

논문

도로변 초미세먼지의 실시간 질량농도 및 부피농도 측정을 이용한 시간별 밀도 분석-광흡수 eBC에 대한 OPS 보정 중심

Determination of Hourly Density Using Real Time PM_{2.5} Mass and Volume Concentrations at the Road Side-OPS Correction Based on Optical Absorption of eBC

김은영, 서석준¹⁾, 김선문¹⁾, 정성운¹⁾, 이용민, 오세호, 박규태²⁾, 김경훈²⁾, 김경화¹⁾, 홍유덕¹⁾, 이태형²⁾, 배민석*

국립목포대학교 환경공학과

¹⁾국립환경과학원 교통환경연구소, ²⁾한국외국어대학교 환경학과

Eunyoung Kim, Seokjun Seo¹⁾, Sunmoon Kim¹⁾, Sungwoon Jung¹⁾, Yongmin Lee, Sea-Ho Oh, Gyutae Park²⁾, Kyunghoon Kim²⁾, Jounghwa Kim¹⁾, Youdeog Hong¹⁾, Taehyoung Lee²⁾, Min-Suk Bae*

Department of Environmental Engineering, Mokpo National University

¹⁾Transportation Pollution Research Center, National Institute of Environmental Research

²⁾Department of Environmental Science, Hankuk University of Foreign Studies

접수일 2018년 11월 29일
 수정일 2018년 12월 11일
 채택일 2018년 12월 12일

Received 29 November 2018
 Revised 11 December 2018
 Accepted 12 December 2018

*Corresponding author
 Tel : +82-(0)61-450-2485
 E-mail : minsbae@hotmail.com

Abstract This study investigated the effective density of ambient fine particulate matter (PM_{2.5}) and from July 28 to August 7 of 2018 at the road side in Seoul. Beta-ray Attenuation Monitor (BAM), Scanning Mobility Particle Sizer (SMPS), Optical Particle Sizer (OPS), and Multi Angle Absorption Photometers (MAAP) have been utilized for PM_{2.5} mass and PM_{2.5} volume concentrations. The equivalent Black Carbon (eBC) from MAAP has been reconstructed to PM_{0.3-2.5} eBC volume concentrations from mass absorption cross-section (MAC) compared to thermal elemental carbon. The six-hour average of effective density was ranged from 1.06 to 1.79 g/cm³. The diurnal variation of effective density was pronounced for the source impact related to PM chemical components. The overall average of density has been determined as 1.27 g/cm³ in this study. This study provides insight into the physical and chemical aspects of atmospheric particulate matter related to sources and design of control system.

Key words: PM_{2.5}, Density, SMPS, BAM, OPS, MAAP

1. 배경

대기 중 분진은 크게 입경 분포에 따른 수농도, 부피농도, 면적농도, 밀도 등 물리적 특성 및 무기성분, 유기성분, 원소성분 등 화학적 특성으로 구별된다. 특히, 밀도는 분진의 생성 및 성장을 이해하는데 매우 중요하며 (Hu *et al.*, 2012; Schmid *et al.*, 2007), 분진의

물질 형태, 다공성, 응축 상태 등의 물리적 특성을 대변할 뿐만 아니라, 분진 내 중금속 또는 유기성분의 함유율 등의 화학적 분포 특성을 내포하고 있어, 분진 발생원인 및 더 나아가 인체 유해성을 이해하는데 중요한 기본 척도이다. 하지만, 분진 밀도를 직접 측정할 수 있는 단일 분석 기술은 존재하지 않는다. 이에, 과거 많은 연구자들은 여러 측정기기를 이용한

복합 측정 및 간접 계산 등을 통해 밀도를 산출하였다. 수농도 측정기로부터 계산 알고리즘을 통해 밀도를 산출하는 방법 (Khlystov *et al.*, 2004), 분진 질량과 부피농도를 각각 분석하는 방법 (DeCarlo *et al.*, 2004), 분진 내 주 화학성분을 분석하여 분진 밀도를 추정하는 방법 (Hasheminassab *et al.*, 2014; Levy *et al.*, 2013), 분진 질량 분석기 (Aerosol Mass Spectrometer, AMS) 및 Scanning Mobility Particle Sizer (SMPS)를 이용한 방법 (Kostenidou *et al.*, 2007), Tandem Differential Mobility Analyzer (TDMA) 및 Aerosol Particle Mass Analyzer (APM)을 이용한 방법 (McMurry *et al.*, 2002), 광학 입자 측정기 (Optical Particle Sizer, OPS) 및 분진 질량농도를 이용하는 방법 (Bae *et al.*, 2016) 등 많은 밀도 분석 방법이 연구되어 밀도 값을 산출 하였다. 과거 밀도 분석 결과를 살펴보면, 분진 입경이 50~400 nm인 밀도는 1.4~1.6 g/cm³ (Yin *et al.*, 2014)로 나타났고, 여름철 1.6 g/cm³, 겨울철 PM_{2.5} 1.4 g/cm³ (Liu *et al.*, 2015), 독일 교외지역에서 PM_{2.5} 1.1~2.4 g/cm³ (Pitz *et al.*, 2008), 전남 광주 교외 지역에서 PM_{2.5} 1.6~1.8 g/cm³ (Bae *et al.*, 2016)로 나타나 적게는 1.1에서 많게는 2.0 g/cm³가 넘어가는 것으로 보고되고 있다. 하지만, 분진의 물리 화학적 특성을 이해하는데 분진 밀도 분석은 매우 중요하지만, 복합 분석에 따른 분석기술의 한계 등으로 국내 연구는 매우 미비하다.

대기 중 PM_{2.5}는 일반적으로 SO₄²⁻, NO₃⁻, NH₄⁺를 주성분으로 하는 수용성 이온성분(약 40%), 중금속으로 포함한 원소성분(약 10%), 검댕과 같은 블랙카본(equivalent Black Carbon, eBC) (약 10%), 그리고, 수천 가지의 유기성분(약 40%)으로 구성되어 있다(그림 1) (Bae *et al.*, 2017; Park *et al.*, 2016). 이 중 이온성분, 유기 성분 및 원소 성분의 대부분은 광을 산란시키는 특성을 가지며, eBC를 비롯한 안티모니(Antimony, Sb) 흑색계열의 원소 성분 및 갈색 탄소(Brown Carbon) (Shen *et al.*, 2017; Cheng *et al.*, 2016) 등은 광을 흡수하는 특성이 있다. 하지만, 흑색계열의 원소 성분은 전체 농도에 비해 매우 미비할 것으로

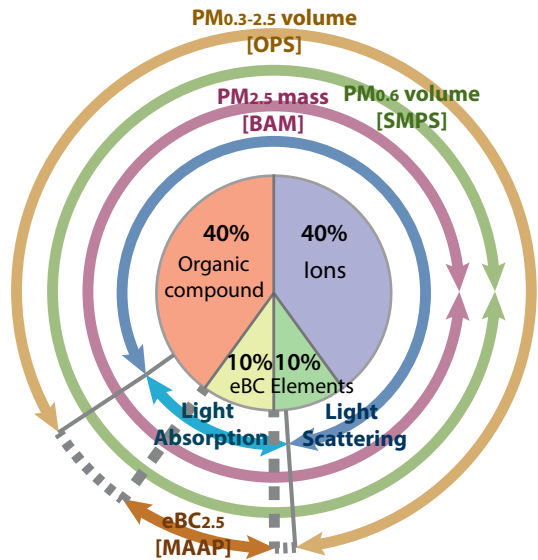


Fig. 1. Schematic diagram of major chemical compounds in ambient aerosols related to real time measurement techniques (For interpretation of the references to color in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article).

예상되며, 광흡수 갈색 탄소에 대한 초미세먼지 내 정성 및 정량적 기여량 산출은 과학적으로 불확도가 크다. 이에, 광흡수 성분은 정량적으로 분석한 eBC만으로 계산하였다. 본 연구에서는 초미세먼지의 밀도를 분석하고자 다음 총 7단계의 분석과정을 수행하였다. (1) SMPS 및 OPS를 이용한 수농도를 산출, (2) SMPS 및 OPS 측정 수농도의 병합, (3) 블랙카본 측정기 (Multi Angle Absorption Photometers, MAAP)의 eBC 고농도 보정, (4) MAAP의 eBC 질량흡수단면 보정, (5) eBC의 입경비율 보정 및 부피농도 환산, (6) OPS의 미분적 광흡수 성분내 대한 eBC 농도 보정, (7) 베타레이 측정 질량농도에 의한 최종 밀도를 분석하였다. 자동차 배출 가스의 영향을 직접적으로 받는 서울시 도로변에서 실시간 베타선 (Beta-ray Attenuation Monitor, BAM) 측정기, OPS, SMPS, MAAP을 이용하여, 각 분석기기의 농도 보정과 함께 시간별 일평균 밀도를 산출하였다.

2. 실험 방법

2.1 실시간 PM_{2.5} 질량농도 분석

대기 중 밀도 분석을 위해 초미세먼지를 실시간으로 분석하고자 서울시 종로구에 위치한 도로변(위도: 37.606, 경도: 126.972)에서 7월 28일부터 8월 7일까지 11일간 BAM, OPS, SMPS, MAAP을 이용하여, 실시간 초미세먼지의 질량농도 및 부피농도, eBC 질량농도를 측정하였다. 도로변 초미세먼지 측정을 위한 시료 유입관은 차량 운전선 높이에서 이동 차량으로부터 2 m 이내에 위치하고 있어, 다른 원인에 의한 농도 영향은 상대적으로 매우 적다. 본 연구에 사용된 BAM (Model 5014i Beta, ThermoFisher Inc., USA)은 PM_{2.5} 임팩터 및 유량 16.67 L/min 하에, 연속 공급에

의한 유리섬유 필터에 베타선 (¹⁴C beta source < 100 μCi (< 3.7 Mbq)) 감쇄 (attenuation)에 의해 농도가 결정되며, 포집 질량 최대 1,500 μg 이내에서 5%의 농도 정확도 및 2% 정밀도를 나타낸다(그림 2(a)). 또한, 40°C로 설정된 가열 관에 의해 습기의 영향을 배제하여, PM_{2.5} 분당 자료를 산출하였다.

2.2 실시간 PM_{2.5} 부피농도 분석

실시간 PM_{2.5} 부피농도를 산출하고자 SMPS 및 OPS를 이용하였다. SMPS는 입경별로 분리된 분진을 별도 수농도 측정기로 분석하는 원리로, 크게 Electrostatic Classifier (ESC) (Model 3080, TSI Inc., USA), Differential Mobility Analyzer (DMA) (Model 3081, TSI Inc., USA), Condensation Particle Counter (CPC)

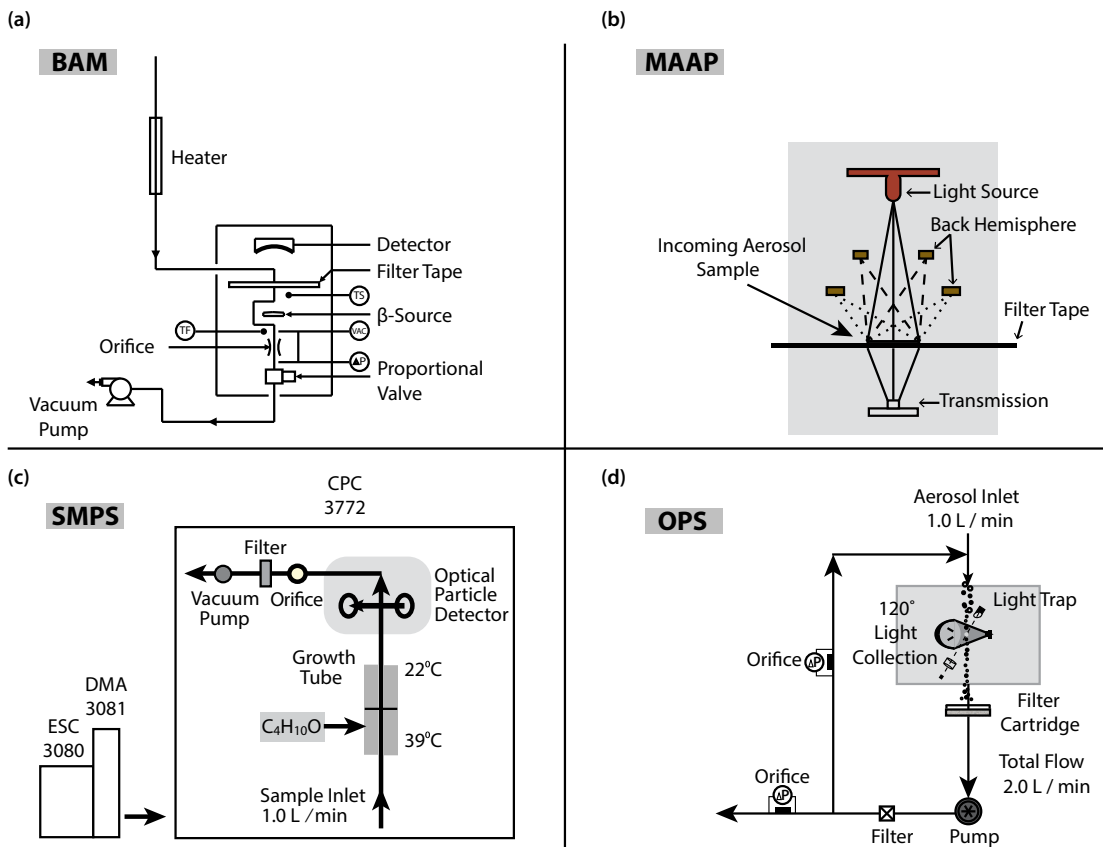


Fig. 2. Schematic diagram of (a) beta-ray attenuation monitor, (b) Multi Angle Absorption Photometers, (c) scanning mobility particle sizer, and (d) optical particle sizer in this study.

Table 1. Operation conditions of SMPS systems.

Type	Condition
1) Electrostatic Classifier 3080	
Aerosol flow	1 L/min
Sheath air	4 L/min
Impactor nozzle size	0.071 cm ($d_{50} = 670$ nm)
Sample size (nm)	11.5~604.3
Scan time	300 sec
Channels/Decade	110
2) Long Differential Mobility Analyzer 3081	
3) CPC	
Model	3772
Flow source	External vacuum
Sample flow	1 L/min
Particle counting range	10^4 particles/cm ³
4) Software	
Aerosol Instrument Manager (AIM)	ver. 9.0.0.0

(Model 3772, TSI Inc., USA), 3부분으로 이루어져 있으며, 측정 입경분포 영역에 따라 DMA 및 CPC 등 다른 조합으로 분석된다(그림 2(c)). 간략히, 노즐 0.071 cm ($d_{50} = 670$ nm)에 의해 ESC로 유입된 분진은 1.0 L/min (외각 유동 4.0 L/min) 유량 하에, 입경분포 11.5 nm에서 604.3 nm까지 총 110 채널로 분석된다. CPC는 DMA에서 입경별로 분리된 분진을 응축 핵으로 하여, 고온 포화기(가열 온도 39°C)에서 분진 응축 핵인 Butanol을 증기화하여 과포화 상태에서 전도냉각(Conductive cooling) 원리에 의해 저온 응축기(냉각 온도 22°C)에서 응축 성장한 후, 성장 분진을 최대 10^4 #/cm³ 내에서 레이저 다이오드(laser diode)에 의해 광도계로부터 수농도를 분석한다. Aerosol Instrument Manager (AIM) (ver. 9.0.0.0, TSI Inc., USA) 프로그램에 의해 최종 수농도를 산출하였다.

본 연구에 사용된 OPS (Model 3330, TSI Inc., USA)는 SMPS와 동일한 1.0 L/min 유량(외각 유동 1.0 L/min)이 광도계로부터 미(Mie) 산란 원리에 의해 분진의 수농도가 측정된다. SMPS 및 OPS의 내부 외각 유동은 분진 측정 전까지의 관 내 이동시 확산에 의한 손실을 최소화하고, 일렬화하여 광도계 분석 효율을 높인다. OPS는 0.3 μ m에서 10.0 μ m 사이 총 16개 채널의 분진을 최대 3.0×10^6 #/L 내에서, 120°의 산란각에 의한 산란 광도를 측정하여 입경별 수농도를

분석한다. 본 연구에서는 1분 시간 간격 수농도를 측정하였으며, 이후 SMPS와 병합 분석을 수행하였다.

SMPS는 11.5 nm에서 604.3 nm까지, OPS는 0.3 μ m에서 10.0 μ m까지의 입경별 수농도를 측정하기에, 300 nm에서 600 nm 사이 수농도는 두 측정기기에서 모두 측정된다. 하지만, 두 측정기기 분석 방식(electrical mobility 및 optical measurement)이 상이하기 때문에, 중복 입경 범위에 대해서 평균 계산 등에 의한 단순 통계 방법으로 수농도를 산출할 수 없다(DeCarlo *et al.*, 2004). 이에, 최근에 상용화된 프로그램이 개발되어 간편히 병합과정을 계산할 수 있다. 본 연구에서는 Multi-Instrument Manager (MIM) (Ver. 2.0., TSI Inc., USA) 프로그램을 이용하여, SMPS 및 OPS 중복 입경 범위에 대해서 병합 계산을 수행하였다. 간략히, 병합 수농도 분포의 모드(mode)의 수를 최대 3으로 가정하며, 각각 동일 가중치를 적용하여 수농도를 계산하였다. 최종 계산된 수농도는 이후 입경별 로그(log) 정규화하여 나타냈다.

2.3 실시간 eBC (equivalent Black Carbon, eBC) 농도 분석

밀도산정을 위해 MAAP (Model 5012, Thermo Scientific, USA)을 활용하여 실시간 eBC를 측정하였다. 공기 유입구에 BAM과 같은 임팩터를 설치하였으며, 16.7 L/min 유량 하에 습기 제거를 위한 40°C 가열관을 설치하였다. MAAP은 파장 670 nm에 의해 광투과 및 광산란에 의한 알베도(albedo)를 측정하여, 시간에 따른 누적 포집 분진의 알베도 감쇠량으로부터 다음의 계수(ω 및 χ_1)를 도출하여 질량농도(μ g/m³)를 계산한다. 다음의 계산식은 MAAP 사용 설명서로부터 간략히 표현한 것이다.

$$eBC = (1 - \omega) \times \chi_1 \times \text{area} / [\sigma_{BC} \times Q \times t] \quad (1)$$

$$eBC = \text{mass of black carbon}(\mu\text{g}/\text{m}^3)$$

$$\omega = \text{single scattering albedo}$$

$$\chi_1 = \ln(\text{transmittance})$$

$$\text{area} = \text{area of the dust collecting spot} (2.0 \text{ cm}^2)$$

σ_{BC} = mass absorption cross-section ($6.6 \text{ m}^2/\text{g}$) at 670 nm

Q = flow rate ($16.67 \text{ L}/\text{min}$)

t = sampling time

여기서, ω 는 앞서 설명한 측정 알베도를 나타내며, χ_1 는 670 nm 에 의한 광투과 계수, area 는 분진 포집 면적 (2.0 cm^2)을 나타내고, Q 는 포집 유량 ($16.67 \text{ L}/\text{min}$), t 는 농도 산출 포집 시간, 마지막으로 σ_{BC} 는 최종 질량농도를 산출하기 위한 질량 흡수 단면적 (Mass Absorption Cross-section, MAC)으로 $6.6 \text{ m}^2/\text{g}$ 으로 고정되어 있다. 하지만, 제시된 MAC은 제조사 표준 분진의 특정 화학 성분에 의해 결정된 값이므로 한반도와 같이 다양한 분진의 원인이 공존하거나, 본 연구에서와 같이 특정 오염원이 강하게 나타나는 경우 일괄적으로 같은 고정 값을 적용하기에는 한계가 있다 (Park *et al.*, 2018; Lee *et al.*, 2015; Collaud Coen *et al.*, 2010). 선행연구에서 MAC는 550 nm 에서 $8 \sim 14 \text{ m}^2/\text{g}$ 를 나타내며 (Wu *et al.*, 2018), 광주 지역 (550 nm)에서 $15 \text{ m}^2/\text{g}$ 까지 넓은 분포의 값을 나타냈다 (Park *et al.*, 2018). 이와 같은 넓은 MAC 값을 가지는 이유는, 1) 측정 과정에서의 산란 셀에 의한 불확도 증가, 2) 필터의 간섭 현상, 3) 유기 성분의 간섭 현상 등이다 (Ramanathan and Carmichael, 2008). 본 연구에서는 열광학 방법에 의한 Elemental Carbon (EC)와 상관관계를 통해, 새로운 MAC을 산출하여 제시하였다. 또한, 고농도 eBC의 불확도 농도 보정을 통해 최종 eBC를 산출하였다.

2. 4 비실시간 EC 분석

새로운 MAC을 산출하고자 National Institute of Occupational Safety & Health (NIOSH 5040) 프로토콜 (protocol)을 기초로 한, 실험실 탄소분석기 (Lab based OCEC Carbon Aerosol Analyzer, Sunset laboratory-Inc., USA)를 이용하여 EC를 분석하였다 (Oh *et al.*, 2018). 간략히, 석영 여과지에 6시간별 포집된 분진을 1.0 cm^2 크기로 절단하여 탄소분석기에 의해 EC를 분석하였다. 전체 시료 중 10%에 대해 재차분석과

내부표준시료 분석을 진행한 결과, 정확도 및 정밀도 5% 오차 내에서 분석되었다.

3. 결 과

3. 1 $\text{PM}_{2.5}$ 질량농도

2018년 7월 28일부터 11일간 서울시 도로변에서 BAM으로 분석된 시간별 평균 $\text{PM}_{2.5}$ 질량농도를 그림 3(a)에 나타냈다. 본 연구에서 사용된 시간별 평균 자료는 측정 저한계 ($< 4 \mu\text{g}/\text{m}^3$) 이상 자료에 대해서 기기 점검 등에 의한 이상치를 제거 후, 총 197시간에 유효 자료를 이용하였다. 그 결과, 총 평균 $92.65 \pm 32.08 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (평균 \pm 표준편차)로 높게 나타났으며, 차량 통행량이 증가하는 오전 6시부터 저녁 7시까지 야간 시간대에 비해서 평균 $100 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 이상 일중 고농도를 유지하였다. 이후 점차 감소하기 시작하여 다음 날 새벽 5시까지 저농도를 나타냈다. $\text{PM}_{2.5}$ 질량농도 및 SMPS로 분석된 입경분포 $11.5 \text{ nm} \sim 604.3 \text{ nm}$ 까지 총 110 채널에 대한 부피농도 환산 총 농도 ($\text{PM}_{0.01-0.60}$, nL/m^3)에 상관관계 그래프를 그림 3(b)에 나타냈다. 그 결과 상관관계결정계수 (r^2)가 0.69로, 영점 (forced to zero) 기울기 1.15로 나타났다. 만약, 측정된 $\text{PM}_{2.5}$ 의 입경범위가 $11.5 \text{ nm} \sim 604.3 \text{ nm}$ 내에 대부분 존재한다면, 산출 기울기 값은 밀도 (g/cm^3)에 가까울 것으로 판단한다. $\text{PM}_{2.5}$ 질량농도와 OPS ($\text{PM}_{0.3-2.5}$, nL/m^3)에 상관관계를 살펴보면, r^2 이 0.2로 매우 낮게 나타났으며, 기울기 또한 13.85로 매우 높게 나타났다. 광산란 수농도 측정 방식의 OPS는 빠른 분석 시간과 소형의 편리함으로 많은 연구자들이 $\text{PM}_{2.5}$ 질량농도를 분석을 위해서 이용하고 있다. 하지만, 수농도 측정에 따른 분진 밀도 가정 및 광흡수 성분 측정의 한계로, 측정값의 불확도는 매우 클 것으로 예상된다. 본 연구 측정 결과 밀도가 1.0이라고 가정하여, BAM의 $\text{PM}_{2.5}$ 질량농도와 10배 이상 큰 농도 차이를 보여, 향후 OPS를 이용한 $\text{PM}_{2.5}$ 질량농도 측정 결과에 매우 주의해야 한다.

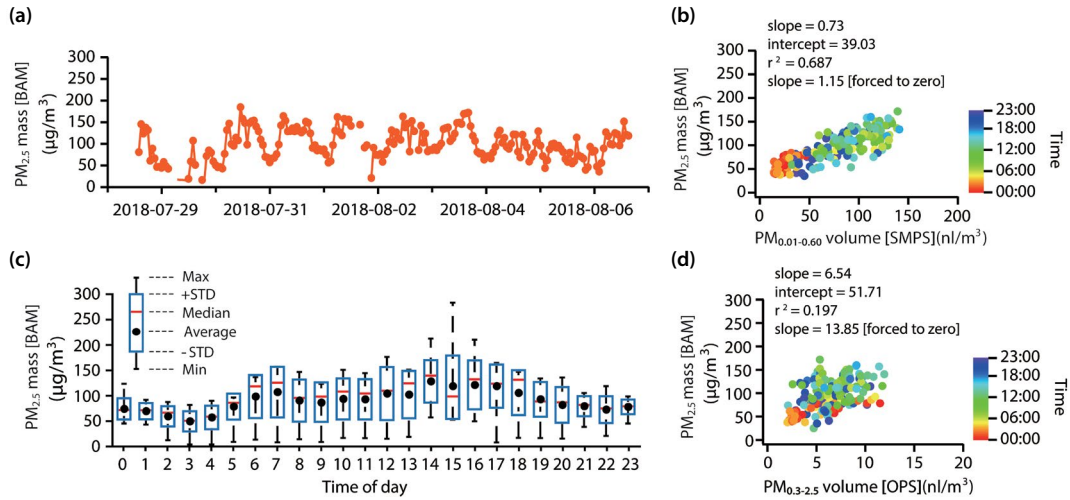


Fig. 3. (a) Time series of hourly $PM_{2.5}$ mass concentration using BAM, (b) pairwise scatterplot between $PM_{2.5}$ mass concentration using BAM and $PM_{0.01-0.60}$ volume concentration using SMPS, (c) time-of-day series of hourly $PM_{2.5}$ mass concentration (bar graph present max, upper standard deviation, median (red line), mean (solid circle), lower standard deviation, and min values in order from the top), and (d) pairwise scatterplot between $PM_{2.5}$ mass concentration using BAM and $PM_{0.3-2.5}$ volume concentration using OPS.

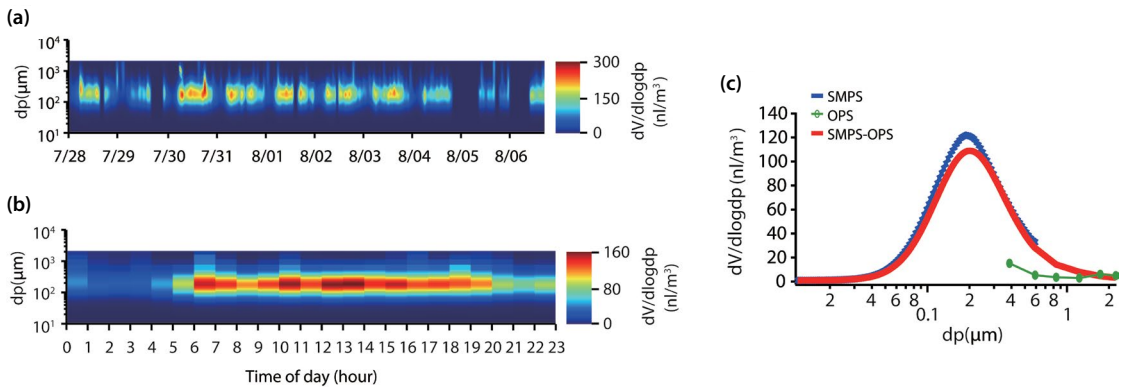


Fig. 4. (a) Evolution of hourly particle size distributions and particle volume concentrations, (b) time-of-day series of hourly particle volume concentrations using combined SMPS and OPS, and (c) overall average of particle volume concentrations using SMPS, OPS, and combined SMPS-OPS [$dV/d\log dp$] (nL/m^3).

3.2 $PM_{2.5}$ 부피농도

밀도 계산을 위해 $PM_{2.5}$ 부피농도를 계산하고자, 앞서 설명한 MIM 프로그램을 이용하여, SMPS 및 OPS 중복 입경 범위에 대해서 병합 계산 결과를 그림 4에 나타냈다. 그림 4(c)의 파란선 및 녹색선은 병합 전 SMPS 및 OPS의 부피농도 ($dV/d\log dp$, nL/m^3)

를, 빨간선은 최종 병합 계산에 의한 전체 평균 부피농도를 나타낸 것이다. 그 결과 두 측정기기 간의 병합 부피농도는 약 $0.2 \mu m$ 에서 부피농도에 대한 단일 모드를 나타냈다. 7월 28일부터 측정된 시계열 병합된 $PM_{2.5}$ 부피농도를 그림 4(a)에 나타냈다. BAM으로 측정된 $PM_{2.5}$ 질량농도와 같은 주간(오전 6시~저

녁 7시)에, 0.2 μm 단일 모드 일중 고농도를 나타냈다 (그림 4(b)). 이는 차량 배출 분진의 크기 분포로 분석할 수 있다.

3.3 eBC 부피농도

앞서 설명한 바와 같이 OPS에 의한 광흡수 성분은 측정 방법의 한계로 측정되지 않음을 볼 때, OPS 측정 입경 범위 0.3 μm에서 2.5 μm의 eBC에 대한 정확한 부피농도 산출 및 밀도 계산에 대한 보정은 필수 불가결하다.

먼저, 11일간 도로변에서 MAAP으로 분석된 시간별 평균 eBC 질량농도를 살펴보면 총 평균 23.58 ± 6.17 μg/m³ (평균 ± 표준편차)로, 오전 6시부터 저녁 7시 사이에 차량 배출에 의해 매우 높게 나타났다. 선행연구를 살펴보면, MAAP 필터 내 분당 0.14 μg 이상의 고농도 eBC 누적 질량(eBC × flow rate of 16.67 L/min > 0.14 μg/min)이 발생하는 경우, 초기 바탕 값 측정 시 발생하는 양의 오차를 보정해야 한다 (Hyvärinen *et al.*, 2013). 본 연구에 측정된 eBC 질량농도의 누적 질량은 총 평균 0.39 ± 0.10 μg/min으로 선행 연구에서 제시한 eBC 누적 질량의 기준을 약 2.8배 이상 나타내 이를 다음의 식 (2)로 eBC 질량농도를 보정하였다(Hyvärinen *et al.*, 2013).

$$eBC_{CORR} \times Q = 5.665 \times (eBC_{ORI} \times Q)^3 + 0.203 \times (eBC_{ORI} \times Q)^2 + 0.9363 \times (eBC_{ORI} \times Q) \quad (2)$$

여기서, eBC_{ORI}는 측정된 eBC 질량농도를 나타내며, Q는 16.67 L/min, eBC_{CORR}는 보정 농도를 나타낸다.

또한, σBC MAC의 고정 값인 6.6 m²/g에 대해 새로운 MAC을 산출하고자 탄소 분석기를 이용한 6시간별 EC 질량농도와 상관관계 분석을 수행하였다.

$$Babs = eBC_{CORR} \times \sigma BC \quad (3)$$

식 (1)과 식 (2)로부터 식 (3)을 산출하여, eBC_{CORR}에 대한 흡수계수 (Babs, Mm⁻¹)를 계산하였다. 이후 EC 질량농도와 상관관계를 분석하여, 새로운 MAC (σBC_{REC})을 산출하였다(표 2). 결과, r²은 0.59에서

Table 2. Reconstructed six-hour averaged mass absorption cross-section (MAC).

	0:00~06:00	06:00~12:00	12:00~18:00	18:00~0:00
σBC _{REC} (m ² /g)	10.93	8.46	9.33	10.81
r ²	0.70	0.84	0.59	0.69

0.84로 통계적으로 유의한 상관관계 결정계수를 나타냈으며, σBC_{REC}는 자정 0시부터 6시간 간격으로 10.93, 8.46, 9.33, 10.81 m²/g으로 분석되었다. 이는 차량 등 특정 오염원이 강하게 나타나는 경우 같은 MAC 값(6.6 m²/g)을 적용하기에는 한계가 있다.

마지막으로, 6시간별 새로운 σBC_{REC}을 이용하여, 밀의 식 (4)에 의해 고농도 보정 eBC_{CORR} 질량농도에 적용한 시간별 eBC_{FINAL} 질량농도를 최종 산출하였다.

$$eBC_{FINAL} = Babs / \sigma BC_{REC} \quad (4)$$

그림 5(a)는 측정 eBC (빨간선)를 최종 산출된 시간별 eBC 질량농도 (녹색선)를 나타낸 것이다. 최종 보정된 시간별 eBC_{FINAL} 평균 질량농도는 34.61 ± 16.23 μg/m³로 측정 eBC_{ORIGINAL} 평균 질량농도에 비해 약 1.5배 높게 계산되었다.

더 나아가, OPS 측정 입경 범위 0.3 μm에서 2.5 μm의 eBC에 대한 농도 산출을 선행연구 eBC의 입경분포 비율을 적용하였다(Ning *et al.*, 2013). 간략히, 참고문헌에 제시된 eBC의 질량농도에 대한 입경분포는 고농도 경우 연료 배출에 의한 입경분포로, 본 연구 측정 장소가 도로변임을 감안할 때, eBC 배출 원인과 매우 유사하다. 그림 5(b)에 나타내듯이 약 150 nm에서 단일 모드가 나타났다. 이를 OPS 측정 입경 범위(0.3 μm~2.5 μm)에 대한 전체 입경범위의 비율인 0.07을 최종 보정된 시간별 eBC 평균 질량농도에 곱하여, PM_{0.3-2.5}의 eBC_{FINAL} 질량농도를 산출하였다. 마지막으로, 밀도 계산을 위해 최종 산출 eBC 질량농도를 선행연구의 eBC의 밀도 값인 1.2 g/cm³로 나누어 PM_{0.3-2.5}의 eBC_{FINAL.VOL} 부피농도를 산출하였다(Zhang *et al.*, 2016). 그림 5(c)는 최종 계산된 PM_{0.3-}

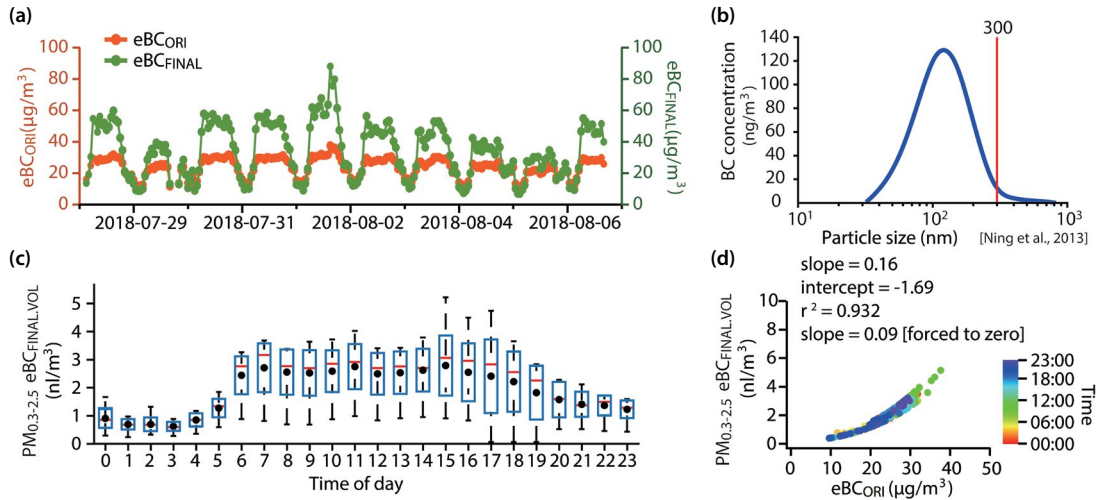


Fig. 5. (a) Time series of hourly measured eBC (red line) and mass corrected eBC mass concentration (green line), (b) size distribution of eBC particle mass concentrations [dM/dlogDp] (ng/m^3) [Ning *et al.*, 2013], and (c) time-of-day series of hourly eBC volume concentration, and (d) pairwise scatterplot between $\text{PM}_{0.3-2.5}$ $\text{eBC}_{\text{FINAL.VOL}}$ and $\text{eBC}_{\text{ORIGINAL}}$ mass concentration using MAAP.

2.5 $\text{eBC}_{\text{FINAL.VOL}}$ 부피농도의 일 중 변화를 나타낸 것이다. 앞서 나타낸 $\text{PM}_{2.5}$ 질량농도 및 병합된 SMPS 및 OPS의 부피농도와 매우 유사한 농도 변이를 나타내어, 차량에 의한 동일 원인에 의한 영향으로 분석되었다. 그림 5(d)에 $\text{PM}_{0.3-2.5}$ $\text{eBC}_{\text{FINAL.VOL}}$ 부피농도와 측정 원 $\text{eBC}_{\text{ORIGINAL}}$ 질량농도의 상관관계 그래프를 나타냈다. 향후, 고농도 eBC에 의한 OPS 보정 및 밀도계산을 위해, 본 연구에 제시된 상관관계 계수를 이용할 수 있다.

3.4 일 중 시간별 밀도

BAM, OPS, SMPS, MAAP을 이용하여, $\text{PM}_{2.5}$ 질량농도, 병합 SMPS 및 OPS의 부피농도, $\text{PM}_{0.3-2.5}$ $\text{eBC}_{\text{FINAL.VOL}}$ 부피농도를 이용하여 식 (5)에 의해 시간별 밀도를 산출하였다.

$$\rho_{\text{PM}_{2.5}} = \text{PM}_{2.5} \text{ mass} / [\text{SP}_{\text{VOL}} + \text{eBC}_{\text{FINAL.VOL}}] \quad (5)$$

여기서, $\text{PM}_{2.5} \text{ mass}$ 는 BAM으로 측정된 $\text{PM}_{2.5}$ 질량농도 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)를 나타내며, SP_{VOL} 은 병합 0.01에서 2.5 μm SMPS 및 OPS의 부피농도 (nL/m^3), 그리고

eBC_{VOL} 은 0.3에서 2.5 μm $\text{eBC}_{\text{FINAL.VOL}}$ 부피농도 (nL/m^3)를 나타낸다. 마지막으로 $\rho_{\text{PM}_{2.5}}$ 는 최종 계산된 $\text{PM}_{2.5}$ 의 밀도(g/cm^3)를 나타낸다.

그림 6에 식 (4)로부터 최종 산출된 일 중 시간별 밀도를 나타냈다. 시간별 평균값을 살펴보면, 아침 7시부터 저녁 9시까지 1.0~1.2 g/cm^3 의 낮은 값을 나타냈고, 이후 점차적으로 증가하기 시작해서 새벽 2시에서 4시 사이에 약 2.5 g/cm^3 의 최종 밀도 값을 나타냈다. 이는 낮 시간에는 많은 교통량에 따른 저속도 배기가스에 의한 일차 유기성분의 영향이 클 것으로 판단한다. 차량 지표유기 성분인 알칸(icosane (C_{20}) - hexatriacontane (C_{36}))의 평균 밀도는 0.8 g/cm^3 로 1.0 g/cm^3 보다 낮으며, 다환방향족탄화수소(Polycyclic aromatic hydrocarbon, PAH)의 경우 1.1~1.3 g/cm^3 , hopanes의 경우 0.95 g/cm^3 , eBC는 1.2 g/cm^3 (Zhang *et al.*, 2016)로, 차량 배출 성분이 지배적일 경우 밀도는 1.0 g/cm^3 에 가까운 것으로 계산된다. 또한, 새벽시간의 높은 밀도 값은 고속도로 차량에 의한 도로변 아스팔트 중금속 원소성분 등에 의한 영향이 큰 것으로 분석된다. 이를 6시간별 평균값으로

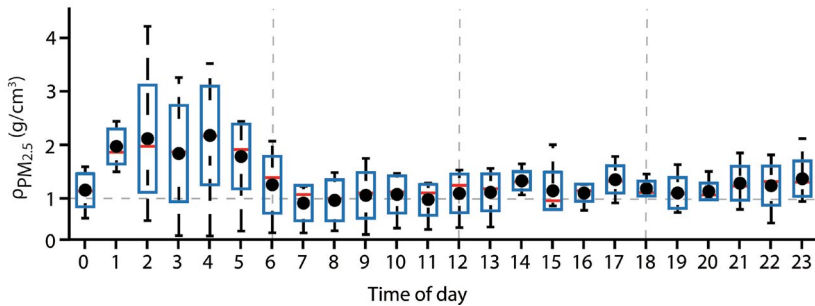


Fig. 6. Time-of-day series of hourly PM_{2.5} density (g/cm³) in this study.

Table 3. Six-hour averaged PM_{2.5} density.

(g/cm ³)	0:00~6:00	6:00~12:00	12:00~18:00	18:00~24:00	0:00~24:00 Overall
Average	1.79	1.05	1.08	1.06	1.27
Standard deviation	0.63	0.13	0.14	0.11	0.59

계산하여 표 3에 나타냈다.

자정에서 6시간 간격으로 1.79, 1.05, 1.08, 1.06 g/cm³로 계산되었으며, 자정에서 오전 6시 사이에 최대 값을 나타냈다. 2018년 7월 28일부터 11일간 서울시 도로변에서 측정된 전체 평균 밀도 값은 1.3로 산출되었다.

4. 결 론

본 연구에서는 2018년 7월 28일부터 11일간 서울시 종로구에 위치한 도로변에서 BAM, SMPS, OPS, MAAP을 이용하여 초미세먼지의 밀도를 분석하였다. 이를 위해서, SMPS 및 OPS 수농도 병합, MAAP eBC 고농도 보정 및 MAC 보정 후, eBC 입경비율 보정 및 부피농도 환산과정을 거쳐 최종 밀도를 산출하였다. 그 결과, 자정에서 6시간 간격으로 1.79, 1.05, 1.08, 1.06 g/cm³로 산출되었으며, 전체 평균 밀도 값은 1.27로 산출되었다. 본 연구에서 산출된 밀도는 향후 대기 환경의 원인 분석, 방지시설 설계 및 저감 대책에 적용될 수 있으며, 최종적으로 인체 유해성과

관련한 연구의 기초자료로 활용될 수 있다.

감사의 글

본 논문은 정부 재원으로 한국연구재단(NRF-2017R1D1A1B03029517 및 NRF-2017M3D8A1092222)의 지원 및 환경부 재원으로 국립환경과학원(NIER-2018-04-02-024)의 지원을 받아 수행하였습니다.

References

Bae, M.S., Park, D.J., Lee, J., Ahn, J.Y., Lee, Y.J. (2016) Source Analysis of Size Distribution and Density Estimation in PM_{2.5} -Part II, Journal of Korean Society for Atmospheric Environment, 32(2), 158-166. (in Korean with English abstract)

Bae, M.S., Park, D.J., Lee, K.H., Cho, S.S., Lee, K.Y., Park, K. (2017) Determination of Analytical Approach for Ambient PM_{2.5} Free Amino Acids using LC-MSMS, Journal of Korean Society for Atmospheric Environment, 33(1), 54-63. (in Korean with English abstract)

Cheng, Y., He, K., Du, Z., Engling, G., Liu, J., Ma, Y., Zheng, M.,

- Weber, R.J. (2016) The characteristics of brown carbon aerosol during winter in Beijing, *Atmospheric Environment*, 127, 355-364.
- Collaud Coen, M., Weingartner, E., Apituley, A., Ceburnis, D., Fierz-Schmidhauser, R., Flentje, H., Henzing, J.S., Jennings, S.G., Moerman, M., Petzold, A., Schmid, O., Baltensperger, U. (2010) Minimizing light absorption measurement artifacts of the Aethalometer: evaluation of five correction algorithms, *Atmospheric Measurement Techniques*, 3(2), 457-474.
- DeCarlo, P.F., Slowik, J.G., Worsnop, D.R., Davidovits, P., Jimenez, J.L. (2004) Particle Morphology and Density Characterization by Combined Mobility and Aerodynamic Diameter Measurements. Part 1: Theory, *Aerosol Science and Technology*, 38(12), 1185-1205.
- Hasheminassab, S., Pakbin, P., Delfino, R.J., Schauer, J.J., Sioutas, C. (2014) Diurnal and seasonal trends in the apparent density of ambient fine and coarse particles in Los Angeles, *Environmental Pollution*, 187, 1-9.
- Hu, M., Peng, J., Sun, K., Yue, D., Guo, S., Wiedensohler, A., Wu, Z. (2012) Estimation of Size-Resolved Ambient Particle Density Based on the Measurement of Aerosol Number, Mass, and Chemical Size Distributions in the Winter in Beijing, *Environmental Science & Technology*, 46(18), 9941-9947.
- Hyvärinen, A.-P., Vakkari, V., Laakso, L., Hooda, R.K., Sharma, V.P., Panwar, T.S., Beukes, J.P., van Zyl, P.G., Josipovic, M., Garland, R.M., Andreae, M.O., Pöschl, U., Petzold, A. (2013) Correction for a measurement artifact of the Multi-Angle Absorption Photometer (MAAP) at high black carbon mass concentration levels, *Atmospheric Measurement Techniques*, 6(1), 81-90.
- Khlystov, A., Stanier, C., Pandis, S.N. (2004) An Algorithm for Combining Electrical Mobility and Aerodynamic Size Distributions Data when Measuring Ambient Aerosol Special Issue of *Aerosol Science and Technology* on Findings from the Fine Particulate Matter Supersites Program, *Aerosol Science and Technology*, 38(supp1), 229-238.
- Kostenidou, E., Pathak, R.K., Pandis, S.N. (2007) An Algorithm for the Calculation of Secondary Organic Aerosol Density Combining AMS and SMPS Data, *Aerosol Science and Technology*, 41(11), 1002-1010.
- Lee, J., Jeong, B., Park, D.J., Bae, M.S. (2015) A Study of Black Carbon Measurement in Metropolitan Area and Suburban Area of the Korean Peninsula Performed during Pre KORea-US Air Quality Study (KORUS-AQ) Campaign, *Journal of Korean Society for Atmospheric Environment*, 31(5), 472-481. (in Korean with English abstract)
- Levy, M.E., Zhang, R., Khalizov, A.F., Zheng, J., Collins, D.R., Glen, C.R., Wang, Y., Yu, X.Y., Luke, W., Jayne, J.T., Olaguer, E. (2013) Measurements of submicron aerosols in Houston, Texas during the 2009 SHARP field campaign: AEROSOL PROPERTIES IN HOUSTON, *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 118(18), 10518-10534.
- Liu, Z., Hu, B., Ji, D., Wang, Y., Wang, M., Wang, Y. (2015) Diurnal and seasonal variation of the PM_{2.5} apparent particle density in Beijing, China, *Atmospheric Environment*, 120, 328-338.
- McMurry, P.H., Wang, X., Park, K., Ehara, K. (2002) The Relationship between Mass and Mobility for Atmospheric Particles: A New Technique for Measuring Particle Density, *Aerosol Science and Technology*, 36(2), 227-238.
- Ning, Z., Chan, K.L., Wong, K.C., Westerdahl, D., Močnik, G., Zhou, J.H., Cheung, C.S. (2013) Black carbon mass size distributions of diesel exhaust and urban aerosols measured using differential mobility analyzer in tandem with Aethalometer, *Atmospheric Environment*, 80, 31-40.
- Oh, S.H., Park, D.J., Cho, J.H., Han, Y.J., Bae, M.S. (2018) Intercomparison of Carbonaceous Analytical Results using NIOSH5040, IMPROVE_A, EUSAAR2 Protocols, *Journal of Korean Society for Atmospheric Environment*, 34(3), 447-456. (in Korean with English abstract)
- Park, D.J., Cho, I.H., Lee, K.Y., Park, K., Lee, Y.J., Ahn, J.Y., Bae, M.S. (2016) Analysis of Poly Aromatic Hydrocarbon (PAH) Pollutants Originated from Local Road Dust by Spatial Measurements, *Journal of Korean Society for Atmospheric Environment*, 32(3), 272-279. (in Korean with English abstract)
- Park, S.S., Yu, G.H., Lee, S.I., Bae, M.S. (2018) Aethalometer-based Estimate of Mass Absorption Cross Section of Black Carbon Particles at an Urban Site of Gwangju, *Journal of Korean Society for Atmospheric Environment*, 34(5), 727-734. (in Korean with English abstract)
- Pitz, M., Schmid, O., Heinrich, J., Birmili, W., Maguhn, J., Zimmermann, R., Wichmann, H.E., Peters, A., Cyrys, J. (2008) Seasonal and Diurnal Variation of PM_{2.5} Apparent Particle Density in Urban Air in Augsburg, Germany, *Environmental Science & Technology*, 42(14), 5087-5093.
- Ramanathan, V., Carmichael, G. (2008) Global and regional cli-

- mate changes due to black carbon, *Nature Geoscience*, 1, 221-227.
- Schmid, O., Karg, E., Hagen, D.E., Whitefield, P.D., Ferron, G.A. (2007) On the Effective Density of Non-Spherical Particles as Derived from Combined Measurements of Aerodynamic and Mobility Equivalent Size, *Journal of Aerosol Science* 38(4), 431-443.
- Shen, Z., Zhang, Q., Cao, J., Zhang, L., Lei, Y., Huang, Y., Huang, R.-J., Gao, J., Zhao, Z., Zhu, C., Yin, X., Zheng, C., Xu, H., Liu, S. (2017) Optical properties and possible sources of brown carbon in PM_{2.5} over Xi'an, China, *Atmospheric Environment*, 150, 322-330.
- Wu, X., Liu, J., Wu, Y., Wang, X., Yu, X., Shi, J., Bi, J., Huang, Z., Zhou, T., Zhang, R. (2018) Aerosol optical absorption coefficients at a rural site in Northwest China: The great contribution of dust particles, *Atmospheric Environment*, 189, 145-152.
- Yin, Z., Ye, X., Jiang, S., Tao, Y., Shi, Y., Yang, X., Chen, J. (2015) Size-resolved effective density of urban aerosols in Shanghai, *Atmospheric Environment*, 100, 133-140.
- Zhang, Y., Zhang, Q., Cheng, Y., Su, H., Kecorius, S., Wang, Z., Wu, Z., Hu, M., Zhu, T., Wiedensohler, A., He, K. (2016) Measuring the morphology and density of internally mixed black carbon with SP2 and VTDMA: new insight into the absorption enhancement of black carbon in the atmosphere, *Atmospheric Measurement Techniques*, 9(4), 1833-1843.

Authors Information

- 김은영 (국립목포대학교 환경공학과 석사연구원)
 서석준 (국립환경과학원 교통환경연구소 연구사)
 김선문 (국립환경과학원 교통환경연구소 연구사)
 정성운 (국립환경과학원 교통환경연구소 연구사)
 오세호 (국립목포대학교 환경공학과 석사연구원)
 박구태 (한국외국어대학교 환경학과 박사연구원)
 김경훈 (한국외국어대학교 환경학과 석사연구원)
 김정화 (국립환경과학원 교통환경연구소 연구관)
 홍유덕 (국립환경과학원 교통환경연구소 소장)
 이태형 (한국외국어대학교 환경학과 교수)
 배민석 (국립목포대학교 환경공학과 교수)