

## 에어로졸의 준실시간 관측에 의한 여름철 도시지역 시정 감쇄 현상의 광·화학적인 특성 분석

### Opto-Chemical Characteristics of Visibility Impairment Using Semi-Continuous Aerosol Monitoring in an Urban Area during Summertime

김 경 원\* · 김 영 준

광주과학기술원 환경공학과, 환경모니터링기술연구소  
(2003년 4월 15일 접수, 2003년 11월 11일 채택)

Kyung Won Kim\* and Young Joon Kim

*Department of Environmental Science and Engineering, ADEMRC  
(Advanced Environmental Monitoring Research Center), Kwangju Institute  
of Science and Technology*

(Received 15 April 2003, accepted 11 November 2003)

#### Abstract

For continuous monitoring of atmospheric visibility in the city of Kwangju, Korea, a transmissometer system consisting of a transmitter and a receiver was installed at a distance of 1.91 km across the downtown Kwangju. At the transmitter site an integrating nephelometer and an aethalometer were also installed to measure the scattering and absorption coefficients of the atmosphere, respectively. At the receiver site, an URG PM<sub>2.5</sub> cyclone sampler and an URG-VAPS (Versatile Air Pollutant Sampler) with three filter packs and two denuders were used to collect both PM<sub>2.5</sub> and PM<sub>10</sub> samples at a 2-hour or 12-hour sampling interval for aerosol chemical analysis. Sulfate, organic mass by carbon (OMC), nitrate, elemental carbon (EC) components of fine aerosol were the major contributors to visibility impairment. Diurnal variation of visibility during best-case days showed rapid improvement in the morning hours, while it was delayed until afternoon during the worst-case days. Aerosol mass concentration of each aerosol component for the worst-case was calculated to be 11.2 times larger than the best-case for (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>(NHSO), 19.0 times for NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> (NHNO), 2.2 times for OMC, respectively. Also result shows that elemental carbon and fine soil (FS) were 3.7 and 2.2 times more than those of best-case, respectively. Sum of total contributions of wet NHSO and NHNO to light extinction was calculated to be 301 Mm<sup>-1</sup> for the worst-case. However, sum of contributions by dry NHSO and NHNO was calculated to be 123 Mm<sup>-1</sup> for the best case. Mass extinction efficiencies of fine and coarse particles were calculated to be 5.8±0.3 m<sup>2</sup>/g and 1.8±0.1 m<sup>2</sup>/g, respectively.

**Key words** : Semi-continuous aerosol monitoring, Visibility, PM<sub>2.5</sub>, Carbonaceous particle, Extinction budget

\* Corresponding author  
Tel : +82-(0)62-970-2478, E-mail: gwkim@kjist.ac.kr

## 1. 서 론

인위적인 에어로졸 오염물질의 배출은 현대기술의 발전과 급속한 도시화로 인해 가중되었으며, 인체 위해성에 대한 연구로 점차 확대되어 가고 있다. 우리나라에서 시정(visibility)에 대한 연구가 시작된 것은 1980년 후반이었고, 최근에 이르러 광학적인 연구가 함께 병행됨으로써 보다 과학적이며 체계적인 연구 성과를 얻고 있으며, 연구 자료의 축적과 분석 결과의 진보는 급속한 시정변화를 예보할 수 있는 가능성을 비추고 있다. 시정장애 현상에 대한 연구를 시대별로 요약하여 보면, 이민희 등(1985)은 서울시에서 관측한 기체상, 입자상(TSP) 물질의 화학적 조성을 분석하고 실험식을 이용하여 각 오염물질에 대한 시정감쇄의 기여율을 계산하였으며, 백남준 등(1994)은 서울지역의 시정장애현상의 원인을 규명하기 위해서는 입자상 물질의 입경분포와 화학적 조성을 조사해야 함을 피력하였다. 한진석 등(1996)은 시정장애현상에 대하여 탄소성분, 황산염, 질산염의 기여도가 높음을 강조하였고, Kim *et al.* (2001a)은 황사에 의한 시정장애를 정량화하기 위하여 조대입자( $2.5 < D_p < 10 \mu\text{m}$ )영역에 대한 새로운 에어로졸 소멸관계식을 제안하였다. 위와 같이 시정장애 현상에 대한 연구는 물리적 및 화학적 특성을 규명하는 단계에서 에어로졸의 크기 및 화학적 성분에 따른 광학적 특성을 보다 자세하게 연구하는 분야로 확대되어 가고 있다.

시정감쇄 현상은 대기오염을 가시적으로 확인할 수 있는 체감지표 중의 하나로서 대기질의 급속한 변화에 대한 광·화학적 및 기상학적 연구 분야이다. 빛의 산란과 흡수에 의한 대기오염 효과는 도시 지역 대기 특성상 비도시지역에 비하여 두드러지게 나타난다. 도시지역의 대기는 조대입자에 비하여 미세입자( $\text{PM}_{2.5}$ )가 지배적으로 존재하는 특성을 지니고 있으며, 시정감쇄는 주로 이런 미세입자에 의하여 유도되고 있다. 도시지역의  $\text{PM}_{2.5}$  입자의 구성 성분 중 에어로졸의 산성을 유도하는 황산염(sulfates), 질산염(nitrates) 및 일부 유기화합물(organiacs)은 대기 중의 습기와 함께 입자가 성장함으로써 입자 고유의 산란효과보다 수배에서 수십 배가 상승된 산란효과를 나타낼 수 있으며(Tang, 1996), 크기가 매우 작은

원소탄소(elemental carbon)입자는 가시광선의 대부분을 흡수할 수 있으므로, 단위 질량당 흡수효과가 다른 입자에 비하여 상당히 높은 특징을 지니고 있다(Parungo *et al.*, 1994). 이와 같이 시정감쇄에 영향을 미치는 대기오염물질은 크게 황산염입자, 질산염입자, 유기화합물, 원소탄소입자 그리고 토양 및 조대입자(coarse)의 5가지로 분류할 수 있으며, 이미 알려진 각 입자들의 단위 질량당 소멸효율(mass extinction efficiency)을 이용하여 시정감쇄를 정량적으로 분석할 수 있다.

한편, 최근 미국 및 유럽의 선진국에서는 시민에게 맑은 하늘을 체감적으로 느낄 수 있는 푸른하늘(Clear Sky) 실현하기 위하여 시정분야에 대한 연구가 급진적으로 확산되어 가고 있다. 미국의 IMPROVE, 북미대륙(미국, 캐나다, 멕시코) 공동연구인 NARSTO, 유럽대륙의 EURO-TRAC II 등 선진국의 연구기관들은 인체에 유해할 뿐만 아니라 시정장애에 영향이 지배적인 미세입자에 대한 화학적, 광학적인 특성을 실시간으로 관측 및 분석하도록 권고하고 있다. 현재까지 우리나라의 시정변화에 대한 분석은 광학적인 관측에 있어서는 실시간으로 시행되어 왔으나, 에어로졸의 화학적인 분석에 있어서는 일일 관측이 일반적인 관측간격이었다. 그러나 시정의 빠른 일변화는 대기중의 입자상 및 가스상 물질들의 성분과 농도가 분명히 변하고 있음을 우리들에게 시각적으로 보여 주고 있다. 따라서, 에어로졸의 실시간 관측이 없이는 급변하는 시정장애 현상의 원인에 대하여 화학적으로 정성 및 정량하여, 광학적으로 어떤 원인물질의 시정장애가 가장 큰 효과를 나타내는지에 대한 명확한 규명에 어려움이 있는 것이 현실이다.

본 연구의 목적은 도시지역의 대기질 특성을 광학적, 화학적으로 분석하여 시정감쇄의 주요 원인인자를 명확하게 규명하며, 특히 상대습도의 변화가 심한 여름철의 시정감쇄의 근본적 원인을 조사하는 데 있다. 최근까지의 시정관련 연구방법에서는 대부분 에어로졸을 24시간 포집하여 화학적 조성을 분석하는 방법으로 진행되어 왔다(한진석 등, 1996; 백남준 등, 1994). 그러나, 본 연구에서는 상대습도에 의한 시정장애의 영향이 많은 여름철의 시정변화를 보다 면밀하게 분석하기 위하여 에어로졸 샘플링을 1999년 7월 12일부터 18일까지는 12시간 간격으로 낮(06:00~18:00) 및 밤(18:00~06:00)으로 나누어 실시하였

으며, 19일부터 22일까지는 2시간 간격으로 6시부터 18시까지 낮 동안 일일 6회씩 연속적으로 실시하였다. 따라서 본 연구에서는 에어로졸의 화학적 구성에 대한 보다 자세한 시계열 분석을 토대로 광주지역 시정감쇄에 영향을 미치는 주요 오염물질(sulfate, nitrate, organics, elemental carbon, soil & coarse)에 대한 시정감쇄 기여율을 분석하였으며, 시정 조건에 따른 등급별 분류(best-case, middle-case, worst-case)분석을 통해 도시지역 시정장애의 원인에 대한 보다 자세한 결론을 도출하였다. 본 연구에서 적용한 에어로졸에 대한 소멸계수의 산출은 수정된 IMPROVE protocol (Kim *et al.*, 2001a)를 사용하였으며, 이를 토대로 관측된 소멸계수(measured light extinction)와 재구성된 소멸계수(reconstructed light extinction) 간의 광학적 수지(optical closure)를 비교 검증하였다.

## 2. 측정 및 분석 방법

### 2.1 모니터링 방법

광주지역의 시정감쇄를 조사하기 위하여 광주시 도심 내 두 곳에 시정관측소를 설치하였다. Transmitter site (제1관측소)는 해발 84 m 현대백화점 옥상 위 (35° 08'N, 126° 56'E), receiver site (제2관측소)는 해발 78 m 광주지방기상청 옥상 위 (35° 10'N, 126° 54'E)로 선정하였다. 그림 1은 광주시 두 시정관측소의 위치를 나타내고 있다. 두 관측소간의 거리는 1.91 km이며, 제1관측소에는 Optec Model LPV-2 transmissometer의 transmitter, Belfort Model 1597 nephelometer 및 Magee Scientific Model AE-14U aethalometer가 설치되었고, 제2관측소에는 transmissometer의 receiver, URG-2000J VAPS (versatile air pollutant sampler) 및 PM<sub>2.5</sub> cyclone이 설치되었다.

Transmissometer는 대기 중 빛의 transmittance를 MODTRAN3 modeling program으로 모사하여 ND-filter 방법으로 검정하였다. Nephelometer는 암전류(dark current)와 zero-pot이 ±0.012 V가 되고, CFC-12 span-pot이 1.880 V (Rayleigh scattering: 84 m)가 되도록 증폭비를 조절하여 검정하였다. Aethalometer는 4 lpm의 유량으로 PM<sub>2.5</sub> 입자만을 포집할 수 있도록 도입부를 설계하여 열산화광간법(TMO, Thermal Manganese Oxidation)으로 분석된 원소탄소의 농도와 비교 검토했었다. 검정되어진 transmissome-

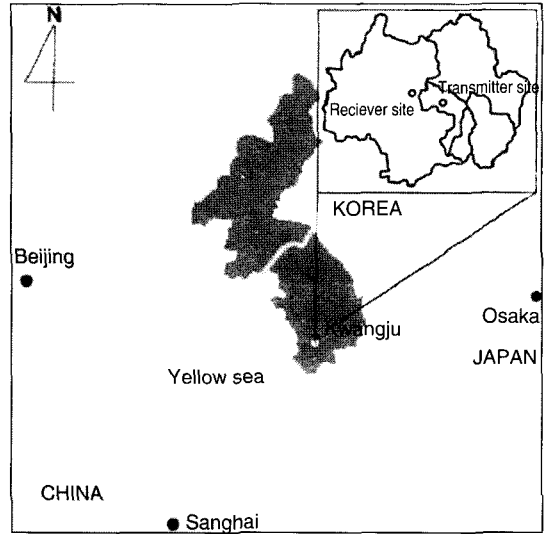


Fig. 1. The image map of the monitoring sites at Kwangju.

ter, nephelometer, aethalometer의 광학계는 1분 간격으로 각각 소멸계수(extinction coefficient), 산란계수(scattering coefficient), 흡수계수(absorption coefficient)를 측정하도록 조정되었다. Automatic visual camera는 매일 오전 8시부터 오후 6시까지 2시간 간격으로 6컷트씩 광주시 도심의 시정변화를 촬영하여 슬라이드 필름으로 현상 보관되었다. URG-2000J VAPS는 미세입자 중 이온 성분을 분석하기 위해 Gelman사 47 mm 2 μm pore Teflon filter (Zeflo)를 사용하였으며, 조대입자는 Costar사 47 mm 0.4 μm pore polycarbonate filter (Nuclepore), 미세 탄소입자는 Whatman사 47 mm Quartz microfibre filter를 사용하였다. URG PM<sub>2.5</sub> cyclone은 미세입자를 포집하기 위해 Gelman사 47 mm 2 μm pore Teflon filter(Teflo)를 사용하였다. 가스상 물질은 242 mm annular denuder와 150 mm annular denuder를 사용하여 포집하였고, 각각 산성가스의 포집을 위해서는 1% Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>+1% glycerin+(H<sub>2</sub>O+CH<sub>3</sub>OH)을 함침액으로 사용하였으며, 암모늄이온(NH<sub>4</sub><sup>+</sup>)은 1% citric acid+1% glycerin+(H<sub>2</sub>O+CH<sub>3</sub>OH)을 함침액으로 사용하였다. 원소분석(element analysis)은 기초과학연구소 중앙분석기 기부 동위원소그룹에서 왕수법으로 추출하여 ICP/MS와 ICP/AES의 두가지 방법으로 Na, Mg, Al, Si, S, Cl, K, Ca, Ti, V, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, As, Se, Br,

**Table 1. Sampling instruments, filter treatment, and analytic methods for aerosol analysis.**

Sampler	Particle size	Filter type	Analytical method & organization
URG VAPS	Right	Quartz filter (Whatman 4.7 cm)	Thermo manganese oxidation analysis (EC & OC), AtmAA USA
	Center	Nuclepore filter (Costar 0.4 μm, 47 mm)	Gravimetric analysis(mass), K-JIST
	Left	0~2.5 μm	Teflon (Zeflo) filter (Gelman 2 μm, 47 mm)
Denuder (URG 150 mm, 242 mm)			I.C. analysis (SO <sub>2</sub> , HNO <sub>3</sub> , NH <sub>3</sub> gas), K-JIST
URG PM <sub>2.5</sub> Cyclone	0~2.5 μm	Teflon (Teflo) filter (Gelman 2 μm, 47 mm)	Gravimetric analysis(mass) Induced couple plasma analysis (ICP/MS & ICP/AES, Na~Pb), KBSI

**Table 2. Composite variables for particulate matters from modified IMPROVE program (Kim *et al.*, 2001a).**

Particle size range	Component	Specifications	Composite equation
$D_p < 2.5 \mu\text{m}$	NHSO	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	4.125[S]
	NHNO	NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>	1.29[NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ]
	OMC	Organic mass by carbon	1.4[OC]
	FS	Fine Soil	2.20[Al] + 2.49[Si] + 1.63[Ca] + 2.42[Fe] + 1.94[Ti]
	b <sub>abs</sub>	Absorption coeff. by EC	10[EC]
$2.5 < D_p < 10 \mu\text{m}$	NHSOc	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> [nss-SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> ]	1.375{[SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> ] - 0.25[Na]}
	SS	Sea-salt	2.5[Na]
	MD	Mineral dust	[CM] - {[NHSOc] + [SS]}
	CM	Coarse mass	[PM <sub>10</sub> ] - [PM <sub>2.5</sub> ]
Gas phase	b <sub>NO<sub>2</sub></sub>	Absorption coeff. by NO <sub>2</sub>	0.33[NO <sub>2</sub> ] <sub>ppb</sub>
	b <sub>Ray</sub>	Rayleigh scattering coefficient	Altitude dependent

Pb를 정량하였다. 이온분석(ion analysis)은 Dionex-120 IC (Ion Chromatograph)를 사용하여 광주과학기술원에서 분석되었으며, 탄소성분(유기 및 원소탄소)의 분석은 열산화망간법으로 미국 AtmAA사에 의해 수행되었다. 에어로졸 분석을 위한 샘플링 방법, 필터처리 및 분석내용을 표 1에 요약하였다.

## 2.2 에어로졸 성분별 소멸계수의 재구성

에어로졸에 의한 소멸현상은 가스상 및 입자상 물질에 대하여 동시에 일어나므로, 총 소멸계수( $b_{ext}$ )는 아래 관계식에서와 같이 가스 및 입자에 의한 산란계수( $b_{scat}$ ) 및 흡수계수( $b_{abs}$ )의 합과 같다(Dzubay *et al.*, 1982).

$$b_{ext} = b_{scat} + b_{abs} = b_{Ray} + b_{sp} + b_{ag} + b_{ap} \quad (1)$$

$b_{Ray}$ 는 주로 대기 중의 산소 및 질소 분자에 의한

빛의 산란계수로 해수면(해발고도 0 m), 파장 550 nm에서  $0.012 \text{ km}^{-1}$ 이며,  $b_{ag}$ 는 NO<sub>2</sub> 가스에 의한 빛의 흡수계수인데 보통  $0.33[\text{NO}_2]_{\text{ppm}} \text{ km}^{-1}$ 로 계산된다(Malm *et al.*, 1996). 그러나 이 두 소멸효과는 도시지역 대기의 특성상 총 소멸효과에 큰 영향을 미치지 못하기 때문에 총 소멸계수( $b_{ext}$ )는 입자에 의한 산란( $b_{sp}$ )과 흡수( $b_{ap}$ )현상에 의해 지배적으로 좌우된다. 시정감쇄에 영향을 미치는 미세입자 중 주요 입자상 물질(sulfate, nitrate, organics, elemental carbon, soil & coarse)의 농도와 총 소멸계수는 표 2에 나타낸 바와 같이 수정된 IMPROVE protocol (Kim *et al.*, 2001a)으로 재구성하여 식 (2)와 (3)에 의해 계산되었다.

$$b_{ext} = 3f(\text{RH})[\text{NHSO}] + 3f(\text{RH})[\text{NHNO}] + 4[\text{OMC}] + 1[\text{FS}] + b_{abs} + b_{Ray} + b_{scat, coarse} \quad (2)$$

$$b_{\text{scat, coarse}} = 0.4[\text{SS}] + 1.0(\text{RH})[\text{NHSOc}] + 0.77[\text{MD}] \quad (3)$$

황산염(sulfates)입자는 대기 중에서 산도에 따라 산성이 강한 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 산성이 약한 (NH<sub>4</sub>)HSO<sub>4</sub>, 중성인 (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (NHSO), Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, CaSO<sub>4</sub> 등의 다양한 형태로 존재한다. 특히 암모니아(NH<sub>3</sub>)는 황산염 입자의 중성화에 가장 많이 기여하는 것으로 보고되고 있기 때문에, IMPROVE protocol은 대기 중에 존재하는 황산염입자를 완전히 중화된 (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>로 가정하여 몰상관계수(molar correlation factor)를 4.125로 결정하였다(Watson, 2002). 질산염(nitrates)입자 역시 대기 중에서는 HNO<sub>3</sub>, NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> (NHNO), NaNO<sub>3</sub> 등의 형태로 존재한다. 일반적으로 NaNO<sub>3</sub>는 조대입자에서 주로 발견되므로 미세입자 영역에서의 산란 효과가 적기 때문에(Chow *et al.*, 1996), IMPROVE protocol에서는 대기 중의 질산염입자를 완전히 중화된 형태인 NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>로 가정하여 몰상관계수를 1.29로 결정하였다. 유기물(organic matter by carbon; OMC)입자는 탄소성분농도에 의해 계산된 유기물의 농도로서, 측정 및 분석된 탄소 성분은 장소와 시간에 따라 그 종류가 변하며 전체 유기물의 20%에도 미치지 못한다(Richard, 2002). 그러나 실제로 모든 유기물을 측정하여 분석한다는 것은 현실적으로 불가능한 일이다. 1970년대 White and Roberts (1977)는 유기탄소에 적용하여 유기물의 농도를 예측할 수 있는 몰상관계수를 1.4로 결정하였으며, Turpin and Lim (2001)은 1.2~1.7 범위의 몰상관계수가 적절함을 주장하였다. IMPROVE protocol에서는 유기탄소 성분에 대한 유기물의 몰상관계수로 1.4를 사용하고 있다. 토양입자(fine soil; FS)의 몰상관계수들은 주요 토양산화물인 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>, CaO, K<sub>2</sub>O, FeO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,

TiO<sub>2</sub> 등에 대하여 MgO, NaO, H<sub>2</sub>O, carbonate 성분을 보정하여 계산되었다(IMPROVE, 2002; Pettijohn, 1949). 조대입자는 Kim *et al.* (2001a)이 제시한 바와 같이 조대영역의 황산염입자((NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> in coarse regime; NHSOc), 해염입자(sea-salt; SS) 및 미네랄입자(mineral dust; MD)로 분류하여 각각 계산되었다.

### 2.3 시정거리에 따른 시정장애수준(haze level)의 분류

Transmissometer에 의해 측정된 시정거리 및 총소멸계수는 동시간에 포집된 에어로졸의 화학적 분석 결과와 비교 검토하여 시정감쇄의 주요 요소를 결정하게 된다. 1999년 여름 광주시 시정 모니터링 기간의 시정거리의 변화는 최저 0.1 km에서 최고 62.0 km이었고, 각 사례(event)의 시정거리는 transmissometer에 의해 관측된 빛소멸계수의 2시간 및 12시간 평균값으로써, Koschmieder 계산식에 의해 각각 계산되었다. 전체 구간에 대하여 시정이 매우 좋았던 사례(VR ≥ 36 km)를 “best-case”, 평균 시정거리를 중심으로 시정이 보통인 사례(12 km ≤ VR < 24 km)를 “middle-case”, 시정이 매우 좋지 않았던 사례(VR < 6 km)를 “worst-case”으로 분류하여 비교하였으며, 각 단계의 시정장애수준에 대한 광학적 관측 결과를 표 3에 나타내었다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1 질량 농도 수지(mass balance) 및 광학적 수지(optical closure)

1999년 여름 광주시 시정 모니터링 기간(7월 12

**Table 3. Visibility components measured from optical analysis by haze levels.**

Visibility condition (Haze level)	Sampling event <sup>b</sup>	VR <sup>c</sup> (km)	b <sub>ext</sub> <sup>d</sup> (Mm <sup>-1</sup> )	dv <sup>e</sup>
Best-case <sup>a</sup>	13/d, 22/11, 22/13, 22/15, 22/17	VR ≥ 36	≤ 109	≤ 23.9
Middle-case	13/n, 14/d, 15/d, 20/9, 20/11, 20/13, 20/15, 20/17, 21/11, 21/13, 21/15, 21/17, 22/7, 22/9	12 ≤ VR < 24	163 ~ 326	27.9 ~ 34.8
Worst-case	12/d, 15/n, 17/d, 17/n, 18/n, 19/7, 19/9, 19/11, 19/13, 19/15, 20/7	VR < 6	≥ 652	≥ 41.8

<sup>a</sup>: Visibility condition of each case was averaged for sampling events (2-hr or 12-hr sampling interval)

<sup>b</sup>: Sampling event was described as day/d (daytime), n (nighttime), or number (middle time of 2-hr sampling interval)

<sup>c</sup>: Visual range calculated using the Koschmieder equation VR[km] = -1000 · ln(0.02)/b<sub>ext</sub>[Mm<sup>-1</sup>]

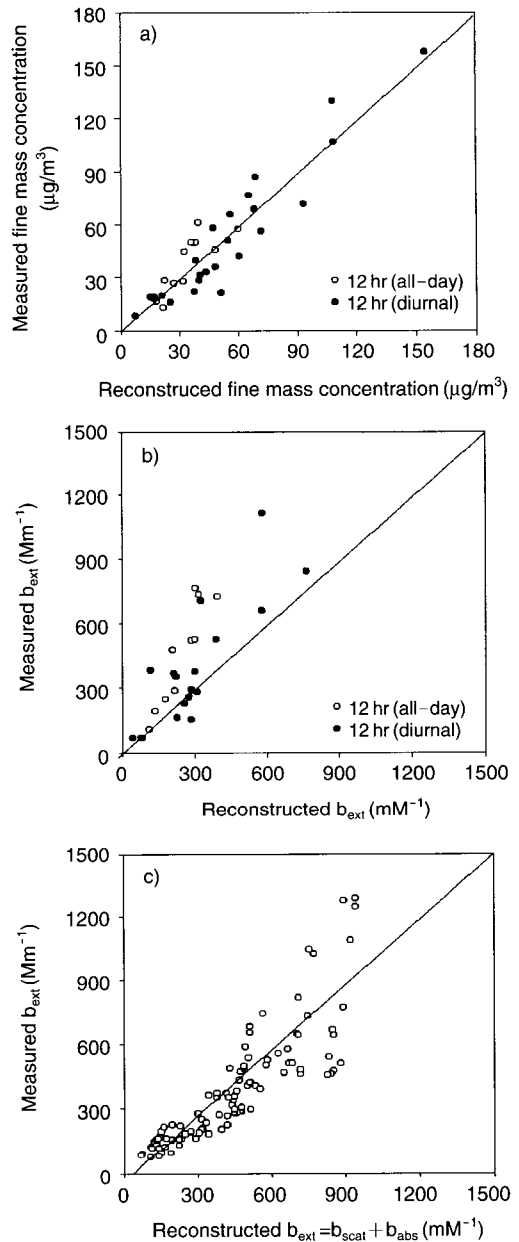
<sup>d</sup>: Ambient light extinction coefficient measured from a transmissometer

<sup>e</sup>: Deciview calculated using the equation of dv = 10 · ln(b<sub>ext</sub>/10)

~22일)에 측정된 에어로졸 농도 및 광학계수는 그림 2에서 보는 것과 같이 측정된 미세입자의 농도와 재구성된 미세입자의 농도(RFM: reconstructed fine mass concentration)에 대한 질량농도 수지(mass balance) 및 광학계에서 측정된 소멸계수와 재구성된 소멸계수간의 광학적 수지(optical closure)로 검증되었다. 미세입자에 대한 질량농도의 재구성 관계식은 식(4)와 같으며, 재구성된 소멸계수는 식(2)와 (3)을 사용하였다.

$$\text{RFM} = [\text{Sulfate}] + [\text{Nitrate}] + [\text{OMC}] + [\text{EC}] + [\text{Soil}] \quad (4)$$

그림 2(a)를 보면 12시간 샘플링의 경우 대체로 측정값이 재구성값보다 높았고, 평균 상대오차(측정값-재구성값/측정값)는 21.4%이었다. 반면에 2시간 샘플링의 경우 평균 상대오차가 28.1%로 12시간 샘플링에 비하여 오차가 조금 더 컸다. Transmissometer에서 측정된 총 소멸계수(light extinction coefficient)는 그림 2(b)에서와 같이 각 오염물질의 농도를 식(2)에 의해 계산하여 재구성한 빛소멸계수에 비해 높았다. 측정 자료 전체에 대한 평균 상대오차는 39.7%이지만, 소멸계수 500 Mm<sup>-1</sup> 이하에서 평균 상대오차는 20.3%로 줄어들었다. 소멸계수 500 Mm<sup>-1</sup> 이상에서 상대오차가 높아지는 것은 에어로졸의 분석에서 고려되지 않은 기타 화학물질에 의한 산란뿐만 아니라, 다량의 입자들에 의한 다중산란(multiple scattering)이 총 소멸계수의 재구성식에 포함되지 않았기 때문인 것으로 사료된다(Van de Hulst, 1981). 그림 2(c)는 nephelometer로 측정된 산란계수와 aethalometer로 계산된 흡수계수의 합에 대한 transmissometer로 측정된 총 소멸계수의 소멸계수 수지를 나타낸 것으로써, 평균 상대오차는 27.6%로 계산되었다. 관측된 데이터의 오차범위는 각 관측장비의 측정오차, 대기조건에 의한 측정 오차 및 기타 외부적인 측정오차에 기인한다. Transmissometer, nephelometer 및 aethalometer 각각의 불확실성(uncertainty)은 8 Mm<sup>-1</sup>, 6 Mm<sup>-1</sup> 및 0.5 Mm<sup>-1</sup>로 보고되었다(Kim et al., 2003). 대기조건에 의한 측정오차는 소나기, 안개, 바람과 같은 급격한 기상변화에 의해 유발되며, 기타 측정오차에는 transmissometer 송·수신부 유리표면의 김, 서리 등에 의한 투과도 저하, 콘충 및 새에 의한 빛의 감소 등이 있다(U.S. EPA, 1999).



**Fig. 2.** The results of mass balance and optical closure analysis. a) Mass balance between measured fine mass and reconstructed fine mass concentration, b) Extinction coefficient balance between measured  $b_{ext}$  from the transmissometer and reconstructed  $b_{ext}$  from aerosol analysis, c) Extinction coefficient balance between measured from the transmissometer and calculated by the sum of data from the nephelometer and the aethalometer.

3.2 1999년 여름 광주시의 시정 변화

1999년 6월 16일부터 8월 28일까지 여름기간 동안 연속적(1분 간격)으로 transmissometer에 의해 측정된 빛소멸계수의 결과를 살펴보면, 광주시의 시정은 낮 동안(6~18시) 평균 시정거리(average visual range)  $15.3 \pm 7.2$  km, 평균 데시뷰(deciview)  $34.7 \pm 4.5$ 이고, 밤 동안(18~6시) 평균 시정거리  $13.8 \pm 7.4$  km, 평균 데시뷰  $36.0 \pm 5.7$ 으로 관측되었다(Kim et al., 2001b). 이중 여름철 집중관측이 있었던 7월 12일부터 22일까지의 빛소멸계수의 시계열 변화를 그림 3에 나타내었다. 12일 6시에서 8시 사이 및 14일 6시에서 8시 사이의 빛소멸계수의 시계열 변화는 위에서 언급한 관측 장비, 대기조건 및 기타 요인에 의

한 오차로 추정되며, 평균소멸계수의 계산에서 제외되었다. 집중측정 기간 동안의 평균 시정거리는 여름철 평균 시정거리보다 낮은  $9.9 \pm 7.4$  km이었으며, 13일 평균 19.9 km에서 시정이 서서히 악화되어 19일에는 일평균 시정거리가 4.1 km까지 낮아졌다. 집중관측 기간 중 2시간 간격 샘플링이 있었던 19일부터 22일까지 4일 동안 적은 양의 소나기가 4회 발생하였다.

그림 4(a)는 best-case의 평균 일일 시간별 시정변화 중 최대 시간평균 시정거리(VR=63.1 km)에 대한 각 사례 중 best-case(7월 13, 22일), middle-case(7월 15, 20, 21일), worst-case(7월 18, 19일)를 선택하여 일일 시간별 시정거리의 상대변화율을 나타낸

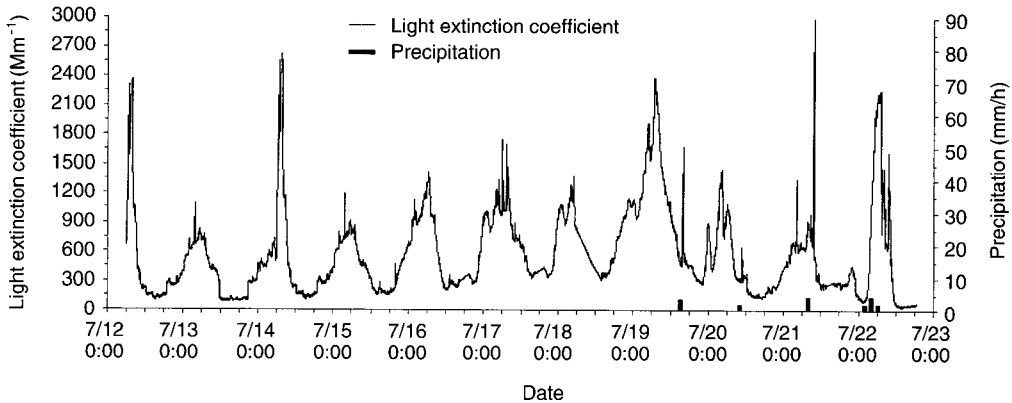


Fig. 3. Temporal variation of light extinction coefficient measured by transmissometer during the 1999 summer intensive monitoring period.

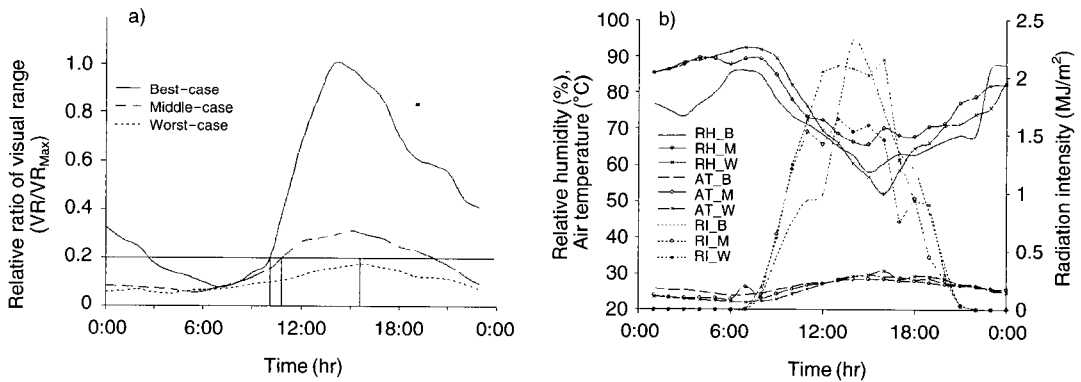


Fig. 4. Diurnal variations of meteorological factors and relative ratios of visual range during the 1999 summer intensive monitoring period. RH, AT, and RI mean relative humidity, air temperature, and radiation intensity, respectively. B, M, and W mean best-case, middle-case, worst-case, respectively.

것이다. 집중관측 기간 동안 하루 중 시정이 가장 악화되는 시각은 그림 4(a) 및 (b)에서와 같이 모든 시정장애수준에 대하여 상대습도가 80% 이상인 7~9시이며, 가장 좋은 시각은 상대습도가 60% 이하인 13~15시이었다. 관측기간 중의 평균 상대습도는 6시경에 94%로 최대이며, 일사량의 증가 및 기온상승에 의하여 12시까지 급격하게 하강하여 14~16시 사이에는 60% 이하를 나타내었다. 1999년 7월에서 2000년 5월까지 광주시의 연평균 시정거리는 약 14 km이었다(Kim *et al.*, 2001b). 시정의 일변화에 대하여 연평균 시정거리를 기준으로 그림 4(a)를 살펴보면, 시정이 매우 좋은 조건인 best-case에서는 일일 시정거리의 상대변화율이 20% (VR = 12.6 km)인 시각이 약 10시인데 비하여, middle-case에서는 약 11시, worst-case에서는 15시 이후로 지연되고 있다. 또한, 일일 시정편차도 best-case에 비하여 middle-case 및 worst-case가 40% 이하로 줄어, 시정이 비교적 양호한 best-case 사례의 일일 시정편차가 상대적으로 컸다. 시정이 악화될수록 일일시정편차가 낮아진 원인은 빛소멸계수는 입자의 질량농도에 비례하나 시정거리에는 반비례 (Horvath, 1981)하기 때문이다. Kim (2000)은 빛소멸계수가 작은 시정이 양호한 날과 빛소멸계수가 큰 시정이 악화된 날에 대하여 같은 양의 입자의 질량농도 및 빛소멸계수의 감소로 인한 시정거리의 증가는 시정이 양호한 날이 악화된 날보다 크다는 것을 보여주었다.

빛소멸계수를 변화시키는 주요 요소에는 대기 중의 입자의 질량농도, 입경분포, 화학적 조성 및 상대

습도 등이 있다(Malm *et al.*, 1996). 본 연구의 분석 결과를 나타낸 표 5를 살펴보면, best-case의 평균 미세입자 및 조대입자의 질량농도는 각각 14.4, 11.2  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 이었으며, middle-case는 각각 37.1, 22.3  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ , worst-case는 각각 79.3, 33.7  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 이었고, 평균 빛소멸계수 및 상대습도는 best-case가 각각 88  $\text{Mm}^{-1}$ , 66%, middle-case가 각각 269  $\text{Mm}^{-1}$ , 70%, worst-case가 각각 892  $\text{Mm}^{-1}$ , 76%이었다. 본 연구결과에 의하면, 대기 중의 미세입자의 질량농도와 상대습도가 높을 때 빛소멸계수가 컸음을 알 수 있다. 위의 요소들에 대한 시정변화를 보다 정확하게 파악하기 위하여 2시간 간격으로 포집된 에어로졸의 광·화학적 특성을 살펴보았다. 그림 5(a)에 나타낸 에어로졸의 준수시간 관측자료를 살펴보면, worst-case 중 7월 19일은 시정장애가 매우 심각한 날이었다. 낮 동안(6~18시)의 평균 미세입자 및 조대입자의 농도는 각각 103.8  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ , 37.5  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 이었으며, 낮 동안에 미세입자가 68.6  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 부터 158.7  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 까지, 조대입자가 19.6  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 부터 55.4  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 까지 변화였다. 6~8시의 미세입자의 질량농도 및 평균 상대습도는 각각 86.6  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ , 93%이었으며, 8~10시에는 각각 106.8  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ , 86%, 10~12시에는 각각 130.4  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ , 75%, 12~14시에는 각각 158.7  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ , 67.5%로 미세입자의 질량농도는 증가하고 평균 상대습도는 감소하는 추세를 보였다. 한편, 15시 35분부터 약 30분간 내린 소나기로 인하여 14~16시에는 미세입자의 질량농도가 71.8  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 감소하고, 평균 상대습도는 59.5%를 나타내었다. 16~18시에는 미세입자

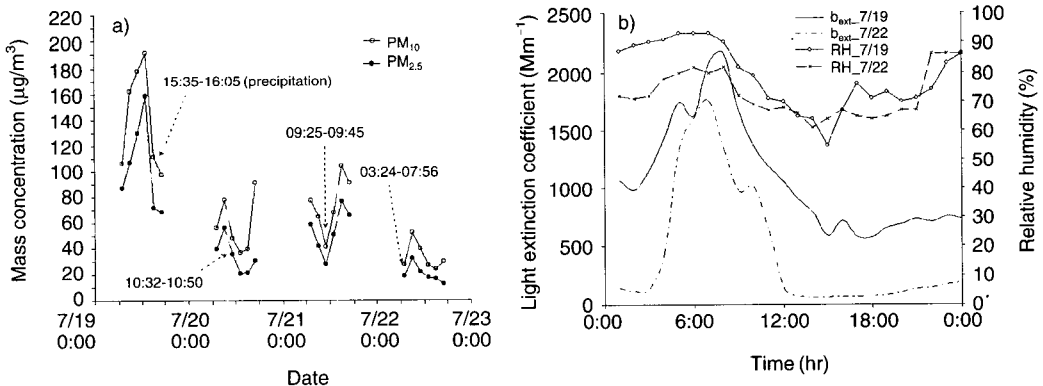


Fig. 5. Diurnal variations of PM<sub>10</sub> & PM<sub>2.5</sub> mass, light extinction coefficient, and relative humidity during the semi-continuous aerosol monitoring period. Time means starting and stopping point of rainfall.



의 질량농도 및 평균 상대습도가 각각  $68.6 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , 71.5%이었다. 같은 날 transmissometer에 의해 관측된 빛소멸계수의 변화를 그림 5(b)에 나타내었다. 빛소멸계수가 6~8시 평균  $1854 \text{Mm}^{-1}$ 로부터 12~14시 평균  $979 \text{Mm}^{-1}$ 까지 감소하는 동안 상대습도는 25.5%가 감소하였으나, 대기 중의 미세입자의 질량농도는  $72.1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 가 증가하였다. 반면에, 시정이 매우 양호한 날인 7월 22일을 살펴보면, 낮 동안(6~18시)의 평균 미세입자 및 조대입자의 농도는 각각  $20.1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ,  $13.3 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 이었으며, 낮 동안에 미세입자가  $12.8 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 부터  $32.6 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 까지, 조대입자가  $7.7 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 부터  $19.6 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 까지 변화였다. 6~8시의 미세입자의 질량농도 및 평균 상대습도는 각각  $18.9 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , 81%이었으며, 8~10시에는 각각  $32.6 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , 77%로 오전 중에 미세입자의 질량농도가 상승하다가, 10시 이후에 서서히 감소하여 16~18시에는 각각  $12.8 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , 66%로 감소하였다. 22일의 빛소멸계수의 변화를 살펴보면, 6~8시 평균  $1684 \text{Mm}^{-1}$ 로부터 14~16시 평균  $6 \text{Mm}^{-1}$ 까지 감소하는 동안 상대습도는 18.5%가 감소하였으며, 대기 중의 미세입자의 질량농도는 8~10시 평균값으로부터  $16.1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 이 감소하였다. Worst-case인 7월 19일에는 낮 동안에 상대습도는 감소하였으나, 미세입자의 농도가 증가하면서 시정이 빠르게 회복되지 못하였으며, best-case인 7월 22일에는 미세입자의 농도 및 상대습도가 모두 10시 이후에 감소하면서 시정이 빠르게 향

상되었다. 따라서 시정장애가 심각한 날에 상대습도가 낮은 낮 동안에도 쾌적한 시야를 확보하기가 어려운 원인은 입자상 물질이 증가하기 때문이다.

그림 6은 관측기간 동안의 빛소멸계수, 빛산란계수, 빛흡수계수의 시간평균 일변화를 나타내고 있다. Nephelometer로 측정되는 빛산란계수는 점오염원에 대한 관측이므로 먼오염원을 대상으로 transmissometer로 측정되는 빛소멸계수보다 높은 값이 관측되기도 하였다. 전반적으로 도시지역 시정장애를 유발시키는 원인은 빛을 흡수시키는 물질이 아닌 빛을 산란시키는 물질들에 의해 지배되고 있음을 알 수 있었으며, 1차 오염물질인 원소탄소에 지배적인 영향을 받는 빛흡수계수가 도시의 출퇴근시간에 높게 관측되었다.

### 3.3 일일 시계열 시정변화의 광·화학적 특성

미국 IMPROVE 기관의 수년간의 연구결과에 따르면, 미국 전역의 시정장애 현상의 주요 원인물질은 황산염이었다(IMPROVE, 2002). 특히 황산염은 상대습도 상승에 의한 산란효과의 증가효율이 다른 오염물질에 비해 높은 것으로 분석되었다. 그러나 우리나라의 시정장애는 미국의 경우와는 조금 다른 결과를 나타내고 있다. 즉, 광주시를 대상으로 시정장애의 원인을 분석한 결과에 의하면, 연평균 미세탄소성분이 시정장애의 약 34%, 황산염이 27%, 질산염이 14% 기여하는 것으로 나타났다(Kim et al., 2001b). 여기서 주목하고자 하는 것은 미세탄소입자 및 질산염의 주요 배출원이 이동오염원이며 이들이 광화학 반응에 관여한다는 것이다. 이미 알려진 바와 같이 광화학 반응은 매우 빠르게 진행되므로 에어로졸의 관측간격을 단축하여 에어로졸의 화학적 변화를 실시간 모니터링할 수 있어야 한다. 이러한 관점에서 본 연구는 에어로졸의 화학적 분석에 준실시간관측(semi-continuous monitoring)을 실시함으로써 빠른 시정변화의 원인을 보다 자세하게 규명하고자 하였다.

그림 7은 집중관측기간에 관측된 best-case인 7월 22일 및 worst-case인 7월 19일의 2시간 간격으로 분석된 에어로졸의 각 화학적 성분에 대한 빛소멸계수의 기여도를 나타내고 있다. Best-case인 7월 22일은 3시 24분부터 7시 57분까지 비가 내렸다. 그 영향으로 7월 21일 낮 동안(6~18시)의 각 오염물

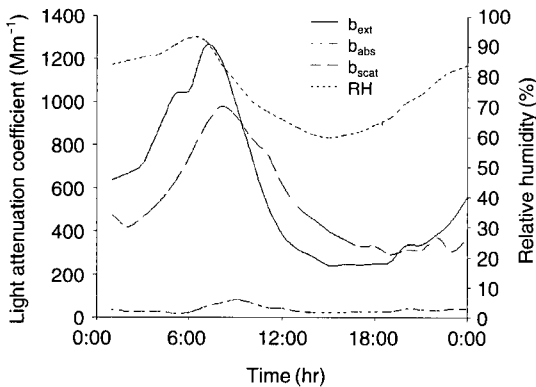


Fig. 6. Diurnal variations of hourly averaged light extinction, scattering, absorption coefficient, and relative humidity during the intensive monitoring period.

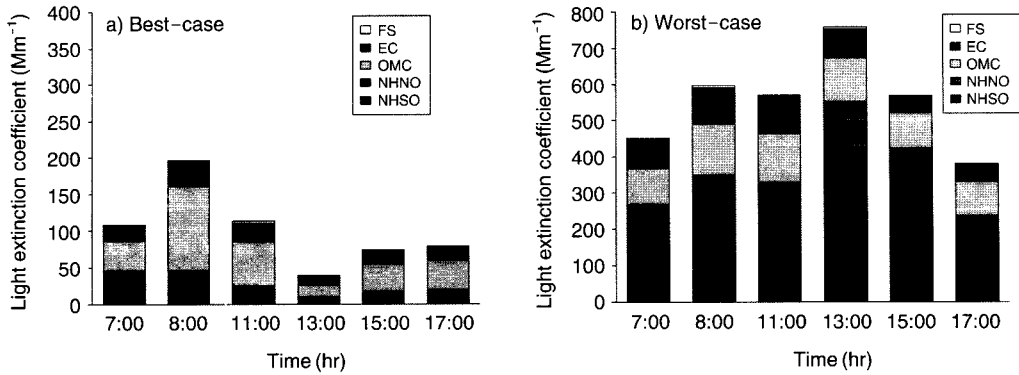


Fig. 7. Comparison of extinction budgets for chemical components in the fine fraction between the best-case (22nd July) and the worst-case (19th July) haze level during the 2-hour semi-continuous sampling periods. X-scale is the middle time between samplings.

Table 4. Mass concentrations for aerosol components reconstructed using modified IMPROVE protocol and RH-contributions of sulfate and nitrate salts to light extinction on 19th (worst-case) and 22nd (best-case) July during the intensive monitoring period.

Haze pattern	Time (hr)	f(RH)	Mass concentration					Light extinction budget for NHSO and NHNO					
			NHSO	NHNO	OMC	EC	FS	b <sub>RH,NHSO</sub>	b <sub>dry,NHSO</sub>	b <sub>wet,NHSO</sub>	b <sub>RH,NHNO</sub>	b <sub>dry,NHNO</sub>	b <sub>wet,NHNO</sub>
			μg/m <sup>3</sup>					Mm <sup>-1</sup>					
22nd July (best-case)	6~8	2.1	6.0	0.8	10.0	2.0	1.9	20	18	39	3	2	5
	8~10	2.0	6.4	1.3	29.1	3.1	3.6	19	19	38	4	4	8
	10~12	1.8	3.1	1.3	15.4	2.3	3.6	7	9	17	3	4	7
	12~14	1.9	0.7	0.9	4.1	1.3	0.9	2	2	4	2	3	5
	14~16	1.9	1.9	1.2	9.9	1.5	1.4	5	6	10	3	3	6
	16~18	1.8	2.2	1.2	10.3	1.8	1.8	5	6	12	3	4	7
19th July (worst-case)	6~8	2.7	20.8	12.2	25.0	8.0	2.7	107	62	169	62	36	99
	8~10	2.1	41.6	13.2	35.5	9.6	8.6	140	125	265	45	40	84
	10~12	1.8	45.4	14.5	34.0	10.0	3.9	115	136	251	36	43	80
	12~14	1.7	62.7	45.5	30.9	7.5	7.8	133	188	321	96	136	233
	14~16	2.3	35.7	26.2	24.7	4.5	2.4	137	107	244	101	79	179
	16~18	2.2	21.5	15.0	23.2	4.6	3.6	76	65	141	53	45	98

질들의 평균 질량농도(NHSO 23.9 μg/m<sup>3</sup>, NHNO 5.5 μg/m<sup>3</sup>, OMC 15.0 μg/m<sup>3</sup>, EC 4.1 μg/m<sup>3</sup>, FS 5.6 μg/m<sup>3</sup>)는 각각 75, 86, 28, 52, 66%가 감소하여 22일 6~8시 사이의 각 오염물질의 질량농도는 각각 NHSO 6.0 μg/m<sup>3</sup>, NHNO 0.8 μg/m<sup>3</sup>, OMC 10.7 μg/m<sup>3</sup>, EC 2.0 μg/m<sup>3</sup>, FS 1.9 μg/m<sup>3</sup>으로 분석되었다. 강우에 의한 직접적인 세정효과, 대기조건 및 오염물질의 배출정도에 의하여, 평균 61%의 에어로졸의 질량농도가 감소하였다. 특히 친수성이 강한 NHSO, NHNO의 21일 낮 동안 평균 질량농도는 22일 6~8시 사이에 각각 75, 85% 감소한 6.0 μg/m<sup>3</sup>, 0.8 μg/m<sup>3</sup>을 나타내었으

나, 친수성이 약하고 입경이 비교적 작은 미세탄소입자들(OMC & EC)의 경우 OMC가 29%, EC가 51% 감소하여 미세탄소입자가 낮은 제거율을 나타내었다. 그러나 동시에 출근시간이 시작되면서 각 오염물질의 농도가 서서히 증가하여, 표 4에서와 같이 7월 22일 8시에서 10시 사이에 각 오염물질의 농도가 가장 높게 관측되었으며, 교통량이 감소된 10시 이후에는 오전에 비하여 낮은 농도를 나타내었다. 특히 자동차에서 주로 발생되는 미세탄소입자(OMC & EC)들의 평균 질량농도는 출근 시간인 8시에서 10시 사이에 전체 농도의 69%를 차지함으로써, 대기

중의 미세탄소입자의 질량농도가 NHSO와 NHNO 보다 높았다.

7월 19일인 worst-case의 경우는 위와 다른 경향을 나타내었다. 7월 18일 각 오염물질의 평균 질량농도는 NHSO 17.3  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ , NHNO 9.2  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ , OMC 7.0  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ , EC 1.7  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ , FS 0.6  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 관측되었으며, 그림 3에서와 같이 19일의 시정거리는 18일 일 평균 시정거리 4.8 km보다 낮아진 3.5 km로 시정이 악화되는 상황이었다. 19일에는 6시 이후 교통량의 증가로 각 오염물질에 의한 빛소멸계수의 기여도가 그림 7(b)에서와 같이 14시까지 줄어들지 않고 계속 유지되거나 증가하는 현상이 나타났다. 기상청 자료에 의하면, 18일은 강우에 의한 세정도 없었으며 일 평균 풍속이 1.5 m/s로 바람도 강하게 불지 않아 대기의 순환이 원활하지 못한 상황이었다. 따라서 18일 발생한 1차 오염물질의 2차 오염물질로의 변환 및 19일 추가된 오염물질들로 인하여 19일 6시에서 8시 사이의 각 오염물질의 농도는 표 4에서와 같이 NHSO 20.8  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ , NHNO 12.2  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ , OMC 25.0  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ , EC 8.0  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ , FS 2.7  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 증가한 것으로 판단된다. 그림 7을 살펴보면, 6~8시에는 OMC가 NHSO보다 상위하기도 하였으나, 19일 낮 동안(6~18시) NHSO의 평균 질량농도는 38.0  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ , OMC는 28.9  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ , NHNO는 21.1  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 NHSO가 가장 높았다.

NHSO와 NHNO 두 화합물은 친수성이 매우 강하여 수증기와의 물리적인 결합을 통해 산란효과가 상대적으로 큰 입경 영역으로 성장하는 상대습도의 영향이 상승효과를 유도한다(Tang, 1996). 표 4에 나타난  $f(\text{RH})$ 는 건조입자( $\text{RH} < 40\%$ )에 대한 습윤입자의 산란비를 의미한다. 본 연구에서  $f(\text{RH})$ 는 IMPROVE 기관에서 개발된 함수를 사용하였다(Watson, 2002). 7월 19일 오전 중 상대습도에 의한 시정장애의 정도를 계산하여 표 4에 나타내었다. 습윤 NHSO 에어로졸에 의해 산란된 총 산란계수를  $b_{\text{wet, NHSO}}$ , 이 중 습도의 영향에 의해 증가된 산란계수를  $b_{\text{RH, NHSO}}$ , 건조 NHSO 에어로졸에 의해서만 영향을 받은 산란계수를  $b_{\text{dry, NHSO}}$ 으로 나타내고, NHNO의 경우도 같은 방식으로 표현하였다. 그 결과 상대습도가 비교적 높은 6시에서 10시 사이에는 NHSO, NHNO에 대한 상대습도의 영향이 평균 각각 57, 58%로 계산되었으며, 비교적 습도가 낮은 12시에서 14시 사이에는 모두

41%로 계산되었다. 수증기가 핵이 없이 균질한 입자를 만들려면 매우 오랜 시간이 걸린다. 이에 비하여,  $\text{SO}_2$  및  $\text{NO}_x$ 는 상당히 빠른 시간 내에 수증기와 결합하여 NHSO 및 NHNO 입자를 형성한다(Seinfeld and Pandis, 1998). 따라서 여름철과 같이 상대습도가 상대적으로 높은 계절에는 같은 양의 오염물질이더라도 친수성이 강한 NHSO, NHNO 입자는 상대습도에 의한 산란효과의 증가로 인하여 시정장애현상에 대한 기여도가 친수성이 약한 입자에 비하여 커 보일 수 있다. 표 4에서와 같이 7월 19일의 각 화합물질의 질량농도 중 NHSO는 6~8시 및 16~18시에 OMC의 평균 0.88배로 낮았으나, 그림 7(b)에서와 같이 같은 시각의 NHSO에 의한 빛소멸계수는 OMC보다 1.6배 높았다. 또한, 8~16시 사이에는 NHSO의 평균 질량농도는 OMC보다 약 1.5배 높았으나, NHSO에 의한 빛소멸계수는 OMC에 비하여 약 2.2배 높게 분석되었다. NHNO를 살펴보면, 낮 동안 NHNO의 평균 질량농도는 12~16시에 OMC보다 약 1.3배 높았지만, 그 외의 시간에는 OMC의 0.47배로 낮았다. NHNO에 의한 빛소멸계수는 12~16시에 OMC보다 1.9배로 높았고, 그 외의 시간에는 OMC의 0.77배로 낮았다. 결론적으로, NHSO와 NHNO의 OMC에 대한 빛소멸계수의 비는 OMC에 대한 질량 농도비보다 큰 값을 나타내었으며, 이것은 상대습도에 의한 입자의 산란효과와 밀접한 관계가 있다. 따라서 여름철 NHSO와 NHNO의 시정장애에 대한 기여도가 상승하는 것은 기상에 의한 영향이 적지 않은 역할을 한다는 것을 간과해서는 안 되며, 동시에 미세탄소입자의 영향이 과소평가되어도 안 될 것이다. 그렇지만, 표 4, 그림 5 및 그림 7이 보여 주듯이, best-case에서는 10시 이후에 입자의 질량농도가 감소하였지만, worst-case에서는 증가하는 경향을 나타내었으며, 7월 22일 낮 동안 각 오염물질의 평균 질량농도에 비하여 7월 19일의 각 오염물질의 평균 질량농도는 NHSO가 11.2배, NHNO가 19.0배, OMC가 2.2배, EC가 3.7배, FS가 2.2배로 평균 7.7배 높았다. 따라서, 시정장애현상은 기상변화에 영향을 받으면서 동시에 대기오염물질의 증가에 기인한 것임을 알 수 있다. 그림 8은 측정당시 광주시를 전경으로 매일 6시부터 2시간 간격으로 촬영된 사진 영상으로 실제 시정변화를 보여주고 있다. Best-case(7월 22일)의 경우 악화된 시정장애가 오전 중에 개

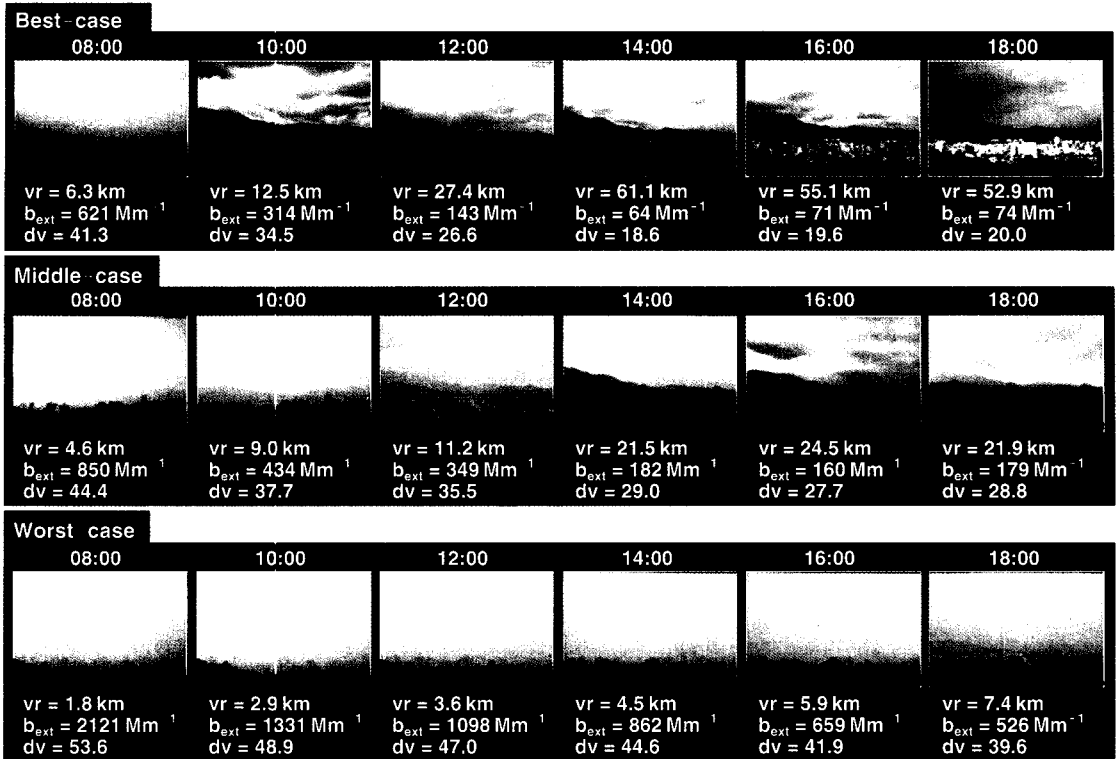


Fig. 8. Diurnal variations of scenic images by haze level during the intensive monitoring period.

선되었으나, worst-case(7월 19일)의 경우 낮 동안에도 오염물질의 질량농도가 크게 줄어들지 않아 악화된 시정의 개선이 늦어졌음을 보여주고 있다.

### 3.4 시정수준별 시정장애의 원인 분석

각 시정수준에 따른 1999년 여름 광주시 시정 모니터링 결과를 미세입자, 조대입자, 가스상 물질 중에 포함된 각 오염물질의 평균 소멸계수 기여도 및 측정된 질량농도, 빛소멸계수, PM<sub>10</sub>중 미세입자(D<sub>p</sub> < 2.5 μm)의 분율(R<sub>fine</sub>), 시정거리(VR)에 대하여 표 5에 요약하였다. 각 시정수준에 적용된 사례에 대한 평균 시정거리는 8.0 km로 best-case가 5회에 불과한데 반하여 middle-case는 14회, worst-case가 11회로 전반적으로 시정장애가 심했던 사례가 많아 평균 시정거리가 낮게 평가되었다. 시정장애가 심한 worst-case의 평균 시정거리는 4.4 km, 미세입자의 질량농도는 79.3 μg/m<sup>3</sup>를 나타내었으며, R<sub>fine</sub>이 0.70으로 미세입자가 조대입자(2.5 < D<sub>p</sub> < 10 μm)보다 상

대적으로 많이 존재하였다. 뿐만 아니라, 입자의 단위 질량당 소멸효율(extinction efficiency)도 미세입자의 경우는 5.8 ± 0.3 m<sup>2</sup>/g인데 반하여, 조대입자의 경우는 1.8 ± 0.1 m<sup>2</sup>/g로 미세입자가 조대입자보다 소멸효율이 3배 가량 높게 계산되었다. 즉, 광주시 시정장애현상은 주로 미세입자에 의해 발생되고 있음을 알 수 있었다. Worst-case의 각 오염물질에 의한 시정감쇄의 기여도에서는 NHSO와 NHNO의 평균 기여도의 합이 301 Mm<sup>-1</sup>로 계산되었으나, f(RH)가 2.41(평균 상대습도가 76%)로 기상에 의한 영향이 약 60%인 것으로 계산되었다. 다시 말해서, 같은 대기오염 조건에서 계절이 여름이 아닌 건조한(RH < 40%) 겨울이나 봄이었다면, NHSO와 NHNO의 평균 기여도는 123 Mm<sup>-1</sup>에 불과하므로, 이 두 오염원의 시정장애에 대한 기여도를 객관적으로 평가할 필요가 있다. 시정장애에 대한 기상의 영향은 낮 동안의 f(RH)가 2.06인데 비하여 밤 동안에는 3.62로서 밤에 더욱 영향을 많이 미치는 것으로 분석되었으며,

**Table 5. Light extinction budgets for aerosol components reconstructed using modified IMPROVE protocol and physical properties of aerosol by haze pattern.**

Haze pattern	Fine			Coarse			$b_{NO_2}$	$b_{Ray}$	Fine	Coarse	$R_{fine}^a$	f(RH)	$b_{ext}^b$	VR		
	NHSO	NHNO	OMC	EC	FS	NHSOc									SS	MD
	$Mm^{-1}$														$\mu g/m^3$	
Best-case	17	8	37	18	1	9	2	11	3	12	14.4	11.2	0.56	1.89	88	44.4
Middle-case	92	24	68	33	6	15	2	20	2	12	37.1	22.3	0.62	2.08	269	14.5
Worst-case	203	107	80	49	3	25	4	32	2	12	79.3	33.7	0.70	2.41	892	4.4
Daytime	116	45	71	40	5	18	3	24	2	12	48.4	23.7	0.67	2.06	462	8.5
Nighttime	184	70	31	19	1	24	4	20	2	12	46.5	27.6	0.63	3.62	644	6.1
Avg.	126	49	65	37	4	19	3	23	2	12	48.1	24.3	0.66	2.29	489	8.0
Std.	82	52	33	23	4	8	1	13	0	0	33.9	12.4	0.12	0.70	435	9.0

<sup>a</sup>: Fine mass fraction of  $PM_{10}$  mass concentration ( $PM_{2.5}/PM_{10}$ )  
<sup>b</sup>: Measured light extinction coefficient using transmissometer

그 결과 시정거리도 밤이 더 낮게 관측되었다. 조대 입자 영역에서는 미네랄 입자의 빛소멸계수가 평균  $23 Mm^{-1}$ 로 가장 높았으며, NHSOc가  $19 Mm^{-1}$ 로 분석되었고, 해염입자는  $3 Mm^{-1}$ 로 가장 적게 분석되었다. 시정장애에 대한 미세탄소입자의 영향은 밤 동안 보다 낮 동안에 높은 것으로 분석되었다. 낮 동안의 OMC 및 EC의 평균 소멸효과는 각각  $71, 40 Mm^{-1}$  인데 반하여 밤 동안은  $31, 19 Mm^{-1}$ 에 불과하였다. 이 두 물질은 인간 활동이 많은 낮 동안에 주로 배출되며, 특히 OMC는 광화학 반응과 밀접한 관계가 있기 때문이다. 그러나 이와는 반대로 NHSO, NHNO는 밤 동안에 높게 관측되었다. 왜냐하면, 밤 동안의 평균 상대습도가 약 88%로서 소멸효과에 대한 기상 영향에 의한 영향이 약 72%를 차지했기 때문이다. 기상 영향의 제거한 낮과 밤 동안의 NHSO, NHNO의 기여도는 각각  $57, 22 Mm^{-1}$ 와  $51, 19 Mm^{-1}$ 로 계산되어 관측기간 동안 두 물질에 의한 순수한 시정장애 현상은 밤 낮의 변화에 따라 두드러지지 않았다.

#### 4. 결 론

1999년 여름 광주시 시정 모니터링은 도시지역의 시정감쇄 현상에 대한 광학적, 화학적 및 기상학적 특성을 조사하기 위하여 실시간 측정이 가능한 광학계와 에어로졸에 대한 준실시간(semi-continuous) 측정 및 분석과 기상 요소의 종합적 해석을 도입하였다. 에어로졸에 대한 준실시간 측정결과를 통해 시

정이 매우 좋은 조건인 best-case에서 시정장애의 수준이 점점 악화됨에 따라 입자상 물질( $PM_{2.5}$  &  $PM_{10}$ )의 질량농도가 증가하기 때문에 일일 시정이 개선되는 시간이 다소 늦어졌으며, 일일 시정편차도 줄어들었다. 전반적으로 광주시 도시지역 시정장애를 유발시키는 원인은 빛을 흡수시키는 물질이 아닌 빛을 산란시키는 물질들에 의해 지배되고 있으며, 1차 오염물질인 원소탄소에 지배적인 영향을 받는 빛 흡수계수의 변화가 도시의 출퇴근시간과 밀접한 관계가 있는 것을 알 수 있었다. 특히 에어로졸의 2시간 간격 관측 분석결과로부터 출근시간인 8시에서 10시 사이의 미세탄소입자(OMC & EC)들의 농도가 전체 농도의 69%를 차지함을 밝혀냈으며, 이것은 도시지역 오염물질이 미세탄소입자와 상관성이 높음을 암시하였다. 또한, 강우 후 에어로졸들 중 미세탄소입자(OMC & EC)들의 제거율이 가장 낮게 분석됨으로써 미세탄소입자들은 강우에 의해서도 쉽게 제거되지 않음을 암시하였다. 한편, 시정장애현상이 심각했던 7월 19일은 상대습도가 비교적 높은 6시에서 10시 사이의 NHSO, NHNO에 대한 상대습도의 영향이 평균 각각 57, 58%로 계산되었으며, 비교적 습도가 낮은 12시에서 14시 사이에는 모두 41%로 계산되었고, NHSO는 6~8시 및 16~18시에 OMC의 평균 0.88배로 낮았으나, 빛소멸계수는 1.6배 높게 평가됨으로써 여름철과 같이 상대습도가 상대적으로 높은 계절에는 같은 양의 오염물질이더라도 친수성이 강한 입자들의 시정장애현상에 대한 기여도가 친수성이 약한 입자에 비하여 커 보일 수 있음을

보여 주었다. 뿐만 아니라, best-case인 7월 22일에는 10시 이후에 입자의 질량농도가 감소하였지만, worst-case인 7월 19일에는 증가하는 경향을 나타내었고, 22일 미세먼지의 총 질량농도가 19일보다 7.7배 높게 평가된 결과를 통해, 시정장애현상은 기상변화에 영향을 받으면서 동시에 대기오염물질의 증가에 기인한 것임을 밝혀내었다. 전체적으로 관측기간 중 미세먼지의 단위 질량당 소멸효율은  $5.8 \pm 0.3 \text{ m}^2/\text{g}$ 인데 반하여, 조대입자의 경우는  $1.8 \pm 0.1 \text{ m}^2/\text{g}$ 로 미세먼지가 조대입자보다 소멸효율이 3배 가량 높게 계산됨으로써 광주시 시정장애의 주요 원인은 미세먼지에 의해 발생하고 있었다. 시정장애에 대한 기상적 영향은 밤(18~6시)에 더욱 영향을 많이 미치는 것으로 분석되었으며, 조대입자 영역에서는 미네랄 입자의 빛소멸계수에 대한 기여도가 가장 높았으며, 시정장애에 대한 미세탄소입자의 영향은 밤 동안 보다 낮 동안에 높은 것으로 분석되었다. 그러나 NH<sub>2</sub>O, NHNO에 의한 기여도는 밤 동안에 높게 관측되었고, 특히 두 물질에 의한 순수한 시정장애현상은 밤낮의 변화에 따라 두드러지지 않았다.

일일 시정은 비교적 빠르게 변하고 있다. 즉, 시정 변화에 영향을 미치는 에어로졸의 질량농도, 입경분포 및 화학적 조성도 빠르게 변하고 있는 것이다. 이런 대기오염 물질의 시간적 변화에 대한 시정장애현상의 영향을 파악하기 위해서는 에어로졸에 대한 실시간 관측이 필수적이다. 본 연구는 낮 동안에만 2시간 간격의 준실시간 관측을 통해 에어로졸의 물리·화학적 특성을 조사하였다. 가까운 미래에 실시간으로 에어로졸을 관측할 수 있는 관측 장비가 개발되고, 분석 검출한계를 극복할 수 있는 신기술이 도래할 것이다. 따라서 본 연구에서 시도된 에어로졸에 대한 준실시간 관측은 과거와 미래의 연구에 대한 중도적인 연구결과를 제시할 수 있다고 판단된다.

## 사 사

본 연구는 광주과학기술원 환경모니터링신기술연구센터를 통한 한국과학재단 우수연구센터 지원금, 두뇌한국 BK21사업 지원금에 의한 것입니다. 시정 관측소 설치에 협조하여 주신 광주지방기상청 및 현대백화점광주지점 관계자 여러분들에게 진심으로 감사드립니다.

사드립니다.

## 참 고 문 헌

- 김필수(1988) 서울 대기 Aerosol의 물리적 특성: 가시광선의 산란, 한국대기보전학회지, 4(2), 28-37.
- 백남준, 김태오, 김용표, 문길주(1994) 시정장애현상 원인과 그 규명방법: 수도권 지역의 시정장애현상 연구를 위하여, 한국대기보전학회지, 10(1), 1-23.
- 이민희, 김양균, 원양수, 한의정, 신찬기, 정해동, 한자경(1985) 수도권 대기중의 스모그 현상에 관한 연구, 국립환경연구원보, 7, 45-61.
- 한진석, 김병곤, 김신도(1996) 1994년 수도권 지역에서의 시정과 미세 입자상물질 화학조성과의 관계해석, 한국대기보전학회지, 12(4), 377-387.
- Chow, J.C., J.G. Watson, Z. Lu, D.H. Lowenthal, C.A. Frazier, P.A. Solomon, R.H. Thuillier, and K.L. Manliano (1996) Descriptive analysis of PM<sub>2.5</sub> and PM<sub>10</sub> at regionally representative locations during SJVAQS/AUSPEX, Atmos. Environ., 30(12), 2079-2112.
- 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, 514-525.
- Horvath, H. (1981) Atmospheric visibility, Atmos. Environ., 15, 1785-1794.
- IMPROVE (2002) Interagency Monitoring of Protected Visual Environments-Data Resources, National Park Service, Ft. Collins, CO, 2002. <http://vista.cira.colostate.edu/IMPROVE>.
- Kim, K.W. (2000) Visibility impairment by acidic aerosol and carbonaceous particles in an urban atmosphere, Thesis for Master's degree, Kwangju Institute of Science and Technology, 33-34.
- Kim, K.W., Z. He, and Y.J. Kim (2003) Physico-chemical characteristics and radiative properties of Asian Dust particles observed at Kwangju, Korea during the 2001 ACE-Asia IOP, J. Geophys. Res., revised manuscript (Oct. 11, 2003).
- Kim, K.W., Y.J. Kim, and S.J. Oh (2001a) Visibility impairment during Yellow Sand periods in the urban atmosphere of Kwangju, Korea, Atmos. Environ., 35-30, 5157-5167.
- Kim, Y.J., K.W. Kim, and S.J. Oh (2001b) Seasonal characteristics of haze observed by continuous visibility monitoring in the urban atmosphere of Kwangju, Korea, Environ. Monitor. Assess., 70, 35-46.

- Malm, W.C., J.V. Molenaar, R.A. Eldred, and J.F. Sisler (1996) Examining the relationship among atmospheric aerosols and light scattering and extinction in the Grand Canyon area, *J. Geophys. Res.*, 101, 19,251-19,265.
- Richard, T., L. Hildemann, R. Kamens, S. Lee, W.C. Malm, S. Pandis, J. Pankow, J. Schauer, J.G. Watson, and B. Zielinska (2002) Secondary Organic Aerosols Research Strategy to Apportion Biogenic/Anthropogenic Sources: An Outcome of the First Secondary Organic Aerosol Workshop, February 4-5, Desert Research Institute, Reno, Nevada, USA.
- Parungo, F., C. Nagamoto, M.Y. Zhou, and A.D.A Hansen (1994) Aeolian transport of aerosol black carbon from China to the ocean, *Atmos. Environ.*, 28, 3251-3260.
- Pettijohn, F.J. (1949) *Sedimentary Rocks*, Harper & Brothers, New York.
- Seinfeld, J.H. and S.N. Pandis (1998) *Atmospheric Chemistry and Physics from Air Pollution to Climate Change*, John Wiley & Sons, New York.
- Tang, I.N. (1996) Chemical and size effects of hygroscopic aerosols on light scattering coefficients, *J. Geophys. Res.*, 101, 19,245-19,250.
- Turpin, B.J. and H.J. Lim (2001) Species contributions to PM<sub>2.5</sub> mass concentrations: Revisiting common assumptions for estimating organic mass, *Aerosol Sci. Technol.*, 35(1), 602-610.
- U.S. Environmental Protection Agency, Visibility monitoring guidance, EPA-454/R-99-003, 1999.
- Van de Hulst, H.C. (1981) *Light Scattering by Small Particles*, John Wiley & Sons, New York.
- Watson, J.G. (2002) Visibility: Science and regulation, *J. Air & Waste Manage. Assoc.*, 52, 628-713.
- White, W.H. and P.T. Roberts (1977) On the nature and origins of visibility-reducing aerosols in the Los Angeles air basin, *Atmos. Environ.*, 11(9), 803-811.