

2A5) 여과지를 이용한 미세먼지 측정 오차의 정량

Sampling Artifacts Quantification of PM_{2.5} Inorganic Ion Species Using Teflon Filter

김정연·김용표

이화여자대학교 환경학과

1. 서론

현재 미세먼지 조성을 파악하기 위해 가장 많이 쓰이는 방법은 여과지에 입자를 채취한 다음 추출 과정을 거쳐 화학 분석을 하는 것이다. 그러나 이 측정 방법은 시료를 채취하는 동안 발생하는 기체와 입자 사이의 간섭(artifact) 현상으로 인해 실제 대기 중의 입자 조성을 그대로 반영하지 못할 수 있다.

온도와 습도, 입자 조성에 따라 휘발이나 응축이 자유로운 H^+ , NH_4^+ , NO_3^- , Cl^- 등이 측정 오차를 유발하기 쉬운 물질들인데, 이들이 여과지 상에서 측정 오차를 일으키는 기작은 채취된 입자들 사이에서 일어나는 반응(Inter-particle interaction), 채취된 입자와 기체 사이에서 일어나는 반응(Gas-particle interaction) 그리고 반 휘발성 물질들의 휘발을 들 수 있다. 측정 결과에 여러 종류의 오차를 포함할 수 있음에도 불구하고 여과지를 이용한 미세먼지 측정이 널리 사용되는 이유는 적은 비용과 간편한 조작법에 있다. 따라서 여과지를 이용해 미세먼지를 측정할 경우, 측정 조건에 따라 입자 성분별로 어느 정도의 오차를 포함하게 되는지를 정확히 알고 사용하는 것이 중요하다. 본 연구에서는 2004년과 2005년에 서울에서 측정된 계절별 미세먼지 측정 자료를 이용해 테플론 필터 한 장만으로 미세먼지를 측정할 경우 발생할 수 있는 측정 오차를 제시하고, 계절별로 나타나는 오차 특성은 어떠하며, 그 원인은 무엇인지를 살펴보고자 한다.

2. 연구 방법

2.1 미세먼지(PM_{2.5}) 시료의 채취 및 분석

지난 2004년 11월부터 2005년 7월까지 서울시 성북구 하월곡동에 위치한 한국과학기술연구원에서 계절별 미세먼지 시료를 채취하였다. 분리입경이 2.5 μm 인 사이클론에 테플론 필터 한 장만을 사용한 Non-Denuder Filter system(NDF)과 이와 비교실험을 위해 3 m 가량 떨어진 지점에 설치된 테플론 필터 전후에 디누더(annular denuder)와 백업필터를 장착한 Denuder-Filterpack system(DF), 두 개의 실험군을 동시에 가동하였다. 계절별 특성과 함께 낮과 밤의 측정 오차 특성을 파악하기 위해 시료 채취 시간을 낮과 밤으로 구분해 주간 시료는 아침 9시부터 밤 9시까지 야간 시료는 밤 9시부터 다음날 아침 9시까지 12시간씩 채취하였다. 각 실험군의 채취 유량은 NDF가 16.7 L/min, DF가 10 L/min 이었다. 측정 기간 내 비가 왔던 날들을 제외하고, 계절별로 10일간 측정이 이루어졌고, 가을철(2004년 11월 3일 - 2004년 11월 12일) 총 16개, 겨울철(2005년 1월 25일 - 2005년 2월 3일) 총 19개, 봄철(2005년 3월 18일 - 2005년 3월 28일) 총 21개, 여름철(2005년 7월 22일 - 2005년 7월 31일) 총 16개의 시료를 얻었다.

채취된 기체상과 입자상의 시료는 증류수로 추출하여 음이온 성분(Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-})은 이온크로마토그래피(Dionex 2000i/sp)로 분석하였고, 양이온 성분(Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ , Na^+)은 원자흡광광도계(Hitachi ZR8200)로 분석하였다. 암모늄 이온은 인도페놀법으로 발색시킨 후 흡광광도계(Spectronic Genesys2)로 분석하였다. 시료의 채취 및 분석에 관련된 모든 방법과 절차는 미국 EPA의 Compendium Method IO-4.2를 참고하였다(USEPA, 1999).

2.2 미세먼지 이온성분별 측정 오차 계산

측정 오차를 계산하기 위해 테플론 필터만으로 입자를 채취한 경우(NDF, non-denuder filterpack system)와 테플론 필터 전단에 디누더를 장착해 기체 성분을 제거하고, 백업 필터를 사용해 휘발 성분

을 보정한 경우(DF, denuder filterpack system)의 측정 결과를 비교하였다. 디누더를 사용하여 기체와 입자 사이의 반응을 제거한 DF의 테플론 필터와 백업 필터의 농도 합을 대기 중 농도(ambient concentration)라 가정하면, NDF에서 발생한 측정 오차는 다음과 같이 계산할 수 있다.

$$\text{error}(\%) = \frac{[A]_{\text{NDF}} - [A]_{\text{amb}}}{[A]_{\text{amb}}} \times 100 \quad (\text{Pathak et al., 2005})$$

3. 결과 및 고찰

미세입자 이온 성분(NH₄⁺, NO₃⁻, Cl⁻, SO₄²⁻)의 측정 오차를 계산한 결과는 아래의 표1과 같다. 계절별로 서로 상이한 오차 특성을 확인할 수 있었고, 낮과 밤에 따른 오차 특성 또한 서로 다르게 나타났다. 온도가 높아 반휘발성 물질의 휘발이 쉬운 여름철에 NO₃⁻, Cl⁻의 음의 오차가 특히 두드러졌고, Cl⁻은 모든 계절에서 가장 큰 오차 범위(-95 % ~ 84 %)를 보였다. 증기압이 낮아 주로 입자상으로만 존재하는 황산염은 주로 양의 오차가 발생했고, 오차의 절대값도 가장 작았다.

Table 2. Sampling error(%) of NH₄⁺, Cl⁻, NO₃⁻, SO₄²⁻ in NDF.

		NH ₄ ⁺	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻
Fall DAY	max	-10	-28	7	40
	min	-53	-74	-34	-3
	average	-30	-64	-14	9
Fall NIGHT	max	-5	39	19	17
	min	-43	-46	-28	-29
	average	-21	1	3	0
Winter DAY	max	0	2	15	17
	min	-52	-33	-1	-8
	average	-25	-11	7	5
Winter NIGHT	max	7	69	19	11
	min	-49	-53	-19	-24
	average	-26	-7	3	0
Spring DAY	max	15	7	24	31
	min	-49	-83	-35	6
	average	-1	-48	7	16
Spring NIGHT	max	16	84	21	22
	min	-17	-79	10	10
	average	4	0	15	16
Summer DAY	max	6	-33	-47	12
	min	-22	-95	-95	-6
	average	-9	-80	-74	0
Summer NIGHT	max	-6	-42	-11	1
	min	-20	-81	-83	-6
	average	-13	-65	-50	-4

참 고 문 헌

- Pathak R. K. and Chan C. K. (2005) Inter-particle and gas-particle interactions in sampling artifacts of PM_{2.5} in filter-based samplers, Atmospheric Environment 39, 1597-1607.
- U.S. EPA (1999) Determination of reactive acidic and basic gases and strong acidity of atmospheric fine particles(<2.5 μm), EPA Report No. EPA/625/R-96/010a.