

에어로졸의 광학 및 화학 특성 준실시간 모니터링을 통한 서울지역 시정 감쇄 분석

Characteristics of Visibility Impairment by Semi-Continuous Optical and Chemical Property Monitoring of Aerosols in Seoul

박종성 · 박승명 · 송인호 · 신혜정* · 홍유덕

국립환경과학원 기후대기연구부 대기환경연구과

(2015년 4월 14일 접수, 2015년 5월 26일 수정, 2015년 7월 3일 채택)

Jong-Sung Park, Seung-Myung Park, In-Ho Song, Hye-Jung Shin* and You-Deog Hong

Department of Air Quality Research, Climate and Air Quality Research Division,

National Institute of Environmental Research

(Received 14 April 2015, revised 26 May 2015, accepted 3 July 2015)

Abstract

The characteristics of aerosol light extinction were investigated by comparing measured and calculated extinction coefficient to understand the contribution of air pollutants on visibility impairment for data during 4 months (Jan ~ April), 2014. The integrated nephelometer and aethalometer system were installed to measure the scattering and absorption coefficients of aerosol as well as BAM 1020, MARGA, semi-continuous OCEC analyzer, and online-XRF to calculate the extinction coefficient. The IMPROVE_2005 equation was used to determine the contributions of different chemical components on visibility impairment in $PM_{2.5}$ and PM_{10} due to highest correlation with measured data. Sulfate, nitrate, and organic mass by carbon (OMC) of fine aerosol were the major contributors affecting on visibility impairment. Total contributions to light extinction were calculated as $631.0 Mm^{-1}$ for the worst-case and $64.4 Mm^{-1}$ for the best-case. The concentrations of aerosol component for the worst-case were 38.4 times and 45.5 times larger than those of the best-case for $(NH_4)_2SO_4$ and NH_4NO_3 , respectively. At lower visibility condition, in which extinction coefficient was higher than $400 Mm^{-1}$, extinction coefficient varied according to the relative humidity variation regardless of $PM_{2.5}$.

Key words: Visibility, Extinction budget, Nephelometer, Aethalometer, Seoul intensive atmospheric monitoring station

*Corresponding author.

Tel : +82-(0)2-3157-0372, E-mail : shjoung@korea.kr

1. 서 론

현대기술의 발전과 급속한 도시화로 인해 인위적인 에어로졸 배출량은 지속적으로 증가하고 있다. 특히 수도권 지역의 초미세먼지 농도는 1995년 이후 점차 증가하는 추세로 보고되고 있으며, 이에 따라 평균 시정도 감소하고 있는 추세이다(NIER, 2005). 시정은 인간의 육안으로 물체를 식별할 수 있는 최대거리를 나타내는 것으로 대기 중의 안개, 먼지 등 부유물질의 혼탁도에 좌우된다(Kim, 1998). 혼탁도는 대기 중 입자상 물질과 가스상 물질에 의한 빛의 흡수 및 산란에 따른 빛의 소멸율과 밀접한 관계가 있다. NIER (2006)에 따르면 일반인의 대부분은 시정 감소로 대기오염의 악화를 파악하며, 이는 곧 시정의 개선은 국민이 체감하는 삶의 질을 향상시키는 것을 의미한다(NIER, 2013). 이에 따라 미국 및 유럽 선진국들은 시정분야에 대한 연구를 활발히 하고 있으며, 인체에 유해할 뿐만 아니라 시정에도 큰 영향을 미치는 초미세먼지($PM_{2.5}$)에 대한 화학적, 광학적 특성을 실시간으로 관측, 분석하도록 권고하고 있다(IMPROVE, 2011). 미국은 로스앤젤레스의 광화학 스모그(LA Smog) 발생 이후 실질적인 대기질 관리를 위해 1970년대부터 시정네트워크를 구성하였으며(IMPROVE, Inter-agency Monitoring of Protected Visual Environments), 20세기 후반에 시정장애 현상의 원인에 대한 잠정적인 연구 결과를 제시하였다(NIER, 2006). 위 결과에 따르면, 시정변화는 대기오염을 유발시키는 가스상·입자상 물질의 화학조성 및 기상현상에 큰 영향을 받으며, 일일 시계열 변화가 빠른 것으로 보고되었다(Kim *et al.*, 2001; Larson and Cass, 1989; Dzuby *et al.*, 1982). 우리나라에서도 1980년대 후반부터 시정에 관한 연구가 시작되었고, 최근에는 입자의 입경분포와 화학적 조성뿐만 아니라 광학적 특성에 관한 연구가 병행되고 있다(Kim *et al.*, 2001). Baik *et al.* (1994)은 서울지역 광화학스모그 모사를 위해 PM_1 , $PM_{2.5}$, PM_{10} 내의 황산염, 질산염, 유기탄소의 산란효율을 상대습도에 따라 정량하기 위한 실험식을 소개하였다. Kim *et al.* (1995)은 간단한 실험식으로 총먼지량과 황산염, 질산염에 대한 상관관계를 제시하였다. 또한 Han *et al.* (1996)은 시정장애 현상에 황산염, 질산염, 탄소성분의 기여도가 높음을 강조하였고, Kim

et al. (2001)은 황사에 의한 시정장애를 정량화하기 위하여 1993년 미국 IMPROVE에서 개발한 에어로졸에 대한 빛 소멸 효율을 조대입자 영역을 고려하여 수정함으로써 우리나라에 적합한 빛소멸 관계식을 제안하였다(NIER, 2005).

빛의 산란과 흡수에 의한 시정감소 현상은 황산염, 질산염, 유기성분 및 탄소성분을 주성분으로 하는 초미세먼지($PM_{2.5}$)가 큰 비율을 차지하는 도시지역에서 비도시 지역에 비하여 두드러지게 나타난다(Kim *et al.*, 2001). 황산염과 질산염, 일부 유기화합물은 대기 중 수분을 매개체로 성장하여 매우 큰 산란 효과를 초래할 수 있으며(Tang, 1996), 원소탄소 입자는 가시광선의 대부분을 흡수하여, 단위질량당 흡수효과가 다른 입자에 비하여 매우 높은 특징을 가지고 있다(Kim *et al.*, 2001; Parungo *et al.*, 1994). 이와 같이 시정은 황산염, 질산염 및 탄소입자에 큰 영향을 받으며, 이외에도 지각성분과 조대입자(Coarse particle, $PM_{10-2.5}$)의 농도에 영향을 받는다. 최근까지 선행연구들은 대부분 24시간 혹은 12시간 간격으로 에어로졸을 필터 포집 후 화학분석 결과로 소멸계수를 도출하여 왔다(Kim *et al.*, 2001; Han *et al.*, 1996; Kim *et al.*, 1995; Baik *et al.*, 1994). 그러나 본 연구에서는 상대습도와 대기의 상태에 따라 빠르게 변하는 시정을 분석하기 위하여 1시간 간격의 준실시간 화학분석 자료를 소멸계수 산출에 이용하였다.

본 연구에서는 우리나라 대도시 대기질의 개선을 직접적으로 체감할 수 있는 시정의 향상을 위하여 여러 선행연구에서 제안한 에어로졸 성분에 의한 빛의 소멸 관계식 중 수도권 대기질에 가장 적합한 관계식을 찾아 시정감소의 주요 원인이 되는 입자성분과 그 특성을 규명하고자 하였다.

2. 연구 방법

2.1 측정 방법

본 연구를 위해 서울시 은평구 불광동에 위치한 수도권 대기오염집중측정소($37^{\circ}36'N$, $126^{\circ}56'E$, 67 m a.s.l.)에서 2014년 1월 1일부터 4월 30일까지 PM_{10} 과 $PM_{2.5}$ 임팩터 및 사이클론이 연결된 다양한 모니터링 장비들이 병렬로 가동되었다. 화학적 특성에 따른 빛의

Table 1. Composition of the total light extinction coefficient.

Light extinction coefficient (b_{ext})				
Particle			Gas	
Absorption (b_{ap})	Scattering (b_{sp})		Absorption (b_{ag})	Scattering (b_{Ray})
	Fine ($b_{scat,fine}$)	Coarse ($b_{scat,coarse}$)		

소멸계수 산출을 위하여 입자상 물질인 PM_{10} 과 $PM_{2.5}$ 질량농도의 경우 β -ray 흡수법을 사용하는 BAM 1020 (MetOne Ins., US)으로 측정하였고, $PM_{2.5}$ 내 이온 및 탄소, 금속성분 농도는 각각 MARGA (Monitor for Aerosols & Gases in Ambient Air, Applikon Analytical, NED), Semi-continuous OCEC analyzer (Sunset Lab., US), Xact-620 (XRF, Cooper Co., US)를 사용하여 1시간 간격 분석을 실시하였다. 각 장비별 상세 측정방법은 Park *et al.* (2012)에 제시되어 있다. 또한, 입자의 광학적 특성에 따른 빛의 소멸계수 산출을 위하여 nephelometer (3563, TSI Co., US)와 aethalometer (AE-31, Magee Sci., SI)로 파장별 산란 및 흡수계수를 5분 간격으로 실시간 모니터링하였다.

2.2 광학 특성에 의한 빛의 소멸계수

시정을 결정하는 빛의 소멸계수(b_{ext})는 입자와 가스의 산란계수(b_{scat})와 흡수계수(b_{abs})로 표현된다. 산란계수와 흡수계수는 다시 입자에 의한 산란계수(b_{sp})와 가스에 의한 산란계수(b_{Ray}), 입자에 의한 흡수계수(b_{ap})와 가스에 의한 흡수계수(b_{ag})로 세분화된다. 또다시 입자의 산란계수는 초미세먼지에 의한 산란계수($b_{scat,fine}$)와 조대입자에 의한 산란계수($b_{scat,coarse}$)로 나눌 수 있다. 이를 정리하면 표 1과 같다.

여기서, b_{Ray} 는 대기 산소와 질소가스에 의한 광산란계수로 해수면에서 파장 550 nm의 Rayleigh 산란계수($0.1226 \times 10^{-4} m^{-1}$)이다. b_{ag} 는 NO_2 가스에 의한 빛의 흡수계수를 의미하며, Hodkinson 식에 의해 $b_{ag,[km-1]} = 0.33[NO_2]_{[ppm]}$ 로 나타낼 수 있다(Malm *et al.*, 1996). b_{ap} 는 aethalometer의 520 nm 측정값을 이용하였고(NIER, 2012; Paredes-Miranda *et al.*, 2009), 파장별 밀도를 거리의 역수로 나타낸 선형-흡수계수(linear absorption coefficient)는 520 nm의 질량-흡수계수(mass absorption coefficient, sigma) $28.1 m^2/g$ 를 적용하여 산출하였다. b_{sp} 는 nephelometer로 550 nm에서 Beer-Lambert 법칙을

적용하여 측정한 산란계수를 이용하였다(IMPROVE, 2011). 광학적 소멸계수 측정에 사용된 aethalometer와 nephelometer 자료의 신뢰성 확인을 위해 입자의 질량 농도를 이용하여 몇 가지 검증절차를 거쳤다. 첫째, 입자의 광소멸계수는 $PM_{2.5}$ 의 농도에 지배적으로 영향을 받는다는 선행연구에 따라 $PM_{2.5}$ 와 산란, 흡수계수와와의 선형성을 검토하였고, 95%의 신뢰수준을 벗어난 값들은 대상에서 제외하였다. 둘째, 미 산란(Mie scattering) 영역에서 파장이 낮을수록 빛 소멸률이 증가하는 조건을 충족시키지 않는 값들은 제외하였다(Eun *et al.*, 2013). 이러한 검증절차를 거친 결과, 전체 자료 중 약 2.1% (731/34272) 정도가 제거되었다.

2.3 화학적 특성에 의한 빛의 소멸계수

시정장애를 유발시키는 화학적 성분은 생성과정에 따라 1차와 2차 대기오염물질로 구분한다. 시정연구에 고려되어지는 1차 오염물질은 원소탄소, 미세 토양입자 및 NO_2 기체 등이 있으며, 2차 오염물질은 황산암모늄, 질산암모늄, 유기물 등이 있다. 에어로졸 화학성분에 따른 빛의 소멸관계식을 다룬 여러 선행연구들은 입자의 산란계수를 계산하는데 초미세먼지에 의한 영향과 조대입자에 의한 영향으로 나누어 입자 산란계수를 산출하였다.

여러 선행연구들이 제안한 소멸관계식을 표 2에 제시하였다. IMPROVE_1993은 미국의 IMPROVE에서 미국 전역에서의 수년간에 걸친 연구결과를 토대로 초창기에 제시한 화학성분에 의한 빛의 소멸관계식이며, IMS_95는 미국에서 1995년 Integrated Monitoring Study 기간 동안 캘리포니아 San Joaquin Valley에서 수행한 광학연구에서 제시한 관계식이다. KIM_01은 Kim *et al.* (2001)이 황사가 자주 발생하는 한반도의 실정에 맞게 조대입자 영역을 고려하여 IMPROVE_1993를 개선하여 제시한 것이며, IMPROVE_2005는 입자 농도와 크기에 상관없이 일괄적으로 적용한 기존의 습

Table 2. Composite equation of reconstructed light extinction coefficient.

	$b_{\text{scat, fine}}$	$b_{\text{scat, coarse}}$	b_{Ray}	b_{ag}	b_{ap}	Additional constant
IMPROVE_1993	$3f(\text{RH})\{[\text{NH}_2\text{SO}_4] + [\text{NHNO}_3]\} + 4[\text{OMC}] + 1[\text{FS}]$	0.6[CM]	b_{Ray}	$b_{\text{abs, NO}_2}$	10[EC]	—
IMS_95	$2.1(1-\text{RH}/100)^{-0.7}\{[\text{NH}_2\text{SO}_4] + [\text{NHNO}_3]\} + 2.8(1-\text{RH}/100)^{-0.2}[\text{OMC}] + 2[\text{FS}]$	0.6[CM]	b_{Ray}	$b_{\text{abs, NO}_2}$	10[EC]	—
KIM_01	$3f(\text{RH})\{[\text{NH}_2\text{SO}_4] + [\text{NHNO}_3]\} + 4[\text{OMC}] + 1[\text{FS}]$	$0.4[\text{SS}] + 1.0[\text{NH}_2\text{SO}_4] + 0.77[\text{MD}]$	b_{Ray}	$b_{\text{abs, NO}_2}$	10[EC]	—
IMPROVE_2005	$2.2f_s(\text{RH})[\text{Small Sulfate}] + 4.8f_L(\text{RH})[\text{Large Sulfate}] + 2.4f_s(\text{RH})[\text{Small Nitrate}] + 5.1f_L(\text{RH})[\text{Large Nitrate}] + 2.8[\text{Small Organic Mass}] + 6.1[\text{Large Organic Mass}] + 1[\text{FS}]$	$1.7f_{\text{ss}}(\text{RH})[\text{SS}] + 0.6[\text{CM}]$	b_{Ray}	$b_{\text{abs, NO}_2}$	10[EC]	—
NIER_06	$0.91(3[\text{NH}_2\text{SO}_4](1-\text{RH}/100)^{-0.7}) + 1.34(3[\text{NHNO}_3](1-\text{RH}/100)^{-0.7}) + 1.06(4[\text{OMC}](1-\text{RH}/100)^{-0.4}) + 2[\text{FS}]$	0.6[CM]	—	—	0.98 (10[EC])	153.53

NH₂SO₄: (NH₄)₂SO₄; NHNO₃: NH₄NO₃; OMC: Organic mass by carbon; FS: Fine Soil; EC: Elemental Carbon
 NH₂SO₄: Coarse (NH₄)₂SO₄ [nss-SO₄²⁻]; SS: Sea-salt; MD: Mineral dust; CM: Coarse mass
 b_{Ray} : Rayleigh scattering coefficient; $b_{\text{abs, NO}_2}$: Absorption coeff. by NO₂

도 factor ($f(\text{RH})$)에 대한 오류를 최소화하기 위하여 습도 factor를 세분화하여 수정한 최근의 IMPROVE 관계식이다. NIER_06은 국립환경과학원(2006)에서 관측 및 분석한 자료를 활용하여 다변량선형회귀분석을 통해 결정된 각 에어로졸 성분에 대한 빛 소멸율을 계산하여 도출한 관계식이다.

$$[\text{Large Sulfate}] = \frac{[\text{Total Sulfate}]}{20 \mu\text{g}/\text{m}^3} \times [\text{Total Sulfate}],$$

for $[\text{Total Sulfate}] < 20 \mu\text{g}/\text{m}^3$ Eq. 1.

$$[\text{Large Sulfate}] = [\text{Total Sulfate}],$$

for $[\text{Total Sulfate}] \geq 20 \mu\text{g}/\text{m}^3$ Eq. 2.

$$[\text{Small Sulfate}] = [\text{Total Sulfate}] - [\text{Large Sulfate}]$$

Eq. 3.

IMPROVE_2005 관계식은 다른 소멸관계식과 다르게 황산염과 질산염, 유기탄소 농도의 크기분포를 고려하여 『Small-』과 『Large-』로 구분하였다. 식 1~3에 Large Sulfate와 Small Sulfate의 관계식을 나타내었고, Nitrate와 Organic mass의 경우도 같은 관계식으로 산출된다. 습도에 따른 입자 크기와 성분별 성장계수인 $f_s(\text{RH})$, $f_L(\text{RH})$, $f_{\text{ss}}(\text{RH})$ 는 IMPROVE Report의 Revised IMPROVE Algorithm 3에 제시되어 있다(IMPROVE,

Table 3. Variables and equations for visibility impairment of aerosol components applied in this study.

Particle size range	Components	Equations
$D_p < 2.5 \mu\text{m}$	NH ₂ SO ₄	$1.375[\text{SO}_4^{2-}]$
	NHNO ₃	$1.29[\text{NO}_3^-]$
	OMC	$1.9[\text{OC}]$
	FS	$3.73[\text{Si}] + 1.63[\text{Ca}] + 2.42[\text{Fe}] + 1.94[\text{Ti}]$
	EC	[EC]
$2.5 < D_p < 10 \mu\text{m}$	NH ₂ SO ₄	$1.375\{[\text{SO}_4^{2-}] - [\text{SS}]\}$
	SS	$1.8[\text{Cl}^-]$
	MD	$[\text{CM}] - [\text{NH}_2\text{SO}_4] + [\text{SS}]$
	CM	$[\text{PM}_{10}] - [\text{PM}_{2.5}]$
Gas phase	b_{Ray}	Altitude dependent
	$b_{\text{abs, NO}_2}$	$0.33[\text{NO}_2]\text{ppb}$

2003). 표 3은 이번 연구에서 사용한 화학성분들의 산출식으로 황산암모늄(NH₂SO₄)과 질산암모늄(NHNO₃)은 각각 황산이온과 질산이온에 1.375와 1.29의 몰상수를 곱하여 계산하였고, 유기물(OMC)은 일반적으로 유기탄소의 질량농도에 OM/OC비인 경험상수 k 값을 곱하여 산출한다. 여러 선행연구들은 지역 및 사례별로 1.2~2.4의 k 값이 사용된다고 알려져 있으며(Frank, 2006; El-Zanan *et al.*, 2005), IMPROVE network에서 PM_{2.5}에 대한 OM/OC비를 산정한 결과 각 측정지점의

특성 따라 1.3~3.1까지 큰 편차를 보이는 것으로 나타났다(Turpin and Lim, 2001). 본 연구에서는 식 4를 이용하여 해당기간 동안 수도권 대기질의 특성이 고려되어 산출된 값인 1.9를 사용하였다.

$$k = \frac{\{[PM_{2.5}] - ([NHSO] + [NHNO] + [EC] + [FS])\}}{[OC]} \quad \text{Eq. 4.}$$

선행연구에서 제시한 관계식들은 토양입자(FS) 산출시 주요토양산화물인 Al_2O_3 , SiO_2 , CaO , K_2O , FeO , Fe_2O_3 , TiO_2 등에 대하여 MgO , NaO , H_2O , carbonate (CO_3^{2-}) 성분을 보정하여 계산된 IMPROVE의 구성관계식을 이용하였다. 본 연구에서는 XRF로 측정된 Al의 최소검출한계가 높은 것을 감안하여 Al_2O_3 를 SiO_2 의 몰상수로 변환한 관계식을 이용하였다(IMPROVE, 2011; Frank, 2006; NIER, 2006). 조대입자는 Kim *et al.* (2001)이 제시한 바와 같이 조대영역의 황산염입자

($NHSO_c$), 해염입자(SS) 및 미네랄입자(MD)로 계산하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 빛 소멸계수 관계식 비교

화학적 특성에 따른 빛의 소멸계수 산출을 위하여 2014년 1월 1일부터 4월 30일까지 측정된 입자의 화학적 성분들을 질량농도 수지(mass balance)로 검증하였다. 재구성된 초미세먼지의 농도(RFM; reconstructed fine mass concentration)는 식 5로 산출하였다.

$$FRM = [NHSO] + [NHNO] + [OMC] + [EC] + [Soil] \quad \text{Eq. 5.}$$

재구성된 초미세먼지의 농도는 측정된 $PM_{2.5}$ 질량농

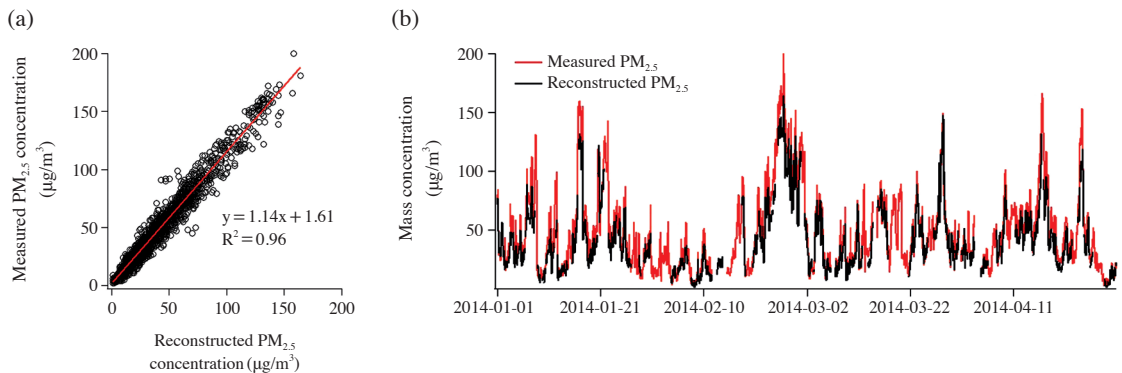


Fig. 1. (a) The correlation between measured and reconstructed $PM_{2.5}$ concentration; (b) time series of both data.

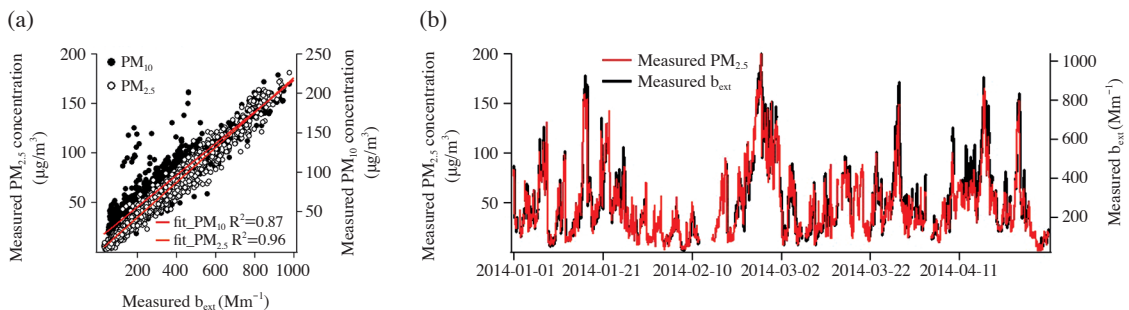


Fig. 2. (a) The correlation between measured mass concentration and measured b_{ext} from nephelometer and aethalometer; (b) time series of both data.

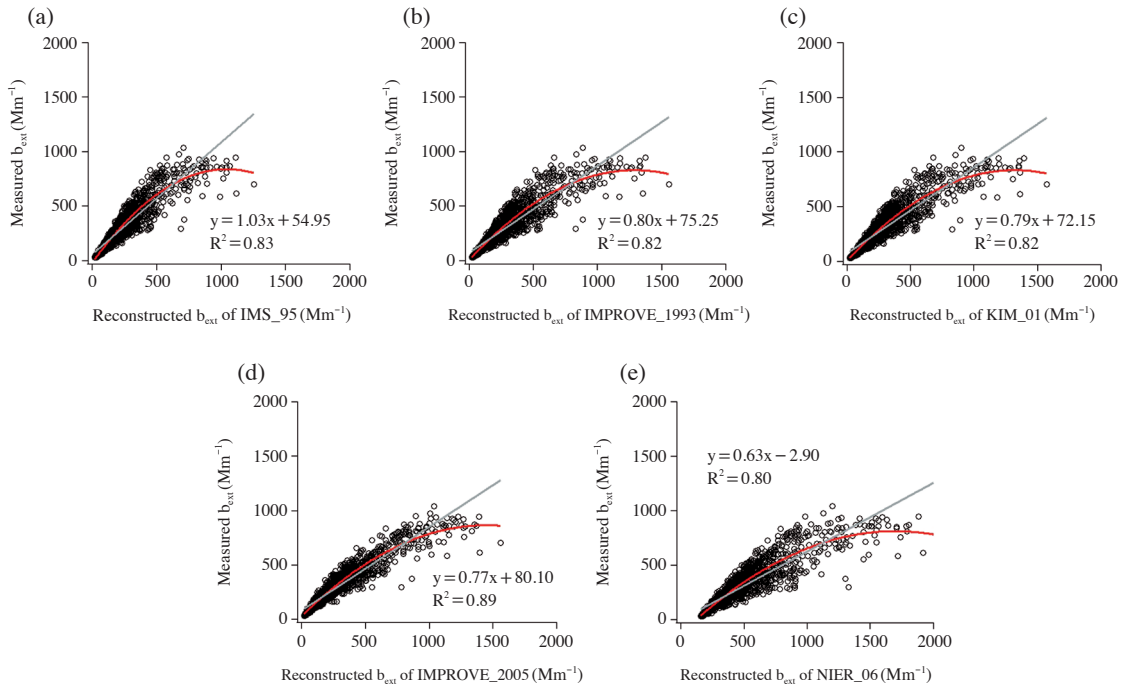


Fig. 3. Correlation between measured b_{ext} and reconstructed b_{ext} from (a) IMS_95, (b) IMPROVE_1993, (c) KIM_01, (d) IMPROVE_2005 and (e) NIER_06 equation.

도와 비교하여 검증하였다. 그림 1을 보면 기울기는 1.14로 연속자동측정기에 의해 측정된 값이 화학성분 식으로 재구성된 값보다 약 14% 높은 농도를 보였다. 하지만 상관관계는 0.96으로 높은 상관성을 보여주었다. 그림 2는 nephelometer와 aethalometer로 측정된 입자의 총 소멸계수를 측정된 $PM_{2.5}$, PM_{10} 와 비교한 결과이다. 총 소멸계수와 $PM_{2.5}$, PM_{10} 의 상관관계는 각각 0.96, 0.87로 나타나 b_{ext} 를 측정하는 데 사용된 nephelometer와 aethalometer의 데이터 검증과 동시에 $PM_{2.5}$ 가 PM_{10} 보다 시정과 밀접한 관계가 있다는 것을 보여주었다.

측정된 총 소멸계수를 화학성분에 따른 5가지 빛의 소멸관계식에서 산출된 재구성 b_{ext} 와 비교·분석하였다. 그림 3을 보면 IMS_95, IMPROVE_1993, KIM_01, IMPROVE_2005, NIER_06의 R^2 값이 각각 0.83, 0.82, 0.82, 0.89, 0.80으로 나타나 재구성 관계식들이 측정된 b_{ext} 와 비교적 양호한 상관관계를 보이는 것으로 나타났다. 측정된 b_{ext} 와 재구성된 b_{ext} 의 기울기를 살펴보면 b_{ext} 500 Mm^{-1} 이하에서는 기울기가 1에 가깝다가 500

Mm^{-1} 이상으로 증가할수록 기울기가 급격히 낮아지는 경향을 보였으며, IMS_95 관계식을 제외한 IMPROVE_1993, KIM_01, IMPROVE_2005, NIER_06 식의 기울기가 각각 0.80, 0.79, 0.77, 0.63로 나타나 측정된 b_{ext} 가 재구성 b_{ext} 보다 낮은 경향을 보였다. 이는 저시정으로 갈수록 측정된 b_{ext} 가 과소평가 되는 것을 의미하는데, Kim and Kim (2003)이 transmissometer와 nephelometer, aethalometer로 측정된 b_{ext} 를 비교한 연구결과에서 b_{ext} 가 높은 수준으로 증가할수록 nephelometer와 aethalometer의 b_{ext} 측정값이 transmissometer에서 산출된 b_{ext} 값에 못 미치는 것과 같은 결과이다. Nephelometer는 입자의 기하 부피 평균 직경(geometric volume mean diameter, D_{gv}) 1 μm 이상에서 산란계수를 과소평가한다는 선행연구 결과에서 그 원인을 찾을 수 있다(Anderson *et al.*, 1996). 또한, nephelometer는 시료 유입구로 들어오는 에어로졸의 온도와 장비 내부의 온도차로 생기는 내부 벽면의 습기 응결로 인한 산란오차를 최소화하기 위하여 자체히터가 내장되어 있으나(Shim *et al.*, 2008), 본 연구에서는 낮은 온도 조건에서

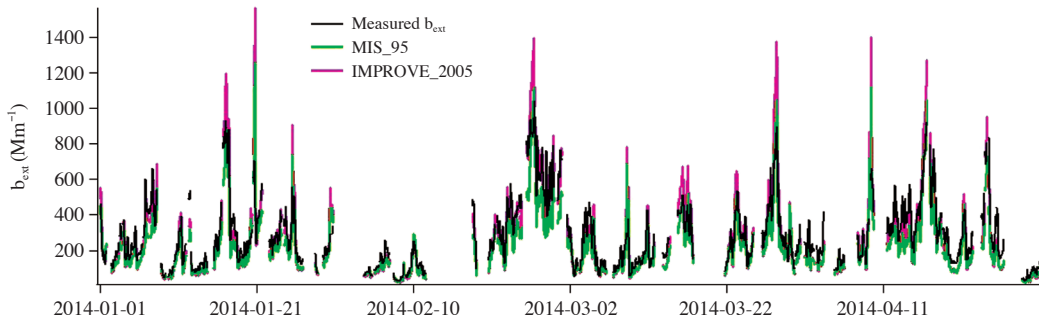


Fig. 4. Time series of measured light extinction coefficient and reconstructed light extinction coefficient from MIS_95 and IMPROVE_2005.

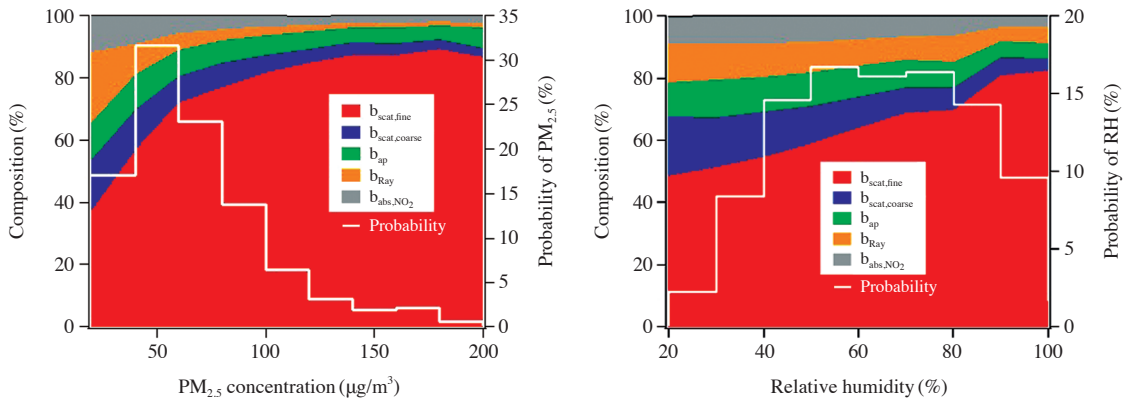


Fig. 5. The composition of each extinction coefficients along with (a) $PM_{2.5}$ mass concentration and (b) relative humidity.

가동되어야 하는 여러 장비들과 함께 설치·가동되어 히터가 충분히 제 역할을 못했을 가능성이 있다. 향후 이러한 측정오차에 대한 연구는 추가로 진행할 예정이다.

입자의 성분농도에 따른 소멸계수에 대한 재구성 관계식 중 측정된 b_{ext} 의 절대값을 가장 근사하게 모사한 식은 기울기가 1.03으로 나타난 MIS_95 식이며, 습도에 의한 인자를 농도 및 성분별로 세분화($f_s(RH)$, $f_L(RH)$, $f_{ss}(RH)$)하여 적용한 IMPROVE_2005 관계식이 R^2 값 0.89로 측정된 b_{ext} 와 가장 상관관계가 높게 나타났다. 그림 4에 위의 두 가지 관계식과 측정된 b_{ext} 의 시계열을 나타내었다. MIS_95식의 경우 전체기간에 대해서는 b_{ext} 의 절대값을 가장 근사하게 모사하나 b_{ext} 이 높거나 낮은 경우 측정 b_{ext} 과의 편차가 IMPROVE_2005보다 크게 나타났다. 따라서 이 후의 초미세먼지 성분별 시정감쇄 기여도 분석을 위해서는 측정된 b_{ext}

와 가장 높은 상관관계가 보이는 IMPROVE_2005 관계식을 사용하였다.

3.2 인자별 시정감쇄 기여도 및 특징 분석

IMPROVE_2005 소멸계수 재구성 관계식로부터 화학적 조성 및 습도에 따른 소멸계수변화를 계산하였다.

그림 5의 (a)는 $PM_{2.5}$ 농도에 따른 시정감쇄 인자들의 기여율을 나타낸 것으로 $PM_{2.5}$ 의 농도가 약 $150 \mu g/m^3$ 이하에서는 $PM_{2.5}$ 의 질량농도가 높아질수록 초미세먼지에 의한 산란계수 기여율은 높아지는 것으로 나타났다. 반면, $PM_{2.5}$ 의 농도가 $180 \mu g/m^3$ 이상부터는 입자에 의한 흡수계수의 영향이 커지는 것으로 나타났다. 따라서 수도권지역의 초미세먼지 농도가 일정 수준 이상으로 높아질수록 시정에 미치는 원소탄소입자의 영향이 커지는 것으로 사료된다. 그림 5의 (b)는 상대습

도에 따른 인자 기여율을 나타낸 것으로 수도권의 습도는 약 50~80%가 큰 비율을 차지했으며, 습도가 높아질수록 초미세먼지 산란에 의한 소멸계수 기여율이 증가하였다. 특히, 상대습도가 약 80% 이상을 나타내는 습한 대기상태에서는 입자산란의 기여율이 확연히 증가하였다. 상대습도에 따른 초미세먼지에 의한 산란 기여율 평균은 $RH < 40\%$ 일 때 51.7%, $40\% < RH < 80\%$

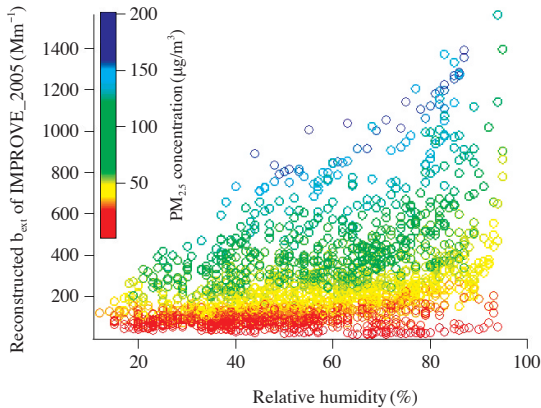


Fig. 6. Scatter plots for reconstructed b_{ext} and relative humidity with $PM_{2.5}$ concentration.

일 때 65.5%, $RH > 80\%$ 일 때 81.8%로 나타나 초미세먼지에 의한 산란이 습도에 가장 큰 영향을 받는 것으로 판단되었다.

그림 6을 보면 b_{ext} 가 $200 Mm^{-1}$ 이하인 고시정의 경우는 습도의 영향이 거의 없지만, $400 Mm^{-1}$ 이상의 저시정에서는 같은 $PM_{2.5}$ 농도 수준이라도 습도에 따라 b_{ext} 에 큰 편차가 있는 것으로 나타났다. 선행연구에 따르면, 산란계수는 주변 대기의 습도에 상당한 영향을 받는다고 알려져 있다. 그 이유는 첫째, 대기 중에 부유하고 있는 수증기에 의한 물리적인 빛의 굴절로 인해 빛의 산란계수가 직접적으로 영향을 받기 때문이고, 둘째, 2차 에어로졸 중 황산염과 질산염 같은 흡습성 입자가 높은 습도 조건하에 습식성장을 하면서 산란계수에 영향을 주기 때문이다(Eun *et al.*, 2013; Dey and Tripathi, 2007; Malm *et al.*, 1996; Hoppel *et al.*, 1990).

시정의 변화는 대기오염물질의 직접적인 증가와 밀접한 관계가 있으므로 시정의 화학적 성분 기여율을 시정 수준별로 세분화하여 분석하였다(NIER, 2013; Kim and Kim, 2003; Kim *et al.*, 2001). 관측기간 중 시정수준이 좋은 상위 20%를 best-case, 시정수준이 나쁜 하위 20%를 worst-case, 나머지를 middle-case로 정의

Table 4. Reconstructed light extinction budgets by IMPROVE_2005 and physical properties of aerosol for each case.

Case	Extinction coefficient (Mm ⁻¹)							Mass conc. (µg/m ³)		RH (%)	b _{ext} (Mm ⁻¹)
	Fine					Coarse		FinePM _{2.5}	CoarsePM _{10-2.5}		
	NHSO	NHNO	OMC	FS	EC	SS	CM				
Best	5.3	5.8	11.9	4.0	7.9	0.9	9.8	15	16	45	64.4
Middle	39.8	63.6	35.5	4.9	18.9	5.8	14.2	44	24	54	208.1
Worst	203.3	264.1	65.9	5.2	31.7	13.8	18.0	99	30	68	631.0

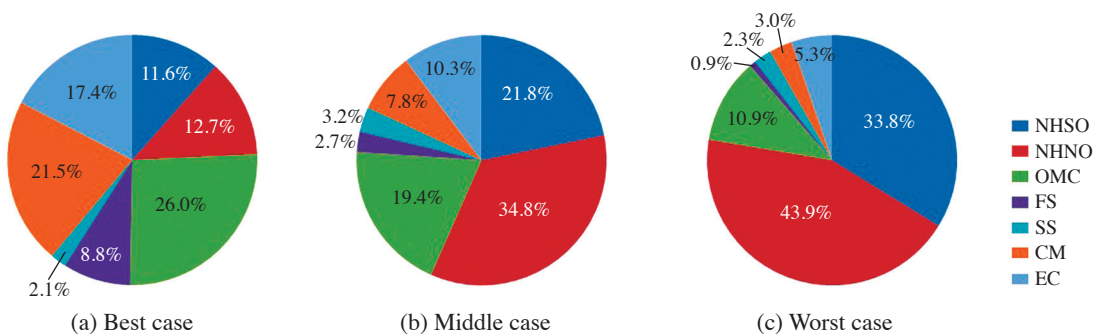


Fig. 7. Light extinction budgets of aerosol components for best, middle and worst case.

하고 시정수준에 따른 대기의 오염성분 구성을 정리하여 표 4에 제시하였다. 2014년 1월부터 4월까지의 수도권권의 b_{ext} 는 best-case일 때 64.4 Mm^{-1} , middle-case일 때 208.1 Mm^{-1} , worst-case일 때 631.0 Mm^{-1} 로 best-case를 기준으로 middle과 worst-case의 소멸계수 증가율은 각각 3.2배, 9.8배 증가하였으며 초미세먼지($\text{PM}_{2.5}$)의 질량농도 역시 2.9배, 6.6배 증가하였다. 반면, 조대입자($\text{PM}_{10-2.5}$)의 경우 증가율이 사례별로 1.5배, 1.9배로 낮아 시정은 대부분 초미세먼지의 영향을 받는 것으로 사료된다. 사례별 각 성분의 기여도 증가율은 각각 NISO가 7.5배, 38.4배, NHNO가 11.0배, 45.5배로 매우 큰 증가율을 보였으며, FS (fine soil)가 1.2배, 1.3배로 기여도 증가율이 가장 적어 대표적인 흡습성 입자인 NISO와 NHNO가 시정감쇄에 가장 큰 영향을 미치며, 습도의 영향을 적게 받는 FS의 영향은 미미한 것으로 사료된다. 또한, 상대습도의 경우 best-case에서 worst-case로 시정이 악화되면서 약 51% 증가하여 시정감쇄에 큰 영향을 미치는 인자임을 확인할 수 있었다.

4. 요약 및 결론

본 연구의 목적은 여러 선행연구에서 제안한 에어로졸 성분에 의한 빛의 소멸관계식 중 수도권 대기질에 가장 적합한 재구성 관계식을 찾아 시정감쇄의 주요 원인이 되는 입자성분을 찾고 그 원인을 규명하는 데 있다. 여러 선행연구들에서 제안한 소멸관계식들과 nephelometer와 aethalometer로 측정된 b_{ext} 의 R^2 값은 $0.80 \sim 0.89$ 로 나타나 비교적 양호한 상관관계를 보였다. 여러 관계식 중 측정된 소멸계수와 상관관계가 0.89로 가장 높은 IMPROVE_2005 식으로부터 화학적 조성 및 습도에 따른 소멸계수변화를 계산한 결과 시정에 영향을 미치는 기여도는 NISO, NHNO, OMC 순으로 나타났으며, 초미세먼지 농도가 일정 수준 이상으로 높아지면 원소탄소입자가 시정에 영향을 주는 기여도가 커지는 것으로 나타났다. 또한 b_{ext} 가 200 Mm^{-1} 이하인 고시정의 경우는 습도가 시정에 미치는 영향이 거의 없지만, 400 Mm^{-1} 이상의 저시정에서는 같은 $\text{PM}_{2.5}$ 농도수준이라도 습도에 따라 b_{ext} 에 큰 편차가 있는 것으로 나타났다. 관측기간 중 시정수준을 상위 20%인 best-case, 하위 20%인 worst-case, 나머지 middle-case

로 세분화하여 각 성분의 기여도를 분석한 결과 대표적인 흡습성 입자인 NISO와 NHNO가 best-case 대비 worst-case에서 $38.4 \sim 45.5$ 배의 기여도 증가율을 보여 시정감쇄에 가장 큰 영향을 미치는 것으로 나타났다.

시정은 대기질의 개선 및 오염도를 직접적으로 인식할 수 있는 가장 단편적인 지표이면서 동시에 대기 중 에어로졸의 질량농도, 입경분포 및 성분구성에 따라 매우 빠르게 변하는 인자이다. 이는 시정을 분석함에 있어 입자의 물리적·화학적 성분들을 빠르게 파악하는 것이 중요하며, 해상도 높은 자료 분석의 중요성을 강조한다. 본 연구에서는 광학적으로 측정된 소멸계수와 비교를 통해 수도권 대기질에 가장 적합한 소멸계수 산출 관계식을 도출하고, 높은 시간해상도의 실시간 성분측정 데이터를 이용하여 입자 성분별 시정감쇄 기여도 등 수도권의 시정 특성을 분석하였다. 앞으로 추가적인 연구를 통해 실시간 분석 장비들의 습도 및 측정 방식 등에 의한 영향요인을 파악하는 것이 필요할 것으로 판단되나, 본 연구결과는 시정감쇄 원인을 즉각 판단하고 이와 관련된 시정개선을 위한 정책적 지원 자료로 활용될 수 있을 것이다.

감사의 글

이 연구는 환경부 “대기오염측정망 구축·운영” 예산을 지원받아 국립환경과학원의 대기오염집중측정소 운영 결과를 활용하여 수행되었습니다.

References

- Anderson, T.L., D.S. Covert, S.F. Marshall, M.L. Laucks, R.J. Charlson, A.P. Waggoner, J.A. Ogren, R. Caldwell, R.L. Holm, F.R. Quant, G.J. Sem, A. Wiedensohler, N.A. Ahlquist, and T.S. Bates (1996) Performance characteristics of a high-sensitivity, three wavelength, total scatter/ backscatter nephelometer, *J. Atmos. Oceanic Technol.*, 13, 967-986.
- Baik, N.-J., T.-O. Kim, Y.-P. Kim, and K.-C. Moon (1994) Cause and Verification of Visibility Impairment Phenomenon : Related to Seoul Area Visibility Study, *J. Korea Air Pollut. Res. Assoc.*, 10(1), 1-23. (in Korean with English abstract)

- Dey, S. and S.N. Tripathi (2007) Estimation of aerosol optical properties and radiative effects in the Ganga Basin, Northern India during the winter time, *J. Geophys. Res.*, 112, D03203, doi:10.1029/2006JD007267.
- Dzubay, T.G., R.K. Stevens, and C.W. Lewis (1982) Visibility and Aerosol Composition in Huston, Texas, *Environ. Sci. Technol.*, 16, 514-525.
- El-Zanan, H.S., D.H. Lowenthal, B. Zielinska, J.C. Chow, and N. Kumar (2005) Determination of the organic aerosol mass to organic carbon ratio in IMPROVE samples, *Chemosphere*, 60, 485-496.
- Eun, S.-H., H.-G. Nam, B.-G. Kim, J.-S. Park, J.-Y. Ahn, and S.-J. Lee (2013) An Analysis of the Characteristics of Aerosol Light Scattering Coefficients at Seoul and Baengnyeungdo, *J. Korean Soc. Atmos. Environ.*, 29(3), 264-274. (in Korean with English abstract)
- Frank, N.H. (2006) Retained Nitrate, Hydrated Sulfates, and Carbonaceous Mass in Federal Reference Method Fine Particulate Matter for Six Eastern U.S. Cities, *J. the Air & Waste Manage. Assoc.*, 56(4), 500-511, doi:10.1080/10473289.2006.10464517.
- Han, J.-S., B.-G. Kim, and S.-D. Kim (1996) Chemical Composition of Fine Aerosol Associated with Visibility Degradation in Seoul Metropolitan Area in 1994", *J. Korea Air Pollut. Res. Assoc.*, 12(4), 377-387. (in Korean with English abstract)
- Hoppel, W.A., J.W. Fitzgerald, G.M. Frick, R.E. Larson, and E.J. Mack (1990) Aerosol size distributions and optical properties found in the marine boundary layer over the Atlantic Ocean, *J. Geophys. Res.*, 95(D4), 3659-3686.
- IMPROVE Report (2003) Revised IMPROVE Algorithm3, http://vista.cira.colostate.edu/improve/publications/graylit/019_RevisedIMPROVEeq/RevisedIMPROVEAlgorithm3.doc
- IMPROVE (2011) Spatial and Seasonal Patterns and Temporal Variability of Haze and its Constituents in the United States, 5, 3_1-3_25.
- Kim, K.-W., Y.-J. Kim, and S.-J. Oh (2001) Visibility Impairment during Yellow Sand Periods in the Urban Atmosphere of Kwangju, Korea, *Atmos. Environ.*, 35(30), 5157-5167.
- Kim, K.-W. and Y.-J. Kim (2003) Opto-Chemical Characteristics of Visibility Impairment Using Semi-Continuous Aerosol Monitoring in an Urban Area during Summertime, *J. KOSAE*, 19(6), 647-661. (in Korean with English abstract)
- Kim, M.-S. (1998) Affecting Factors on Variations and Long-trends of the Atmospheric Visibility in the Metropolitan Area of Taegu, *J. Korea Society of Environmental Administration*, 4(2), 97-107. (in Korean with English abstract)
- Kim, Y.-K., H.-W. Lee, and Y.-S. Lee (1995) Attenuation of the Atmospheric Aerosol Transmissivity due to Air Pollution, *J. KAPRA*, 11(E), 23-29. (in Korean with English abstract)
- Larson, S.M. and G.R. Cass (1989) Characteristic of summer midday low-visibility events in the los Angeles area, *Environ. Sci. Technol.*, 23, 281-290.
- Malm, W.C., J.V. Molenar, 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, 19251-19265.
- NIER (National Institute of Environmental Research)(2005) Study on the management plan of Metropolitan air quality, 147-202 pp.
- NIER (National Institute of Environmental Research)(2006) Study on the management plan of Metropolitan air quality, 446-575 pp.
- NIER (National Institute of Environmental Research)(2012) Study on the characteristics and formation of regional PM_{2.5} measured at air pollution intensive monitoring sites (II), 266 pp.
- NIER (National Institute of Environmental Research)(2013) The Study of the Visual Range Characteristics for the Improvement of Bodily Sensation Air Pollution Level, 1-31 pp.
- Paredes-Miranda, G., W.P. Arnott, J.L. Jimenez, A.C. Aiken, J.S. Gaffney, and N.A. Marley (2009) Primary and secondary contributions to aerosol light scattering and absorption in Mexico City during the MILAGRO 2006 campaign, *Atmos. Chem. Phys.*, 9, 3721-3730.
- Park, S.-M., K.-J. Moon, J.-S. Park, H.-J. Kim, J.-Y. Ahn, and J.-S. Kim (2012) Chemical Characteristics of Ambient Aerosol during Asian Dusts and High PM Episodes at Seoul Intensive Monitoring Site on 2009, *J. Korean Soc. Atmos. Environ.*, 28(3), 282-293. (in Korean with English abstract)
- Parungo, F., C. Nagamoto, M.Y. Zhou, and A.D.A. Hansen (1994) Aeolian transport of aerosol black carbon from China to ocean, *Atmos. Environ.*, 28, 3251-3260.
- Shim, S.-B., Y.-J. Yoon, S.-S. Yum, J.-W. Cha, J.-H. Kim, J. Kim, and B.-Y. Lee (2008) Nephelometer Measure-

- ment of Aerosol Scattering Coefficients at Seoul, J. Korean Meteor. Soc., 18(4), 459-474. (in Korean with English abstract)
- Tang, I.N. (1996) Chemical and size effects of hygroscopic aerosols on light scattering coefficients, J. Geophys. Res., 101, 19245-19250.
- Turpin, B.J. and H.J. Lim (2001) Species Contributions to PM_{2.5} Mass Concentrations: Revisiting common Assumptions for Estimating Organic Mass, Aerosol Sci. Technol., 35, 602-610.