) 식으로 표현된다.

$$b_{xt} = b_g + b_a + b_p + b_o \dots\dots\dots(1)$$

여기서  $b_g$ 는 기체상 물질에 의한 산란계수로 Rayleigh 산란계수로 계산가능하고,  $b_a$ 는 기체상 물질에 의한 흡수계수로 Hodkinson(1966) 이론으로부터 계산된다. 또한  $b_p$ 는 입자상 물질에 의한 흡수계수로 원소탄소 농도에 굴절률(refractive index)을 곱하여 계산된다. 따라서  $b_{xt}$ 와  $b_o$ 만 측정하면 위식(1)을 구성할 수 있는데 본 연구에서는  $b_{xt}$ 를 측정하기 위해 transmissometer(Optec Model No. LPV)를,  $b_o$ 를 측정하기 위해 nephelometer(Belfort Model No. 1598)를 사용하였다. 또한 입자 크기분포와 성분을 분석하기 위해 cascade impactor(Anderson Model No. SE2110-K)와 3개의 sampler(제작 PM-10, PM-3, PM-1용)를 사용하였다. 한편 cascade impactor에는 80mm glass fiber filter(Whatman사제)를, sampler에는 47mm teflon membrane filter(Gelman사제 pore size 0.45 $\mu$ m)를 사용하여 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup> 등 이온성분의 농도를 분석하였다. 이들은 한국과학기술연구원내의 특정 장소에 설치하고 가동하였는데 자세한 방법은 문길주 등(1993)과 백남준 등(1994)에 나타나 있다.

2. 모델의 개요 및 자료처리

본 연구에 사용된 모델은 Sloane(1984)이 대기중 에어로졸의 농도, 성분 및 입자크기분포를 이용하여

빛 소멸을 추정하기 위해 개발한 physical model이다.

2.1 입자크기분포

비스모그 자료의 혼입과 특성이 다른 대기성분의 오염을 막기 위해 분석한계농도(detection limit)를 고려하여 filter 크기(47mm)와 시료채취시간(24시간)을 최소화하고 분진의 cut-size를 3구역(1.1 $\mu$ m 이하, 1.1-3.3 $\mu$ m, 3.3-11 $\mu$ m)으로 대별해 채취하였다. 이때 sulfate, nitrate, 기타 여러 금속이온 등의 농도는 자체분석한 자료를, organic carbon과 elemental carbon은 이민희 등(1986)이 1986년 서울의 광화문에서 Hi-Volume air sampler와 Dichotomous sampler로 채취하여 Elemental analyzer로 분석한 자료를 채취유량기준으로 계산하였다. 한편 위에서 언급된 성분이외의 물질농도는 잔여물(residue)로 규정하고 다음식에 의거하여 계산되었다(Sloane, 1984).

$$[Residue] = PM - 1.375[Sulfate] - 1.29[Nitrate] - 1.2[Organic C.] - [Elemental C.] \dots\dots\dots(2)$$

여기서 PM(Particulate Matter)은 각 입자크기별 입자상 물질의 총량으로 이 때 산출된 각 성분의 농도는 병행 운영된 cascade impactor의 자료를 기준으로 각 입자 크기별로 분배하고 이를 Twomey inversion program(Rogers et al., 1992)으로 다음과 같이 연속화하였다. 우선 식(3)과 같이 입자직경( $X_p$ )과 각 단에서 채취된 입자의 50%에 해당하는 입자직경( $d_{50}$ )으로부터 impactor의 채취효율  $E(X_p)$ 를 구하고 각 단의 채취량을 Kernel 함수  $k_i(x)$ 와 입자크기함수  $f(x)$ 를 이용해 식(4)와 같이 나타내었다. 주어진 입자크기함수  $f_n(x)$ 에 있어 각 단의 실험값에 대한 오차  $r_i$ (식(5)참조)가 1에 가까워지도록  $f_n$  값을 구하므로써 simulation을 종료하였다.

$$E(X_p) = [1 + (d_{50}/X_p)^s]^{-1} \dots\dots\dots(3)$$

$$y_i = \int k_i(x) f(x) \dots\dots\dots(4)$$

$$r_i = y_i/k_i(x) f_n(x) \dots\dots\dots(5)$$

여기서  $s$ 는 steepness parameter이고 Kernel 함수는 overall stage efficiency로서 그 앞단에서 이미 채취된 양을 계산한 후의 효율이다.

2.2 입자성장 특성

수용입자의 반실험적 열역학성질(semi-empirical thermodynamic property)로부터 입자성장인자  $D/D_0$ ( $D_0$ 는 건조 에어로졸 반경이고  $D$ 는 대기중 실제 에어로졸의 반경)는 상대습도와 다음의 관계가 있다(Sloane and Wolff, 1985).

$$(D/D_0)^3 = 1 + \frac{RH}{100 - RH} \frac{\langle i \rangle \langle \epsilon \rangle}{\langle M_s \rangle} M_w E \rho_0 \dots (6)$$

여기서 RH는 상대습도(%)이고 E와  $\rho_0$ 는 각각 건조 에어로졸입자중의 수용성분 함유율과 밀도이며, D는 Stokes diameter로 취급되는 대기중 입자의 반경이다. 나머지 parameter인  $\langle M_s \rangle$ ,  $M_w$ ,  $\langle i \rangle$ ,  $\langle \epsilon \rangle$ 는 각각 수용성물질의 평균분자량, 물의 분자량, van't Hoff 인자 및 수용성입자의 용해분율이다. 대기중의 에어로졸은 화학적으로 매우 복잡하기 때문에 이식은 계산하기 힘들지만 전형적인 대기질에 적용되는 parameter값(표1 참조)을 사용하면 계산이 용이하다.

Table 1. Parameters used to calculate the particle growth factor (Sloane and Wolff, 1985).

Relative humidity(%)	30	40	50	60	70	80	90
$M_w \langle i \rangle \langle \epsilon \rangle / \langle M_s \rangle$	0.20	0.40	0.60	0.70	0.75	0.65	0.60

또한 입자가 성장하면 크기는 물론 모양(shape)과 굴절률(refractive index)까지 변화되어 결국에는 광학효율(optical efficiency)에 영향을 주는데 일반적으로 상대습도에 따른 광학효율식은 다음과 같이 표현된다.

$$\alpha(\text{optical efficiency}) = a + \frac{b}{100 - RH} \dots (7)$$

여기서 a와 b는 물질 및 기타 조건에 따라 다른 값을 갖는 상수이다.

### 2.3 입자의 불균일도 (inhomogeneity)에 따른 광학계수의 계산

이 모델에서는 대기중 에어로졸의 형태를 두 가지로 가정하여 계산한다. 그 하나는 모든 입자가 전체 대기질과 같은 조성을 균일하게 갖는다고 가정하는 homogeneous model이고 다른 하나는 불용성 물질의 핵 주위에 수용성 물질이 둘러싸인 형태를 가정하는 core and shell model이다. 앞에서 언급된 바 있는 광학효율은 특정성분을 일정량 제거했을 때 나타나는 광학계수의 차이로부터 계산되기때문에 어느 모델을 선택하느냐에 따라 다른 결과를 산출하게 된다. Homogeneous model은 특정물질을 제거하면 입자의 크기는 줄더라도 수는 일정하도록 가정되어 있는데 sulfate나 nitrate의 경우는 이러한 가정이 실제적으로 적용가능하나 elemental carbon과 같은 물질은 대부분 입자를 형성하는 핵(nuclei)

이므로 적용이 불가능하다. 즉, 이 성분을 줄이면 입자수가 줄어들고 잔여성분의 입자크기를 증가시키게 된다. 따라서 본 연구에서는 이러한 성분까지도 포함하여 적용 가능한 core and shell model을 선택하고 6개 시료채취기간 각각에 대하여 빛 산란( $b_{sp}$ )과 흡수계수( $b_{ap}$ )를 다음 식으로 계산하였으며 소멸계수( $b_{ext}$ )는 이들의 합으로 산출하였다.

$$b_{sp, ap} = \int Q(n_1(k_1), D_1, n_2(k_2), D, \lambda) N(D, k) dD \dots (8)$$

여기서  $Q(n_1(k_1), D_1, n_2(k_2), D, \lambda)$ 는 Stokes diameter가 D인 구형입자가 파장  $\lambda$ 의 빛에 작용하여 나타나는 산란/흡수 단면적(scattering/absorption cross section)이다. Core는 반경  $D_1$ , 조성  $k_1$ , 굴절률  $n_1(k_1)$ 을 가지며 shell은 조성  $k_2$ , 굴절률  $n_2(k_2)$ 를 갖는데 두 층의 굴절률은 각 화학성분의 용적평균으로 계산된다. 본 연구에서 적용된 각 화학성분의 굴절률은 표 2와 같다.

Table 2. Physical properties of chemical constituents.

Species	Density <sup>1)</sup>	Refractive Index <sup>2)</sup>
Nitrate	1.73	1.55
Sulfate	1.78	1.52
Organic carbon	1.20	1.60
Elemental carbon	1.70	1.97-0.65i
Residual	2.30	1.59-0.089i

<sup>1)</sup> Default value of this program

<sup>2)</sup> Hasan & Dzubay(1983)

두 층의 조성과 굴절률은 6개 시료 각 입경에 따라 달라지므로 이러한 불균일 에어로졸의 빛 소멸/흡수 단면적은 Mie theory를 구형입자에 적용(Sloane, 1984)하여 계산되었다.

### 3. 모사결과

#### 3.1 광학계수의 측정값 및 모델계산값의 비교

그림 1은 두 광학계수의 측정값과 모델 계산값을 비교한 것이고 표 3은 이들간의 회귀결과를 정리한 것이다. 측정된 소멸계수는 식 (1)과 같이 네항의 합인데 비해 모델로 계산된 값은 입자에 의한 두항( $b_{sp}$ ,  $b_{ap}$ )의 합이다. 따라서 이들간에는 기체에 의한 두항( $b_{sp}$ ,  $b_{ap}$ )의 합만큼 차이가 발생하므로 모델값과 비교하기 위해 측정값에서 Rayleigh 값  $b_{Rg} = 0.120 \times 10^{-4} (m^{-1})$ 과 두 기간중의  $NO_2$  일평균농도(35ppb)를 Hodkinson 식에 대입하여 산출한  $b_{Rg} =$

0.116×10<sup>-4</sup>(m<sup>-1</sup>)를 빼준 후 비교하였다. 두 광학 계수 모두 절편이 원점에 근접하며 R square(R<sup>2</sup>, 이하 상관계수) 값이 0.9가 넘는 좋은 상관성을 보였으나 소멸계수는 계산값이 평균 약 14%, 산란계수는 측정값이 6%정도 큰 것으로 나타났다. 산란계수는 nephelometer에 의해 점 측정방식으로 산출되는데 비해 소멸계수는 transmissometer에 의한 측정방식으로 산출되기 때문에 측정공간내의 불균일도, 태양빛과 기계광선의 상관성 등에 큰 영향을 받는다.

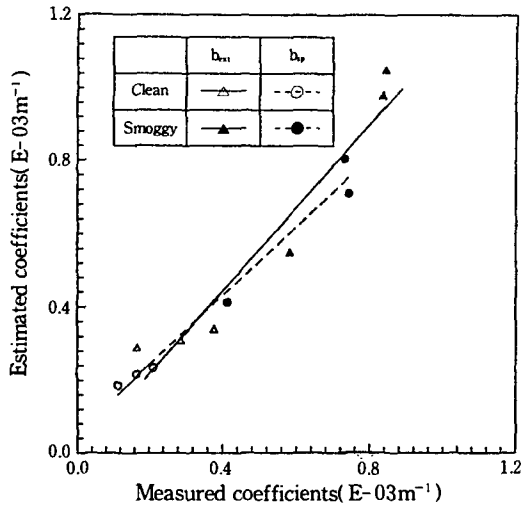


Fig. 1. Measured versus estimated optical coefficient values.

Table 3. Result of regressions between measured and estimated value.

Statistical	Optical	$b_{ext}$	$b_{sp}$
a <sup>1)</sup>		-0.009	0.054
m <sup>1)</sup>		1.138	0.942
R <sup>2</sup>		0.929	0.979

<sup>1)</sup> (Estimated value)=a+m·(Measured values)

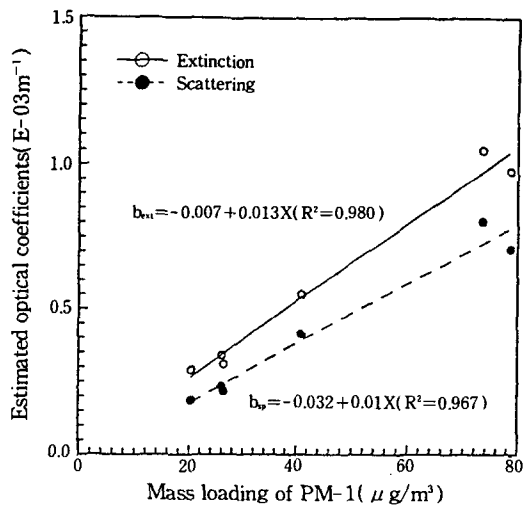
이러한 이유로 산란계수보다 소멸계수가 측정값과 계산값 사이에 좀더 큰 차이가 있고 상관계수도 떨어지는 것으로 생각된다. Larson과 Cass(1989)는 미국 L.A.에서 nephelometer로 산란계수를 측정하고 계산값과 비교한 결과 측정값이 26% 정도 큰 것으로 보고한 바 있다. 반면 China Lake에서의 이들의 결과는 계산값이 오히려 52% 정도 크다고 하였다. 또한 Sloane(1983)은 Mie 이론으로부터 계산한 산란계수 이론값과 측정값을 비교하고 5-36% 범위에서 일치한다고 하였다. 한편 Dzubay와 Cl-

ubb(1981)는 telephotometer로 소멸계수를 측정하고 nephelometer로 측정한 입자산란계수, opal glass determination 방법으로 측정한 입자흡수계수, Rayleigh 상수인 기체산란계수 및 NO<sub>2</sub>의 농도로부터 계산된 기체흡수계수의 합으로 계산값을 산출하여 이들이 7-11% 범위내에서 일치함을 보였다. 따라서 본 연구의 모사 결과는 이들에 견주어 좋은 값이라 볼 수 있다. 또한 Sloane과 Wolff(1985)는 본 연구와 같은 모델을 사용하여 산란계수 이론값과 측정값을 비교하였는데 매우 잘 맞는 것으로 보고한 바 있다. 더욱이 이 그림에서 볼 수 있듯이 대기특성이 다른 두 기간의 자료 모두에 있어 좋은 값을 보이므로 이 모델은 여러 상황에 적용가능하다 할 수 있다.

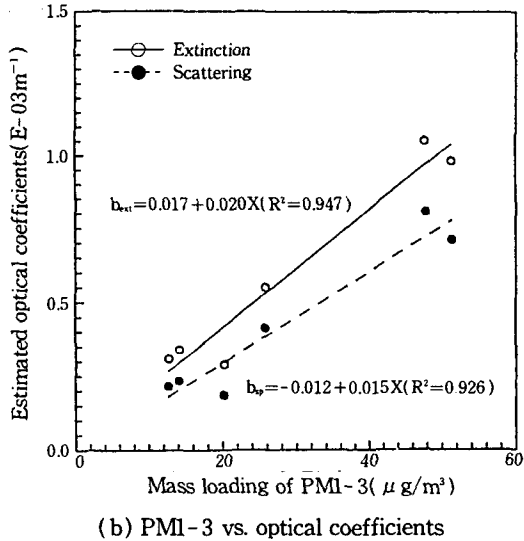
3.2 입자크기분포에 따른 광학계수의 영향

그림 2(a)-(c)는 채취된 3가지 입자크기별 입자량에 따른 두 광학계수의 모델 계산값의 변화를 나타낸 것이고 표 4는 이를 회귀분석하여 측정값의 경우와 비교한 것이다.

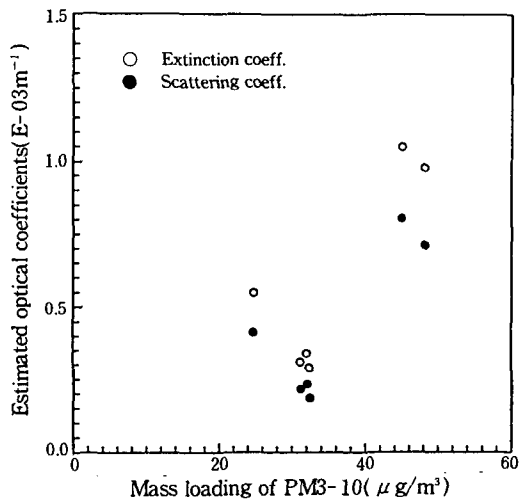
우선 입자크기분포에 따른 영향을 보면 1.1μm 이하(PM-1)와 1.1-3.3μm 사이(PM1-3)의 미세입자량은 두 광학계수의 측정값, 모델계산값 모두 상관계수가 커서 광학계수에 비례적으로 영향을 주는데 비해 3.3-11μm 사이(PM3-10)의 조대입자는 자료가 분산되어 영향이 크지 않음을 보였다. 이는 시정 장애에 영향을 주는 에어로졸의 크기가 주로 2.5μm 이하(PM-2.5)의 미세입자라는 여러문헌(Groblicki et al., 1981; Ouimette et al., 1981; Dzubay et al., 1982; Wolff et al., 1982)의 결과와 잘 일치하는 것



(a) PM-1 vs. optical coefficients



(b) PM1-3 vs. optical coefficients



(c) PM3-10 vs. optical coefficients

Fig. 2. Variations of estimated optical coefficients with particle mass loading.

이다. 산란계수의 경우 상관계수가 측정값과 모델계산값이 거의 일치하는데 비해 소멸계수는 측정값이 모델계산값에 비해 많이 떨어지는데 이는 실제 복합적으로 작용하는 여러 변수들이 모델에서는 일정한 값으로 가정되었기 때문으로 생각된다. 한편 본 측정범위에서 PM-1의 경우 소멸, 산란계수의 변화량이 각각  $0.013 \times 10^{-3}$ ,  $0.010 \times 10^{-3} (m^{-1}/\mu g/m^3)$ , PM1-3의 경우  $0.020 \times 10^{-3}$ ,  $0.015 \times 10^{-3} (m^{-1}/\mu g/m^3)$ 으로 전체 소멸변화량중 산란이 각각 76.9%, 75.0%를 차지한다. 분진량이 증가함에 따라 소멸과

산란량의 차이(모델에서는 입자흡수량으로, 측정에서는 흡수량 및 기체에 의한 산란량의 합으로 산출) 역시 증가하나 산란량의 증가량에 비하면 상대적으로 작음을 알 수 있다.

Table 4. Comparison of regression results between optical coefficients and particle mass loading.

Optical Particle	Extinction			Scattering		
	a <sup>1)</sup>	m <sup>1)</sup>	R <sup>2</sup>	a	m	R <sup>2</sup>
PM-1 <sup>2)</sup>	-0.007 <sup>3)</sup> (0.057) <sup>4)</sup>	0.013 (0.011)	0.980 (0.925)	-0.032 (-0.091)	0.010 (0.011)	0.967 (0.985)
PM1-3 <sup>2)</sup>	0.017 (0.096)	0.020 (0.016)	0.947 (0.820)	-0.012 (-0.064)	0.015 (0.016)	0.926 (0.925)
PM3-10 <sup>2)</sup>	-0.526 (-0.242)	0.031 (0.022)	0.668 (0.464)	-0.416 (-0.070)	0.024 (0.024)	0.631 (0.604)

<sup>1)</sup> (measured optical coeff.) = a + m · (Particle mass loading)

<sup>2)</sup> Unit :  $\mu g/m^3$

<sup>3)</sup> Estimated <sup>4)</sup> Measured

따라서 이 기간중의 시정장애는 주로  $3\mu m$  이하의 미세입자에 의한 빛 산란의 증가로부터 기인되었음을 알 수 있는데 이 결과는 측정값의 경우도 마찬가지이다(백남준 등, 1994).

### 3.3 상대습도에 따른 입자성장 특성

대기중의 입자는 대부분 소수성(hydrophobic) 핵을 중심으로 주위에 친수성(hydrophilic 혹은 hygroscopic) 물질 또는/그리고 수분이 흡수되는 것으로 알려져 있다(Sloane, 1986). 즉, 상대습도가 낮을 때는 핵에 수용성 물질만이 흡수되어 수분이 중요하지 않으며 상대습도가 높아지면 여기에 다시 수분이 흡수된다. 상대습도에 따라서는 빛의 산란 가능성이 있는 0.1-10 $\mu m$  크기의 액적도 존재할 수 있으나 이런 경우는 극히 희박하며 존재할 경우에도 그 시간은 매우 짧다. 따라서 대기중의 수분이 시정장애에 미치는 주요 영향은 다른 입자와 결합하여 크기를 변화시키므로써 나타난다고 할 수 있다.

두 기간중의 측정 평균자료와 계산값으로부터 식(6)을 이용해 산출한 입자성장 인자를 역환산하여 실제입경분포와 입자에 수분이 없다고 가정했을 때의 입경분포(dry particle size distribution)의 위치 변화를 그림 3(a)-3(b)에 나타내었다. 가상적인 건조과정(evaporation process)에 있어 수농도(number concentration)는 일정하며(Kim and Seinfeld,

1992) 대기중의 입자밀도는  $1.7\text{g/cm}^3$  (Seinfeld, 1986), 건조입자의 밀도는  $2.0\text{--}2.5\text{g/cm}^3$  로 가정되었다. 그림 3(a)는 비스모그기간을, 그림 3(b)는 스모그기간을 보인 것인데 두기간의 대기성분의 특성차이에 의하여 비스모그기간에는 조대입자쪽이 스모그기간에는 미세입자쪽의 peak가 크게 나타났다. 입자중의 수분이 증발되면 두 peak의 위치는 작은 입경쪽으로 이동하며 그 크기 또한 줄어든다. 그러나 두가지 건조입자의 경우는 큰 차이를 보이지 않았다. 두 그림을 비교해보면 대기중의 입경분포곡선과 건조입자의 입경분포곡선의 차이, 즉 상대습도의 영향은 스모그기간이 훨씬 큰데 이는 대기중의 상대습도는 물론 조해성분 농도가 크기 때문이다.

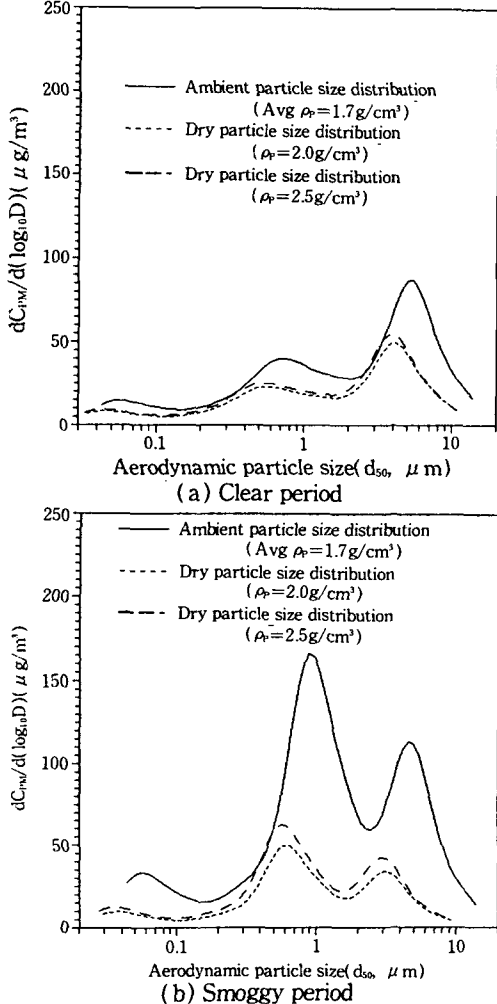


Fig. 3. Changes of particle size with relative humidity.

한편 입자의 크기가 변화하게되면 빛 산란효율, 모양(shape)과 굴절률(refractive index)에도 변화를 주어 소멸효율(extinction efficiency)이 바뀌는데 이는 대기성분 단위질량당 빛의 소멸단면적이므로 결국 시정이 변화하게 된다. 표 5는 상대습도에 따른 sulfate, nitrate 및 organic carbon 각각의 광학효율의 변화를 식 (7)에 근거하여 최극한 결과를 나타낸 것이다.

Table 5. Effect of relative humidity on optical efficiencies.

Species	Optic	a <sup>1)</sup>	b <sup>1)</sup>	R <sup>2</sup>
Sulfate	Extinction	-0.714	1.693	0.992
	Scattering	-1.201 (1.8 <sup>2)</sup> )	1.717 (1.3)	0.994
Nitrate	Extinction	-0.529	1.651	0.988
	Scattering	-1.03b (1.0)	1.680 (1.0)	0.991
Organic carbon	Extinction	3.759	0.884	0.993
	Scattering	2.926 (3.4)	0.916 (0.6)	0.989

<sup>1)</sup> a(optical efficiency) = a + b / (100 - RH)

<sup>2)</sup> Fred et al., (1992)

각 항목의 상관계수는 0.99 정도로 높은 값을 보였으나 Fred 등(1992)이 미국 Phoenix urban haze study에서 발표한 값과는 약간의 차이가 있다. 이것은 그 성분을 반으로 줄였을때의 광학효율의 변화로부터 계산되므로 기타 성분의 영향을 받게 된다. 빛 소멸항과 산란항을 비교해보면 상수 a의 경우 소멸항이 크며 상대습도관련계수 b의 경우 산란항이 더 크다. 전자는 흡수효율의 값을 반영하기 때문이며 후자는 앞에서도 언급한 바와 같이 상대습도가 미치는 영향이 산란항이 크기 때문이다. 이렇게 상대습도의 변화는 여러 가지 성질을 변화시켜 결국 시정에 관계되는 광학계수에 영향을 주게된다.

### 3.4 성분별 광학특성 및 기여율

이 모델의 또하나의 장점은 특정성분을 일정농도 줄였을때 나타나는 광학계수의 변화로부터 광학효율( $\Delta m^{-1} / \Delta g/m^3 = m^2/g$ )을 계산할 수 있다는 것이다. 이값은 각 성분에 대해 대기가 받는 광학적인 민감도의 척도(measures of the optical sensitivity)이기 때문에 성분의 질량과 시정장애도를 이어주는 역할을 하므로 매우 중요하다. 실제로 다른 성분에 영향을 주지 않으면서 특정성분만을 제거하기는 불

가능하나 모델에서는 이러한 영향을 배제하는 가정 하에서 계산된다. 표 6은 core and shell model을 이용하여 6개 시료의 각 성분 평균농도를 50% 줄였을 때 나타난 광학효율을 정리한 것이다. 맑은 날과 스모그가 낀 날에 대하여 빛 소멸효율항과 입자산란효율항, 입자흡수효율항으로 분류하였는데 맑은 날에 비해 스모그기간의 입자흡수항은 비슷한데 비해 입자산란항은 스모그기간의 값이 훨씬 커서 소멸항에까지 그 영향을 미친다. 또한 소멸에 대한 입자산란기여율은 sulfate, nitrate, organic carbon의 경우 약 90%, residue는 60%인데 비해 elemental carbon은 오히려 음(-)의 값을 보인다. 다른 성분과는 달리 elemental carbon은 대기중 대부분 입자의 핵으로 작용하므로 이 물질을 제거하게 되면 입자의 수가 감소하고 여타 성분의 입자크기는 증가하여 결국 elemental carbon의 산란효율은 음(-)의 값을 갖게된다.

Table 6. Estimated optical efficiencies of aerosol species in core & shell model.

(unit : m<sup>2</sup>/g)

Period	Optical	Nitrate	Sulfate	Org. C.	Ele. C.	Residue
Clean	b <sub>ext</sub>	3.783	3.890	6.140	8.073	2.283
	b <sub>sp</sub>	3.377	3.467	5.400	-1.573	1.390
	b <sub>ap</sub>	0.407	0.420	0.743	9.647	0.893
Smoggy	b <sub>ext</sub>	7.040	7.000	7.780	7.853	2.670
	b <sub>sp</sub>	6.647	6.620	7.083	-2.367	1.630
	b <sub>ap</sub>	0.393	0.377	0.697	10.217	1.047

광학효율은 단지 감소농도량에 대한 광학계수 감소량의 비로 계산되기때문에 농도가 감소하였다 할지라도 입자크기분포 peak의 위치에 따라 증가할 수도 있다. Sloane 등(1991)은 1987-88년 사이에 Denver에서 시료를 채취하고 같은 모델을 사용해 FPM, sulfate, nitrate, organic carbon 및 elemental carbon의 산란, 흡수효율을 계산하였다. 특히 기상 조건과 관련해 Denver북동부의 암모니아 발생지에서 대기가 유입될때와 대기가 정체되어 있을때로 나누어 연구하고 Denver시내에서 발생한 1차오염물질이 북동부로 이동해 2차 오염물질로 전환된 후 다시 시내로 유입되는 경우의 광학효율이 훨씬 큼을 보였다. 발생직후의 입자(fresh particle)와 비교해 이러한 유입입자들을 aged particle이라 칭하고 입자크기분포나 광학효율 등의 차이에 의한 시정장애라 규정하였다. 특히 주목을 끄는 것은 본 연구의 광학효율값이 이들이 발표한 값과 유사하다는 것이

다. 즉, 본 스모그기간 대기 역시 수도권 주위의 위성도시 혹은 전원지역에서 형성된 aged particle이 역유입되었을 가능성이 크다. 따라서 이에대한 보다 자세한 연구가 필요하다.

한편 그림 4는 두 기간중 채취된 에어로졸중의 성분량을 비교한 것이다. 다른 연구(Dzubay et al., 1982; Wolff et al., 1982)의 결과와 마찬가지로 초대입자(PM3-10)의 경우 nitrate 농도는 sulfate에 비해 높다. 그러나 미세입자(PM3)의 경우 sulfate가 훨씬 크다는 여러 연구(Ouimette et al., 1981; Countess et al., 1981)의 결과에 비추어 볼때, 특히 1986년 서울지역의 미세입자(PM2.5)중 sulfate, nitrate의 농도가 각각 9.7µg/m<sup>3</sup>, 0.2µg/m<sup>3</sup>이었음을 상기할때 nitrate는 최근 서울의 중요 대기오염물질임을 알 수 있다. 이 결과는 최근 저유황 연료를 도입하고 대단위 공장마다 탈황설비를 설치하므로써 대기중 아황산가스의 농도가 감소추세에 있다는 발표와 쉽게 연결될 수 있는 한편 nitrate의 영향 또한 연구되어야만 한다는 숙제를 제시하기도 한다.

그림 5는 두 기간중에 측정된 기여율과 모델로

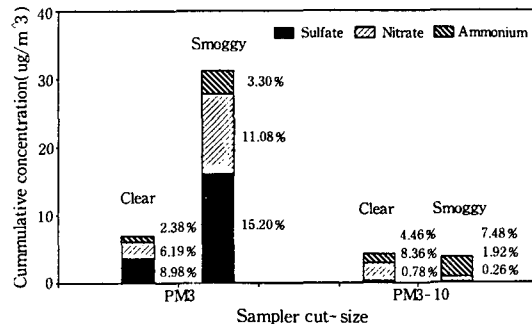


Fig. 4. Comparison of sulfate, nitrate and ammonium concentrations in particles with size cut.

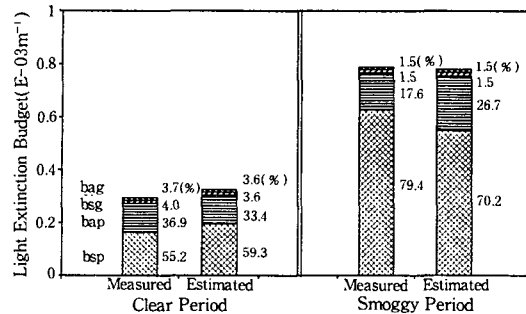


Fig. 5. Comparison of measured and estimated light extinction budget during clear and smoggy period.

계산된 기여율을 비교한 것이다. 여기서 주의해야 할 것은 측정값의 경우  $b_{sp}$ 는 식(1)로부터 수지(balance)에 의해 계산된 것이고 모델값의 경우는 앞에서 언급한 바와 마찬가지로 1986년 자료(이민희 등, 1986)이므로, 현재는 이와 다를 수도 있다는 것이다. 그러나 실측값과 모사값이 10%내에서 일치하고 두 경우 모두 스모그의 형성은 입자산란기여율을 상승시키며 나머지 세항은 상대적으로 감소한다.

#### 4. 결 론

1993년 10월 19일부터 22일 사이의 비스모그기간과 동년 11월 3일부터 6일 사이에 나타난 스모그기간중 측정된 자료를 Mie 이론에 기초를 둔 시정 모델에 적용하였다. Transmissometer로 측정된 빛 소멸계수( $b_{ext}$ ) 측정값과 모델계산값 사이에는 상관계수( $R^2$ )가 0.929, nephelometer로 측정된 빛 산란계수( $b_{sp}$ ) 측정값과 모델계산값 사이에는 0.979 정도로 잘 일치하였다. 그리고 비스모그기간의 입경분포는 조대입자쪽에, 스모그기간은 미세입자쪽에 편중되어 있으며 입자크기에 따른 소멸계수, 산란계수의 영향을 분석한 결과  $1.1\mu\text{m}$  이하(PM-1)와는 상관계수가 각각 0.980, 0.967,  $1.1-3.3\mu\text{m}$ (PM1-3)와는 0.947, 0.926으로 매우 높은 반면  $3.3-11\mu\text{m}$ (PM3-10)와는 0.668, 0.631로 낮은 값을 보여 시정장애의 주 원인은 미세분진임을 보여주었다. 또한 상대습도는 입자의 크기와 광학효율을 변화시켜 결국 시정에 영향을 주는데 이 기간중에는 입경의 증가가 최고 1.5배까지 나타났다. 대기중 입자밀도와 전조입자밀도를 각각  $1.7, 2.0-2.5\mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 가정하여 입경분포를 비교한 결과 수분은 미세입자 peak와 조대입자의 peak를 이동시키며 그 크기에도 영향을 주는 것으로 나타났다. 그 영향정도는 비스모그기간에 비해 스모그기간이 훨씬 큰데 이는 대기중 상대습도와 조해성분의 농도가 훨씬 크기 때문이다. 또한 에어로졸 성분(특히 sulfate와 nitrate)의 광학효율에도 큰 영향을 미친 것으로 나타났다. 한편 특이할만한 사실은 nitrate의 농도가 sulfate와 거의 비슷한 것으로 나타나 nitrate의 심각성이 상대적으로 증가하였음을 알 수 있었다. 이와 같은 측정 및 모델계산 결과로부터 빛 소멸계수에 대한 각 광학성분의 기여율을 계산한 결과 입자산란계수의 기여율은 비스모그기간의 55-60%에 비해 스모그기간에는 70-80%로 증가하고 나머지항은 상대적으로 감소하였다.

#### 사 사

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

#### 참고 문헌

- 문길주, 심상규, 김용표, 박철홍, 백남준, 김태오, 이성준, 이정아, 박세욱, 김성주 (1993) 서울지방의 스모그현상 연구(II), 한국과학기술연구원 연구보고서, 환경처/ 과학기술처.
- 백남준, 김태오, 김성주, 김용표, 문길주 (1994) 서울시의 1993년 가을철 시정 및 입자특성 측정 및 분석, 한국대기보전학회지, 10(1), 32-40.
- 이민희, 한의정, 한진석, 정해동, 한자경 (1986) 대기중 Aerosol 동태에 관한 연구, 국립환경연구원보, 8, 65-75.
- Countess R.J., S.H., Cadle P.J. Groblicki and G.T. Wolff G.T. (1981) Chemical analysis of size-segregated samples of Denver's ambient particulate, *J. Air Pollut. Control Ass.* 31, 247-252.
- Dzubay, T.G. and K.W. Clubb (1981) Comparison of telephotometer measurements of extinction coefficients with scattering and absorption coefficients, *Atmos. Environ.*, 15, 2617-2624.
- 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.
- Fred, R., H.L. Douglas and M. Stefan (1992) Application of a Mie scattering computer code supporting material for a user workshop, Deserat Research Institute
- 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.
- Hasan, H. and T.G. Dzubay(1983) Apportion light extinction coefficient to chemical species in atmospheric aerosol. *Atmos. Environ.*, 17, 1573-1581.



- Hodkinson, J.R. (1966) Calculations of color and visibility in urban atmospheres polluted by gaseous  $\text{NO}_2$ , *Air Water Poll. Int. J.*, 10, 137.
- Kim Y.P. and J.H. Seinfeld(1992) Simulation of multicomponent aerosol dynamics, *J. Colloid Interface Sci*, 149, 425-449.
- 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.
- 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.
- Seinfeld J.H. (1986) *Atmospheric chemistry and physics of air pollution*, John Wiley & Sons, New York.
- Sloane, C.S. (1983) Optical properties of aerosols- Comparison of measurements with model calculations, *Atmos. Environ.*, 17(2), 409-416.
- 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.
- Sloane, C.S. (1986) Effect of composition on aerosol light scattering efficiencies, *Atmos. Environ.*, 20(5), 1025-1037.
- Sloane, C.S., J. Watson, J. Chow, L. Pritchett and L.W. Richards (1991) Size-segregated fine particle measurements by chemical species and their impact on visibility impairment in Denver, *Atmos. Environ.*, 25A(5/6), 1013-1024.
- 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.