



논문

중량법과 베타선 흡수법을 이용한 온라인 광산란 미세먼지 측정기의 PM₁₀과 PM_{2.5}의 정확도 평가

Evaluation of PM₁₀ and PM_{2.5} Concentrations from Online Light Scattering Dust Monitors Using Gravimetric and Beta-ray Absorption Methods

이복진, 박승식*

전남대학교 환경에너지공학과

Bok-Jin Lee, Seung-Shik Park*

Department of Environment and Energy Engineering, Chonnam National University

접수일 2019년 5월 10일

수정일 2019년 6월 3일

채택일 2019년 6월 3일

Received 10 May 2019

Revised 3 June 2019

Accepted 3 June 2019

*Corresponding author

Tel : +82-(0)62-530-1863

E-mail : park8162@chonnam.ac.kr

Abstract In this study, a GRIMM dust monitor (hereafter, OPC) and TSI optical particle sizer (OPS), which utilize light scattering technique for real-time monitoring of particle number and concentration, were evaluated based on the gravimetric and beta-ray absorption methods during the period from March 12 to April 09, 2018 at an urban site. For this purpose, 24-hr integrated PM_{2.5} samples were collected and analyzed for ionic species. Hourly average PM₁₀ and PM_{2.5} concentrations from OPS were 2.7 and 1.7 times higher than those from GRIMM OPC, respectively, and also 1.9 and 1.7 times higher than those from beta-ray absorption method (BAM). However, highest PM_{2.5}/PM₁₀ value was found in GRIMM OPC. The PM_{2.5}/PM₁₀ was 0.85 ± 0.09 , 0.50 ± 0.20 , and 0.53 ± 0.17 for OPC, OPS, and BAM, respectively, indicating rather underestimation of PM₁₀ from GRIMM OPC. 24-hr average PM_{2.5} from OPC and OPS was approximately 3% (an intercept of $+9.3 \mu\text{g}/\text{m}^3$) lower and 63% (an intercept of $+3.3 \mu\text{g}/\text{m}^3$) higher than that from the gravimetric method, respectively, with R^2 values of 0.93 and 0.82. However, 24-hr average PM_{2.5} from BAM was strongly correlated with the gravimetric method with a slope of 0.96, an intercept of $3.4 \mu\text{g}/\text{m}^3$, and an R^2 of 0.97, suggesting high reliability of BAM. Also the difference in 24-hr PM_{2.5} between gravimetric method and OPS increased negatively with increasing the concentrations of secondary inorganic components ($=\text{NO}_3^- + \text{NH}_4^+ + \text{SO}_4^{2-}$), NO_3^- , NH_4^+ , and SO_4^{2-} . However, secondary ionic species concentrations were very poorly correlated ($R^2 \sim 0.00$) with the difference in 24-hr PM_{2.5} between the gravimetric method and GRIMM OPC, suggesting GRIMM dust monitor provides a reliable and real-time measurements of PM_{2.5}. Finally, results from this study indicates that PM₁₀ and PM_{2.5} from TSI OPS and PM₁₀ from GRIMM OPC should be corrected to obtain their real concentrations based on the gravimetric method and/or BAM.

Key words: Light scattering technique, GRIMM dust monitor, TSI optical particle sizer, Beta-ray absorption method, Gravimetric method, PM₁₀, and PM_{2.5}

1. 서론

국내에서 종종 발생하는 고농도 미세먼지나 황사 사례들은 2~3일 이하의 짧은 기간 동안 나타난 후 소멸된다. 짧은 시간 주기로 발생하는 대기오염현상

을 잘 이해하기 위해서는 온라인 또는 준-실시간 단위의 대기오염물질의 측정이 필수적이다. 국내에서 PM₁₀과 PM_{2.5}를 관리하는 표준측정방법은 베타선 감쇄원리를 이용한 베타선 흡수법과 필터를 이용한 중량법이다. 베타선 흡수법은 방사성 물질인 C¹⁴의 베타

타 붕괴에 의해 발생한 에너지가 포집된 입자에 의해 감쇄된 정도를 측정하여 포집된 미세먼지(PM_{10} 과 $PM_{2.5}$)의 질량 농도를 측정하는 방식이다. 이 방법은 측정의 신뢰도가 우수하며 최소 1시간 단위로 측정이 가능하므로 국내 대기오염측정망에서 미세먼지를 관리하기 위해 사용하고 있다. 그러나 장비가 크고, 이동이 자유롭지 못하고 가격이 비싸서 대기환경, 다중이용시설, 학교시설, 사업장 생산시설 등의 미세먼지를 모니터링하는데 많은 제약이 따른다. 반면에 중량법은 대기 중 부유하는 입자상 물질을 필터에 일정 시간 동안 채취한 후 입자 채취 전·후의 필터의 무게를 칭량하여 미세먼지의 질량 농도를 측정하는 방식이다. 이 방법은 채취된 먼지의 무게를 직접 칭량하기 때문에 측정 농도의 정확도가 매우 우수하며 운용하기가 매우 수월한 장점이 있다. 그러나 상대적으로 긴 채취 시간과 주기적인 필터의 교체를 필요로 하기 때문에 번거로우며 먼지 농도의 시간별 거동을 파악하기 어려운 단점이 있다.

최근에 국내에서 대기 중 미세먼지 농도를 온라인으로 측정하는 방법으로 입자의 광산란 특성을 이용하는 광산란법이 조명을 받고 있다. 광산란법은 대기 중 입자상 물질을 흡인하여 빛을 조사하였을 때 산란되는 빛의 세기를 측정하여 입자의 농도를 구하는 방식이다. 즉, 산란된 빛을 집속하여 광량을 전기적 신호를 이용해 측정함으로써 입자의 개수 농도와 크기를 측정할 수 있다(Bae *et al.*, 2016; Park *et al.*, 2016a). 또한 초단위로 측정이 가능하기 때문에 대기 중 입자상 물질의 농도 변화를 실시간으로 파악할 수 있으며, 소형 및 경량화가 가능해 휴대가 용이하다는 장점이 있다(Park *et al.*, 2016a, b). 그러나 광산란법은 베타선 흡수법과 함께 간접법에 해당하므로 측정한 입자의 질량 농도 값이 절대량이 아니며 화학적 성상에 따라 변하는 입자의 밀도에 따라 큰 차이를 보인다. 따라서 광산란법에 의해 미세먼지의 정확한 측정을 위해서는 먼지의 표준측정법인 중량법과의 비교 실험 과정을 통해 보정 상수의 적용이 반드시 필요하다(Park *et al.*, 2016a; Kim *et al.*, 2014; Wallace *et al.*,

2011). 실험실에서 표준입자로 교정된 광산란 먼지 측정기를 배출 오염원, 도시 및 교외 지역의 상이한 환경에서 사용할 경우, 대기환경입자의 밀도가 달라지기 때문에 측정된 입자의 질량 농도는 필연적으로 오차가 발생한다. 이와 같은 광산란 먼지 측정기의 한계를 극복하기 위하여 다양한 환경에서 중량법과 베타선 흡수법과의 비교 연구들이 수행되었다(Crilly *et al.*, 2018; Kim *et al.*, 2018; Park *et al.*, 2016b; Sousan *et al.*, 2016; Kim *et al.*, 2014; McNamara *et al.*, 2011; Wallace *et al.*, 2011; Cheng, 2008; Kingham *et al.*, 2006; Yanosky *et al.*, 2002; Chung *et al.*, 2001; Heal *et al.*, 2000). 이들의 비교 연구의 결과에 의하면 광산란 먼지 측정기의 $PM_{2.5}$ 의 농도 보정을 위한 상수는 측정지점(도시지역, 지하철 역사, 교외지역 등), 계절, 환경 조건 등에 따라 크게 변하였으며 0.38~0.70에 해당하였다. 그리고 Park *et al.* (2016a)은 광주지역에서 겨울에 약 2주 동안 제습기(diffusion dryer)가 설치된 GRIIMM사의 에어로졸 분광기(optical particle counter, OPC)와 TSI사의 광학적입자계수기(optical particle sizer, OPS)의 성능을 평가하였다. OPC로 측정한 0.3~10.0 μm 의 입자크기(PM_{10})에서 수농도와 부피농도는 OPS보다 1.08~1.10배 높았다. 또한, Kim *et al.* (2008)의 연구에서는 서울지역에서 베타선 흡수법과 SMPS (Scanning Mobility Particle Sizer)-APS (Aerodynamic Particle Sizer)의 측정 결과를 토대로 조사한 PM_{10} 의 밀도는 계절적 차이를 보였다. 이들의 연구에서 PM_{10} 의 밀도는 겨울 1.92 g/cm^3 , 봄 1.64 g/cm^3 , 가을 1.57 g/cm^3 이었다. 서울의 도로변에서 여름철에 약 11일 동안 수행한 연구에서는 베타선 흡수법, SMPS, OPS 및 MAAP (Multi Angle Absorption Photometers)을 이용해 산출한 $PM_{2.5}$ 의 밀도는 1.06~1.79 g/cm^3 로 평균 값은 1.27 g/cm^3 이었다(Kim *et al.*, 2018).

앞에서 언급한 바와 같이 지금까지 국내·외에서 광산란 기반 먼지 측정기의 신뢰성을 평가하는 연구가 다양하게 이루어져왔다. 그러나 미세먼지 농도를 보정하기 위한 상수가 상당히 달랐으며 상대습도나

광산란을 일으키는 에어로졸의 화학적 성분들의 농도변화에 따라 광산란 미세먼지 측정기의 측정 오차를 조사한 연구는 전무하였다. 본 연구의 목적은 국내 산업계와 연구기관에서 널리 사용 중인 두 종류의 광산란 기반 먼지 측정기(GRIMM사의 OPC와 TSI사의 OPS)의 미세먼지 측정 정확도를 평가하는 것이다. 연구에서 광산란 먼지 측정기의 정확도는 광주광역시의 한 도심지역에서 2018년 봄철에 약 1개월 동안 베타선 흡수법과 중량법에 의한 미세먼지의 농도를 동시에 측정하여 평가하였다. 그리고 대기 중 상대습도와 2차 이온성분들의 농도 변화가 중량법에 대한 광산란법의 상대오차에 미치는 영향을 분석하였다.

2. 실험 방법

현재 상업적으로 판매되고 있는 두 종류의 온라인 광산란 미세먼지 측정기의 성능을 평가하기 위하여 광주광역시 도심지역에 위치한 전남대학교의 한 건물의 3층 옥상에서 2018년 3월 12일부터 4월 9일까지 PM_{2.5} 시료를 채취하였다. 본 연구에서 사용된 온라인 광산란 미세먼지 측정기는 독일 GRIMM사의 에어로졸 분광기 (Optical particle counter (OPC), Model: 1.109, GRIMM Aerosol Technik Co., Germany)와 미국 TSI사의 에어로졸 입경분포 측정기 (Optical particle sizer (OPS), Model 3330, TSI Inc., USA)이다. 연구에서는 두 광산란 미세먼지 측정기의 도입부 상류부에 제습기(diffusion dryer)를 설치하지 않았다. OPC는 0.25~32 µm의 넓은 입경 범위에서 입자를 16개 채널로 분리하여 입자의 개수와 질량 농도를 1분 간격으로 측정한다. OPC 먼지 측정기는 광원으로 655 nm의 가시광선 파장을 갖는 레이저 다이오드를 사용한다. 입자의 밀도와 굴절지수를 이용해 PM₁, PM_{2.5} 및 PM₁₀의 질량 농도를 산출한다(<https://www.grimm-aerosol.com>). OPS는 사용자가 임의대로 조정 가능한 16개의 크기 채널에서 0.3~10 µm 범위에

서 입자의 개수와 질량 농도를 측정한다. 논문에서 OPS의 PM₁₀과 PM_{2.5}는 0.3~10 µm와 0.3~2.5 µm 사이에 측정된 입자의 질량농도를 의미한다. OPS 먼지 측정기는 광원으로 가시광선 파장을 갖는 레이저 다이오드를 사용한다(<https://www.tsi.com/optical-particle-sizer-3330>). OPC와 OPS의 기본 측정 원리는 입경별 먼지의 산란 정도를 측정하는 것으로 동일한 원리임에도, 입경 분포를 측정하는 산란각의 각도 및 유량(공기흡입과 외각유동) 등이 상이함에 따라 측정값의 차이가 크게 발생한다. OPC는 공기의 유입 유량은 1.2 L/min이며 HEPA 필터를 통과한 약 0.3~0.5 L/min의 외각유동(sheath air flow)을 통해서 유입된 먼지의 산란광을 광 검출기로 측정한다. 그리고 입경별 개수 농도는 약 90°의 산란각에 의한 산란 광도를 측정하여 산출한다. 반면에 OPS는 1.0 L/min의 유량으로 유입된 공기가 내부 HEPA 필터를 통과한 1.0 L/min의 외각유동과 함께 먼지의 산란광을 광 검출기로 측정한다. 그리고 입경별 개수 농도는 약 120°의 산란각에 의한 산란 광도를 측정하여 산출한다. 산란각을 측정하는 산란경은 산란 광도에 영향을 미치는 매우 중요한 요소이기 때문에 입자 측정 효율에 영향을 미치는 것으로 알려져 있다(Park *et al.*, 2016a).

두 온라인 광산란 미세먼지 측정기의 성능을 평가하기 위한 PM_{2.5}의 시료들은 16.7 L/min의 유량으로 작동되는 연속식 PM_{2.5} 샘플러(PMS-103, APM Engineering Co., Korea)를 이용하여 채취하였다. PM_{2.5}의 시료 채취는 2.0 µm 공극을 가진 47 mm 직경의 멤브레인 필터(Teflo, PALL, USA)를 이용하여 매일 오전 9시에 시작하여 약 24시간 동안 이루어졌다. 실험에 사용된 필터는 시료 채취 전·후에 자동습도조절데시케이터에서 약 24시간 동안 항온·항습 상태(20°C, 상대습도 40%)를 유지한 후 마이크로밸런스(CP2P-F, Sartorius, Germany)로 무게를 칭량하였다. 본 논문에서는 이와 같이 필터법을 이용해 산정한 PM_{2.5}의 질량 농도를 중량법으로 지정하였다. 칭량이 끝난 PM_{2.5} 시료들은 수용성 이온성분들을 정량화하는데 사용하였

다. 이온성분의 분석을 위해 먼저 시료들을 40 mL의 바이알에 넣고 3차 증류수 20 mL을 주입한 후 약 60분 동안 초음파추출기를 이용하여 추출하였다. 그 후 추출액을 0.25 μm 의 시린지 필터로 여과한 후 이온크로마토그래피 (Metrohm AG, 930 Compact IC Flex, Switzerland)에 의해 8종의 이온성분 (Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , Na^+ , NH_4^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+})을 분석하였다. 바탕 시료 (blank filters)의 배경 농도를 보정하여 $\text{PM}_{2.5}$ 시료의 이온 성분 농도를 최종적으로 결정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 광산란 법과 베타선 흡수법에 의한 PM_{10} 과 $\text{PM}_{2.5}$ 의 시간별 농도 변화

그림 1(a)~(c)는 연구 기간 중 두 광산란 방법(OPC와 OPS)과 베타선 흡수법(beta-ray absorption method, BAM)에 의해 측정된 PM_{10} 과 $\text{PM}_{2.5}$ 의 시간별 농도 변화와 $\text{PM}_{2.5}/\text{PM}_{10}$ 의 추이를 보여준다. 그리고 그림 1(d)에 풍속과 지상의 기압 변화를 나타내었다. 그림 1에서 사용한 BAM에 의해 측정된 1시간 단위의 PM_{10} 과 $\text{PM}_{2.5}$ 의 농도 자료는 측정 지점에서 약 1.5 km 떨어진 도시대기측정소(두암동 보건지소)에서 측정된 것이다. 그림 1(d)에서 사용한 풍속과 기압은 측정 지점에서 북서쪽으로 약 2.0 km에 위치한 광주지방기상청에서 측정한 자료이다. PM_{10} 과 $\text{PM}_{2.5}$ 의 농도는 TSI사의 OPS가 GRIMM사의 OPC와 BAM보다 높게 측정이 되었다. OPS에 의한 PM_{10} 과 $\text{PM}_{2.5}$ 의 평균 농도는 각각 92.7 ± 70.7 , $45.6 \pm 39.5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 이었다. 반면에 OPC와 BAM에 의해 측정된 이들의 농도는 각각 40.7 ± 24.5 와 $34.7 \pm 21.7 \mu\text{g}/\text{m}^3$, 53.9 ± 35.6 와 $28.3 \pm 20.7 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 이었다. 그러나 $\text{PM}_{2.5}/\text{PM}_{10}$ 의 경우는 OPC에서 가장 높았으며 OPS와 BAM은 매우 비슷하였다. OPC, OPS 및 BAM에 의해 측정된 $\text{PM}_{2.5}/\text{PM}_{10}$ 은 각각 0.85 ± 0.09 , 0.50 ± 0.20 , 0.53 ± 0.17 이었다. 베타선 감쇄원리에 의해 측정된 PM_{10} 과 $\text{PM}_{2.5}$ 의 높은 신뢰도를 고려하면, OPS의 PM_{10} 과 $\text{PM}_{2.5}$ 의 농

도는 상당히 높게 평가된 반면, OPC에 의한 PM_{10} 의 농도는 상당히 낮게 평가되었다. 그림 1(d)의 풍속과 기압 변화를 보면 대기 흐름이 약하고 기압이 높은 조건하에서 PM_{10} , $\text{PM}_{2.5}$ 및 $\text{PM}_{2.5}/\text{PM}_{10}$ 은 높은 값들을 보여주었다.

그림 1을 보면 3월 24~26일 사이에 PM_{10} 과 $\text{PM}_{2.5}$ 의 농도는 급격한 증가를 나타내었으며, 특히 OPS의 농도 증가가 두드러졌다. 이것은 한반도 주변에 형성된 고기압과 대기 정체 현상 및 국외로부터 오염물질의 장거리 이동에 의한 영향에 기인하였다(Park and Yu, 2018). OPS의 PM_{10} 과 $\text{PM}_{2.5}$ 의 농도가 매우 높았던 3월 25일 05시에 이들의 농도와 농도비는 $310.5 \mu\text{g}/\text{m}^3$, $234.1 \mu\text{g}/\text{m}^3$, 그리고 0.78이었다. OPC와 BAM에 의한 PM_{10} , $\text{PM}_{2.5}$, 그리고 $\text{PM}_{2.5}/\text{PM}_{10}$ 은 각각 $124.8 \mu\text{g}/\text{m}^3$, $117.0 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 및 0.94와 $121.0 \mu\text{g}/\text{m}^3$, $100.0 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 및 0.83이었다. 이 고농도 기간에 조사된 $\text{PM}_{2.5}/\text{PM}_{10}$ 의 비율은 0.60~0.83으로 상당히 높게 나타났다. 이것은 자연적인 현상(비산 먼지 증가 등)에 의한 $\text{PM}_{2.5}$ 의 증가보다는 대기 정체와 높은 상대 습도로 인하여 국지적으로 배출된 1차 분진의 축적과 2차 분진의 생성 증가에 기인한 결과로 판단된다(Park and Yu, 2018). 또한 황사가 관측된 4월 6일(기상청, <http://www.weather.go.kr/weather/asiandust/observday.jsp>)에 OPC, OPS 및 BAM의 PM_{10} , $\text{PM}_{2.5}$, 그리고 $\text{PM}_{2.5}/\text{PM}_{10}$ 은 각각 $88.6 \mu\text{g}/\text{m}^3$, $49.7 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 및 0.56, $475.3 \mu\text{g}/\text{m}^3$, $51.6 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 및 0.11, $194 \mu\text{g}/\text{m}^3$, $35 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 및 0.18이었다. 황사 발생 시 PM_{10} 은 OPS의 경우 상당히 높았으나 OPC는 상당히 낮았다. 반면 $\text{PM}_{2.5}$ 의 경우는 OPC와 OPS 모두 BAM에 의한 결과보다 약 1.5배 높았다. 황사가 심하게 관측된 4월 6일 14~19시 사이에 $\text{PM}_{2.5}/\text{PM}_{10}$ 의 비율은 OPC는 0.54~0.70, OPS는 0.10~0.24, 그리고 BAM은 0.17~0.33으로 OPC에서 가장 높았다. 황사 또는 토양 먼지와 $\text{PM}_{2.5}$ 를 구분하는 한 지표인 $\text{PM}_{2.5}/\text{PM}_{10}$ 의 비율(Park and Cho, 2013; Zhao *et al.*, 2011; Park *et al.*, 2007)은 자연적 발생원(토양기원 물질)의 영향이 증가할수록 감소하고 인위적 발생원의 영향이 증가할수록

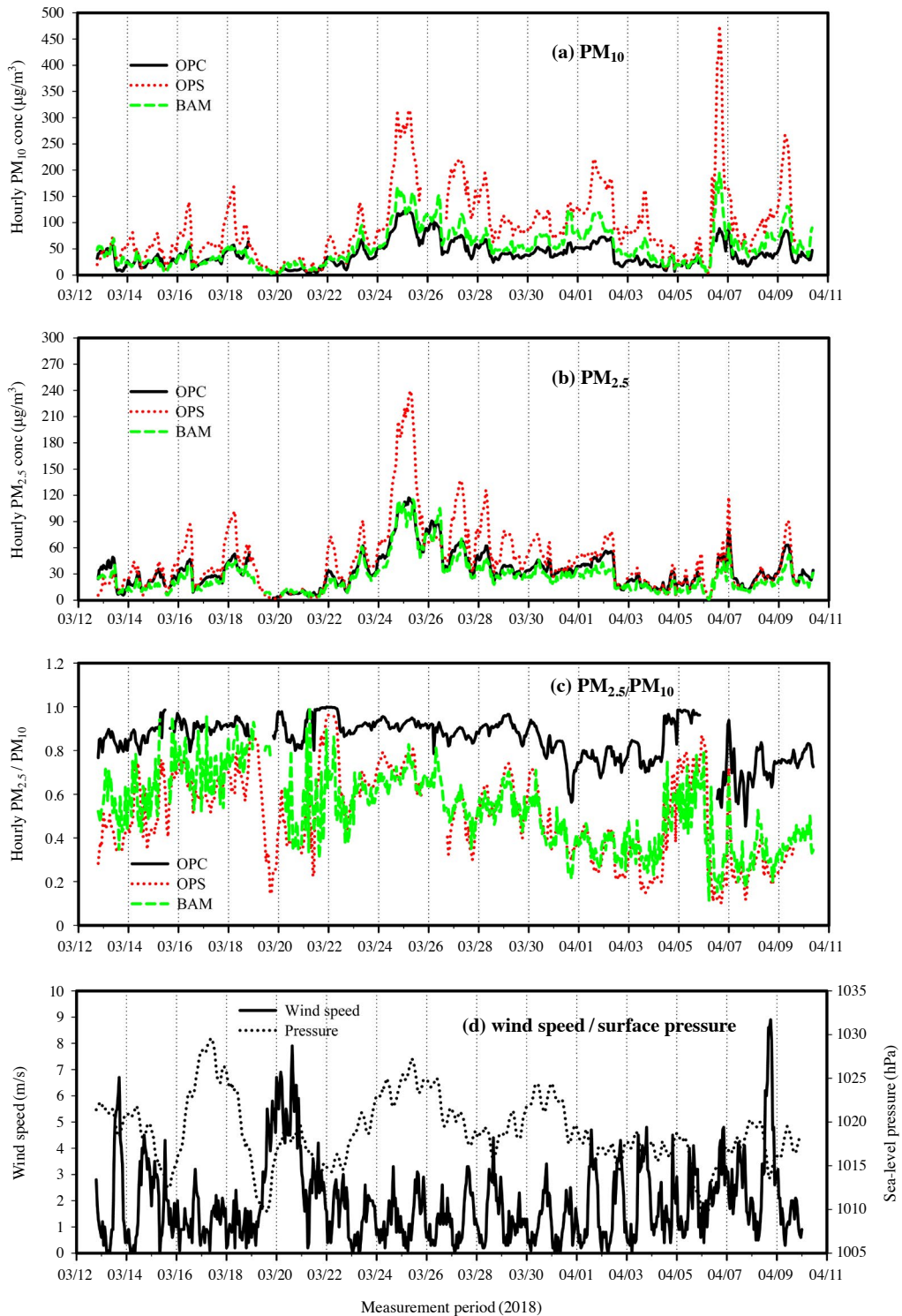


Fig. 1. Temporal variations of PM_{10} , $PM_{2.5}$, and $PM_{2.5}/PM_{10}$ from OPC, OPS, and BAM, and meteorological parameters.

증가한다. 황사 발생 시 2.5~10 μm 에 해당하는 조대 입자의 농도는 증가하지만 $\text{PM}_{2.5}$ 의 농도는 크게 증가하지 않는 것으로 알려져 있다(Zhao *et al.*, 2011). 그러나 황사입자를 운반하는 기단이 오염지역을 지나면 풍하지역에서 $\text{PM}_{2.5}$ 의 농도는 PM_{10} 과 함께 증가한다(Park and Cho, 2013; Zhao *et al.*, 2011; Park *et al.*, 2007). 반면에 미세먼지의 고농도 발생 시는 $\text{PM}_{2.5}$ 의 농도는 증가하나(Yu *et al.*, 2019, 2018), 지각 물질들로 이루어진 조대입자들의 농도는 상대적으로 감소하므로 $\text{PM}_{2.5}/\text{PM}_{10}$ 은 증가하는 경향을 보인다. 따라서 황사와 $\text{PM}_{2.5}$ 의 고농도 발생 시 광산란 측정기의 측정 결과에 대한 신뢰도를 판단하기 위해서는 PM_{10} 과 $\text{PM}_{2.5}$ 농도의 정확도도 중요하지만 $\text{PM}_{2.5}/\text{PM}_{10}$ 의 비율 역시 중요한 평가 기준이 되어야 한다. 이와 같은 관점에서 GRIMM사 OPC에서 측정된 PM_{10} 의 농도는, 엄밀하게는 2.5~10 μm 사이의 조대 입자의 농도는 상당히 저평가되었기 때문에 정확도를 높이기 위한 측정기의 개선이 필요하다. 측정 결과를 요약하면, 대기 중에서 발생한 PM_{10} 과 $\text{PM}_{2.5}$ 의 고농도 현상의 차이(기상 조건, 화학적 성상 등)는 두 광산란 방법에 의한 PM_{10} 과 $\text{PM}_{2.5}$ 측정 자료의 신뢰도를 저하시키는 결과를 초래하였다. 즉, 다양한 대기 환경 조건하에서 두 광산란 측정기의 측정 신뢰성을 향상시키기 위한 측정 시스템의 보완(예를 들어, 제습기 설치, 해석 알고리즘 등의 개선)이 필요함을 암시한다.

그림 2는 PM_{10} 과 $\text{PM}_{2.5}$ 의 시간 농도에 대한 두 광산란법 사이의 비교(그림 2(a)와(b))와 BAM과 두 광산란법 사이의 비교(그림 2(c)와(d)) 결과를 보여준다. 두 광산란법에 의한 농도 비교에서는 그림 1에서 간단하게 기술한 바와 같이 TSI사 OPS의 PM_{10} 과 $\text{PM}_{2.5}$ 의 농도가 GRIMM사 OPC보다 각각 2.7배, 1.7배 높았다. 그리고 OPC와 OPS의 PM_{10} 농도는 BAM보다 약 0.6배와 1.9배 높았으며, $\text{PM}_{2.5}$ 의 농도는 약 1.0배와 1.7배 높은 것으로 확인되었다. 그러나 Park *et al.* (2016a)이 광주지역에서 약 2주 동안 수행한 제습기가 설치된 OPC와 OPS에서 측정된 PM_{10} 의 부피

농도는 OPC의 농도가 OPS보다 약 8% 높았다. 본 연구와 Park *et al.* (2016a)의 연구 결과가 큰 차이를 보인 이유는 아마도 먼지 측정기에 유입되는 공기 중 수분 제거를 위한 제습기의 설치 유무와 측정기 사용 전 표준입자에 의한 교정 유무 등이 원인으로 작용하였을 것이다. 정리하면 약 1개월(봄철)간의 비교적 짧은 연구 기간을 통해서 확인된 광산란법과 BAM 사이의 PM_{10} 과 $\text{PM}_{2.5}$ 의 비교 결과는 광산란 측정기의 측정 정확도를 높일 수 있는 방법의 모색(예를 들어, 제습기 설치 등)이 필요할 것으로 보인다. 또한 대기 에어로졸 입자의 물리적 및 화학적 특성이 계절, 배출원, 기상 상태 등에 따라 달라지므로 계절적 요인, 대기분진의 농도 수준 등을 고려한 비교 연구가 수행되어야 광산란 미세먼지 측정기들의 신뢰도에 대한 정확한 평가가 이루어질 수 있을 것으로 판단한다.

3.2 중량법과 광산란 및 베타선 흡수법 사이의 PM_{10} 과 $\text{PM}_{2.5}$ 의 비교

광산란 기반의 먼지 측정기는 제조사마다 광원으로 사용하는 레이저 사양과 교정 방법 및 교정 시에 사용하는 표준 입자의 밀도가 다르다(Park *et al.*, 2016b). 광산란 측정기의 이런 차이를 보정하기 위하여 다양한 측정 환경에서 많은 연구들이 수행되었다(Kim *et al.*, 2018; Park *et al.*, 2016a; Kim *et al.*, 2014; Wallace *et al.*, 2011). 보통 광산란 측정법에 의한 $\text{PM}_{2.5}$ 의 농도는 중량법(gravimetric method)이나 BAM에 의한 값들보다 과대평가되는 것으로 알려져 있는데 이것은 대기 에어로졸 입자의 밀도, 굴절률, 형태, 크기 및 크기 분포에 대한 복잡한 미산란 특성에 기인한다(Kim *et al.*, 2014; Wallace *et al.*, 2011). 특히 광산란 측정기는 출시 전에 실험실에서 표준 입자를 이용하여 레이저 산란 값을 보정하는 과정을 거치는데 입자의 발생원 및 생성 과정이 다른 환경에서 입자의 측정이 이루어지는 경우에는 입자의 밀도 값이 달라지므로 개수 및 질량 농도의 오차가 크게 발생할 수 있다. McNamara *et al.* (2011)은 나무 연소 과정(wood smoke) 중 광산란법(DustTrak, TSI, USA)으로 측정된 $\text{PM}_{2.5}$ 의 농도

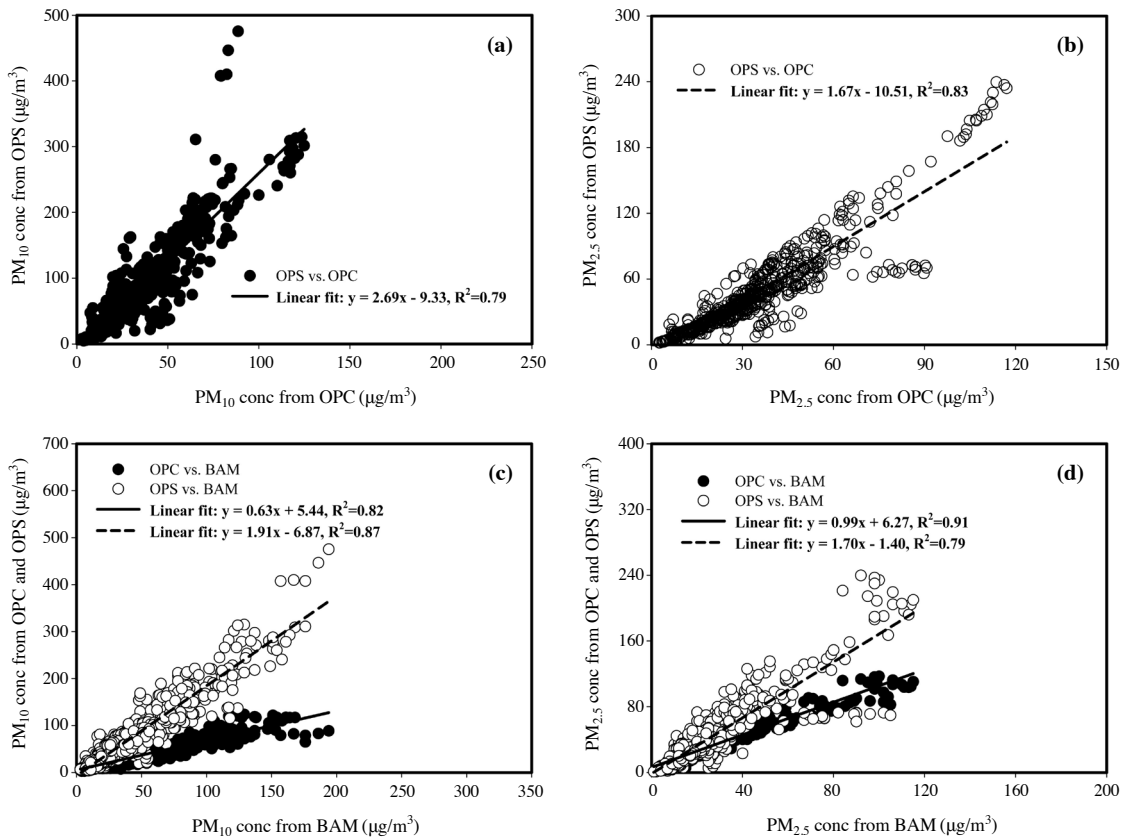


Fig. 2. Comparison of hourly PM₁₀ and PM_{2.5} concentrations among OPC, OPS, and BAM.

는 중량법보다 1.4~2.2배 높았다. 또한 Wallance *et al.* (2011)의 연구에서는 일반 대기환경에서 광산란법(DustTrak, TSI, USA)으로 측정된 PM_{2.5} 농도는 중량법보다 2.64배 높았다. 또한 국내 제주 고산지역에서 수행한 비교 연구에서도 광산란법(DustTrak, TSI, USA)에 의한 PM_{2.5} 농도가 중량법과 BAM보다 약 2배 높게 조사되었으며, 이들을 이용해 산정한 PM_{2.5}의 밀도는 1.51~1.61 g/cm³에 근사하였다(Kim *et al.*, 2014). 많은 연구자들에 의해 도출된 광산란 기반 미세먼지 측정기의 PM_{2.5}의 보정 계수(광산란법/중량법 또는 BAM)는 중량법과 BAM에 대해서 각각 0.38~0.63, 0.46~0.70이었다(Park *et al.*, 2016b; Kim *et al.*, 2014; McNamara *et al.*, 2011; Wallace *et al.*, 2011; Kingham *et al.*, 2006; Yanosky *et al.*, 2002; Chung *et al.*, 2001;

Heal *et al.*, 2000). 이와 같은 보정 계수의 차이는 대기 측정 환경, 배출 오염원, 에어로졸 입자의 화학적 성상, 계절 등의 차이에 기인하였을 것이다.

그림 3(a)와 (b)는 중량법, 두 광산란법(GRIMM OPC와 TSI OPS) 및 BAM에 의해 측정된 24시간 평균의 PM₁₀과 PM_{2.5}의 농도 변화를 보여준다. 또한 중량법과 두 광산란법 및 BAM사이의 PM_{2.5}의 농도 비교를 그림 3(c)에 나타내었다. PM_{2.5}의 측정 방법 차이에 따른 비교에서 GRIMM사 OPC와 BAM에 의해 측정된 24시간 평균 농도는 가장 정확도가 높은 중량법에 의한 농도와 거의 비슷하였으며(기울기 0.97과 0.97) 상관성 역시 매우 우수하였다(R²=0.93과 0.97). 그러나 OPC의 경우 중량법보다 +9.3 µg/m³의 절편을 포함하였다. OPS의 PM_{2.5}는 중량법보다 약 1.6배

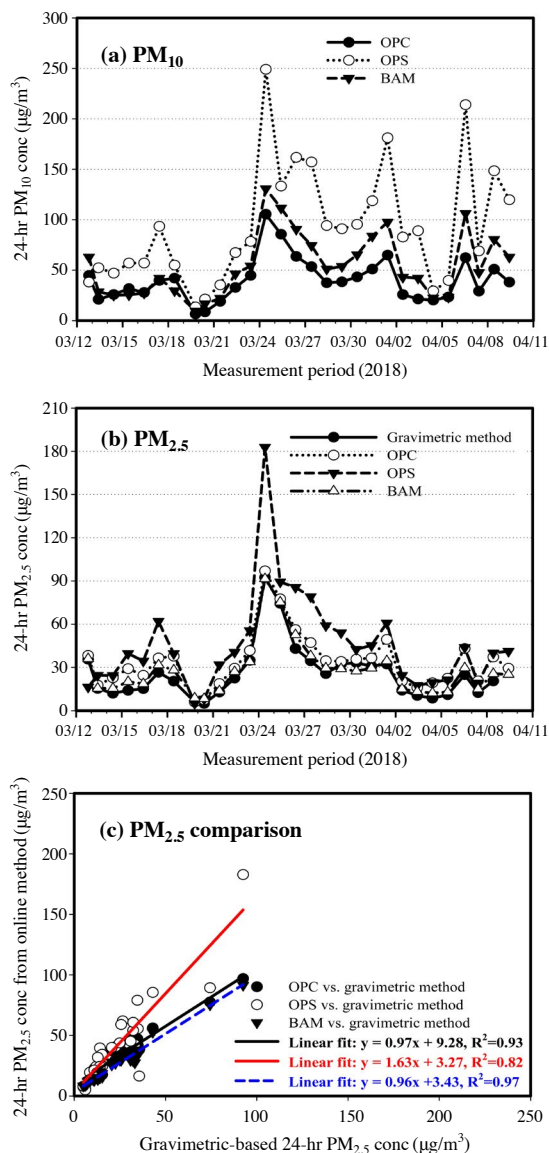


Fig. 3. Comparison of 24-hr average PM₁₀ and PM_{2.5} concentrations among OPC, OPS, BAM, and gravimetric methods.

의 높은 농도 수준을 보였다. 광산란법과 중량법과의 비교 결과로부터 산정한 OPC와 OPS 광산란 미세먼지 측정기의 PM_{2.5} 보정 계수는 1.03 (= 1/0.97)과 0.61 (= 1/1.63)이었다. 즉, TSI OPS로부터 측정한 PM_{2.5}는 참값을 얻기 위해서는 실측치에 0.61의 보정 계수 적용이 필요하며 과거 연구결과에서 얻어진 보정 계수

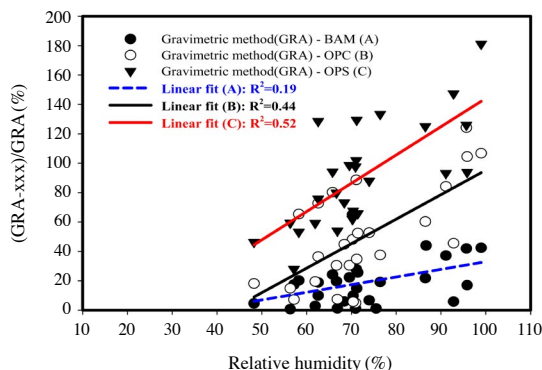


Fig. 4. Effect of relative humidity on absolute relative error % of PM_{2.5} between gravimetric and optical scattering/BAM methods.

의 범위(0.38~0.63)에 해당하였다. 그러나 우리나라는 기상과 미세먼지의 화학적 성질이 뚜렷한 계절적 특성을 가지고 있으므로 미세먼지 밀도의 계절적 변동성(Kim *et al.*, 2008)을 반영할 수 있도록 장기적인 관측에 의한 광산란 측정 결과의 보정 과정이 필요하다.

대기 에어로졸 입자의 화학적 조성의 차이에 의한 입자의 밀도 차이에 더하여 상대습도가 광산란법과 중량법 사이의 PM_{2.5}의 측정 오차에 미치는 영향을 살펴보았다. 보통 대기 중 수분은 대기 에어로졸 입자의 질량 농도에 영향을 미치는 것으로 알려져 있다(Lee *et al.*, 2005; Tsai and Cheng, 1996). 본 연구에서 중량법에 의한 PM_{2.5}의 질량 농도는 대기 수분에 의한 영향을 최소화하기 위하여 시료 채취 전·후에 여과지의 습도를 약 40%로 조절한 후 결정하였다. 그리고 베타선 흡수법인 BAM 역시 공기 유입부와 여과지 사이에 히터가 설치되어 습도를 조절하도록 되어있기 때문에 대기 중 수분의 양이 PM_{2.5}의 질량 농도에 미치는 영향은 미미했을 것이다. 이와 같은 측정 조건은 그림 3(c)의 상관 분석에서 볼 수 있듯이 BAM과 중량법 사이의 PM_{2.5} 농도의 차이는 거의 발생하지 않았다(PM_{2.5} (BAM) = 0.96 × PM_{2.5} (중량법) + 3.4, R² = 0.97). 반면에 광산란 먼지 측정기인 OPC와 OPS의 경우는 공기 유입부에 제습 장치를 설치하지 않아서 대기 중

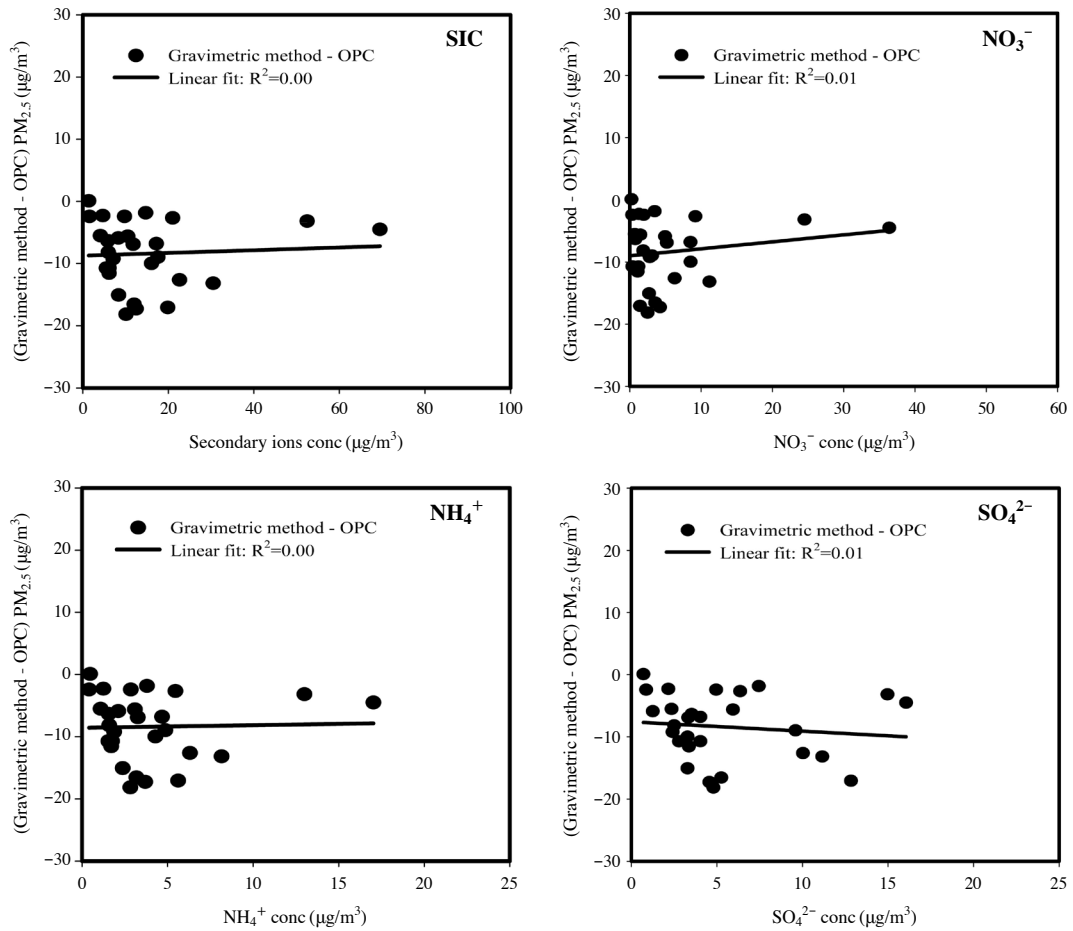


Fig. 5. Effect of SIC, NO_3^- , NH_4^+ , and SO_4^{2-} concentrations on difference in $\text{PM}_{2.5}$ between gravimetric method and GRIMM OPC.

습도 변화가 $\text{PM}_{2.5}$ 의 측정 결과에 영향을 주었을 것이다. 보통 수분은 에어로졸 입자의 물리적 및 광학적 성질을 측정하는 다양한 장비들의 장애 요인이 되어 측정값에 영향을 줄 수 있는데, 이것은 입자의 흡습 성질 때문에 입자 크기의 성장을 야기함으로써 광산란 측정기에서 실제보다 더 많은 빛을 산란시킬 수 있다. 이런 이유 때문에 입자의 밀도 차이뿐만 아니라 수분 역시 광산란 측정기의 PM_{10} 과 $\text{PM}_{2.5}$ 농도에 영향을 줄 수 있다. 그림 4는 상대습도가 중량법과 BAM, OPC 및 OPS 방법으로부터 측정된 $\text{PM}_{2.5}$ 사이의 상대적 오차(%)에 미치는 영향을 분석한 그림이

다. 두 측정방법 사이의 $\text{PM}_{2.5}$ 의 상대적 오차는 [중량법-(광산란법 또는 BAM)/중량법]×100%의 절대값으로 계산하였다. 앞에서 언급한 대로 중량법과 BAM 사이의 측정 오차는 상대습도에 의한 영향이 미미하였다($R^2=0.19$). 그러나 중량법과 OPC와 OPS 사이의 측정 오차는 상대습도가 증가함에 따라 증가하였다($R^2=0.44$ (중량법과 OPC)와 0.52 (중량법과 OPS)). 이것은 수분이 미세먼지 농도의 측정 정확도를 결정하는데 중요한 인자로 작용하므로 측정기 도입부에 습도를 조절하는 제습 장치가 설치되어야 함을 암시한다.

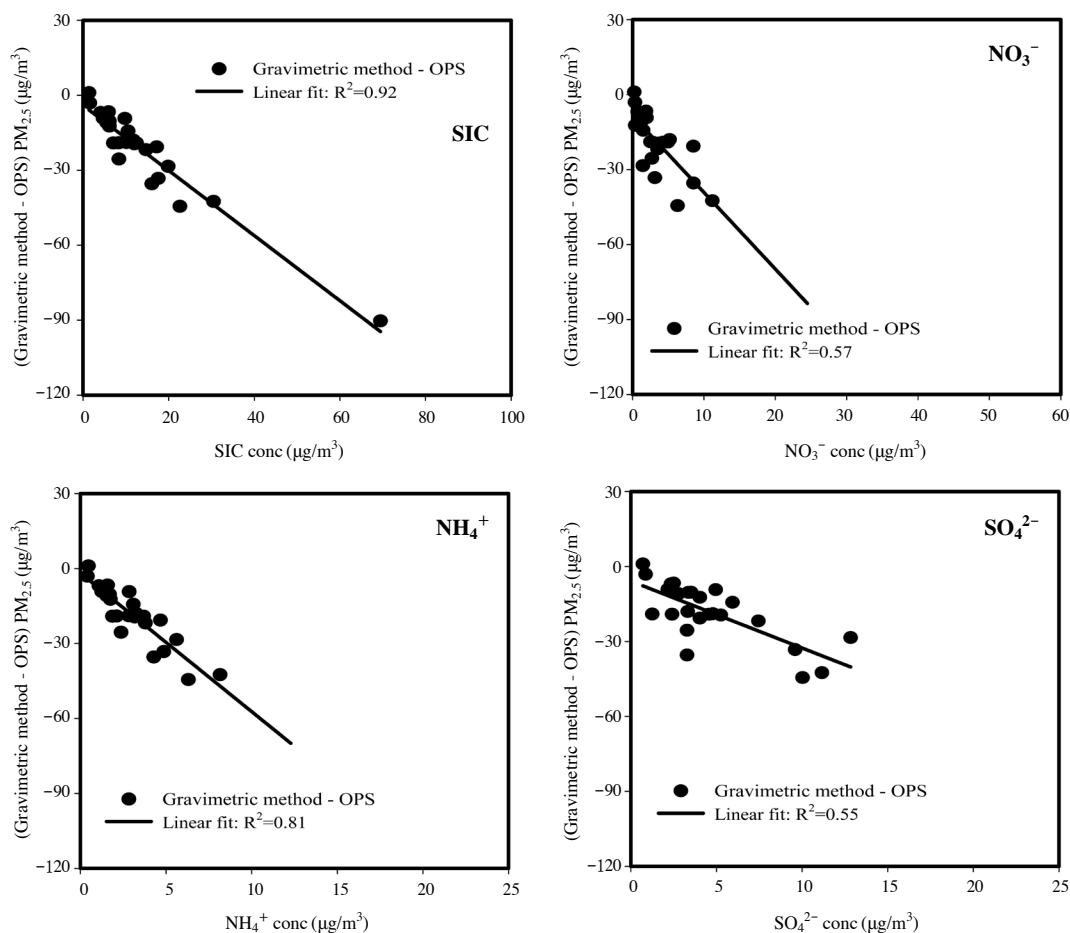


Fig. 6. Effect of SIC, NO_3^- , NH_4^+ , and SO_4^{2-} concentrations on difference in $PM_{2.5}$ between gravimetric method and OPS.

3. 2. 1 2차 이온성분의 농도와 광산란법의 $PM_{2.5}$ 농도 오차와의 관계

대기 중 $PM_{2.5}$ 는 일반적으로 NO_3^- , SO_4^{2-} , 그리고 NH_4^+ 를 주성분으로 하는 수용성 이온성분, 지각성분, 중금속 등으로 이루어진 원소성분, 원소탄소와 유기탄소로 이루어진 탄소성분, 그리고 약간의 수분으로 구성되어 있다. 광주지역에서 $PM_{2.5}$ 의 고농도 현상이 발생하는 경우, 2차 이온성분들의 농도 증가가 $PM_{2.5}$ 의 농도 증가에 직접적으로 기인한 것으로 보고되고 있다(Yu *et al.*, 2019, 2018, 2017). 유기탄소성분과 더불어 NO_3^- , SO_4^{2-} 및 NH_4^+ 와 같은 2차 이온성분들은 태양복사에너지를 산란시키는 특성을 가진

다고 알려져 있다(Seinfeld and Pandis, 2006). 이러한 에어로졸 입자의 광산란 특성의 관점에서 2차 이온성분들의 농도 변화가 중량법과 광산란법에 의한 $PM_{2.5}$ 의 농도 차이에 어떤 영향을 보이는지 조사하였다. 그림 5와 6은 2차 이온성분들의 농도와 중량법과 OPC (또는 OPS) 광산란법에 의한 $PM_{2.5}$ 의 농도 차이사이의 상관관계를 분석한 그림들이다. 그림에서 SIC (secondary ionic components)는 2차 이온성분들의 전체 농도를 의미한다. 2차 이온성분들의 농도 변화는 중량법과 GRIMM OPC 사이의 $PM_{2.5}$ 농도 오차에 거의 영향을 주지 못했다(그림 5). 즉, 이것은 GRIMM OPC로부터 측정된 $PM_{2.5}$ 의 농도는 정확도

가 우수함을 의미한다. 그러나 중량법과 TSI OPS 사이의 PM_{2.5} 농도 차이는 2차 이온성분들의 농도 변화에 크게 영향을 받고 있었다($R^2=0.55\sim0.92$). 즉, 온라인 광산란 측정기 OPS로부터 측정된 PM_{2.5}의 농도는 2차 이온성분들의 농도 증가에 따라 입자의 부정확한 광산란 특성과 입자 밀도 변화의 영향으로 중량법이나 BAM보다 과대평가되는 결과를 초래하였다.

4. 결 론

연구에서는 다양한 환경에서 활용되고 있는 광산란 기반의 먼지 측정기를 보다 더 정확하게 운영하기 위하여 미세먼지 농도의 표준측정법인 중량법과 BAM의 측정 결과를 기준으로 두 종류의 광산란 먼지 측정기(GRIMM사 OPC와 TSI사 OPS)의 정확도를 평가하였다. TSI OPS에 의해 측정된 1시간 기준의 PM₁₀과 PM_{2.5}의 농도는 GRIMM OPC에 의해 측정된 농도들보다 약 2.7배와 1.7배 높았으며, BAM에 의해 측정된 농도들보다 약 1.9배와 1.7배 높았다. 그러나 PM_{2.5}/PM₁₀은 GRIMM OPC에서 가장 높았다. 측정 기간 중 OPC, OPS 및 BAM으로부터 얻어진 PM_{2.5}/PM₁₀의 평균값은 각각 0.85 ± 0.09 , 0.50 ± 0.20 , 0.53 ± 0.17 이었다. 이와 같은 결과는 GRIMM OPC에서 측정된 PM₁₀의 농도가 상당히 저평가되었음을 암시하며 중량법이나 BAM에 의한 측정 자료를 바탕으로 보정 과정이 필요함을 의미한다.

OPC와 OPS에 의한 24시간 평균 PM_{2.5} 농도는 중량법에 의한 농도와 매우 높은 상관성($R^2=0.93$ 와 0.82)을 보여주었으나, 각각 약 3% ($+9.3\mu\text{g}/\text{m}^3$ 절편)의 저평가와 63% ($+3.3\mu\text{g}/\text{m}^3$ 절편)의 고평가(0.61 의 보정 계수 적용 필요)를 나타내었다. 그러나 BAM에 의한 24시간 평균 PM_{2.5} 농도는 중량법에 의한 농도와 매우 높은 상관성을 보여주었으며 정확도 역시 매우 우수하였다(기울기 0.96 , 절편 $+3.4\mu\text{g}/\text{m}^3$, 그리고 $R^2=0.97$). 게다가 대기 중 수분은 광산란 기반 미세먼지 측정 오차의 증가를 야기한 한 원인으로 작

용하였으며, 이는 측정기 도입부에 제습기(diffusion dryer) 설치의 중요성을 암시한다. 그리고 빛을 산란시키는 특성을 가진 2차 이온성분들의 농도 증가는 중량법과 OPC 사이의 PM_{2.5} 농도 오차에는 거의 영향을 미치지 않았으나, 중량법과 OPS사이의 PM_{2.5} 농도 오차에는 중요한 인자로 작용하였다. 이는 OPC에서 측정된 PM_{2.5}의 신뢰성은 매우 우수하나 OPS의 PM_{2.5} 농도 정확도는 대기 분진의 오염 수준에 따라 크게 영향을 받고 있음을 의미한다. 결론적으로 대기 에어로졸 입자와 이들의 화학적 성분들의 농도는 계절, 배출원 종류와 배출량, 기체상 전구물질들의 대기 농도 등에 따라 변동성이 크기 때문에 향후 이러한 변수들을 고려한 장기적인 관점에서 광산란 기반 미세먼지 측정기의 신뢰도를 평가해야 할 것이다.

감사의 글

이 논문은 2017년도 정부(교육부)의 재원으로 한국연구재단 기초연구사업의 지원을 받아 수행된 연구입니다(NRF-2017R1D1A3A03000511).

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), DOI: 10.5572/KOSAE.2016.32.2.158.
- Chung, A., Chang, D.P.Y., Kleeman, M.J., Perry, K., Cahill, T.A., Dutcher, D., McDougal, E.M., Stroud, K. (2001) Comparison of Real-time Instruments used to Monitor Airborne Particulate Matter, Journal of the Air Waste Management Association, 51(1), 109-120, DOI: 10.1080/10473289.2001.10464254.
- Cheng, Y.H. (2008) Comparison of the TSI Model 8520 and Grimm Series 1.108 Portable Aerosol Instruments Used to Monitor Particulate Matter in an Iron Foundry, Journal of Occupational and Environmental Hygiene, 5, 157-168, DOI: 10.1080/15459620701860867.

- Crilley, L.R., Shaw, M., Pound, R., Kramer, L.J., Price, R., Young, S. Lewis, A.C., Pope, F.D. (2018) Evaluation of a low-cost optical particle counter (Alphasense OPC-N2) for ambient air monitoring. *Atmospheric Measurement Techniques*, 11, 709-720, DOI: org/10.5194/amt-11-709-2018.
- Heal, M.R., Beverland, I.J., McCabe, M., Hepburn, W., Agius, R.M. (2000) Intercomparison of Five PM₁₀ Monitoring Devices and the Implications for Exposure Measurement in Epidemiological Research, *Journal of Environmental Monitoring*, 2, 455-461.
- Kim, E.Y., Kim, S.M., Jung, S.W., Lee, Y.M., Oh, S.H., Park, G.T., Kim, K.H., Kim, J.H., Hong, Y.D., Lee, T.Y., Bae, M.S. (2018) 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, *Journal of Korean Society for Atmospheric Environment*, 34(6), 865-875, (in Korean with English abstract), DOI: 10.5572/KOSAE.2018.34.6.865.
- Kim, J.H., Oh, J., Choi, J.S., Ahn, J.Y., Yoon, G.H., Park, J.S. (2014) A Study on the Correction Factor of Optic Scattering PM_{2.5} by Gravimetric Method, *Journal of the Korean Society of Urban Environment*, 14(1), 41-47, (in Korean with English abstract), UCI: G704-SER000008814. 2014.14.1.006.
- Kim, S.-D., Kim, C.-H., Hwang, U.-H. (2008) A Study on the Particles Density Estimation in Seoul Metropolitan, *Journal of Environmental Health Sciences*, 34(2), 131-136.
- Kingham, S., Durand, M., Aberkane, T., Harrison, J., Wilson, J.G., Epton, M. (2006) Winter Comparison of TEOM, MiniVol and DustTrak PM₁₀ Monitors in a Woodsmoke Environment, *Atmospheric Environment*, 40, 338-347, DOI: 10.1016/j.atmosenv.2005.09.042.
- Lee, J.H., Hopke, P.K., Holsen, T.M., Polissar, A.V. (2005) Evaluation of Continuous and Filter-Based Methods for Measuring PM_{2.5} Mass Concentration, *Aerosol Science and Technology*, 39, 290-303, DOI: 10.1080/027868290929323.
- McNamara, M.L., Noonan, C.W., Ward, T.J. (2011) Correction Factor for Continuous Monitoring of Wood Smoke Fine Particulate Matter, *Aerosol and Air Quality Research*, 11(3), 315-322, DOI: 10.4209/aaqr.2010.08.0072.
- Park, S.S., Kim, Y.J., Cho, S.Y., Kim, S.J. (2007) Characterization of PM_{2.5} Aerosols Dominated by Local Pollution and Asian Dust Observed at an Urban Site in Korea during Aerosol Characterization Experiments (ACE)-Asia Project, *Journal of the Air & Waste Management Association*, 57(4), 434-443, DOI: 10.3155/1047-3289.57.4.434.
- Park, S.S., Cho, S.Y. (2013) Characterization of Organic Aerosol Particles Observed during Asian Dust Events in Spring 2010, *Aerosol and Air Quality Research*, 13, 1019-1033, DOI: 10.4209/aaqr.2012.06.0142.
- Park, D.-J., Lee, K.-Y., Park, K., Bae, M.-S. (2016a) Diurnal Size Distributions of Black Carbon by Comparison of Optical Particulate Measurements - Part I, *Journal of Korean Society for Atmospheric Environment*, 32(1), 1-8, (in Korean with English abstract), DOI: 10.5572/KOSAE.2016.32.1.001.
- Park, S.-S., Yu, G.-H., Kim, Y.J., Rho, S.-G., Ryu, J.-H. (2016b) Field Evaluation of Real-Time Fine Particle Monitor using Light Scattering Technique, *Journal of the Korean Society for Environmental Analysis*, 19(1), 44-53. (in Korean with English abstract)
- Park, S., Yu, G. (2018) Effect of Air Stagnation Conditions on Mass Size Distributions of Water-soluble Aerosol Particles, *Journal of Korean Society for Atmospheric Environment*, 34(3), 418-429, (in Korean with English abstract), DOI: 10.5572/KOSAE.2018.34.3.418.
- Seinfeld, J.H., Pandis, S.N. (2006) *Atmospheric Chemistry and Physics: From Air Pollution to Climate Change*, 2nd Ed., John Wiley & Sons, Inc.
- Sousan, S., Koehler, K., Hallett, L., Peters, T.M. (2016) Evaluation of the Alphasense Optical Particle Counter (OPC-N2) and the Grimm Portable Aerosol Spectrometer (PAS-1.108), *Aerosol Science and Technology*, 50(12), 1352-1365, DOI: 10.1080/02786826.2016.1232859.
- Tsai, C.J., Cheng, Y.H. (1996) Comparison of Two Ambient Beta Gauge PM₁₀ Samplers, *Journal of the Air and Waste Management Association*, 46, 142-147, DOI: 10.1080/10473289.1996.10467446.
- Wallace, L.A., Wheeler, A.J., Kearney, J., Van Ryswyk, K., You, H., Kulka, R.H., Rasmussen, P.E., Brook, J.R., Xu, X. (2011) Validation of Continuous Particle Monitors for Personal, Indoor, and Outdoor Exposures, *Journal of Exposure Science and Environmental Epidemiology*, 21(1), 49-64, DOI: 10.1038/jes.2010.15.
- Yanosky, J.D., Williams, P.L., MacIntosh, D.L. (2002) A Comparison of Two Direct-Reading Aerosol Monitors with the Federal Reference Method for PM_{2.5} in Indoor Air, *Atmospheric Environment*, 36(1), 107-113, DOI: 10.1016/S1352-2310(01)00422-8.
- Yu, G.-H., Zhang, Y., Cho, S.-Y., Park, S. (2017) Influence of haze pollution on water-soluble chemical species in PM_{2.5} and size-resolved particles at an urban site during fall, *Journal of Environmental Sciences*, 57, 370-382, DOI: 10.1016/j.jes.2016.10.018.
- Yu, G.-H., Park, S.S., Jung, S.A., Jo, M.R., Lim, Y.J., Shin, H.J., Lee, S.B.,

- Ghim, Y.S. (2018) Investigation on characteristics of high PM_{2.5} pollution occurred during October 2015 in Gwangju, Journal of Korean Society for Atmospheric Environment, 34(4), 16-37. (in Korean with English abstract), DOI: 10.5572/KOSAE.2018.34.4.567.
- Yu, G.-H., Lee, B.-J., Park, S.S., Jung, S.A., Jo, M.R., Lim, Y.J., Kim, S. (2019) A case study of severe PM_{2.5} event in the Gwangju urban area during February 2014, Journal of Korean Society for Atmospheric Environment, 35(2), 195-213, (in Korean with English abstract), DOI: 10.5572/KOSAE.2019.35.2.195.
- Zhao, J., Zhang, F., Xu, Y., Chen, J., Yin, L., Shang, X. (2011) Chemical Characteristics of Particulate Matter during a Heavy Dust Episode in a Coastal City, Xiamen, 2010, Aerosol and Air Quality Research, 11, 299-308, DOI: 10.4209/aaqr.2010.09.0073.

Authors Information

이복진 (전남대학교 환경에너지공학과 석사과정)

박승식 (전남대학교 환경에너지공학과 교수)