

1993년 8월의 서울지역 시정 연구 Visibility study in Seoul on Aug., 1993.

이 종 훈 · 백 남 준 · 김 용 표 · 문 길 주
한국과학기술연구원 환경연구센터

J. H. Lee, N. J. Baik, Y. P. Kim, K. C. Moon
Environment Research Center
Korea Institute of Science and Technology

Abstract

An intensive field study was carried out during Aug. 1993 in Seoul to study the characteristics of summertime visibility and diurnal trend of ionic composition of ambient particles. A transmissometer, nephelometer with heated and unheated inlets, PM3 fine particle sampler, and cascade impactor were used to measure optical and particle properties of ambient air. During this study period, a weak smog episode has occurred. Light scattering by particles is the most dominant factor on total light extinction. The effect of light absorption by particles in Seoul is much higher than other major cities in U.S.A. throughout the summer and fall with relatively constant values. The effect of water on b_{sp} was small during the period. The particle size distribution shows a typical bimodal one. Sulfate, ammonium, chloride, and nitrate are the major chemical species in fine fraction aerosols, about 30% of total mass concentration. Concentration of sulfate is higher during the daytime while those of nitrate and chloride are higher during the nighttime. Ammonium concentration is constant through the daytime.

1. 서 론

대기중의 시정장애 현상은 대기중의 부유분진의 입경 분포와 조성에 크게 좌우되는 것으로 알려져 있다(문길주 등, 1993; Sloan과 White, 1986). 특히, 직경 $0.1\mu\text{m} \sim 2.0\mu\text{m}$ 의 미세입자에 포함된 황산암모늄염, 질산암모늄염 등의 무기이온염이 빛의 산란, 흡수에 효과적이어서 시정장애에 크게 영향을 끼친다.

문길주 등(1993)과 백남준 등(1994)은 서울에서 광소산계수(b_{ext})와 입자산란계수(b_{sp})를 측정된 결과, 서울의 시정은 밤낮의 일변화(diurnal variation)에 크게 좌우된다는 것을 보고하였다. 따라서, 서울의 시정장애 현상의 원인을 정확하게 규명하기 위해서는 입경분포,

입자농도와 화학적 조성의 일변화를 이해하는 것이 중요하다.

서울의 스모그현상에 대한 대기중의 수분의 영향에 대해서는 많은 토의가 있었으나, 그 기여정도를 측정한 경우는 드물다. 문길주 등(1993)이 1993년 봄에 nephelometer에 보통입구와 전기가열기가 부착된 입구의 두 공기흡입구를 바꾸어가며 입자산란계수(b_{sp})를 측정하여, 상대수분변화에 따른 b_{sp} 의 변화는 그다지 크지 않다고 보고하였다. 그러나, 그 기간중에는 습도가 낮았기 때문에 상대수분의 영향이 충분히 나타나지 않았을 수도 있다. 따라서, 습도가 높은 여름에 이 장치를 사용하여 습도의 영향을 파악하는 것이 필요하다.

여름철 시정에 관한 연구로는 Wolff et al.(1982)이 1981년 7월에 미국 Detroit의 시정감소 인자를 결정

하기 위해 4시간 마다 입자상물질을 포집하여 주요 이온 성분을 분석하였다. 그 결과, $2.5\mu\text{m}$ 이하의 미세 입자상물질 농도 $32.5\mu\text{g}/\text{m}^3$ 중 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 가 50%를 차지했으며, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 와 이에 결합한 수분에 의해 빛 소멸의 65%를 설명할 수 있었다. 질산염은 대부분 조대입자에 존재하였다. Appel et al.(1985)은 1982년 7월~8월에 미국 Los Angeles의 시정감소에 대한 오염물질들의 기여도를 측정하였는데, 미세 질산염은 b_{sp} , b_{ext} 의 가장 큰 기여원으로 각각에 대해 45%, 30%를 기여하고, 빛 흡수는 주로 원소상 탄소에 의하여 광소산의 10~20% 정도로 기여한다고 하였다. Larson과 Cass(1989)가 1984년 여름철 오후의 미국 Los Angeles지역 저시정에 대해 연구한 결과, 조대입자질량은 미세입자질량보다 높았으나 빛 산란에 대한 영향은 미세입자측이 훨씬 컸다. 황산염은 미세입자영역에 존재하였고 미세입자농도에 대한 분율은 약 16%에 불과했다. 나머지는 유기성 에어로졸이 27%, 기타 잔류물, 지각물질이 40%를 차지했다. 측정기간의 상대습도는 45%로 낮았기에 따라 입자 중 수분량도 적었다. 이외에도 Ferman et al.(1981)이 1980년에 미국 Virginia 북부 Shenandoah Valley의 Blue Ridge에서 여름철 blue haze의 성질과 발생원을 조사한 결과, 미세입자상물질의 55%인 황산염은 수분을 흡수했을 때 b_{ext} 의 78%를 차지하여 시정감소의 중요한 성분이고, 유기성 탄소는 미세입자질량의 29%를 차지하여 두번째로 중요한 성분임을 밝혔다. 연구결과, 황산염의 주요 발생원은 중서부에서 배출된 SO_2 로 바람에 의해 이 지역으로 이동된 것으로 밝혀졌다. 국내에서 여름철 시정에 관한 연구는 아직까지 없었다.

공기흡입구에 가열기가 부착된 nephelometer를 사용한 연구로는 Wolff et al.(1982)이 상대수분변화에 의한 b_{sp} 의 변화를 연구하여 상대수분변화에 따른 b_{sp} 의 변화는 약 36%라고 하였다. Ferman et al.(1981)은 nephelometer의 공기흡입구를 가열하여 상대수분량을 변화시켰을 때 b_{sp} 는 약 47%로 수분에 의한 영향이 크다고 보고하였다. 상대습도가 입자에 의한 빛 산란에 미치는 영향에 관하여는 Waggoner et al.(1981)이 미국 Pasadena의 측정결과로부터 상대습도가 30%에서 60%로 증가할 때 에어로졸에 의한 빛 산란이 14% 증가함을 발견하였다. 이것은 조해성 입자에 수분이 결합되면 모양과 크기가 달라질 뿐만 아니라 굴절계수가 달라져 시정장애를 가져오게 되는 것으로 이 수분의 결합정도는 상대습도와 관계가 있다.

입자를 12시간 이내로 포집한 예로는 Larson과 Ca-

ss(1989)가 오후에 4시간씩 입자를 포집하여 연구하였고, Wolff et al.(1982)도 미국 Detroit에서 4시간동안 미세입자상 물질을 포집하였다. Dzubay et al.(1982)이 1980년 9월에 미국 Houston에서 12시간동안 미세입자를 포집, 분석하여 이온성분의 일변화경향을 연구한 것을 비롯하여 많은 연구가 있었으나 국내에서는 천만영(1994)이 서울시 대기 중 입자상물질을 계절별로 2~6시간 간격으로 포집한 경우를 제외하면 거의 없다.

이 연구에서는 1993년 8월중에 (1) 서울시의 시정을 측정하고; (2) 수분이 시정에 미치는 영향을 연구하며; (3) 시정에 영향을 크게 미치는 미세입자의 밤낮의 일변화를 분석하였다.

2. 연구방법

2.1 시정측정

1993년 8월 23일부터 8월 27일까지 서울시 성북구 하월곡동 소재 한국과학기술연구원내에서 대기의 광학특성 및 입자특성을 측정하였다. 본 연구에서는 광소산계수를 측정하기 위해 transmissometer(Optec Model No. LPV)를, 입자산란계수를 측정하기 위해 nephelometer(Belfort Model No. 1598)를 사용하였다. 이 두 기기에서 측정된 광소산/입자산란계수는 다음의 식에 대입되어 시정을 구하게 된다(Koschmeider, 1924).

$$VR(\text{시정거리}) = \frac{3.912}{b_{\text{ext}}} \quad (1)$$

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

여기서, b_{ext} 는 광소산계수이고, b_{sp} 와 b_{ap} 는 각각 입자산란 및 흡수계수이다. b_{sg} 는 기체산란계수로 Rayleigh 산란계수라고 부르며 그 값은 $0.120 \times 10^{-4} \text{m}^{-1}$ 이다. b_{ag} 는 기체흡수계수로 NO_2 가 가장 큰 기여를 하는 것으로 보고되며(Groblicki et al., 1981), 이는 Hodkinson(1966) 이론으로부터 다음과 같이 계산된다.

$$b_{\text{ag}}(\text{m}^{-1}) = 3.3[\text{NO}_2]_{\text{ppm}} \times 10^{-4} \quad (3)$$

따라서, b_{ext} , b_{sp} 와 NO_2 농도를 측정하면 식(2)로부터 b_{ap} 를 구할 수 있다.

대기 중 수분이 시정거리에 미치는 영향을 알기 위해 nephelometer의 공기흡입구를 가열했을때와 가열하지

않았을때의 입자산란계수를 측정하였다. 가열과 비가열은 솔레노이드 밸브에 의해 15분마다 전환시켜 얻어졌고 이때 온도차이는 약 10°C였다. 또한, 일정거리를 두고 설치한 transmissometer에 의해 광소산계수를 측정하여 윗식 (2)에 의해 광소산 기여율(light extinction budget)을 구하고 광소산계수에 기여하는 입자산란계수의 정도를 구하였다. 측정장치들의 설치는 백남준 등 (1994)에 나타나있다.

2. 2 입자포집 및 분석

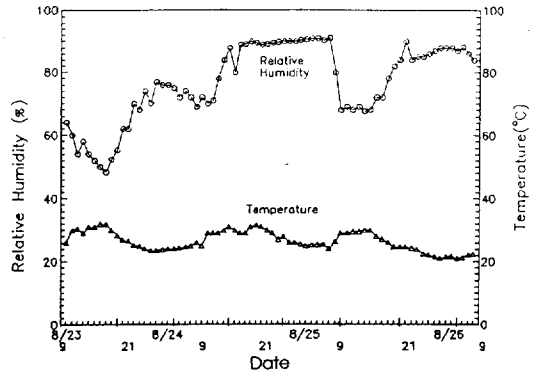
시정장애를 유발하는 미세입자들을 포집하기 위해 흡입부에 3μm이하의 입자들만을 포집할 수 있는 inlet을 장착한 PM3 샘플러를 사용하였다. PM3 샘플러는 미세분진 중 각종 이온성분의 diurnal variation을 구하기 위해 12시간 간격으로 가동하였고, 이와 동시에 입자분포특성을 알기위해 cascade impactor를 사용, 대기 중 입자를 포집하였다. 즉, 시정에 큰 영향을 미치는 미세입자와 나머지 조대입자로 분리하여 단시간동안 입자를 포집, 분석하였다.

본 연구에서 사용한 이온분석방법은 12시간 간격으로 포집한 시료필터에 0.5ml의 에탄올과 50ml의 증류수를 가하고 초음파추출기에서 15분간 추출한후 cellulose acetate membrane filter로 최종 여과하여 분석용 시료용액으로 하였다. Teflon membrane filter에 포집된 성분 중 SO₄⁻², NO₃⁻, Cl⁻ 등 이온성분을 I.C.(Ion Chromatography, Dionex series 2000I)로 분석하고 NH₄⁺은 Spectrophotometer로 분석하였다. Na⁺, K⁺, Mg²⁺, Ca²⁺은 Atomic Absorption Spectrophotometer(PERKIN ELMER 3030B)로 분석하였다. 이들 성분의 광학성질, 입자특성에 대한 자세한 사항은 문길주 등(1993)에 나와있다.

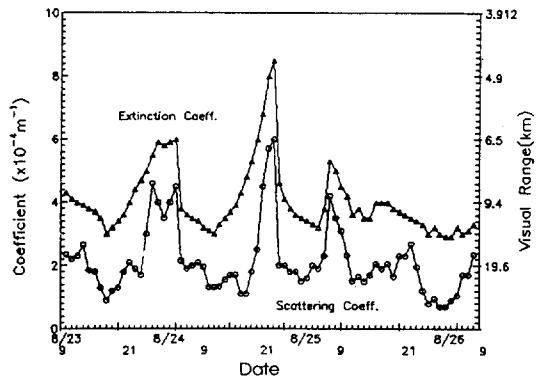
3. 연구결과 및 고찰

3. 1 광학계수 및 기상자료의 시계열 분석

그림 1 (a)는 측정기간 중 온도 및 상대습도의 변화를, (b)는 광소산계수와 입자산란계수의 변화를 보여준다. 그림에서 보낸 온도의 시간에 따른 변화에 따라 광소산계수와 입자산란계수는 밤과 오전 사이에 증가하였다가 낮에 감소하는 경향을 보이고 있다. 1993년 봄 측정결과(문길주 등, 1993)와 가을 측정결과(백남준 등, 1994)도 같은 경향을 보이며 이는 서울의 시정특성이 온도 및 어에 따른 혼합고의 일변화에 크게 좌우됨을 보여준다. 기상청이 서울시 종로구 송월동에서 목측으로



(a) Meteorological data



(b) Optical data

Fig. 1. Optical and meteorological variation during summer, 1993.

측정한 1993년 연평균시정은 약 10.3km이다. 이번 여름 측정기간의 평균시정이 9.6km임을 감안하면 이번 여름 측정기간 중에는 약한 시정장애현상이 발생하였음을 알 수 있다.

여름 측정기간 중 광학계수를 측정하여 구한 광소산 기여율(light extinction budget)을 서울의 동년 10월, 11월 측정결과 및 외국의 다른 도시에서의 측정결과와 함께 그림 2에 나타내었다. 그림 2에서 주목할 점은 미국 Detroit, Blue Ridge와 Denver지역의 입자에 의한 흡수가 광소산에 기여하는 비율은 각각 약 8%(Wolff et al., 1982), 3%(Ferman et al., 1981), 27%(Groblicki et al., 1981)로 서울보다 낮은 비율을 보이며 절대값도 서울에서 측정한 값보다 낮다는 것이다. 따라서, 서울에서는 입자에 의한 빛 흡수의 영향이 미국의 대도시나 그 주변에 비해 높은 것을 알 수 있

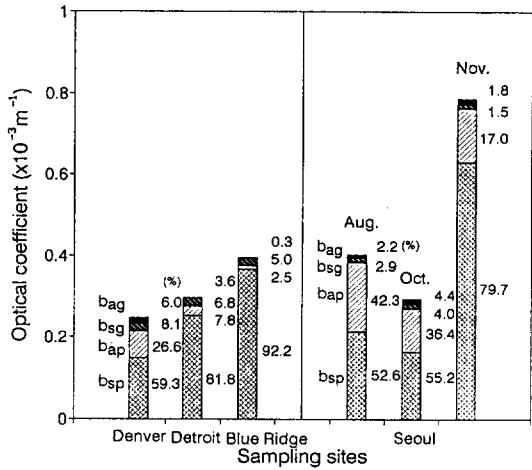


Fig. 2. Regional variation of light extinction budget (LEB).

다. 이는 서울 대기중에 빛 흡수에 효과적인 원소상 탄소입자(soot, 검댕)가 이들 지역보다 많다는 것을 의미한다. 또한, 서울은 8월, 10월, 11월 모두 입자흡수계수가 비슷한 값을 나타내고 있으며, 이는 서울 대기중의 원소상 탄소의 농도가 계절과 무관하게 거의 일정할 가능성이 큼을 시사한다. 이 입자상 탄소는 주로 버스타럭 등 디젤차량에서 배출된 것으로 생각된다. 따라서, 서울에서의 원소상 탄소입자의 농도를 파악하고 그 저감 대책을 수립하는 것이 중요하다.

여름 측정기간 중 기체산란과 기체흡수가 광소산에 기여하는 정도는 약 5%로 서울의 다른 기간 중(백남준 등, 1994)에 보고된 것과 같이 전체의 10% 이하이다. 기체에 의한 영향과 입자에 의한 산란분율 약 53%를 제외한 나머지는 입자에 의한 흡수이며 그 분율은 식 (2)에 의하면 약 42%이다.

이와 비교하여 미국의 대도시 지역의 광소산계수는 서울의 여름 측정기간 중의 값과 비슷하거나 낮은 값을 보임을 알 수 있다. 이는 전반적인 서울의 시정상태가 미국 대도시에 비해 좋지 않은 것을 의미한다. Denver에서는 기체흡수 및 산란계수의 기여율이 14%였고 b_{sp} 가 59%로 다른 지역에 비해 낮았으며 입자 흡수가 다른 미국 지역에 비해 높았는데, 이는 이 지역이 고산지역에서 연료의 불완전 연소에 의한 원소상 탄소입자의 배출이 다른 지역보다 높기 때문으로 생각된다(Groblicki et al., 1981; Lyons, 1990). 서울에서 심한 시정장애현상이 일어났던 1993년 11월의 광학특성과 비교해보면, 광소산계수는 11월 스모그기간이 $0.791 \times 10^{-3} m^{-1}$

로 여름 측정기간 $0.407 \times 10^{-3} m^{-1}$ 의 2배, 입자산란계수는 11월 스모그기간이 $0.628 \times 10^{-3} m^{-1}$ 로 여름 측정기간 $0.214 \times 10^{-3} m^{-1}$ 에 비해 3배의 차이를 보인다. 또한, 광소산에 대한 입자산란의 기여도도 11월 스모그기간(79%)과 여름 측정기간(52%)이 큰 차이가 있는 것을 볼 수 있다.

이같은 결과로부터, 서울에서의 시정현상은 외국과 비교할 때 입자에 의한 빛 흡수가 전체 광소산에 기본적으로 일정하게 큰 영향을 끼치며, 시정장애현상의 발생은 입자에 의한 빛의 산란정도에 크게 좌우됨을 알 수 있다. 따라서, 이 두 기간 중 대기 에어로졸의 농도와 조성에 큰 차이가 있을 가능성이 높으며(백남준 등, 1994), 이에 대해서는 뒤에 상술하였다.

3. 2 시정장애에 대한 수분의 영향

Nephelometer의 공기흡입구를 가열했을때와 가열하지 않았을때의 상대습도 차이와 입자산란계수의 변화를 그림 3에 보였다. 이때, 8월 24일 오후부터 8월 25일 아침까지의 b_{sp} 의 변화값은 일정한 값은 아니나 그 변화 추이가 미미하여 상수처럼 나타났다. 한편, 표 1에는 같은 장치를 이용하여 다른 기간에 측정한 결과를 보여준다.

표 1에서 수분변화로 인한 b_{sp} 값의 변화정도(Δb_{sp})는 8월과 10월에 각각 21.6%, 26.1%로 나타나 수분이 시정에 대해 적지 않게 영향을 미치는 것을 알 수 있다. 3월의 결과와 비교할 때, 여름 측정기간 중의 상대습도는 3월 측정기간에 비해 약 두배가 증가하였으나 평균 b_{sp} 의 값은 3월 측정기간의 약 60%에 지나지 않았다. 한편, b_{sp} 는 여름측정기간이 3월에 비해 더 컸다. 이와는

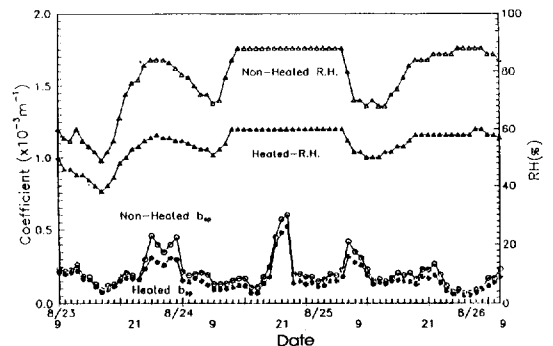


Fig. 3. The scattering coefficient and relative humidity during the summer intensive study period(1993. 8.23~1993. 8.27).

Table 1. Comparison of optical properties and the effects of water activity on b_{sp} during the 1993 measurements.

Periods	Average b_{ext} ($\times 10^{-3} m^{-1}$)	Average b_{sp} ($\times 10^{-3} m^{-1}$)		b_{sp}/b_{ext}	Average RH		$\Delta b_{sp}(\%)*$	$\Delta RH(\%)*$
		Normal	Heated		Normal	Heated		
Mar. 3-5	0.546	0.367	0.355	0.67	0.41	0.35	3.2	14.3
Aug. 23-28	0.407	0.214	0.168	0.53	0.78	0.51	21.6	34.9
Oct. 19-21	0.297	0.164	0.121	0.55	0.62	0.47	26.1	24.5
Nov. 3-5	0.790	0.630	-	0.79	0.78	-	-	-

* $\Delta() (\%) = 100 \times (\text{Normal value} - \text{Heated value}) / \text{Normal value}$

대조적으로 10월 측정기간 중에는 여름에 비해 상대습도와 평균 b_{sp} 값은 낮으나 b_{sp} 는 오히려 더 컸다. 이러한 관계는 습도가 시정에 직접 영향을 끼치는 것이 아님을 보여준다. 즉, 수분의 b_{sp} 에 대한 영향의 정도는 대기 중 에어로졸의 농도와 수분과 화학물질과의 결합방법 등 여러 인자에 의존한다. 다시 말해서, 에어로졸의 농도와 화학조성에 따라 어떤 주어진 상대습도에서 입자에 흡수될 수 있는 수분의 양이 결정되고, 그에 따라 입경분포 및 입자의 빛 굴절지수가 변화하여 시정에 영향을 미치게 된다.

3. 3 입자분포특성과 광학특성

1993년 8월 측정기간 중 cascade impactor로 구한 입자의 질량분포특성은 전형적인 이산분포를 보이는데 0.5 μm 부근과 6 μm 에서 피크를 보이고 있다. 그림 4에서 보면 조대입자영역이 미세입자영역보다 더 큰 질량농

도를 보이고 있다. 그러나, 빛의 산란에 직접 관련되는 입자갯수농도는 미세입자영역이 더 큰 농도를 나타낸다.

이에 대해 11월 스모그 기간동안의 입자질량분포는 1 μm 와 6 μm 에서 피크를 보이지만 1 μm 의 미세입자에서의 농도가 훨씬 높았다. 1993년 중 가장 깨끗한 시정을 나타낸 10월에 입자의 질량분포형태는 1 μm 근처에서 보다 6 μm 에서 더 높은 피크를 보이고 미세입자영역의 피크는 조대입자영역의 피크보다 훨씬 완만하여 두 영역의 피크농도의 차이는 8월보다 더 컸다(백남준 등, 1994). 즉, 스모그기간은 비스모그기간에 비해 주로 1 μm 근처의 미세입자에 의해 시정장애가 일어난다고 볼 수 있다. 11월은 스모그가 격심했던 기간으로서 이들 미세입자에 의해 스모그가 일어남을 알 수 있다. Groblicki et al. (1981)은 1978년 11월 13일~12월 23일 Denver에서 광소산과 화학적 조성사이의 관계를 연구하여 b_{sp} 와 미세입자상물질과는 0.95의 상관계수를 보이고 조대 입자상물질과는 단지 0.06의 상관이 있음을 보였다. 또한, PM3와 b_{sp} , b_{ext} 와의 상관계수는 0.894, 0.766으로 미세입자가 빛 산란 및 소산에 크게 기여함을 보였다. 요약하면, 시정장애는 빛 산란에 효과적으로 기여하는 미세입자에 의해 일어나는데, 여름 측정기간에는 미세입자영역보다 조대입자영역의 피크가 더 높았으며 따라서 연평균과 비슷한 시정을 나타내었다.

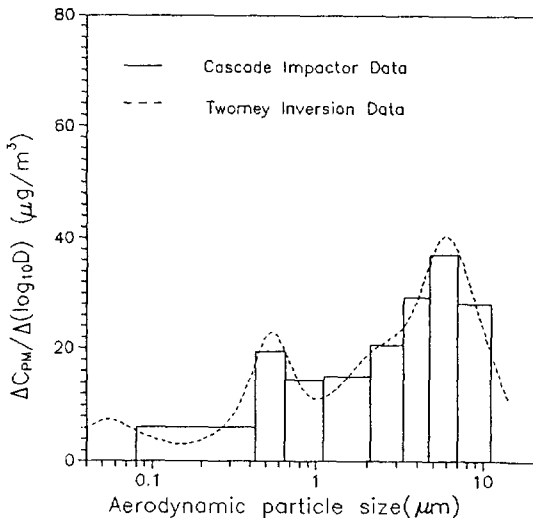


Fig. 4. Particle mass size distribution using cascade impactor sampler.

3. 4 에어로졸의 화학적 성상

여름철 측정기간동안 PM3 샘플러에 포집된 입자를 분석하여 이온 성분의 농도를 구하여 그 결과를 표 2에 나타내었다. 3 μm 이하 미세분진의 질량농도는 26.3 $\mu g/m^3$ 로 다른 스모그연구기간인 10월의 50.8 $\mu g/m^3$, 11월의 106.0 $\mu g/m^3$ 에 비해 낮은 값을 보였다. 그러나, 입자질량농도가 더 높은 10월에 비해 8월에 시정이 더 나쁜 것은 8월중에 입자에 의한 빛 흡수의 영향이 10월보다 큰 것이 원인의 하나이나(그림 2 참조) 이것만으로는 그 차이를 완전히 설명하기 힘들며, 입경분포를 비교할

Table 2. Ionic compositions of PM3 during the summer measurement.

Sampling periods*	Concentration($\mu\text{g}/\text{m}^3$) [†]				Mass	Fraction [‡] (%)
	SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻	NH ₄ ⁺	Cl ⁻		
8/23 N	8.38	2.94	2.06	1.06	46.0	31.4
8/25 D	9.35	0.42	1.51	0.57	39.9	29.7
8/25 N	3.85	0.29	0.41	0.66	16.4	31.8
8/26 D	4.80	N/D	0.52	0.53	15.8	37.0
8/26 N	2.35	0.16	0.80	1.11	27.6	16.0
8/27 D	7.99	0.12	1.24	0.24	23.3	41.2
8/27 N	4.93	0.33	0.56	1.58	15.0	49.3
Day avg.	7.38	0.27	1.09	0.45	26.3	34.9
Night avg.	4.88	0.93	0.96	1.10	26.3	29.9
Total avg.	5.95	0.71	1.01	0.82	26.3	33.8

* Sampling time of each period is 12 hr;

N: 8:00 p.m. ~ 8:00 a.m. D: 8:00 a.m. ~ 8:00 p.m.

[†] Concentrations of Na⁺, K⁺, Ca²⁺ and Mg²⁺ ions are below the detection limits

[‡] Fraction of ions to total mass

때 미세입자영역의 피크의 위치는 8월이 10월보다 더 작은 입경쪽으로 치우쳐져 있어 입자에 의한 빛 산란에 보다 효과적으로 작용하였으므로 8월의 시정이 더 나쁠 수 있다고 생각되지만, 정확한 이유는 명확하지 않다.

이온성분의 농도는 SO₄²⁻, NH₄⁺, Cl⁻, NO₃⁻ 순의 크기 경향을 나타내며, diurnal variation을 살펴보면 SO₄²⁻는 주간에 더 높은 값을 보였고 NO₃⁻와 Cl⁻는 야간에 더 높은 값을 보였다. 그러나 NH₄⁺은 주간, 야간의 구별없이 일정한 값을 보였다. 이러한 경향성의 원인은 현재로서는 명확하지 않다. 천만영(1994)의 서울시의 1992년 7월 6일에서 7월 9일까지의 측정결과를 보면, NO₃⁻는 주간에 1.73 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, 야간에 3.86 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 2배 이상의 차이를 보였고 평균 2.62 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 의 값을 가져 경향은 본 연구결과와 동일하나 농도는 더 높았다. 가능한 이유 중의 하나는 천만영은 TSP를 포함하여 그 중 NO₃⁻ 농도를 측정했기 때문에 조대입자에 존재하는 NO₃⁻가 영향을 미쳐 본 측정결과 보다 높은 값을 나타낸 것으로 보인다. NO₃⁻와 마찬가지로 천만영(1994)은 NH₄⁺ 농도도 이번 측정결과보다 높은 값을 보고 하였다. 그러나, SO₄²⁻ 농도는 이번 측정결과와 거의 비슷한 값을 보고하였는데, 이는 SO₄²⁻가 주로 미세입자에 존재한다는 외국의 보고와도 일치하는 경향이다(Larson과 Cass, 1989). Larson과 Cass(1989)는 1984년 7월~9월에 Los Angeles 지역의 저시정특성 연구에서, 측정된 평균 황산염과 질산염 농도는 각각 미세입자와 조대입자에서 더 높다고 보고하였다. 그러나, 미세입자에 NO₃⁻가 많을 가능성도 있으므로 입경분포별 화학성분 조성을 알아보아야 할 것이다.

측정장소는 황해로부터 약 40~50km 떨어져 있고 전반적인 풍향이 서풍인 것을 감안하면, 입자성분에 해양의 영향이 어느 정도 있을 것으로 생각된다. 그러나, Na⁺와 Cl⁻의 당량농도를 비교해보면, Na⁺의 농도가 검출한계이하로 Na⁺/Cl⁻ 비가 매우 작으므로 해양의 영향이 거의 없음을 알 수 있다. 따라서, Cl⁻는 해양이외의 인위적 발생원에서 배출된다고 생각된다.

그림 5에서 보여주듯 여름기간 전체 미세분진 농도 중 SO₄²⁻가 차지하는 비율은 22.6%로 다른 이온들에 비해 상대적으로 가장 컸다. NO₃⁻의 기여율은 2.7%로 이번

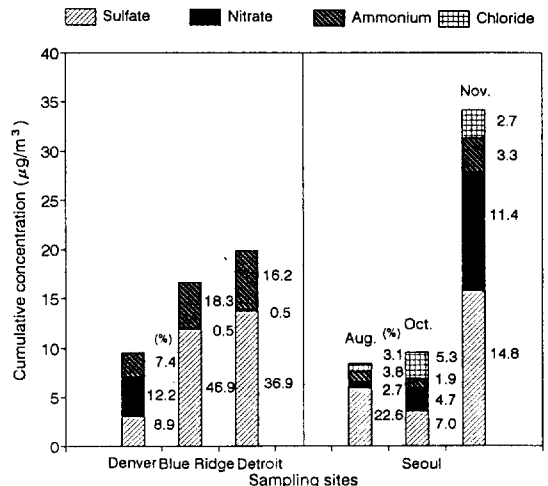


Fig. 5. Fraction of the ammonium, nitrate, and sulfate to the PM3 mass in several sampling sites.

측정기간 중 미세분진의 조성에는 SO_4^{2-} 가 NO_3^- 보다 훨씬 더 큰 기여를 보임을 알 수 있다. 이는 NO_3^- 의 기여율이 높았던 같은 해 10월, 11월의 연구결과와 틀린 것으로(백남준 등, 1994), 이에 대한 연구가 필요하다. NH_4^+ 과 Cl^- 는 각각 3.8%, 3.7%의 기여율을 보였다.

서울의 8월이 외국의 다른 지역에 비해 시정상태가 더 심한 것으로 나타나 외국 도시에서 측정된 입자의 조성을 살펴보면, Denver의 1978년 brown cloud study에서는 NO_3^- 의 기여율이 SO_4^{2-} 의 기여율보다 더 컸는데 이것은 이 지역이 자동차배출물질에 의해 주로 영향을 받음을 보여준다(Groblicki et al., 1990). Detroit의 연구결과(Wolff et al., 1982), 총 미세분진농도 $35.5\mu\text{g}/\text{m}^3$ 중 SO_4^{2-} 가 13.7%, NO_3^- 가 0.2%, NH_4^+ 가 6.0%를 차지하였다. NO_3^- 는 미세분진영역에서보다 조대분진영역에서(83%) 많았으므로 NO_3^- 의 기여율보다 SO_4^{2-} 의 기여율이 훨씬 더 컸다.

4. 결 론

1993년 8월 23일부터 8월 27일까지 서울시 성북구 하월곡동 소재 한국과학기술연구원내에서 대기의 광학특성과 입자특성을 측정하였다. 광소산계수를 측정하기 위해 transmissometer를, 입자산란계수를 측정하기 위해 nephelometer를 사용하였고, 수분이 시정거리에 미치는 영향을 정량적으로 측정하기 위해 nephelometer의 공기흡입구에 전기가열기를 부착, 가열과 비가열 상태의 상대습도와 입자산란계수를 측정하였다. 또한, PM3 샘플러를 설치하여 $3\mu\text{m}$ 이하의 미세입자상 물질을 포집하고, cascade impactor를 사용하여 입자상물질의 입자분포특성을 알아 보았다.

측정기간 중 광소산계수와 입자산란계수는 밤과 오전 사이에 증가하였다가 낮에 감소하는 경향을 보여 서울의 시정특성이 온도 및 이에 따른 혼합고의 변화에 크게 좌우됨을 보여주었다. 이 기간 중 평균 광소산계수는 $0.791 \times 10^{-3}\text{m}^{-1}$, 입자산란계수는 $0.214 \times 10^{-3}\text{m}^{-1}$ 이며 광소산계수에 대한 입자산란계수의 비율은 약 53%였다. 광소산계수에 대한 입자흡수계수의 비율은 약 42%로 외국의 대도시 지역보다 입자에 의한 빛 흡수의 광소산에 대한 영향이 컸다. 특히, 서울의 경우 입자흡수계수는 계절에 무관하게 일정하게 측정되었는데, 이는 서울의 대기 중에 빛의 흡수에 효과적인 입자상 탄소의 농도가 높을 것을 시사해준다. 가시거리의 약 9.6km로서 1993년도 목측에 의한 연평균시정 10.3km보다 약간 낮아 약간 스모그가 끼었으나 그리 심하지 않았다.

그러나, 외국의 대도시 지역과 비교해볼때 서울의 전반적인 시정상태는 그리 좋지 않았다.

가열입구가 붙은 nephelometer결과 수분변화가 입자산란계수에 어느 정도 영향을 미치지만 계절에 따른 상대습도와 b_{sp} , 그리고 Δb_{sp} 의 관계를 살펴볼 때 수분이 시정에 직접 영향을 미치는 것은 아니라고 생각된다.

포집된 입자는 $0.5\mu\text{m}$ 와 $6\mu\text{m}$ 에서 피크를 갖는 이산형 분포를 보였고 $6\mu\text{m}$ 피크의 입자질량농도가 $0.5\mu\text{m}$ 피크보다 높았다. 미세입자의 성분분석결과 미세입자상 물질 농도($26.3\mu\text{g}/\text{m}^3$)에 대한 SO_4^{2-} 농도의 평균 기여율은 22.6%($5.95\mu\text{g}/\text{m}^3$)로서 주요 성분이온들 중 가장 큰 기여를 보였다. NO_3^- 의 평균 농도는 1993년 10월 측정의 평균 NO_3^- 농도에 비해 낮았다. 12시간 간격으로 샘플링하고 분석하여 얻은 주요 성분들의 평균 농도의 일변화를 살펴볼때, SO_4^{2-} 는 주간에 더 높은 농도를 보였으나 NH_4^+ 은 주야간에 뚜렷한 농도 차이를 보이지 않았다. NO_3^- 와 Cl^- 는 야간에 더 높은 농도를 보였다.

사 사

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

참 고 문 헌

- 문길주, 심상규, 김용표, 박철홍, 백남준, 김태오, 이성준, 이정아, 박세욱, 김성주(1993) 지구 환경 감시 및 기후변화 예측기술-서울지방의 스모그현상 연구(Ⅱ), 한국과학기술연구원 연구보고서, 환경처/과학기술처.
- 백남준, 김태오, 김성주, 김용표, 문길주(1994) 서울시의 1993년 가을철 시정 및 입자 특성 측정 및 분석, 한국대기보전학회지, 10(1), 32-40.
- 천만영(1994) 서울의 대기중에서 nitrate의 거동에 관한 연구, 건국대학교 박사학위 청구논문.
- Appel, B.R., Y. Tokiwa, J. Hsu, E.L. Kothny and E. Hahn(1985) Visibility as related to atmospheric aerosol constituents, Atmos. Environ., 19(9), 1525-1534.
- Dzubay, T.G., R.K. Stevens and C.W. Lewis (1982) Visibility and aerosol composition in Houston, Texas, Environ. Sci. Technol., 16(8), 514-525.
- Ferman, M.A., G.T. Wolff and N.A. Kelly

- (1981) The nature and sources of haze in the Shenandoah Valley/Blue Ridge Mountains area, *JAPCA*, 31(10), 1074-1082.
- 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.
- 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, M.L. and G.R. Cass(1989) Characteristics of summer midday low visibility events in the Los Angeles area, *Environ. Sci. Technol.*, 23(3), 1989.
- Lyons, C.E.(1990) Environmental problem solving: The 1987-88 metro Denver brown cloud study, *Chemical Engineering Progress*, May, 61-71.
- Sloane, C.S. and W.H. White(1986) Visibility: An evolving issue, *Environ. Sci. Technol.*, 20(8).
- Waggoner, A.P., R.E. Weiss, N.C. Ahlquist, D.S. Covert, S. Will and R.J. Charson (1981) Optical characteristics of atmospheric aerosols, *Atmos. Environ.*, 15(10/11), 1891-1909.
- 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(12), 1216-1220.