

대기 중 에어로졸이 시정장애에 미치는 영향에 관한 연구

백남준*, 김용표, 문길주, 조영일**
 한국과학기술연구원 환경연구센터 겸 연세대학교 화학공학과*
 한국과학기술연구원 환경연구센터
 연세대학교 공과대학 화학공학과**

A Study on the Effects of Ambient Aerosol on the Visibility Impairment

Nam-Jun Baik*, Yong Pyo Kim, Kil-Choo Moon, and Yung-Il Joe**
 Environment Research Center, Korea Institute of Science and Technology
 and Department of Chemical Engineering, Yonsei University*
 Environment Research Center, Korea Institute of Science and Technology
 Department of Chemical Engineering, Yonsei University**

서론

대기오염의 지표로 인식되는 시정장애현상은 에어로졸이 빛을 소산시키기 때문에 발생한다[1]. 외국의 경우, 1970년대부터 측정, 채취 및 분석장치가 개발되어 시정장애의 원인규명에 관한 연구가 꾸준히 진행되었으나 국내의 경우는 몇몇 통계분석 연구를 제외하고는 거의 없다.

이러한 관점에서 본 연구에서는 에어로졸이 시정장애에 미치는 영향을 연구하기 위하여 오염물질의 여러 특성을 측정하고 주요 인자의 영향을 밝히는 한편 상대습도의 증가에 따라 나타나는 입자성장특성의 변화를 고찰하였다. 또한 여러가지 방법으로 시정 식을 도출하였으며 각 소멸계수 및 성분별 기여도를 계산하였다.

이론

여러가지 주요 인자에 의한 영향을 파악하기 위해서는 시정은 물론 광학계수를 독립적으로 구해야만 한다. 시정은 광학계수와 다음의 관계가 있다.

$$V(R) = \frac{3.912}{b_{\text{ext}}} \quad b_{\text{ext}} = b_{\text{sp}} + b_{\text{ap}} + b_{\text{sg}} + b_{\text{ag}} \quad (1)$$

여기서, $V(R)$, b_{ext} , b_{sp} , b_{sg} , b_{ag} 는 각각 시정, 광소산계수, 입자산란계수, 기체산란계수, 기체흡수계수로 측정, 이론적 계산 및 통계적 계산 등으로 이들을 구할 수 있다.

측정법에 있어 b_{ext} 은 transmissometer로, b_{sp} 는 nephelometer로 측정된다. 또한 b_{sg} 는 Rayleigh 상수값($0.012 \times 10^{-3} \text{ m}^{-1}$)과 같으며, b_{ag} 는 Hodkinson 식에 의해 간단히 산출된다. b_{ap} 는 분석장비로 측정되기도 하지만 위의 수식으로부터도 계산된다. 이론적 계산법에 있어서는 한 입자크기대 안의 화학성분의 분포를 가정한 후 Mie 이론으로 계산하는데 이 방법은 각 광학계수 및 성분별 기여도를 산출할 수 있으며 열역학적으로 입자성장특성도 파악할 수 있다. 통계적 계산법은 입자 중 화학성분의 농도를 측정하여 시정과 다중회귀법(multiple regression analysis)으로 분석하는 것이다. 독립변수로는 황산이온, 질산이온, 기타 성분 그리고 상대습도 등으로 이들은 광학계수에 여러가지 선형함수로 가정된다.

실험

측정 장비를 한국과학기술연구원 내에 설치하였는데 설치장소는 주거, 상업지역 및 주도로에서 1km 이상 떨어져 있어 점, 지역오염원의 영향이 없는 곳이며 시료는 지상 1m 높이에서 채취되었다. 약 620m의 거리를 두고 transmissometer의 빛조사 장치와 검출 장치를 설치하고 그 사이에 nephelometer와 기타 시료채취 장치를 설치하였다. Transmissometer와 nephelometer는 평소의 값을 얻기 위하여 24시간 작동시키며 시료채취 장치는 기상상태와 시정자료를 참고하여 시정장애라 판단되는 기간동안만 운영하였다. 본 연구에서는 1993년 3, 4, 8, 10, 11월 각 1회씩 총 5회의 중점연구를 수행하였다. 질산, 황산 및 암모니아는 I.C.(Dionex series 2000I)로, 암모늄이온은 U.V.-Vis. spectrophotometer(Hewlett Packard, 854A)를 이용한 인도페놀법으로, 나트륨, 칼륨, 칼슘, 그리고 마그네슘이온 등은 A.A.(Perkin Elmer 3030B)로 분석하였다.

결과 및 토론

주요 인자의 영향

그림 1은 미세입자(PM-3)의 농도와 입자산란계수의 관계를 나타낸 것인데 거의 직선적인 비례관계를 갖고 있음을 볼 수 있다. 광학계수와 입자농도 사이의 관계를 선형회귀한 결과, 입자산란계수 및 광소산계수와 상관계수는 PM-3의 경우 각각 0.894, 0.766으로 매우 높은 반면, PM3-10의 경우 0.434, 0.340으로 매우 낮아 결국 PM-10과의 상관성을 떨어뜨렸다. 채취된 입자 중의 이온성분을 분석한 결과, 조대입자의 경우 질산이온 농도가 황산이온 농도보다 훨씬 높으며, 미세입자의 경우도 8월 자료를 제외하고는 50% 이상되었다. 특히 1986년 서울[2]의 미세입자(PM-2.5) 중 황산 및 질산이온의 농도가 각각 $9.7 \mu\text{g}/\text{m}^3$, $0.2 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 이었음을 상기할 때 질산이온은 중요한 대기오염 물질임을 알 수 있다. 이 결과는 최근 저유황 연료를 도입하고 대단위 공장마다 탈황설비를 설치함으로써 대기 중 아황산가스의 농도가 감소하는 반면 자동차 수가 늘어나므로써 산화질소의 농도가 증가하기 때문에 판단된다. 한편 상대습도와 광학계수의 직접적인 상관성은 없었다. 미세입자의 피크가 작은 입자크기분포를 갖는 경우 상대습도가 80% 정도로 높다하더라도 산란계수는 낮은 반면 이와는 반대 형태의 입자크기분포를 갖는 경우는 상대습도가 40% 정도로 낮다하더라도 산란계수는 상대적으로 높았다. 본 연구의 상대습도 범위에서 수분은 입자의 크기와 질량농도를 각각 최고 1.44배, 2.99배 증가시켰으며, 입자산란효율도 성분에 따라 최고 0.56-3.50배 증가시킨 것으로 계산되었다. 따라서 상대습도는 시정에 직접적인 영향을 주는 인자라기보다는 입자와 결합하여 성장시키므로써 크기분포에 영향을 주는 동시에 광학효율을 변화시켜 영향을 미치는 간접적인 인자이다. 또한 그림 2는 측정자료로부터 입자성장인자를 계산하고, 이로부터 성장 전의 건조입자 크기분포를 추정한 결과이다. 수분이 증발되면 피크의 위치는 작은쪽으로 이동하며 그 농도 또한 줄어든다. 상대습도는 60-80% 사이의 범위에서 가장 큰 영향을 주는 것을 볼 수 있는데 이는 70%가 되면 수분함량과 산란효율이 급격히 상승하며[3] 또한 황산암모늄과 질산암모늄의 조해점이 각각 80%, 61%[4]이기 때문이다.

시정 및 기여도 계산

PM-3에 대한 광학계수식을 세가지 방법으로 도출하였다. 식 (2)는 미세입자의 농도와 광소산계수의 상관성으로부터 구한 것이며 식 (3)은 Mie 이론에 근거한 Sloane[5]의 모델로부터 산출된 입자산란효율을 이용해 계산된 것이다. 또한 식

(4)는 변수와의 상관성으로부터 통계적 방법으로 구한 것이다. 세 식을 앞의 식 (1)에 대입하면 시정으로 환산된다.

$$(b_{\text{ext}})_{\text{PM}-3} = 208 + 5.0C_{\text{FPM}} \quad (2)$$

$$(b_{\text{ext}})_{\text{PM}-3} = 0.253C_{\text{S}} + 0.24C_{\text{N}} + 3.63C_{\text{OC}} + 11.43C_{\text{EC}} + C_{\text{R}} \quad (3)$$

$$+ \frac{1.32C_{\text{S}} + 1.38C_{\text{N}} + 0.72C_{\text{OC}}}{1 - \text{R.H.}/100} + 12 + 330[\text{NO}_2]_{\text{ppm}}$$

$$(b_{\text{ext}})_{\text{PM}-3} = 66.7 + \frac{27.8}{1 - \text{R.H.}/100} + 14.7C_{\text{S}} + 5.2C_{\text{N}} \quad (4)$$

$$+ 8.2C_{\text{OC}} + 6.3C_{\text{EC}} + 12 + 330[\text{NO}_2]_{\text{ppm}}$$

위의 세 식은 상관계수가 각각 0.766, 0.910, 0.925로 나타났는데 비해 PM-10에 대하여 같은 방법으로 얻은 상관계수는 0.668, 0.839, 0.890으로 나와 측정자료로부터 시정을 추정할 때는 PM-3이 유리한 것으로 판단되었다. 또한 외국의 측정자료를 대입한 결과도 상관계수가 각각 0.70, 0.870, 0.985로 높게 나타났다[6].

한편 이론적 계산 방법으로 도출한 식으로부터 기여도를 산출한 결과를 표 1과 표 2에 나타내었다. 여기서 수분의 기여도가 측정값에 비해 계산 값이 큰 이유는 수분의 영향 측정시 상대습도를 단지 20-30% 밖에 제거하지 못하였기 때문이다. 또한 성분별 기여도에 있어, 유기탄소의 기여도가 가장 크며 그 다음 원소탄소, 황산이온, 질산이온, 잔여물의 순서로 크게 나타났다. 특히 총탄소의 기여도가 대부분 50% 이상이며 질산이온의 기여도가 황산이온의 최고 80% 까지 나타나 이 두 성분의 중요성을 알 수 있었다.

결론

서울시 하월곡동에서 1993년 3, 4, 8, 10월 및 11월중에 나타난 시정장애현상을 대상으로 에어로졸의 특성을 측정하고 주요 인자의 영향을 고찰하였다.

미세입자의 농도는 시정에 직접적인 영향을 주었고 입자성분 중에서는 황산이온, 질산이온, 암모늄이온 등이 주요한 것으로 나타났다. 상대습도는 입자와 결합하여 크기와 광학효율을 증가시키는 간접적인 영향을 주었다.

시정식을 미세입자 농도측정만으로, 이론적 방법으로, 그리고 통계적 방법으로 구하였는데 본 연구의 측정값과는 물론 다른 지역의 자료와도 상관계수가 컸다. 광산계수별 기여도는 입자산란, 입자흡수, 기체산란 및 기체흡수 순서로 성분별 기여도에 있어서는 유기탄소, 원소탄소, 황산이온, 질산이온 및 잔여물의 순서로 컸다. 시정장애가 심한 기간에는 특히 입자산란계수와 질산이온의 기여도가 증가하여 이들의 중요성을 알 수 있었다.

참고문헌

1. 백남준, 김태오, 김용표, 문길주, 대기보전학회지, 10(1), 1(1994).
2. 이민희, 한의정, 한진석, 정해동, 한자경, 국립환경연구원보, 8, 65(1986).

3. Charlson, R. J., vanderpol, A. H., Covert, D. S., Waggoner, A. P., and Ahlquist, N. C., Atmos. Environ., 8, 1257(1974).
4. Kim, Y. P., Seinfeld, J. H., and Saxena, P., Aerosol Sci. and Technol., 19, 182(1993).
5. Sloane, C. S., Atmos. Environ., 20, 1025(1986).
6. Malm, W. C., Johnson, C. E., Atmos. Environ., 18(6), 1231(1984).

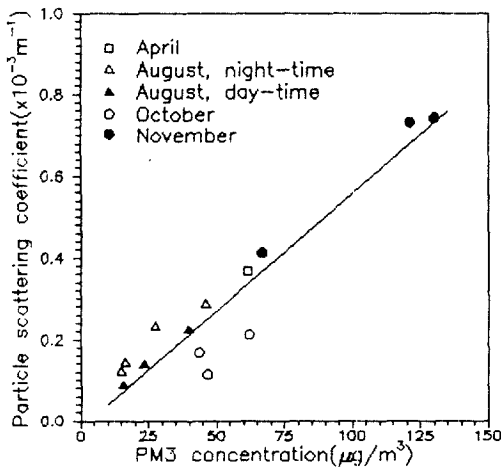


Fig. 1. Correlation between PM3 concentration and particle scattering coefficient.

Table 1. Comparison of LEB with optical coefficients (unit : %)

		b_{sp}		b_{ap}	b_{sg}	b_{ag}	Total
		b_{sdp}	b_{sw}				
Aug.	Meas.	41.3	11.3	42.3	2.9	2.2	100
	E _{PM-3}	26.6	37.2	18.4	9.0	8.7	100
	E _{PM-10}	24.7	50.3	14.9	5.2	5.0	100
Oct.	Meas.	40.7	14.5	36.4	4.0	4.4	100
	E _{PM-3}	41.6	23.3	21.1	7.1	6.9	100
	E _{PM-10}	39.1	28.0	24.1	4.5	4.3	100
Nov.	Meas.	79.7		17.0	1.5	1.8	100
	E _{PM-3}	27.9	49.3	18.2	2.3	2.3	100
	E _{PM-10}	31.8	44.5	20.1	1.8	1.8	100

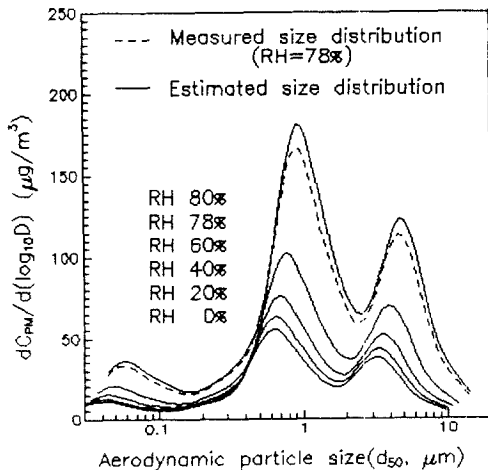


Fig. 2. Change of particle size distribution with relative humidity during Nov. 1993.

Table 2. Comparison of LEB with aerosol species (unit : %)

		S	N	OC	EC	R	b_{sg}	b_{ag}
PM3	Aug.	23.0	2.5	30.5	21.4	4.9	9.0	8.7
	Oct.	7.9	5.5	31.5	24.6	16.5	7.1	6.9
	Nov.	19.0	15.3	34.3	21.2	5.5	2.3	2.3
PM10	Aug.	39.1	2.9	25.1	17.3	5.5	5.2	5.0
	Oct.	10.0	7.1	35.7	27.9	10.6	4.5	4.3
	Nov.	15.4	12.8	36.9	23.3	8.0	1.8	1.8