

SMPS-APS를 이용한 PM₁₀ 및 PM_{2.5} 질량농도 모니터링 가능성 평가

박종성[†] · 문광주 · 박승명 · 송인호 · 김현재 · 홍유덕 · 한진석

국립환경과학원 기후대기연구부 대기환경연구과

Possibility of the PM₁₀ and PM_{2.5} Concentration Monitoring System using SMPS-APS Combination

Jong-Sung Park[†], Kwang-Joo Moon, Seung-Myung Park, In-Ho Song, Hyun-Jae Kim, Yu-Duck Hong, and Jin-Seok Han

Air Quality Research Division, National Institute of Environmental Research, Seoul 122-706, Korea

Received September 12, 2014/Revised September 19, 2014/Accepted September 26, 2014

The tandem monitoring system composed of Scanning Mobility Particle Sizer and Aerodynamic Particle Sizer (SMPS-APS) was simultaneously operated with other PM mass monitoring devices using β -ray absorption method such as BAM 1020 at Seoul intensive monitoring site during over 3 months, 2010. The monitoring results of SMPS-APS combination and β -ray absorption method show high correlation when the relative humidity was between 40 % and 60 %. On the other hands, the correlation between two monitoring methods was obviously low in high humidity due to the hygroscopic growth of particles. In addition, several Asian dust (AD) and high PM episodes observed during the monitoring period seemed to make a difference to the monitoring results. The SMPS-APS system underestimated the PM₁₀ mass concentration during AD periods because the counting efficiency of APS decreases for the large particles ($> 5 \mu\text{m}$), whereas the overestimating the PM_{2.5} mass for high PM episodes due to hygroscopic growth of fine aerosol and recounting the small particles in the boundary size range of SMPS and APS was observed.

Key words: Scanning mobility particle sizer; Aerodynamic particle sizer; PM₁₀; PM_{2.5}; Seoul intensive monitoring site

1. 서 론

대기 중 입자상 물질은 생성과정에 따라 크게 일차 오염물질과 이차 오염물질로 구분된다. 일차 오염물질은 일차 배출원이 주 발생원이며 비교적 발생량 과악이 용이하고 최근 들어 다양한 배출량 규제정책에 의한 배출량 개선이 이루어졌지만, 이차 오염물질은 오히려 증가하여 고농도 미세먼지 오염사례를 유발하는 사례가 늘어나고 있다.¹⁾ 이차 오염물질은 주로 광화학 반응을 통해 기체상 오염물질이 입자상 물질로 변환되는 등 주로 화학반응을 통해 생성되고 미세먼지의 질량농도와 시정에 직접적인 영향을 미치며 일차 오염물질에

비해 입자의 크기가 작아 상피세포에 직접 침투하기 때문에 인체에 매우 유해한 것으로 알려져 있다.^{2-3,5,18)} 최근 들어 이와 같은 발생 특성 및 인체 위해성을 가지는 미세먼지에 대한 관심이 높아짐에 따라 대기 중 미세먼지의 생성원인을 규명하기 위한 많은 연구가 수행되고 있다. 특히 입자의 생성원인을 규명하는데 중요한 인자로 활용될 수 있고 먼지의 동역학 연구와 모델링의 중요한 기본 자료로 제공될 수 있는 미세먼지의 입경분포에 대한 모니터링이 다양한 분야에서 시도되고 있다.

일반적으로 대기 중 입자상 물질은 입자의 기원과 직경에 따라 nucleation mode, aitken mode, accumu-

[†]To whom correspondence should be addressed.

lation mode, coarse mode 로 나눌 수 있다. Nucleation mode의 입자들은 0.01 μm 이하의 입경 입자들로 응축된 OC와 황산의 증기 등이 깨끗한 환경에서 핵을 형성하여 생성되고, aiten mode는 입경범위가 0.01~0.1 μm 로 고온 연소과정에서 발생한 OC, 황산, 중금속 등의 증기가 응축되어 생성된다.¹⁾ Accumulation mode는 입경범위 0.1~2.5 μm 로 황산염, 질산염, 암모늄, OC, EC, 중금속, 미세지각성분들로 이뤄지며 Coarse mode는 2.5~100 μm 의 입자들로 지각성분, 해염성분, 꽃가루 등을 포함한다.³⁾

이러한 입경범위를 포함하는 넓은 입경범위에 대한 입경별 개수농도 및 분포 특성을 실시간을 측정하고 파악할 수 있는 SMPS-APS system은 대기 중 입자상 물질의 생성원인 및 생성 메커니즘에 대한 많은 정보를 제공할 수 있다는 점에서 큰 강점을 가지고 있다.⁴⁾

본 연구는 입자의 입경을 분해하여 입경에 따른 개수를 측정하는 SMPS-APS system과 β -ray 흡수법 장비간의 질량농도 비교를 통해 SMPS-APS system의 미세먼지 질량농도 모니터링 가능성을 검토하였고 서울 지역 대기 중 미세입자의 입경과 습도변화에 따른 밀도 변화를 살펴보았다.

2. 연구 방법

본 연구는 서울시 은평구 불광동 환경정책평가연구원 내 수도권 대기오염집중측정소(37°36'N, 126°55'E, 67m a.s.l.)에서 2010년 4월부터 6월까지 실시간 연속 측정된 결과를 사용하였다. 10.6 nm~495.8 nm 입자들은 DMA (Differential Mobility Analyzer)와 CPC (Condensation Particle Counter)로 구성된 SMPS (Scanning Mobility Particle Sizer)를 사용하였고, 500 nm 이상의 입자들은 APS (Aerodynamic Particle

Sizer)를 사용하여 측정하였다. 본 연구에 사용된 SMPS와 APS의 운전 조건은 Table 1과 같다.

SMPS는 전하를 가진 먼지에 전기장을 가하면 그 크기에 따라 입자의 속도와 궤적이 변화한다는 점을 이용하여 5 nm~0.5 μm 초미세먼지의 입경 및 먼지 분포를 측정한다. SMPS는 입자의 전하를 중성화하기 위한 Kr-85 쌍극하전기(bipolar charger), 유량과 높은 전압을 조절하기 위한 조절부 그리고 전기적 유동성을 이용해 입자를 분류하는 DMA로 구성되어 있으며, SMPS 내에 유입된 1 μm 이하의 다분산 입자들은 방사성 쌍극하전기를 지나면서 중성화된다. 이 입자는 DMA로 유입되어 입자 크기별로 전기적 유동성에 따라 분류된다. DMA는 각기 다른 전극을 띠는 전극봉 두 개가 한 축으로 구성된다. 상부로 유입된 입자는 두 전극봉 사이의 좁은 유로를 축 중심으로 돌면서 음전하를 띠는 입자들은 외부 전극으로 이동하고, 전하를 띠지 않는 입자들은 빠른 유속을 타고 제거되며, 양전하를 띠는 입자들은 자기장에 이끌려 DMA 중심에 위치한 전극봉으로 이동한다. 이때 입자들은 내부 전극봉 안에 위치한 12개의 슬릿을 통해 단분산되어 DMA를 빠져나간다. SMPS는 최대 108개의 입경 채널을 가진다. 빠져나온 단분산 입자들은 0.01 μm 이상 크기를 가지는 입자들의 개수 농도를 측정하는 CPC 내에서 입자 표면에 알코올 증기를 응축시켜 광학적 입자검출기로 입자 개수를 측정한다.⁵⁾ SMPS와는 다르게 APS에서는 개별입자가 내장 펌프에 의해 입자가속 노즐과 광학산란장치로 구성되어 있는 측정부로 유입이 되는데, 입자가 노즐에서 가속될 때 작은 입자일수록 관성력이 작아 큰 입자일 때 보다 빠른 속도로 가속되어 노즐 끝 부분에서의 입자속도가 빨라지게 된다. 이때 입자가 일정한 간격을 유지하고 있는 2개의 레이저를 통과하면서 산란시키는 2개의 펄스 간격을 측정하여 입자의

Table 1. Specifications and operation conditions of SMPS-APS used in this study

SMPS (Scanning Mobility Particle Sizer)	APS (Aerodynamic Particle Sizer)
Classifier Model 3080	Dilution Ratio 20:1
DMA Model 3081	Aerosol ΔP 0.250
Impactor (cm) 0.0508	Total ΔP 0.450
Neutralizer Kr-85	Classifier Model 3321
DMA Sheath Flow (L/min) 5.0	Sheath Flow (L/min) 4.0
DMA Aerosol Flow (L/min) 0.5	Aerosol Flow (L/min) 1.0
Particle size range(nm) 10.4~504.8	ADP Voltage (V) 223
Measuring time per scan (sec) 1800	Particle size range (μm) 0.523~19.81
Particle size resolution (channels) 108	Measuring time per scan (sec) 1800
	Particle size resolution (channels) 52

속도(TOF, Time of Flight)를 구하고 공기역학적 입경으로 변환된다. 이때 구형·비구형 및 모양이 불규칙한 입자 등에 상관없이 공기 중에서 같은 속도를 가진 입자들은 같은 크기로 표현되는 공기역학적 입경을 측정한다. 광증배검출기(Avalanche Photo Detector)에서 감지하는 산란된 빛의 양에 해당하는 전기적인 신호로부터 광학적 입경에 관계된 산란강도까지도 측정이 가능한 장비로서 입경 분해능이 우수하며 저농도 뿐만 아니라 고농도(0.001~10,000 개/cc)용으로도 사용이 가능하다. 일반적으로 대기 중에 부유하는 최소 0.3 μm에서 최대 20 μm크기 에어로졸의 입경분포를 실시간으로 측정하는데, 0.3~1 μm구간에서 10개, 1~2.5 μm에서 13개, 2.5~5 μm에서 9개, 5~10 μm에서 10개, 10~20 μm구간에서 10개의 총 52개의 입경 채널을 가진다.⁶⁾

미세먼지의 질량농도 측정은 대기 중 부유하는 입자들을 일정시간 동안 연속적으로 필터에 채취하여 미세

입자의 β-ray 흡수소멸량으로부터 입자의 질량농도를 측정하는 간접법 장비인 BAM™ 1020(Met One Instruments)를 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 측정기간 중 기상조건

기상청에서 측정된 불광동 AWS 자료를 사용하여 2010년 4, 5, 6월의 기상조건을 살펴보면 평균 기온은 16.8, 평균 습도 59.3%, 평균 풍속 2.4 m/s 이었다.

측정기간 중 평균기온은 월 6~7°C 씩 상승했고, 강수량 또한 증가하였다. 주 풍향은 북서풍과 동풍 계열이며, 동풍은 남동풍에서 북동풍으로 변하는 추세를 보였다. 6월의 북동풍은 오호츠크 해 기단의 영향으로 늦봄~초여름 사이에 태백산맥을 넘어 영서지방으로 부는 높새바람으로 전년 동월의 기상자료와 비교해보면 측

Table 2. Meteorological condition at Seoul intensive monitoring site

	Temp (°C)	Wind Speed (m/s)	Rainfall (mm)	RH (%)
April	9.7	2.4	64.5	54.1
May	17.3	2.2	104.0	62.2
June	23.4	2.8	126.5	61.5

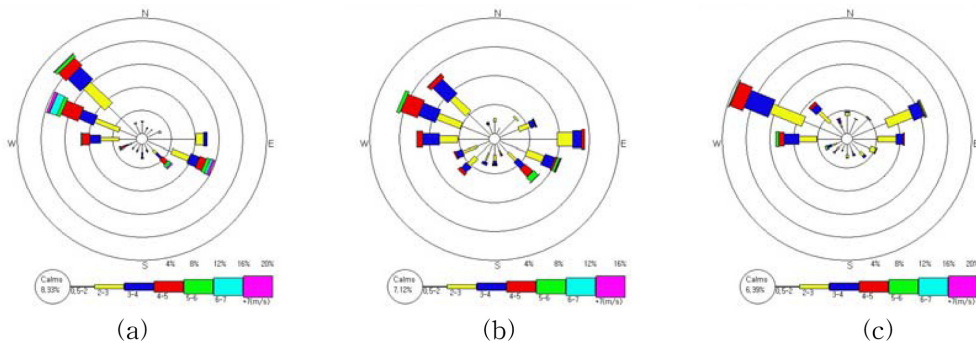


Fig. 1. Wind rose at Seoul intensive monitoring site in (a) April, (b) May, (c) June, 2010.

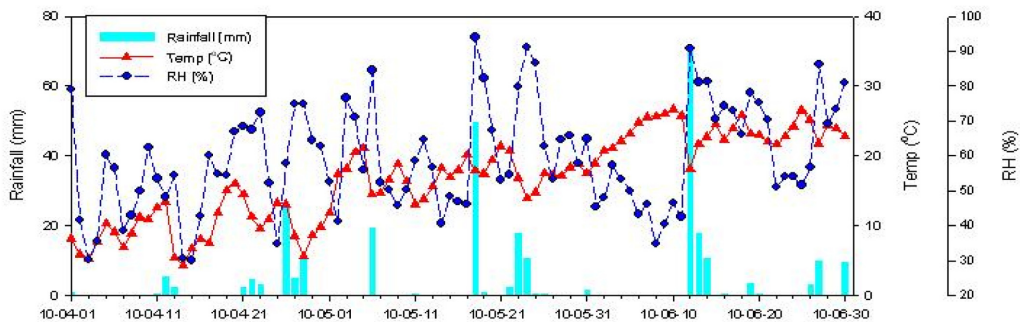


Fig. 2. Variation of meteorological condition at Seoul intensive monitoring site.

정기간의 기온과 상대습도가 낮은 수준을 보였다. 이는 오호츠크 해 기단이 한반도에 보다 큰 영향을 주었던 것으로 사료된다. 측정기간 중 4월 2회(4월 1일 15시~21시, 4월 2일 08시~4월 3일 00시), 5월 2회(5월 1일 13시~18시, 5월 11일 11시~13시)의 황사가 각각 관측되었으며, 6월에는 고농도 미세먼지 사례가 1회(6월 17일~18일) 관측되었다.⁸⁾

3.2. 미세먼지 입자의 밀도 추정

측정 지역에 따라 편차가 있으나 일반적으로 개수농도에서 질량농도로 변환할 때 입자들은 밀도 1.6 g/cm^3 의 완전한 구로 가정한다. 습기가 없는 미세먼지의 경우 입자의 주요 구성 성분은 황산암모늄(Ammonium Sulfate, AMSUL)(비중, $\rho_p = 1.8 \text{ g/cm}^3$), 질산암모늄(Ammonium Nitrate, AMNIT)($\rho_p = 1.9 \text{ g/cm}^3$), EC($\rho_p = 2 \text{ g/cm}^3$), OC($\rho_p = 1\sim 1.5 \text{ g/cm}^3$)이다.^{4,16)} 2010년도 수도권 대기오염집중측정소에서 측정된 $\text{PM}_{2.5}$ 는 $26.6 \mu\text{g/m}^3$, 탄소성분의 농도는 OC가 $3.9 \mu\text{g/m}^3$, EC가 $1.5 \mu\text{g/m}^3$, 황산암모늄과 질산암모늄은 각각 $9.7 \mu\text{g/m}^3$, $6.4 \mu\text{g/m}^3$ 이며, 중금속 성분으로 유추한 토양유추성분(CM)은 $5.0 \mu\text{g/m}^3$, 미량유해성중금속(TM) 농도는 $0.1 \mu\text{g/in}$ 것으로 보고하였다.¹¹⁾ 관측지점은 도심지에 위치하며 인위적 오염물질의 영향이 많은 특성으로 인하여 자동차 배출가스 및 일차 에어로졸 형태로 나타나는 EC와 아황산가스, 이산화질소 등이 물리화학적으로 반응하여 이차적으로 발생하는 황산암모늄, 질산암모늄의 농도가 다른 지역보다 높은 수준인 것으로 알려져 있다.^{12,13)} 이 성분들은 비교적 높은 비중을 가지므로 입자의 밀도를 증가시킬 수 있다. 측정지점의 토양유추성분 밀도는 지각의 평균 밀도인 3.1 g/cm^3 로 가정하고, As, Se, Cr, Pb, Mn, Ni과 같은 미량유해성중금속 밀도는 각 성분의 밀도와 연평균 질량농도비를 통해 약 8.8 g/cm^3 로 산정하였다. 이러한 미세먼지 성분조성과 성분별 밀도를 통해 추정된 불광동 측정지점의 미세먼지 밀도는 약 1.9 g/cm^3 수준이다. 그러나 대도시에서 미세먼지의 밀도는 자동차와 같은 직접적인 배출의 영향을 받는 것으로 알려져 있으며, Friedlander (2000)는 LA의 초미세 입자들은 구형의 형태이기보다 비구형의 응집된 입자들로 이루어져 있는 것으로 보고하였고,¹⁴⁾ 이러한 비구형의 응집된 형태의 입자들은 자동차와 같이 고온의 연소에서 발생하며, 구형 입자와 공기역학적 직경이 같을 지라도 더 큰 표면적을 가지고 있어 일반적으로 밀도가 더 작은 것으로

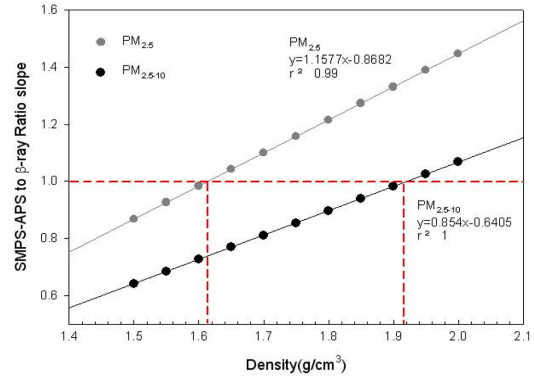


Fig. 3. Comparison of SMPS-APS to β -ray absorption methods ratio slope and density.

알려져 있다.¹⁵⁾ 그러므로 측정지점의 미세먼지 밀도는 다음의 두 가지 조건에 만족하는 범위에서 결정되어야 할 것으로 판단된다. 즉, 측정지점의 미세먼지 밀도는 1) 미세먼지가 완전한 구형인 건조한 상태의 조건임을 반영하였을 때의 밀도인 1.6 g/cm^3 이상이어야 하며, 2) 측정지점이 도시지역으로 직접적인 배출원에 노출되어 있음을 반영할 때에, 모든 성분이 고려되어 산정된 1.9 g/cm^3 보다 그 밀도는 작은 범위에 수렴되어야 한다.

Fig. 3은 2010년 4, 5, 6월의 SMPS-APS의 개수농도를 질량농도로 환산할 때 사용한 미세먼지의 밀도에 따른 SMPS-APS와 β -ray 장비간의 질량농도비 기울기이다. $\text{PM}_{2.5}$ 는 1.62 g/cm^3 의 밀도일 경우에 기울기 1로 1:1 대응선에 제일 근접하게 분포하였고, $\text{PM}_{2.5-10}$ 의 경우에는 1.92 g/cm^3 일 때 기울기 1에 근접하게 나타나 조대입자 일수록 입자의 밀도가 높은 것으로 사료된다. 그러므로 수도권의 $\text{PM}_{2.5}$ 의 밀도는 약 1.6 g/cm^3 이며, PM_{10} 의 밀도는 2010년 $\text{PM}_{2.5}/\text{PM}_{10}$ Ratio 평균이 약 0.65¹¹⁾인 것을 감안할 때 약 1.7 g/cm^3 수준인 것으로 사료된다.

3.3. SMPS-APS와 beta-ray 장비간의 질량농도 비교

Fig. 4, 6, 8은 월별 β -ray 흡수법 장비와 SMPS-APS의 질량 농도 비교 시계열이다. Chueinta와 Hopke (2001)는 여러 성분의 입자를 β -ray 흡수법과 FRM (Federal Reference Method) 중량법으로 비교했을 때 오차가 $\pm 6\%$ 이내인 결과를 보여주었고,⁷⁾ Chung의 연구에서는 BAMTM 1020과 FRM법으로 측정된 결과가 기울기 0.95, 절편 $1.36 \mu\text{g/}$ 상관계수 0.99로 매우 좋은 상관성을 나타내는 등 β -ray 장비는 이미 여러 선행 연구를 통해 연속 모니터링 장비로서

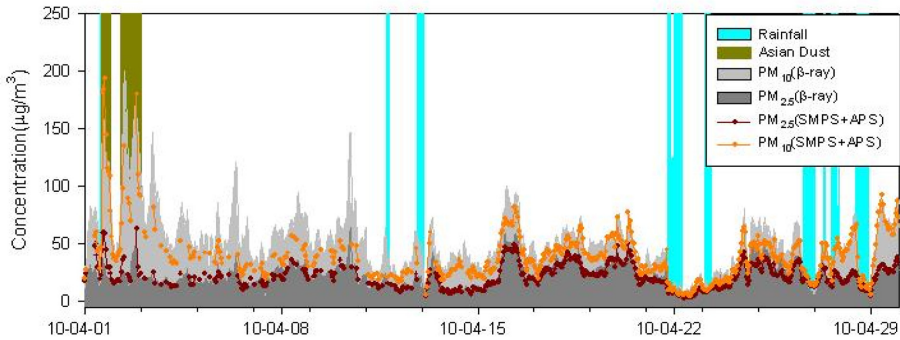


Fig. 4. Hourly PM_{2.5} and PM₁₀ mass concentration comparison of SMPS-APS and β-ray monitoring instruments in April 2010.

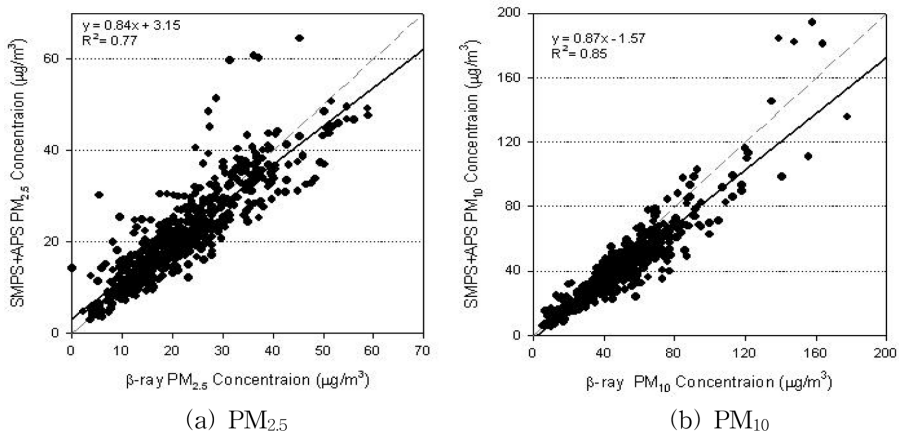


Fig. 5. SMPS-APS concentration vs. β-ray absorption methods concentration in April 2010.

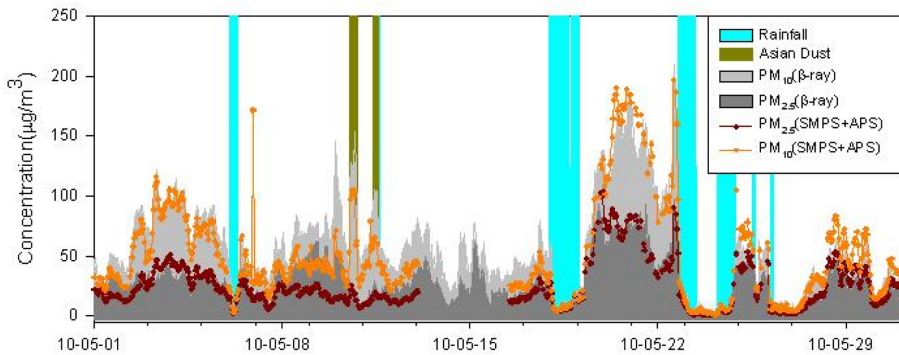


Fig. 6. Hourly PM_{2.5} and PM₁₀ mass concentration comparison of SMPS-APS and β-ray absorption methods in May 2010.

의 성능이 검증되었다.¹⁶⁾

SMPS-APS와 β-ray 장비 간 4, 5, 6월 평균 상관계수는 약 0.8로 비교적 좋은 상관성을 보였다. 4월의 상관계수는 PM_{2.5} 0.77, PM₁₀ 0.85 이며, 5월은 PM_{2.5} 0.72, PM₁₀ 0.82, 6월은 PM_{2.5} 0.86, PM₁₀ 0.85 이

다. 조대입자 농도가 높은 황사가 발생한 4, 5월은 PM₁₀의 상관계수가 높게 나타났고, 미세입자 농도가 높은 고농도 미세먼지 사례를 보인 6월은 PM_{2.5}의 상관계수가 높게 나타났다. 월별 측정방법 간 연관성을 살펴보면 PM_{2.5}와 PM₁₀의 기울기가 각각 4월 0.84,

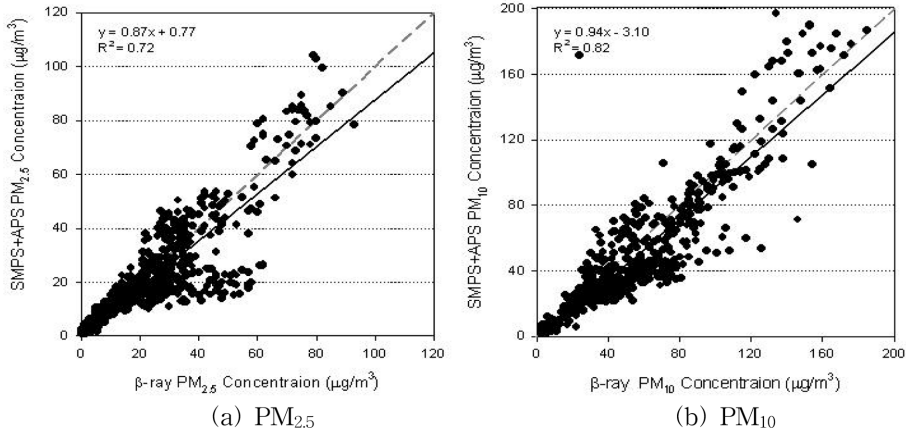


Fig. 7. SMPS-APS concentration vs. β -ray absorption methods concentration in May 2010.

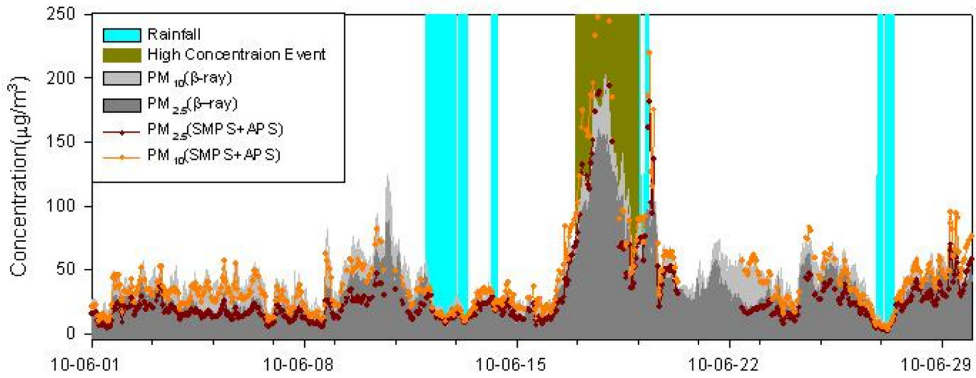


Fig. 8. Hourly $PM_{2.5}$ and PM_{10} mass concentration comparison of SMPS-APS and β -ray absorption methods in June 2010.

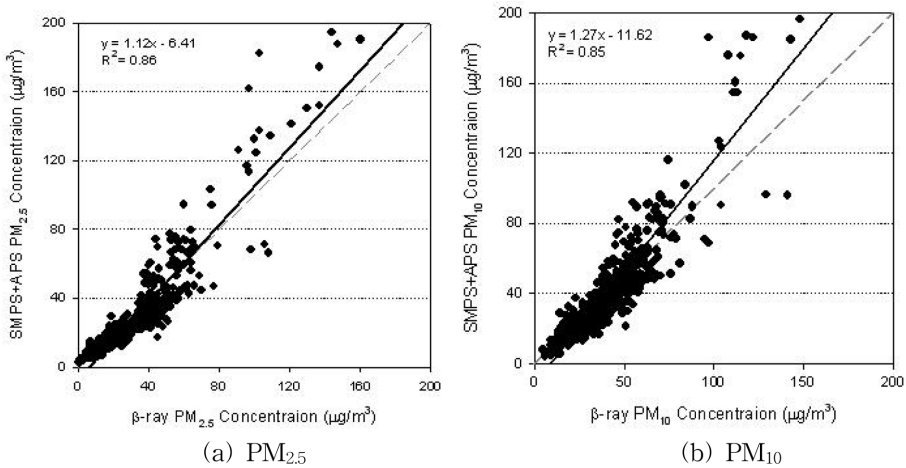


Fig. 9. SMPS-APS concentration vs. β -ray absorption methods concentration in June 2010.

0.87, 5월 0.87, 0.94, 6월 1.12, 1.27로 4, 5월은 SMPS-APS가 β -ray 장비보다 과소평가하였으며 6월은

과대평가하는 경향을 보였다. 이는 황사가 발생한 4, 5월에는 $10 \mu m$ 이상의 조대입자농도가 증가하므로 APS

운영 시 5 μm 보다 큰 입자는 노즐 안에서 정착되고 충돌할 때 많은 손실이 발생한다는 선행연구⁶⁾ 결과와 같은 이유로 SMPS-APS가 개수농도를 과소평가한 것으로 사료되며, PM_{2.5} 농도가 150 μg/m³ 이상 크게 증가한 고농도 미세먼지 사례가 발생했던 6월에는 0.5 μm부근의 SMPS와 APS 장비의 경계입경 영역에서 입자수가 중복 측정 되거나, 습윤성장의 영향을 많이 받는 미세입자의 농도가 크게 증가하여 유동적 가열방식 (smart heating)으로 자동으로 온습도를 보정해주는 β-ray 장비와는 달리 온습도 보정이 없이 측정하는 SMPS-APS 측정자료 농도가 과대평가된 것으로 사료된다. Table 3, 4, 5를 보면 SMPS-APS와 β-ray 장비의 PM_{2.5} 비사례 시 평균농도는 각각 4월 21.9 μg/m³, 22.4 μg/m³, 5월 22.9 μg/m³, 22.4 μg/m³, 6월 34.1 μg/m³, 29.6 μg/m³으로 4월을 제외하고 5, 6월

모두 SMPS-APS가 높은 수준을 보였으며, PM₁₀의 경우는 4월 37.8 μg/m³, 38.3 μg/m³, 5월 39.0 μg/m³, 44.2 μg/m³, 6월 38.1 μg/m³, 41.6 μg/m³으로 β-ray 장비가 높은 수준을 보여 위에서 언급한 분석결과와 일치한다. 사례 시 평균농도를 보면 비사례 시와 동일하게 PM_{2.5}는 SMPS-APS가 높은 농도수준을 보이고 PM₁₀은 β-ray 장비가 높은 수준을 보였다. 특히, 4, 5월 황사 시에는 PM₁₀에서 SMPS-APS와 β-ray 장비의 농도차가 약 16.5 μg/m³으로 크게 나타났고, 6월 고농도 미세먼지 사례 시에는 PM_{2.5}에서 약 26.3 μg/m³으로 크게 나타났다.

3.4. 습도에 따른 SMPS-APS와 β-ray 장비의 질량 농도비 변화

Fig. 10, 11, 12는 SMPS-APS와 베타선 흡수법 장

Table 3. Comparison of mass concentrations measured by SMPS and β-ray absorption methods in April AD and NAD. (unit : μg/m³)

			AVG	STDEV	Median	Max	Min
SMPS-APS	PM _{2.5}	NAD*	21.9	10.1	20.5	51.3	3.0
		AD*(4/1.15~21)	45.2	15.0	45.2	60.7	30.0
		AD(4/2.08~4/3.00)	30.6	13.7	24.4	64.5	18.2
	PM ₁₀	NAD	37.8	17.9	36.8	102.9	5.4
		AD(4/1.15~21)	119.4	37.2	105.3	194.4	109.9
		AD(4/2.08~4/3.00)	105.7	31.4	96.0	180.9	71.0
Beta-ray	PM _{2.5}	NAD	22.4	10.5	20.8	64.0	2.0
		AD(4/1.15~21)	27.5	7.7	27.5	37.0	19.0
		AD(4/2.08~4/3.00)	25.4	12.1	23.6	49.0	5.0
	PM ₁₀	NAD	38.3	21.9	47.0	92.0	5.0
		AD(4/1.15~21)	134.7	14.7	135.0	158.0	120.0
		AD(4/2.08~4/3.00)	142.0	30.0	141.0	200.0	105.0

*NAD: Non-Asian Dust, AD: Asian Dust

Table 4. Comparison of mass concentrations measured by SMPS and β-ray absorption methods in May AD and NAD. (unit : μg/m³)

			AVG	STDEV	Median	Max	Min
SMPS-APS	PM _{2.5}	NAD*	22.9	12.0	15.0	80.1	21.0
		AD*(5/10.13~18)	22.5	15.2	18.0	27.5	17.6
		AD(5/11.11~13)	27.1	18.7	26.8	35.1	25.7
	PM ₁₀	NAD	39.0	28.7	26.9	102.5	35.2
		AD(5/10.13~18)	114.2	56.2	72.6	151.9	131.2
		AD(5/11.11~13)	101.1	64.0	54.4	106.5	95.4
Beta-ray	PM _{2.5}	NAD	22.4	12.9	13.9	66.0	1.0
		AD(5/10.13~18)	20.2	17.1	13.5	26.0	16.0
		AD(5/11.11~13)	25.3	20.6	15.8	29.0	23.0
	PM ₁₀	NAD	44.2	26.5	24.7	96.0	2.0
		AD(5/10.13~18)	125.3	45.8	40.7	154.0	140.0
		AD(5/11.11~13)	104.3	38.8	32.4	106.0	103.0

*NAD: Non-Asian Dust, AD: Asian Dust

Table 5. Comparison of mass concentrations measured by SMPS and β -ray absorption methods in June HCE and Non-HCE. (unit : $\mu\text{g}/\text{m}^3$)

			AVG	STDEV	Median	Max	Min
SMPS-APS	PM _{2.5}	Non-HCE*	34.1	38.1	19.4	182.1	2.3
		HCE*(6/17~18)	139.1	58.4	69.2	194.3	35.7
	PM ₁₀	Non-HCE	38.1	22.8	33.5	219.8	4.1
		HCE(6/17~18)	130.8	75.7	93.0	254.3	47.7
Beta-ray	PM _{2.5}	Non-HCE	29.6	16.4	27.0	83.0	1.0
		HCE(6/17~18)	112.8	35.8	121.5	160.0	66.0
	PM ₁₀	Non-HCE	41.6	18.5	40.0	99.0	5.0
		HCE(6/17~18)	134.3	44.7	138.5	203.0	104.0

*HCE: High Concentration Event

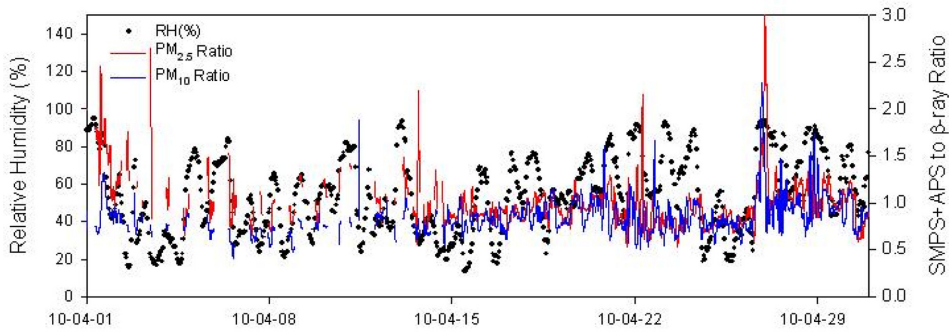


Fig. 10. Comparison of SMPS-APS to β -ray absorption methods PM_{2.5} and PM₁₀ ratio and relative humidity in April.

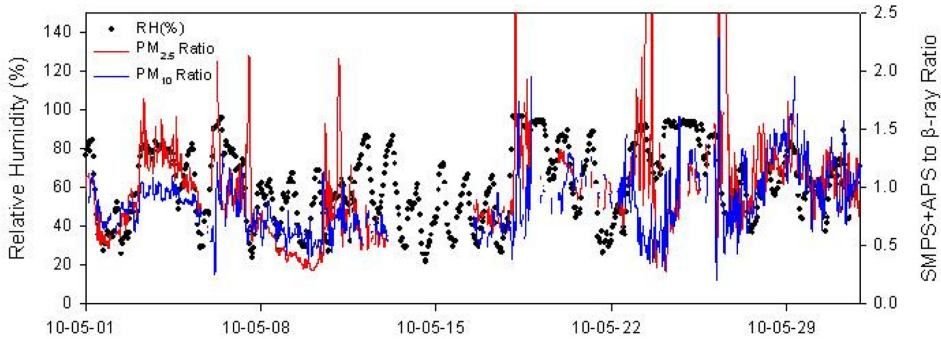


Fig. 11. Comparison of SMPS-APS to β -ray absorption methods PM_{2.5} and PM₁₀ ratio and relative humidity in May.

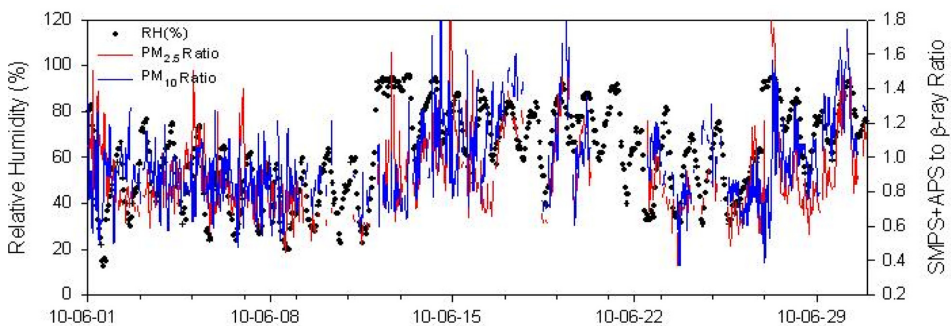


Fig. 12. Comparison of SMPS-APS to β -ray absorption methods PM_{2.5} and PM₁₀ ratio and relative humidity in June.

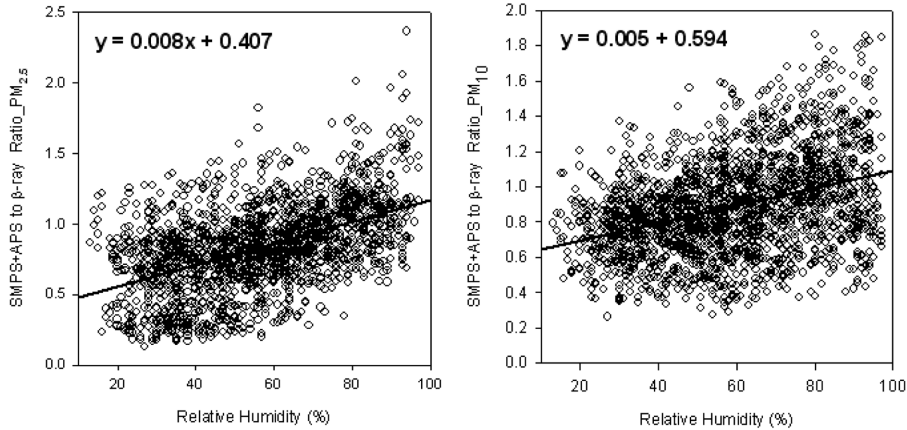


Fig. 13. Correlation of SMPS-APS to β -ray absorption methods of PM_{2.5} and PM₁₀ according to RH.

비의 질량농도비 시계열이고, Fig. 13은 습도에 따른 SMPS-APS와 베타선 흡수법의 비를 습도에 대한 산포도로 나타낸 것이다. 습도가 높은 수준으로 갈수록 SMPS-APS/ β -ray 질량농도비가 커지는 경향을 보이며 습도가 대략 50 % 이하 일 때 질량농도비가 1보다 작은 값으로 SMPS-APS가 베타선 흡수법에 비해 농도를 과소평가 하였으며, 80 % 이상의 습도에서는 SMPS-APS/ β -ray 질량농도비가 1보다 큰 값으로 SMPS-APS가 과대평가하였다. 이러한 현상은 Fig. 13을 보면 산포도의 기울기가 PM_{2.5}에서 0.008, PM₁₀에서 0.005로 나타나 미세입자일수록 습도의 영향을 더욱 많이 받으며 이는 SMPS의 영향이 큰 것으로 사료된다.

선행된 연구에서 sheath air의 높은 상대습도가 주는 영향은 오직 낮은 유량으로 인해 긴 체류시간을 가질 경우에만 유효한 것으로 밝혀졌다. 10 L/min 이상의 유량에서 NaCl 같은 흡습성 입자의 성장은 sheath air와 다분산 에어로졸의 상대습도차가 80 % 이상이라도 별 영향이 없으며 이는 2.2초 정도의 체류시간은 물을 흡수해서 성장할 만큼 충분히 큰 시간이 아님을 의미한다.¹⁷⁾ 하지만 본 연구에서는 sheath flow가 5 L/min, 체류시간 4.5초 정도이므로 흡습 성장되기에는 충분히 큰 시간이다. 그러므로 습도가 높을 때 축적모드(condensation mode)와 액적모드(droplet mode)의 입자형성이 추가 되는 0.08~2 μ m입경 범위의 SMPS 개수농도가 과대평가 되어 PM_{2.5}의 SMPS-APS/ β -ray 질량농도비가 PM₁₀의 경우보다 높아진 것으로 사료된다. 반면 PM₁₀의 경우는 PM_{2.5}보다 SMPS-APS/ β -ray 질량농도비가 낮은 경향을 보였다. 이는 PM₁₀ 질량농도에 SMPS 보다 기여도가 큰 APS의 영향으로 사료

된다. 이는 위에서 언급한 바와 같이 APS 운영 시 5보다 큰 입자는 노즐 안에서 정착되고 충돌할 때 많은 손실이 발생하여 개수효율이 관성법인 Cascade impactor에 비해 떨어지며 이런 손실은 APS가 입자를 개수할 때 입자들의 뭉침 현상으로 조대입자가 과대평가되는 현상을 상쇄하고도 남을 만큼 충분히 크다고 보고한 선행연구 결과와 일치한다.⁶⁾ 결과적으로 APS에서 발생하는 5 이상 입자의 개수농도 과소평가는 PM₁₀의 SMPS-APS/ β -ray 질량농도비가 PM_{2.5}일 때보다 낮은 수준을 갖게 한다.

Fig. 14, 15, 16을 보면 4월의 경우 습도가 50 % 이상일 때의 SMPS-APS/ β -ray 기울기는 PM_{2.5}가 0.90, PM₁₀이 0.95이며, 50 % 이하일 때는 각각 0.72, 0.74이다. 5월은 습도 50 % 이상 0.95, 0.97, 이하 0.68, 0.94이며 6월은 습도 50 % 이상 1.19, 1.35, 이하 0.63, 0.88이다. 4, 5, 6월 모두 습도가 50 % 이상일 경우가 50 % 이하일 경우보다 SMPS-APS의 농도가 높아짐을 보인다. 특히 PM_{2.5}의 비율이 높은 고농도 미세먼지 사례가 있는 6월의 경우 습도가 50 % 이상일 때 기울기가 1 이상으로 SMPS-APS가 β -ray 보다 더 높은 질량농도를 나타내었다. 이는 습윤성장이 활발히 일어나는 초미세입자들의 증가에 따른 개수농도 과대평가에 그 원인이 있는 것으로 사료된다.

4. 결 론

본 연구에서는 수도권 대기오염집중측정소에서 β -ray 흡수법을 이용한 미세입자 질량농도 측정장비들과 0.005~20 μ m의 입경범위에서 입경별 개수농도를 측정

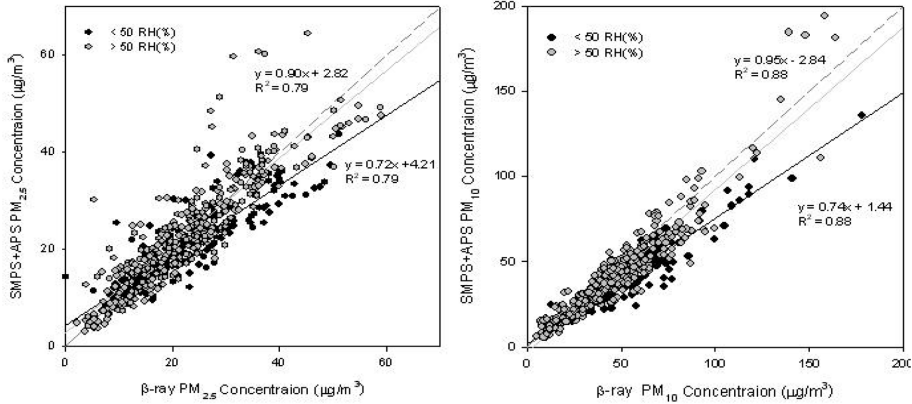


Fig. 14. Correlation of SMPS-APS with β -ray absorption methods with RH in April 2010.

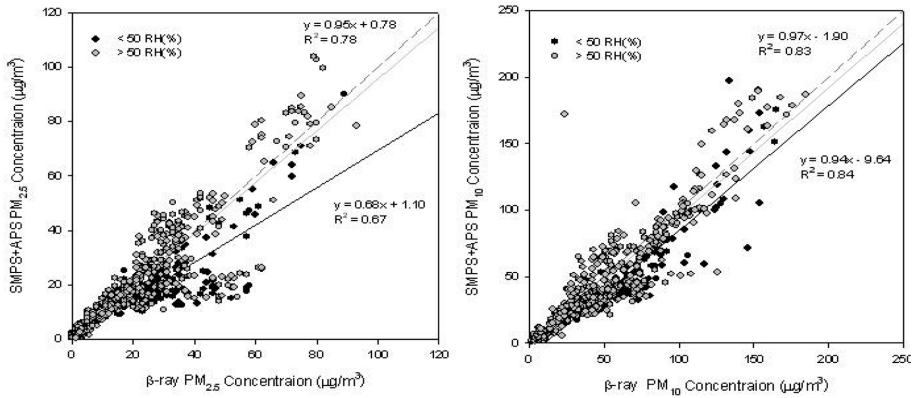


Fig. 15. Correlation of SMPS-APS with β -ray absorption methods with RH in May 2010.

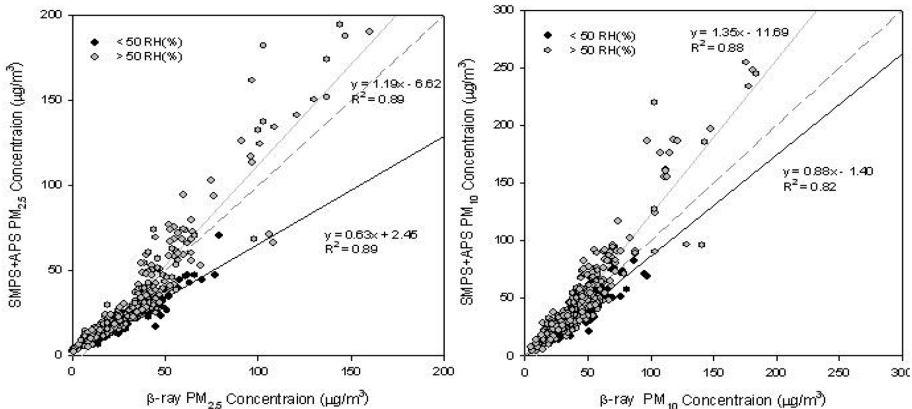


Fig. 16. Correlation of SMPS-APS with β -ray absorption methods with RH in June 2010.

하는 SMPS-APS system의 측정결과를 비교하여 SMPS-APS system을 이용한 $PM_{2.5}$ 와 PM_{10} 질량농도 측정가능성을 검토하고 측정환경에 따른 결과의 차이를 살펴보았다. 그 결과, 동시에 측정된 미세먼지 성분

조성비와 측정지점의 특성을 고려하여 산출한 밀도인 $PM_{2.5}$ 1.6 g/m^3 , PM_{10} 1.7 g/m^3 로 SMPS-APS system의 개수농도를 질량농도로 환산해서 비교해본 결과 SMPS-APS system과 β -ray 흡수법을 이용한 간접측정

장비의 결과가 4, 5, 6월 평균 R² 값이 약 80%로 비교적 좋은 재현성을 보였다. PM_{2.5}와 PM₁₀의 상관계수는 각각 4월 0.77, 0.85, 5월 0.72, 0.82, 6월 0.86, 0.85로 나타났다. PM_{2.5}와 PM₁₀의 연관성은 기온기가 각각 4월 0.84, 0.87, 5월 0.87, 0.94, 6월 1.12, 1.27로 두 방법을 이용한 측정값이 거의 1:1 대응선 주변으로 분포하였다. 단, 6월을 제외한 4, 5월은 SMPS-APS가 β-ray 장비보다 전반적으로 과소평가 하는 경향을 보였다. 6월 고농도미세먼지 사례가 발생한 기간으로 PM_{2.5} 이하의 미세입자 농도가 150 μg/m³ 이상 크게 증가하면서 SMPS와 APS 장비 간 경계입경 영역에서 입자수가 중복 측정되거나, 유동적 가열(smart heating)방식으로 습도가 일정하게 유지되는 β-ray 방식과 다르게 초미세먼지의 습식성장으로 입자 개수농도의 과대평가 되었을 가능성을 보여준다. SMPS-APS의 습도에 따른 측정결과를 살펴보면 습도가 높아질수록 SMPS-APS/β-ray 질량농도비가 높아짐을 보였으며 PM_{2.5}인 미세입자 영역에서 이러한 특징은 더욱 잘 나타났다. PM_{2.5}에서 습도에 따른 변화가 더 큰 이유는 축적모드(condensation mode)와 액적모드(droplet mode)의 입자형성이 주가 되는 0.08~2 μm입경 범위 입자들이 습윤성장을 하여 개수농도가 과대평가되어 SMPS-APS의 PM_{2.5}가 β-ray 보다 높게 나타난 것으로 사료되고, PM₁₀이 PM_{2.5} 보다 전체적으로 낮은 질량농도 차이를 나타낸 이유는 위의 습윤성장 효과와 더불어 APS 측정 시 5 μm이상의 입자는 과소평가되는 현상이 그 이유로 사료된다. 대략 습도가 50~80%일 때 SMPS-APS/β-ray 질량농도비가 1에 가까워졌다. 본 연구로 수도권 에어로졸의 밀도는 PM_{2.5} 1.6 g/m³, PM₁₀ 1.7 g/m³ 수준인 것을 확인할 수 있었으며 SMPS-APS system은 습도에 영향을 많이 받아 질량농도를 측정하는 주장비로 활용하기에는 무리가 있지만, 인렛 앞단에 히터나 실리카겔 등의 제습장치를 사용하는 방법으로 습도 문제를 해결한다면 충분히 활용 가능성이 있음을 보여주었다.

미세먼지에 의한 대기환경문제가 대두되면서 먼지농도와 그 화학적 조성 및 광학적 특성, 발생원 추정 등에 대한 연구가 활발히 진행되고 있지만 입경에 대한 연구는 아직 미흡한 실정이다. 질량이 같은 미세입자 덩어리라도, 입경이 작을수록 질량당 입자개수가 늘어나고 그에 따라 입자 표면적도 크게 증가하여 인체에 대한 유해성도 크게 높아지기 때문에 질량농도 만으로 대기 중 미세입자의 오염수준을 판단하기보다는 입자

의 입경분포 특성과 입경별 특징 등이 함께 연구되어야 할 것이다.

감사의 글

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

참고문헌

1. J. H. KIM, S. D. Kim, J. S. Yoon and J. J. Lee “Characterization of Ultrafine Particles at Rural Site”, *Korea J. Atmos. Environ.*, **2005**, 265-267.
2. N. J. Baik, J. H. Lee, Y. P. Kim and K. C. Moon “Measurement and Analysis of Visibility Impairment during June, 1994 in Seoul”, *J. KAPRA*, **1996**, 12(4), 407-419.
3. R. J. Charlson, S. E. Schwartz, J. M. Hales, R. D. Cess, J. A. Coakley, J. E. Hansen, and D. J. Hofmann “Climate forcing by antropogenic aerosols”, *Science*, **1992**, 255, 423-430.
4. S. D. Kim, “Current Status and Tasks of Fine Particle in Korea”, *Korea J. Atmos. Environ.*, **2004**, 41-56.
5. D. K. Woo, S. B. Lee, G. N. Bae and T. Kim “Comparison of Ultrafine Particle Monitored at a Roadside Using an SMPS and TR-DMPS”, *Korea J. Atmos. Environ.*, **2008**, 24(4), 404-414.
6. A. J. Armendariz and D. Leith “Concentration measurement and counting efficiency for the aerodynamic particle sizer 3320”, *Journal of Aerosol Science*, **2002**, 33, 133-148.
7. W. Chueinta and P.K. Hopke “Beta gauge for aerosol mass measurement”, *Aerosol Science and Technology*, **2001**, 35(4), 849-843.
8. KMA (Korea Meteorological Administration) “Annual report of Asian dust”, **2011**
9. KECO (Korea Environment Corporation) “Study on the measurement and the management of PM_{2.5}”, **2007**, Korea.
10. C. S. Christoforou, L.G. Salmon, M.P. Hannigan, P.A. Solomon and G.R. Cass “Trends in fine particle concentration and chemical composition in Southern California”, *Journal of Air and Waste Management Association*, **2000**, 50, 43-53.
11. NIER (National Institute of Environmental Research) “Annual Report of Seoul Intensive Monitoring Site(2010)”, **2011**
12. J. S. Han, B. G. Kim and S. D. Kim “Chemical Composition of Fine Aerosol Associated with Visibility

- Degradation in Seoul Metropolitan Area in 1994”, *J. KAPRA*, **1996**, 12(4), 377-387.
13. J. S. Han and S. D. Kim “Ionic Composition of Aerosol Particles under Urban Atmospheres of Seoul”, *Korea J. Atmos. Environ.*, **1996**, 12(4), 389-398.
 14. S. K. Friedlander “Dynamics of Agglomerate Formation and Restructuring in smoke, Dust and Haze”, *Oxford University Press*, **2000**, New York.
 15. A. P. Weber, J. D. Thorne and S. K. Friedlander “Microstructure of agglomerates of particles. Material Research Society Symposium Proceedings”, **1995**, 380, 87-92.
 16. A. Chung, D. P. Y. Chang, M. J. Kleeman, K. D. Perry, T. A. Cahill, P. Dutcher, E. M. McDougall and K. Stroud “Comparison of real-time instruments used to monitor airborne particulate matter”, *Journal of Air and Waste Management Association*, **2001**, 51, 109-120.
 17. Z. D. Ristovski, L. Morawska, J. Hitchins and W. Barron “Influence of the sheath air humidity on the SMPS measurements of hygroscopic aerosols”, *Journal of Aerosol Science*, **1998**, 26, S327-S328.
 18. G. Oberdorster “Pulmonary effects of inhaled ultrafine particles”, *Int. Arch. Occup. Environ. Health*, **2001**, 74(1), 1-8.
 19. S. Shen, P. A. Jaques, Y. Zhu, M. D. Geller and C. Sioutas “Evaluation of the SMPS-APS system as a continuous monitor for measuring $PM_{2.5}$, PM_{10} and coarse($PM_{2.5-10}$) concentrations”, *Atmospheric Environment*, **2002**, 36, 3939-3950.