



기술자료

대기 중 에어로졸의 준 실시간 수용성 화학 성분 분석을 위한 에어로졸 포집기 (Particle Condensation System Sampler) 개발 Development of Particle Condensation System (PCS) Sampler for Semi-continuous Measurements of Water Soluble Aerosol Chemical Composition

반지희, 박태현, 강석원, 강성현¹⁾, 강범주¹⁾, 이태형*
 한국외국어대학교 환경학과, ¹⁾(주) 백년기술

Jiheee Ban, Taehyun Park, Seokwon Kang, Sung-Hyun Kahng¹⁾, Bumju Khang¹⁾,
 Taehyoung Lee*

Department of Environmental Science, Hankuk University of Foreign Studies, Yongin,
 Republic of Korea

¹⁾R&D Institute, Centennial Technology, Ansan, Republic of Korea

접수일 2019년 11월 24일
 수정일 2019년 12월 10일
 채택일 2019년 12월 12일

Received 24 November 2019
 Revised 10 December 2019
 Accepted 12 December 2019

*Corresponding author
 Tel : +82-(0)31-330-4039
 E-mail : thlee@hufs.ac.kr

Abstract To provide better insight into aerosol sources, atmospheric transport, chemical reactions, and many approaches have been developed recently to allow aerosol chemical composition measurements on much faster timescales. In this study, a new Particle Condensation System (PCS) sampler coupled to two ion chromatography developed for high time resolution measurement of PM_{2.5}. The approach for a new PCS sampler combines three proven aerosol technologies, such as particle growth in a saturator, particle condensation in a condenser, and droplet collection by a single jet inertial impactor. The collected sample was analyzed with an Ion Chromatograph (IC) to quantitatively measure the ionic compounds of PM_{2.5} for high time resolution. A modified saturator and condenser are employed to activate the particle growing. The impactor is used to collect the droplets into an impaction plate that is continuously washed out with the liquid stream containing an internal standard (10 μN LiBr) to determine dilution by condensed water. The collected samples were measured every 30 min depending on IC resolution time. Limit of detections (LOD) of PCS sampler for major ionic compounds (NO₃⁻, SO₄²⁻ and NH₄⁺) in PM_{2.5} were 0.07 μg/m³, 0.02 μg/m³ and 0.01 μg/m³ respectively. Analytical precision of PCS sampler was 0.35% (NO₃⁻), 0.43% (SO₄²⁻) and 0.3% (NH₄⁺). Inter-comparison of the PCS sampler with Particle Into Liquid Sampler (PILS) was that the nitrate concentration of PCS sampler was 6% higher than PILS, indicating that nitrate dissociation would be minimum due to the lower temperature (~50°C) at the saturator of PCS sampler comparing the temperature of ~150°C at the saturator of PILS.

Key words: Aerosol, Semi-continuous measurement, Aerosol sampler, PCS sampler, PM_{2.5}

1. 서 론

대기 중 입자상물질은 대기오염을 초래하여 공중 보건을 악화시키며 산업 분야에서는 불량률의 증가로 경제적 피해를 야기한다(Ren *et al.*, 2019; Pecault *et al.*, 2017). 또한 대기 오염으로 생성된 입자상 물질은 호흡기를 통하여 인체로 유입되어 호흡기관과 다

른 장기에 피해를 끼치고, 암을 유발하여 연간 500,000명 이상의 사람들이 사망에 이른다(Zeng *et al.*, 2019; Nel André, 2005). 입자상 물질이 인체에 미치는 영향에 대하여 사회적 관심이 크게 증가하여, 오염원에서 배출되는 입자상 물질의 성분에 대하여 현장에서 신속하게 성분 분석이 가능한 장비 개발에 많은 연구와 상업적 관심이 집중되고 있는 실정이다.

입자상 물질을 측정하기 위하여 일반적으로 사이클론과 필터 팩을 사용하여 필터에 입자상 물질을 포집하고 이를 추출하여 분석하는 방법과 방사선 또는 빛의 물리적 특성을 이용하여 측정하는 방법으로는 광 산란법과 베타선 흡수법이 있다 (Zheng *et al.*, 2018; Kang *et al.*, 2018; Nosratabadi, 2018; Schwab *et al.*, 2006; Petzold *et al.*, 2004; Cabada *et al.*, 2004; Trebs *et al.*, 2004; Huang *et al.*, 2004; Yao *et al.*, 2002). 필터 포집법은 필터를 사용하여 12시간~24시간 동안 미세먼지를 포집 후 이를 용매로 추출하여 분석하고자 하는 물질에 따라 이온크로마토그래피 (Ion Chromatography, IC) 또는 총유기탄소 분석기 (Total Organic Carbon (TOC) analyzer) 등을 이용하여 입자상 물질의 성분을 분석한다 (Iinuma *et al.*, 2009; Weber *et al.*, 2001).

하지만, 필터 포집법으로 시료 포집 시 단일 시료를 포집하기 위해 많은 시간이 소요되어 기상 상황 및 주위 환경에 따라 급변하는 미세먼지를 측정할 수 없다. 그로 인하여 실시간 측정방법과 비교하였을 때 자료의 활용이 제한적이며 실시간 변화하는 미세먼지 예보 활용에 한계가 있다 (Douglas *et al.*, 2003; Boring *et al.*, 2002; Simon and Dasgupta, 1995).

위와 같은 문제점을 보완하기 위하여 미세먼지를 포집 가능한 크기로 성장시키는 Particle-Into-Liquid Sampler (PILS, Methrom, Europe)가 개발되었으며 PILS와 이온크로마토그래피와 결합하여 (PILS-IC) 준-실시간 미세먼지 성분 분석에 사용된다 (Weber *et al.*, 2001). 또한 미세입자를 포집 가능한 크기로 성장시킨 후 이온크로마토그래피와 결합을 하여 준-실시간으로 미세먼지의 성분 분석이 가능한 Ambient Ion Monitor (AIM, URG, USA)와 Monitor for Aerosols and Gases in ambient Air (MARGA, Methrom, Europe)같은 장비가 개발되었다 (Schaap *et al.*, 2011; ten Brink *et al.*, 2007; Wu and Wang, 2007). PILS-IC와 AMI과 MARGA와 같은 준-실시간 분석 장비들은 15분에서 30분 간격으로 포집한 미세먼지의 화학적 성분에 대하여 분석이 가능하나, 미세먼지를 포집 가

능한 크기로 성장시키기 위하여 포화기 내부에서 고온 (약 150°C~160°C)으로 증기를 생성하여 내부를 과포화 상태로 만든다 (Miyazaki *et al.*, 2006; Sullivan *et al.*, 2006; Song *et al.*, 2005). 과포화된 포화기 내부의 온도가 고온으로 유지되고, 고온에서 열적으로 불안정한 질산염이 분해되어 필터 포집 방법과 비교하였을 때 질산염의 농도가 상대적으로 저평가되는 단점이 있다 (Lee *et al.*, 2008; Sorooshian *et al.*, 2006; Orsini *et al.*, 2003).

또한 입자상 물질에 대하여 준-실시간 분석이 가능한 장비들이 다수 존재하지만 대부분 국외에서 개발되고 제작되어 초기 구입비용이 비싸고, 장비 사용자에게 필요한 장비 교육을 제공하고 장비를 유지 보수하는 것에 어려움이 있다.

따라서 본 연구에서는 국외 기술 의존도가 높은 준실시간 입자상 물질 분석을 국내 기술로 가능하게 하고 국내 입자상 물질에 대한 모니터링과 연구를 수행하기 위하여 Particle Condensation System (PCS) sampler를 개발하였다.

2. 연구 방법

2.1 Particle Condensation System (PCS) sampler의 구성

PCS sampler는 포화기와 응축기와 임팩터로 구성되어 있다. 포화기는 입자를 성장시키는 과포화 조건을 유지하는 상태를 제공하는데, 포화기 내부에는 입자를 성장시키기 위해서 수분을 선택적으로 투과하는 모듈 삽입형의 water jacket이 설치되었다. 이후 입자의 응축성장을 위해 포화기 후단에는 별도의 응축기를 설치하였으며 성장된 입자를 효율적으로 포집하기 위하여 노즐과 임팩터를 부착하였다.

2.2 모듈 삽입형 water jacket 제작

PCS sampler를 사용하여 미세먼지를 포집하기 위해서는 입자의 응결을 통하여 입자의 크기를 성장시

켜야 한다. PCS sampler 내부에서 입자의 성장은 수분으로 과포화된 유로의 내부를 입자상 물질이 통과하며 입자의 성장이 일어난다. 따라서 포화기 내부를 과포화 상태로 유지하기 위하여 포화기 내부로 수분을 선택적으로 투과하는 모듈 삽입형 water jacket을 제작하였다. Water jacket은 1/2인치 스테인리스 스틸 튜빙 내부에 친수성 물질인 멤브레인을 삽입하여 PCS sampler를 통과하는 입자에 안정적으로 수분을 공급하도록 설계 및 제작하였다. Water jacket 내부에 적용된 멤브레인(MICRODYN-NADIR)은 폴리프로필렌 재질로 이루어져 있다. 그리고 내구성이 강하고 한계수명에 도달하였을 때 손쉽게 교체가 가능하다는 장점이 있다(그림 1).

2.3 Water jacket 가열부(포화기)와 입자 응축부(응축기) 온도 설정

입자의 성장을 구현하기 위하여 대기의 온도가 감소하여 대기가 과포화 조건이 되었을 때 입자가 성장하는 Kohler theory 이론을 통하여 포화기와 응축기 내부 온도 차이가 발생할 경우 주변 대기의 수분 상태에 따라 입자의 응결이 일어나고 입자 크기의 성장이 발생함을 알 수 있다(Andrea and Rosenfeld, 2008; Wu and Biswas, 1998). Hinds (1999)는 Kohler theory를 바탕으로 입자를 효율적으로 성장시키기 위한 온도를 설정하는 산출식을 제시하였으며(식(1)),

Hinds (1999)가 제시한 식을 바탕으로 PCS sampler의 포화기와 응축기 온도를 각각 50°C와 3°C로 설정하였다.

$$T_d - T_\infty = \frac{(6.65 + 0.345T_\infty + 0.0031T_\infty^2)(S_R - 1)}{1 + (0.082 + 0.00782T_\infty)S_R} \quad (1)$$

T_d = Droplet temperature (K)

T_∞ = Ambient temperature (K)

S_R = Saturation ratio

2.4 포화기와 입자 응축기 제작

Water jacket 내부 온도 상승과 온도 유지를 통하여 water jacket 내부 과포화 조건 생성을 위한 포화기를 제작하였다. Water jacket 외부에 가열 블록을 부착하여 water jacket 내부를 일정한 온도로 유지시켜 water jacket을 통과하는 입자가 과포화 조건을 생성할 수 있도록 포화기를 제작하였다. 포화기 온도 제어는 가열 블록에 열선과 온도계를 삽입을 통하여 온도를 제어하였다. 포화기에 사용되는 가열 블록은 개별 블록을 연결하여 제작할 경우 블록과 블록 사이에 발생하는 여백 부분에서 열 손실이 발생한다. 열 손실을 방지하기 위하여 개별 블록이 아닌 일체형 블록을 사용하여 포화기를 제작하였다(그림 2).

포화기를 통과하며 과포화 상태가 유지된 입자를 응축하기 위하여 열전 모듈을 적용한 냉각 블록을 설

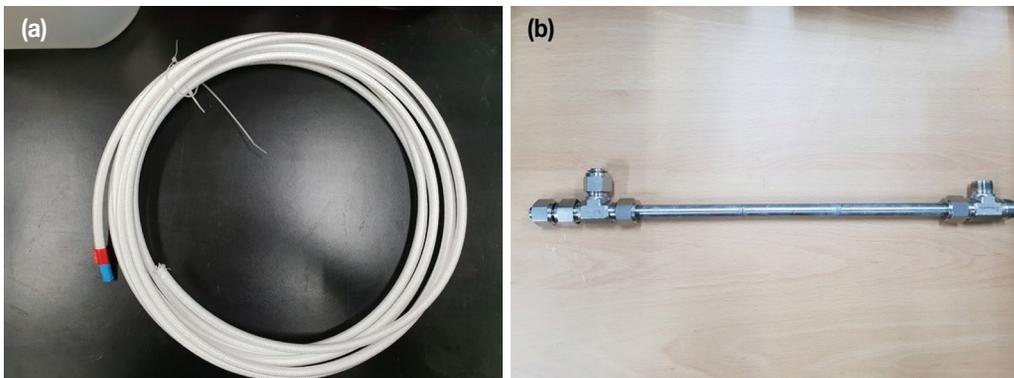


Fig. 1. The images of membrane and water jacket ((a) membrane which adapted inside the water jacket and (b) manufactured water jacket).

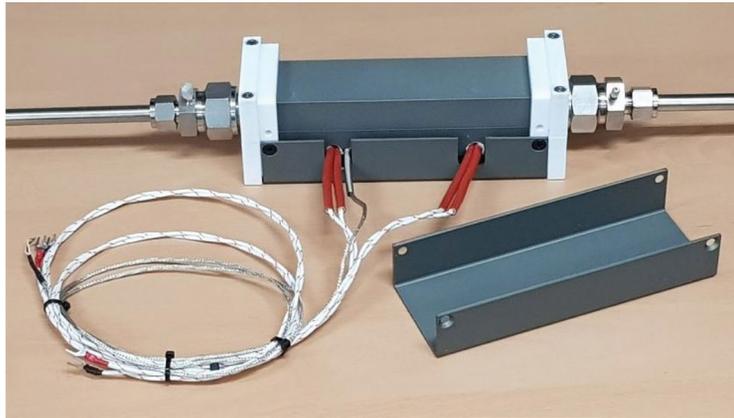


Fig. 2. The image of the saturator with the temperature control system.

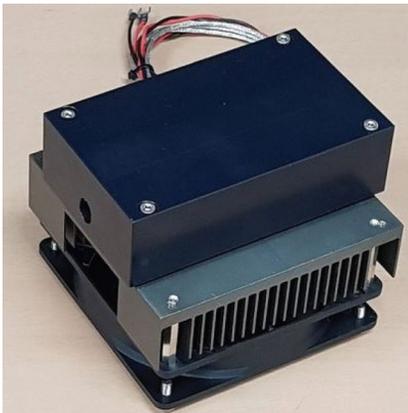


Fig. 3. The image of the condenser for condensing particles.

계하여 응축기를 제작하였다. 응축기 온도 제어는 방열판과 냉각 블록에 열전소자와 온도계를 삽입하여 응축기의 크기를 최소화 후 온도를 제어하였다(그림 3).

2.5 노즐과 임팩터 제작

d_{50} (입자의 포집 효율이 50%를 가지는 직경의 크기)를 설정하기 위하여 노즐의 입구 직경 (D_j , impactor jet diameter), 노즐과 임팩터 플레이트 사이의 거리 (S , stopping distance), 노즐에서의 속도, 임팩터 플레이트 직경 (d_c , impactor diameter), 유입 유량 (Q , flow rate) 인자를 도출하였다(Huang *et al.*, 2002).

$$d_{50} = d_{50}\sqrt{C_C} - 0.078 \quad (2)$$

$$d_{50}\sqrt{C_C} = \left(\frac{9\pi\eta D_j^3 (\text{Stk}_{50})^{1/2}}{4\rho_p Q} \right) \text{ (m)} \quad (3)$$

η = viscosity (1.81×10^{-5} (kg/m·s))

D_j = Impactor jet diameter (m)

Stk_{50} = Stokes number for 50% collection efficiency
(= 0.24)

ρ_p = Density of particle (1000 kg/m³)

Q = Flow rate (LPM)

C_C = Cunningham slip correction factor

Hinds (1999)는 d_{50} 는 $d_{50}\sqrt{C_C}$ 로 도출 가능함을 제시하였으며, d_{50} 는 식 (2)를 활용하여 계산 가능하다. 노즐 입구 직경 (D_j) 도출을 위하여 $d_{50}\sqrt{C_C}$ 가 사용된다. $d_{50}\sqrt{C_C}$ 를 계산하기 위하여 식 (2)를 활용하고 d_{50} 는 0.5 μm 로 적용하였다. 계산된 $d_{50}\sqrt{C_C}$ (0.578 μm)와 유량 (Q , 3 LPM, 일반적으로 널리 사용되는 사이클론의 공기 유입 유량 적용)과 표 1의 인자를 식 3에 대입하여 d_{50} 를 0.5 μm 로 하는 노즐의 입구 직경 (D_j)은 0.82 mm로 도출하였다. 직경 0.82 mm로 제작한 노즐을 3 LPM으로 하여 round jet의 경우 ($\text{Stk}_{50} = 0.24$)로 하는 single nozzle inertial 임팩터의 d_{50} 는 0.5 μm 로 0.5 μm 이상의 크기의 입자들을 임팩터에서 50% 거를 수 있음을 알 수 있다(그림 4).

임팩터를 제작하기 위하여 single-nozzle inertial 임팩터 설계식을 바탕으로 도출된 인자들을 고려하여 임팩터를 설계하였다. 임팩터 소형화를 위하여 임팩터 플레이트의 직경은 16 mm로 고정하고, round jet 이므로 Stk_{50} 는 0.24 고정값을 사용하였다. 위의 값들을 사용하여 식(4)를 활용하여 노즐과 임팩터 사이의 거리를 3.84 mm로 도출하였다.

Table 1. The constant number and variable number to deduct the result of impactor jet diameter (D).

Species	Number
η (viscosity of dry air)	1.814×10^{-4} dyn sec/cm ³
* Stk_{50}	0.24
Width of impactor plate	16 mm
** ρ_p (aerodynamic density)	1.0 g/cm ³
Q	3 LPM

* Stk_{50} (stopping distance width of impactor plate) - round jet (0.24), rectangular jet (0.59) (Hinds., 1999).

**We assumed ρ_p (aerodynamic density) = 1



Fig. 4. The image of the single nozzle for an inertial impactor.



Fig. 5. The designed impactor plate and impactor plate housing ((a) impactor plate and (b) impactor plate housing).

$$Stk_{50} = \text{stopping distance/width of impactor plate} \quad (4)$$

식(4)를 통하여 노즐과 임팩터 사이의 거리 도출 후 해당 인자들을 고려하여 노즐을 통과한 입자가 플레이트에 충돌 시 효과적으로 분포될 수 있는 형태로 임팩터를 제작하였다(그림 5, Huang and Tsai, 2001; Rader and Marple, 1985; Marple and Willeke, 1976).

포집한 시료가 임팩터 플레이트에 충돌하여 시료가 효율적으로 포집하기 위해서는 임팩터 내부에 입자가 원활하게 씻겨 내려갈 수 있도록 주입되는 증류수가 안정적인 물길을 형성해야 한다. 안정적인 물길 형성을 위하여 보편적으로 사용되는 그물망(mesh)를 임팩터 내부에 삽입하였고, 안정적으로 물길이 형성되는 것을 확인하였다(Sorooshian *et al.*, 2006).

3. 결 과

3.1 입자 성장 실험

입자 발생기(Atomizer, TSI Inc., Aerosol Generator 3076)에 질산암모늄(NH_4NO_3)을 주입하여 생성된 입자가 PCS sampler를 통과하지 않은 조건과 PCS sampler를 통과한 조건에서 입자의 응축 성장이 발생하는지 파악하기 위하여, 입자 측정기(Scanning Mobility Particle Sizer, SMPS, Grimm)와 광학입자계수기(Optical Particle Counter, OPC, Grimm)를 사용하

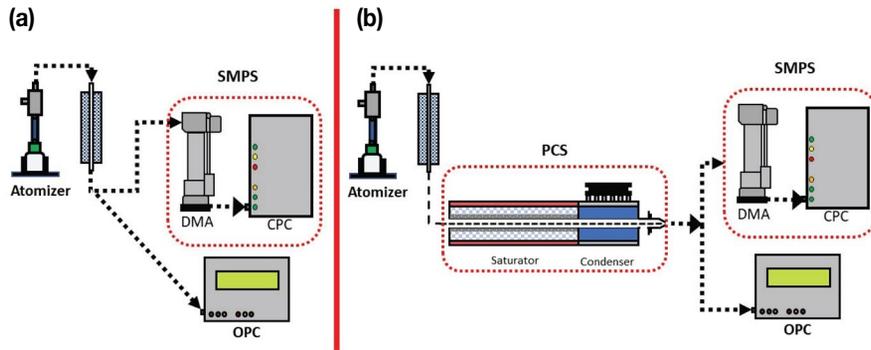


Fig. 6. The schematic of particle growth test by the PCS sampler without the part of impactor ((a) The test without the PCS sampler and (b) the test with the PCS sampler without impactor).

Table 2. The condition of the particle growth efficiency test of PCS sampler.

Species	Terms
Saturator	50°C
Condenser	5°C
Flow	3 LPM
SMPS particle size limit range	10~1000 nm
OPC particle size limit range	0.25~32 μm

여 표 2의 조건으로 PCS sampler 통과 전과 통과 후의 입자의 입경분포를 비교하였다(그림 6).

PCS sampler 통과 전 질산암모늄 입자의 최빈도수에 해당하는 입경은 약 0.03 μm에서 약 8000/cm³로 측정되었고, 0.5 μm 이상부터는 측정되지 않았다. PCS sampler 통과 후 응축 성장이 일어난 질산암모늄 입자의 최빈도수에 해당하는 입경은 2.5 μm에서 약 2200/cm³로 관측되었다(그림 7). 수농도의 최빈도수의 이동은 입자의 성장과정으로 인한 것으로 판단된다. 입자의 PCS sampler를 통과하며 응축 성장(condensation)으로 인해 상대적으로 더 큰 입자로 성장이 일어난다. 또한, 상대적으로 더 큰 입자는 입자간 거리가 가까워서 응집(coagulation)이 쉽기 때문에 작은 입자보다 상대적으로 응집에 의한 성장이 용이하다. 이러한 입자의 응집성장은 2개 또는 n 개의 입자가 1개의 입자로 응집되기 때문에 전체적인 수농도를 감소시키며 더 큰 입자 영역으로 성장한다. 따라서 PCS sampler를 통과하며 응축 성장으로 입자가 성장하고,

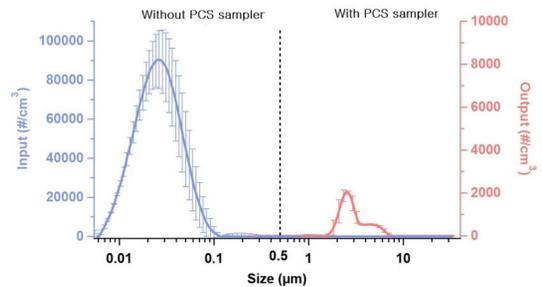


Fig. 7. The number distribution measured by SMPS and OPC for the particle growth test of PCS sampler (left: The number distribution of NH₄NO₃ particle without PCS sampler and right: the number distribution of NH₄NO₃ particle with PCS sampler).

성장된 입자는 응집 성장을 더욱 촉진시켰기 때문에 전체적인 수농도의 감소와 최빈입경 영역의 이동을 설명한다.

부피농도 분포는 수농도의 분포와 서로 상이하다(그림 8). 부피농도 계산은 식(5)를 활용하여 수농도에서 부피농도로 도출하였다.

$$\text{부피농도} = \text{수농도} \times \frac{3}{4} \times \pi \times r^3 \quad (5)$$

(r = 입자의 반지름)

부피농도로 전환 시 수농도와 입자의 반지름(r)이 함께 고려되지만, 반지름의 경우 r³으로 계산되기 때문에 부피농도 전환 시 상대적으로 큰 영역에서 부피농도의 증가 수준이 높다. 따라서 PCS sampler 통과

시 입자들이 응축 및 응집 성장으로 조대 영역에서 부피농도의 증가가 높은 것으로 관측되었으며, 그 결과 입자의 성장을 확인하였다.

3.2 입자 포집 실험

입자 발생기를 사용하여 제한된 조건에서 PCS sampler를 통과한 입자의 성장이 발생함을 확인하였다. 입자 성장 실험 결과를 바탕으로 PCS sampler를 통과하며 성장된 입자가 임팩터에 충돌하여 포집이 효율적으로 발생하는지 파악하기 위하여, 입자 측정기(SMPS)와 광학입자계수기(OPC)를 사용하여 입자의 포집효율을 식(6)를 활용하여 계산하였다(그림 9).

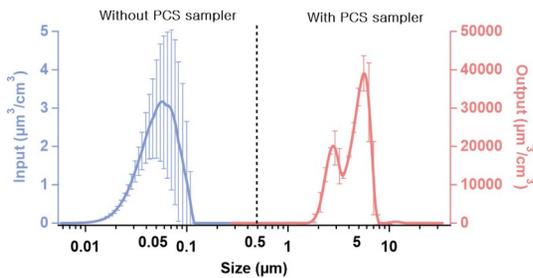


Fig. 8. The volume distribution measured by SMPS and OPC for the particle growth test of PCS sampler (left: The volume distribution of NH_4NO_3 particle without PCS sampler and right: the volume distribution of NH_4NO_3 particle with PCS sampler).

PCS sampler를 거치지 않은 입자는 최빈입경을 기준으로 약 $5000/\text{cm}^3$ 의 수농도로 관측되었다. 임팩터를 부착한 PCS sampler를 통과하며 성장이 일어난 입자는 평균 97.6% (표준편차 3.5)의 포집 효율로 임팩터에서 대부분 포집되었고, 2~100 nm 크기의 입자들이 포집되지 못하여 약 $100/\text{cm}^3$ 의 수농도로 관측되었다(그림 10). 이는 2~100 nm 크기의 입자들은 PCS sampler 내부에서 입자 성장과정을 거쳤지만, 초기 입자의 크기가 매우 작아 내부 체류시간 동안 입자의 성장이 임팩터에서 포집 가능한 수준인 $0.5 \mu\text{m}$ 에 도달하지 못한 것으로 판단된다. 이를 바탕으로 임팩터를 부착한 PCS sampler를 통과한 입자의 대부분이 포집됨을 확인하였다.

$$\text{Collection efficiency} = \frac{\text{Input} - \text{Output}}{\text{Input}} \times 100\% \quad (6)$$

Input = 임팩터 통과 전 수농도

Output = 임팩터 통과 후 수농도

3.3 실시간 분석 비교실험(PCS vs. PILS)

PCS sampler 재현성을 확인하기 위하여 PCS sampler와 Particle Into Liquid Sampler (PILS)를 활용하여 비교실험을 진행하였다. PCS sampler의 시료 포집 유량은 4.2 LPM, 이송액 유량은 $0.08 \text{ mL}/\text{min}$ 으로 설정하였으며, PILS의 운영 조건은 Kang *et al.* (2018)과

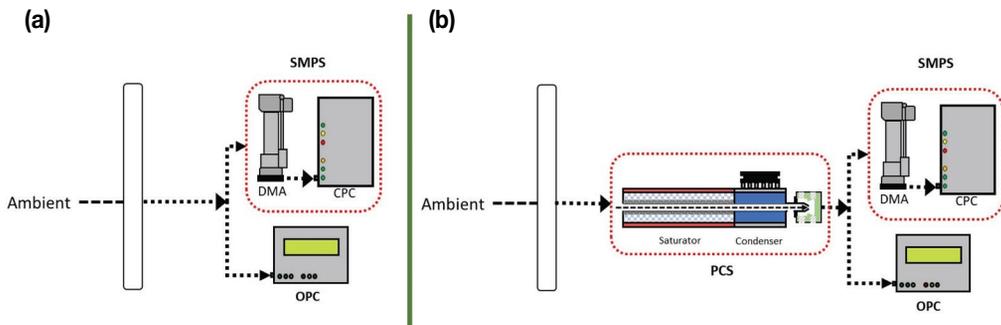


Fig. 9. The schematic of the particle collection efficiency test with ambient aerosol. The test was conducted to verify the performance of the full system (Saturator, Condenser, single nozzle and Impactor) of PCS sampler (a) without PCS sampler and (b) with the PCS sampler).

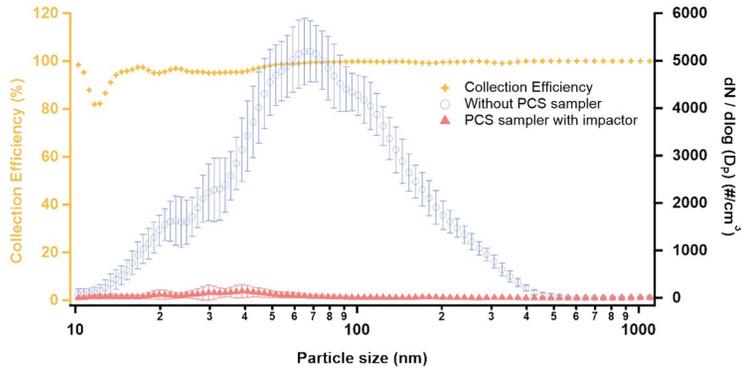


Fig. 10. Number distribution measured by different conditions (blue: number of particles without the PCS sampler, red: number of particles with the PCS and yellow: the calculated collection efficiency).

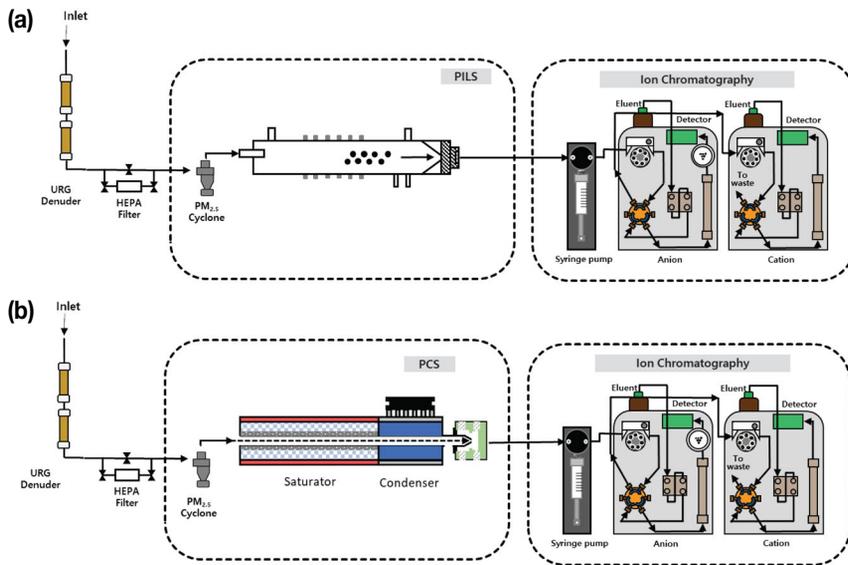


Fig. 11. The diagrams of (a) PILS-IC (Ion Chromatography) and (b) PCS sampler-IC (Ion Chromatography) (adapted from Park *et al.*, 2016).

동일한 방법으로 운영하였다. 경기도 용인시에 위치한 한국외국어대학교 글로벌캠퍼스에서 시료를 30분 간격으로 획득하였으며, 획득한 시료는 이온크로마토그래피를 사용하여 분석하였다(그림 11).

응축성장한 시료들의 연속분석을 위해 이온크로마토그래피(Methrom, Model 819 IC)를 활용하여 양이온과 음이온을 각각 분석하였다. 양이온은 Metrosep C4 (150/4.0) 컬럼과 0.7 mM/L C₇H₅NO₄ (디피콜

린산) 용리액을 사용하였다. 음이온은 Metrosep A Supp5 (150/4.0) 컬럼과 1.0 mM/L NaHCO₃ (탄산수소나트륨) 용리액을 사용하였다. 시료는 250 μL 크기의 샘플루프를 사용하여 양이온과 음이온 각각 0.9 mL/min, 0.7 mL/min의 유속으로 주입되었으며, 전도도 검출기(conductivity detector)로 측정하였다.

PCS sampler-IC (PCS-IC)의 검출한계 (Limit of Detection, LOD)와 정밀도를 분석하였다. 검출한계를

분석하기 위해 7회 공사로 측정을 수행하였다. 정밀도를 분석하기 위해 표준물질을 58회 측정을 수행하였다. PCS-IC로 측정된 질산염, 황산염, 암모늄의 검출한계는 각각 $0.07 \mu\text{g}/\text{m}^3$, $0.02 \mu\text{g}/\text{m}^3$, $0.01 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 산출되었으며, 정밀도는 각각 0.35%, 0.43%, 0.3%로 산출되었다(표 3).

본 실험 결과에 대한 신뢰도 파악을 위하여 PCS sampler와 PILS에서 포집한 시료의 당량비(ion balance)를 분석하였다. 각각의 장치로 획득한 시료에서 음이온과 양이온 사이의 당량비는 PCS sampler의

Table 3. The Limit of Detection and analytical precision of PCS sampler-IC.

	Nitrate	Sulfate	Ammonium
LOD ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	0.07	0.02	0.01
CV (%)	0.35	0.43	0.3

$R^2=0.98$ 과 PILS의 $R^2=0.90$ 으로 높은 상관관계를 나타냈다(그림 12). 이를 바탕으로 본 실험의 높은 분석 신뢰도를 알 수 있다.

기존 입자상 물질 포집 장치로 사용되는 PILS는 입자를 성장시킬 때 약 $150^\circ\text{C}\sim 160^\circ\text{C}$ 정도의 고온에서 수증기를 생성하여 입자를 성장시킨다(Weber *et al.*, 2001). PCS sampler는 고온에서 입자의 성장이 일어날 경우 질산염이 분해되는 것을 고려하여 포화기의 내부를 약 50°C 로 수준으로 가열하여 과포화 상태로 유지하도록 보완하였다. PILS와 같이 포화기 내 고온의 수증기를 사용하여 입자를 성장시키는 방식을 사용하는 포집 장치들은, 입자상 물질을 포집하는 과정에서 대기 중 질산 암모늄(NH_4NO_3)이 지배적으로 분포할 경우, 열적으로 불안정한 질산암모늄은 NH_3 와 HNO_3 로 분리된다. 그 결과 필터 포집 방법보다 상대적으로 NO_3^- 와 NH_4^+ 의 농도가 저평가된다는

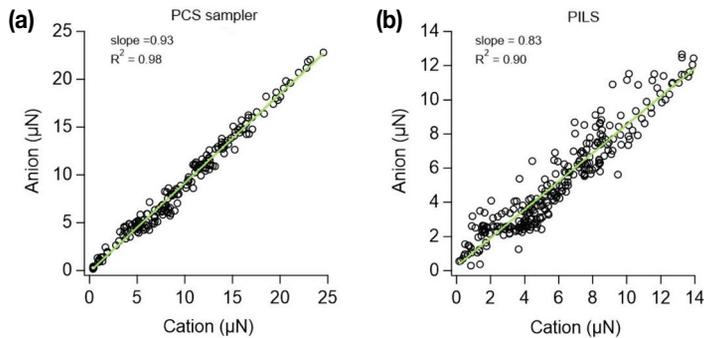


Fig. 12. The ion balance of anion and cation for (a) PCS sampler-IC and (b) PILS-IC.

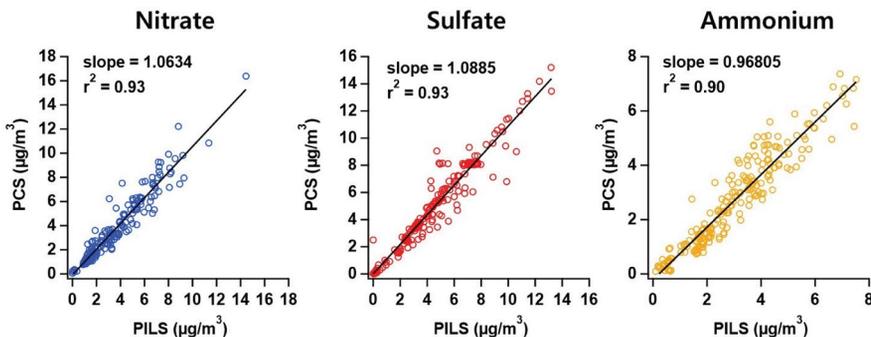


Fig. 13. The comparisons of the concentration of nitrate, sulfate and ammonium measured by PCS sampler-IC and PILS-IC.

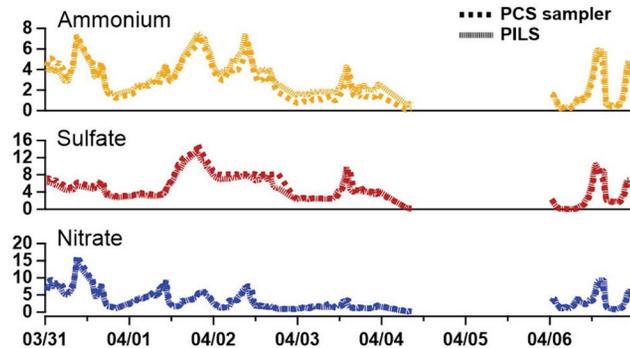


Fig. 14. Timelines of the concentrations of ammonium, sulfate and nitrate measured by PCS sampler-IC and PILS-IC.

단점이 있다. 이를 보완한 PCS sampler는 포화기 내부 온도가 PILS보다 상대적으로 낮기 때문에 시료 포집 과정에서 열에 의해 분해되는 질산염의 양이 상대적으로 적어 PCS sampler로 포집한 시료를 분석한 결과 PILS로 포집한 시료보다 질산염이 6% 높게 측정되었다. 황산염과 암모늄의 상관관계는 $R^2 = 0.93$ 과 $R^2 = 0.90$ 으로 높게 관측되어 실험의 재현성과 신뢰도를 검증하였다(그림 13, 14).

4. 요약 및 결론

본 연구를 통하여 준 실시간 입자상 물질에 대한 연구를 국내 자체 기술로 가능하게 하고, 입자상 물질에 대한 관측과 분석을 보다 편리하게 수행가능하기 위하여 PCS sampler를 개발하였다. PCS sampler 내부에서 미세입자를 효율적으로 성장시키기 위해 포집기와 응축기를 제작하였으며, 임팩터를 제작하여 미세입자의 포집효율을 증대화하였다.

미세먼지를 응집과 응축의 방법으로 성장시키기 위해서는 PCS sampler 포화기 내부에 지속적으로 수분을 공급해 주어 과포화 상태 조건을 형성할 필요가 있다. 포화기 내부에 지속적인 수분 공급을 위하여 water jacket 내부에 친수성 물질인 멤브레인을 삽입하여 포화기를 제작하였다.

포화기 내부에 들어가는 water jacket 제작 후, water

jacket 내부의 온도 상승과 온도 유지를 통하여 내부 과포화 조건을 생성하기 위하여 포화기를 제작하였다. 포화기는 가열 블록을 일체형으로 제작하고, 열선과 온도계를 삽입하여 포화기 온도를 제어하였다. 포화기를 통과하며 과포화 상태인 입자상 물질들을 응축시키기 위하여 냉각 블록에 방열판과 열전소자와 온도계를 삽입하여 냉각 온도를 제어하였다. 포화기와 응축기의 온도는 Kohler theory를 바탕으로 포화기는 50°C , 응축기는 3°C 로 설정하였다.

노즐의 입구 직경 (D_j)은 입자의 포집효율이 50% (d_{50})를 가지도록 설정하여 노즐 입구 직경을 식(2)와 식(3)을 통하여 0.82 mm 로 도출하였다. 노즐 입구 직경을 0.82 mm 로 제작한 노즐을 사용하여 유량은 3 LPM , round jet의 single nozzle inertial 임팩터의 d_{50} 는 $0.5\text{ }\mu\text{m}$ 이상의 입자들을 임팩터에서 50% 거를 수 있음을 알 수 있다. 노즐 입구 직경 설정 후, single-nozzle inertial 임팩터 설계식을 바탕으로 임팩터를 설계하였다. 임팩터 소형화를 위하여 임팩터 플레이트의 직경은 16 mm 로 고정하였다. 노즐과 임팩터 사이의 거리는 식(4)를 통하여 3.84 mm 로 도출하였다. 앞서 도출한 인자들을 적용하여 노즐과 임팩터를 제작하였고, 포집한 시료가 임팩터 플레이트에 충돌하여 시료가 효율적으로 포집될 수 있도록 임팩터 내부에 그물망을 삽입하여 안정적인 물질을 형성하였다.

제작한 PCS sampler를 사용하여 미세먼지를 포집하였을 때 미세먼지의 성장과 미세먼지의 포집이 효

울적으로 발생하는지 검증하기 위하여 입자의 성장 실험과 포집 효율 실험을 수행하였다. PCS sampler를 통과한 입자의 응축 성장이 발생하는지 확인하기 위하여 입자 측정기와 광학입자계수기를 사용하여 실험을 진행하였다. 입자 발생기에서 생성된 입자는 PCS sampler를 통과하며 미세입자의 농도는 감소하고 조대입자의 수농도는 증가함을 확인하였다.

PCS sampler를 통과하며 성장한 입자가 임팩터에 충돌하여 포집되는 효율 검증 실험을 진행하였다. PCS sampler를 통과하며 충분히 성장한 입자는 임팩터에 충돌하여 97.6% (표준편차 3.5)의 포집 효율로 포집됨을 확인하였다.

포집 재현성을 검증하기 위해 PCS sampler와 PILS를 활용하여 비교실험을 진행하였다. 실험 결과에 대한 신뢰도 파악을 위하여 PCS sampler와 PILS에서 포집한 시료의 음이온과 양이온의 당량비를 분석하였으며, PCS sampler의 상관관계(R^2)는 0.98, PILS의 상관관계는 0.90으로 높은 상관관계를 나타냈다. PCS sampler 포화기 내부에서 입자 성장 시 PILS보다 저온에서 포화기 내부 온도를 유지하기 때문에 열에 불안정한 질산염이 분해되는 양이 상대적으로 적다는 장점이 있다. PCS sampler와 PILS 비교 실험결과 질산염, 황산염, 암모늄의 상관관계는 0.93, 0.93, 0.90으로 높게 관측되었다.

PCS sampler는 PILS가 가지고 있는 단점을 보완하는 동시에 국내 자체 기술로 제작하여 해외에서 생산되는 준 실시간 장비와 비교하였을 때 장비의 활용성이 비교적 쉽게 이루어질 것으로 기대하며 국내 미세먼지 준 실시간 화학성분 측정에 대한 연구가 더 활발하게 이루어질 것으로 기대하고 있다.

감사의 글

이 논문은 중소기업청 2017년 산학협력력 기술개발사업과제 “입자 응결방식의준 실시간 미세먼지 샘플러 개발”의 연구비 지원(C0531056)에 의해 수행하

였습니다. 추가적인 데이터 분석 및 과제 수행을 위해 한국외국어대학교 교내 학술연구비(20191133001)의 지원에 의해 이루어졌습니다.

References

- Andreae, M., Rosenfeld, D. (2008) Aerosol-cloud-precipitation interactions. Part 1. The nature and sources of cloud-active aerosols, *Earth-Science Reviews*, 89(1-2), 13-41, <https://doi.org/10.1016/j.earscirev.2008.03.001>.
- Boring, C.B., Al-Horr, R., Genfa, Z., Dasgupta, P.K., Martin, M.W., Smith, W.F. (2002) Field measurement of acid gases and soluble anions in atmospheric particulate matter using a parallel plate wet denuder and an alternating filter-based automated analysis system, *Analytical Chemistry*, 74(6), 1256-1268, <https://doi.org/10.1021/ac015643r>.
- Cabada, J.C., Pandis, S.N., Subramanian, R., Robinson, A.L., Polidori, A., Turpin, B. (2004) Estimating the secondary organic aerosol contribution to $PM_{2.5}$ using the EC tracer method special issue of aerosol science and technology on findings from the fine particulate matter supersites program, *Aerosol Science and Technology*, 38(S1), 140-155, <https://doi.org/10.1080/02786820390229084>.
- Hinds, W.C. (1999) *Aerosol technology: properties, behavior, and measurement of airborne particles*, John Wiley & Sons, 287p, [https://doi.org/10.1016/S0021-8502\(99\)00571-6](https://doi.org/10.1016/S0021-8502(99)00571-6).
- Huang, C.-H., Tsai, C.-J. (2001) Effect of gravity on particle collection efficiency of inertial impactors, *Journal of Aerosol Science*, 32(3), 375-387, [https://doi.org/10.1016/S0021-8502\(00\)00086-0](https://doi.org/10.1016/S0021-8502(00)00086-0).
- Huang, C.-H., Tsai, C.-J. (2002) Influence of impaction plate diameter and particle density on the collection efficiency of round-nozzle inertial impactors, *Aerosol Science & Technology*, 36(6), 714-720, <https://doi.org/10.1080/02786820290038410>.
- Huang, Z., Harrison, R.M., Allen, A.G., James, J.D., Tilling, R.M., Yin, J. (2004) Field intercomparison of filter pack and impactor sampling for aerosol nitrate, ammonium, and sulphate at coastal and inland sites, *Atmospheric Research*, 71(3), 215-232, <https://doi.org/10.1016/j.atmosres.2004.05.002>.
- linuma, Y., Engling, G., Puxbaum, H., Herrmann, H. (2009) A high-

- ly resolved anion-exchange chromatographic method for determination of saccharidic tracers for biomass combustion and primary bio-particles in atmospheric aerosol, *Atmospheric Environment*, 43(6), 1367-1371, <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2008.11.020>.
- Kang, S., Kang, T., Park, T., Park, G., Lee, J., Hong, J., Hong, J., Lee, J., Lee, T. (2018) Characterization of Aerosol Composition, Concentration, and Sources in Bukhansan National Park, Korea, *Journal of Korean Society for Atmospheric Environment*, 34(3), 457-468, (in Korean with English abstract), <https://doi.org/10.5572/kosae.2018.34.3.457>.
- Lee, T., Yu, X.-Y., Kreidenweis, S.M., Malm, W.C., Collett, J.L. (2008) Semi-continuous measurement of PM_{2.5} ionic composition at several rural locations in the United States, *Atmospheric Environment*, 42(27), 6655-6669, <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2008.04.023>.
- Marple, V.A., Willeke, K. (1976) Impactor design, *Atmospheric Environment*, (1967), 10(10), 891-896, [https://doi.org/10.1016/0004-6981\(76\)90144-x](https://doi.org/10.1016/0004-6981(76)90144-x).
- Miyazaki, Y., Kondo, Y., Takegawa, N., Komazaki, Y., Fukuda, M., Kawamura, K., Mochida, M., Okuzawa, K., Weber, R. (2006) Time-resolved measurements of water-soluble organic carbon in Tokyo, *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 111(D23), <https://doi.org/10.1029/2006jd007125>.
- Nel, A. (2005) Air pollution-related illness: effects of particles, *Science*, 308 (5723), 804-806, <https://doi.org/10.1126/science.1108752>.
- Nosratabadi, A.R., Graff, P., Karlsson, H., Ljungman, A.G., Leandersson, P. (2018) Use of TEOM monitors for continuous long-term sampling of ambient particles for analysis of constituents and biological effects, *Air Quality, Atmosphere & Health*, 1-11, <https://doi.org/10.1007/s11869-018-0638-5>.
- Orsini, D.A., Ma, Y., Sullivan, A., Sierau, B., Baumann, K., Weber, R.J. (2003) Refinements to the particle-into-liquid sampler (PILS) for ground and airborne measurements of water soluble aerosol composition, *Atmospheric Environment*, 37(9), 1243-1259 [https://doi.org/10.1016/s1352-2310\(02\)01015-4](https://doi.org/10.1016/s1352-2310(02)01015-4).
- Park, D.-J., Kang, S., Lee, T., Shin, H.-J., Shon, Z.-H., Bae, M.-S. (2016) Comparison of real time water soluble organic carbon measurements by two PILS-TOC analyzers, *Journal of Korean Society for Atmospheric Environment*, 32(6), 633-641, (in Korean with English abstract), <https://doi.org/10.5572/kosae.2016.32.6.633>.
- Pecault, I.T., Godefroy, P., Escoubas, L. (2017) Qualification testing of an innovative system for monitoring particle contamination fallout, *Sensors and Actuators A: Physical*, 253(181-187), <https://doi.org/10.1016/j.sna.2016.12.002>.
- Petzold, A., Schönlinner, M. (2004) Multi-angle absorption photometry - a new method for the measurement of aerosol light absorption and atmospheric black carbon, *Journal of Aerosol Science*, 35(4), 421-441, <https://doi.org/10.1016/j.jaerosci.2003.09.005>.
- Rader, D.J., Marple, V.A. (1985) Effect of ultra-Stokesian drag and particle interception on impaction characteristics, *Aerosol Science and Technology*, 4(2), 141-156, <https://doi.org/10.1080/02786828508959044>.
- Ren, Y., Li, H., Meng, F., Wang, G., Zhang, H., Yang, T., Li, W., Ji, Y., Bi, F., Wang, X. (2019) Impact of emission controls on air quality in Beijing during the 2015 China Victory Day Parade: Implication from organic aerosols, *Atmospheric Environment*, 198(207-214), <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2018.10.061>.
- Schaap, M., Otjes, R., Weijers, E. (2011) Illustrating the benefit of using hourly monitoring data on secondary inorganic aerosol and its precursors for model evaluation, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 11(21), 11041-11053, <https://doi.org/10.5194/acp-11-11041-2011>.
- Schwab, J.J., Felton, H.D., Rattigan, O.V., Demerjian, K.L. (2006) New York state urban and rural measurements of continuous PM_{2.5} mass by FDMS, TEOM, and BAM, *Journal of the Air & Waste Management Association*, 56(4), 372-383, <https://doi.org/10.1080/10473289.2006.10464523>.
- Simon, P.K., Dasgupta, P.K. (1995) Continuous automated measurement of the soluble fraction of atmospheric particulate matter, *Analytical Chemistry*, 67(1), 71-78, <https://doi.org/10.1021/ac00097a012>.
- Song, C.H., Maxwell-Meier, K., Weber, R.J., Kapustin, V., Clarke, A. (2005) Dust composition and mixing state inferred from airborne composition measurements during ACE-Asia C130 Flight #6, *Atmospheric Environment*, 39(2), 359-369, <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2004.08.046>.
- Sorooshian, A., Brechtel, F.J., Ma, Y., Weber, R.J., Corless, A., Flagan, R.C., Seinfeld, J.H. (2006) Modeling and characterization of a particle-into-liquid sampler (PILS), *Aerosol Science and Technology*, 40(6), 396-409, <https://doi.org/10.1080/02786820600632282>.
- Sullivan, A., Peltier, R., Brock, C., De Gouw, J., Holloway, J., Warneke, C., Wollny, A., Weber, R. (2006) Airborne measurements of carbonaceous aerosol soluble in

- water over northeastern United States: Method development and an investigation into water-soluble organic carbon sources, *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 111(D23), <https://doi.org/10.1029/2006jd007072>.
- ten Brink, H., Otjes, R., Jongejan, P., Slanina, S. (2007) An instrument for semi-continuous monitoring of the size-distribution of nitrate, ammonium, sulphate and chloride in aerosol, *Atmospheric Environment*, 41(13), 2768-2779, <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2006.11.041>.
- Trebs, I., Meixner, F., Slanina, J., Otjes, R., Jongejan, P., Andreae, M. (2004) Real-time measurements of ammonia, acidic trace gases and water-soluble inorganic aerosol species at a rural site in the Amazon Basin, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 4(4), 967-987, <https://doi.org/10.5194/acp-4-967-2004>.
- Weber, R., Orsini, D., Daun, Y., Lee, Y.-N., Klotz, P., Brechtel, F. (2001) A particle-into-liquid collector for rapid measurement of aerosol bulk chemical composition, *Aerosol Science & Technology*, 35(3), 718-727, <https://doi.org/10.1080/02786820152546761>.
- Wu, C.-Y., Biswas, P. (1998) Particle growth by condensation in a system with limited vapor, *Aerosol Science and Technology*, 28(1), 1-20, <https://doi.org/10.1080/02786829808965508>.
- Wu, W.S., Wang, T. (2007) On the performance of a semi-continuous PM_{2.5} sulphate and nitrate instrument under high loadings of particulate and sulphur dioxide, *Atmospheric Environment*, 41(26), 5442-5451, <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2007.02.025>.
- Yao, X., Chan, C.K., Fang, M., Cadle, S., Chan, T., Mulawa, P., He, K., Ye, B. (2002) The water-soluble ionic composition of PM_{2.5} in Shanghai and Beijing, China, *Atmospheric Environment*, 36(26), 4223-4234, [https://doi.org/10.1016/s1352-2310\(02\)00342-4](https://doi.org/10.1016/s1352-2310(02)00342-4).
- Zeng, B., Wu, T., Guo, X. (2019) Interprovincial trade, economic development and the impact on air quality in China, *Resources, Conservation and Recycling*, 142(204-214), <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2018.12.002>.
- Zheng, T., Bergin, M.H., Johnson, K.K., Tripathi, S.N., Shirodkar, S., Landis, M.S., Sutarra, R., Carlson, D.E. (2018) Field evaluation of low-cost particulate matter sensors in high- and low-concentration environments, *Atmospheric Measurement Techniques*, 11(8), 4823-4846, <https://doi.org/10.5194/amt-11-4823-2018>.

Authors Information

반지희 (한국외국어대학교 환경학과 박사과정)
 박태현 (한국외국어대학교 환경학과 박사과정)
 강석원 (한국외국어대학교 환경학과 박사과정)
 강성현 (주) 백년기술 대표이사)
 강범주 (주) 백년기술 R&D Institute 연구소장)
 이태형 (한국외국어대학교 환경학과 교수)