

PA12) 미세 먼지의 수용성 성분 On-line 측정 장치 개발에 개발에 관한 연구

Methodology Development of On-line Monitor for Soluble Components in Aerosols

홍상범 · 김대성 · 이규원 · 이재훈
광주과학기술원 환경공학과

1. 서 론

미세 먼지의 수용성 성분에 대한 On-line 방식의 측정 기기 개발의 필요성은 다음과 같다.

첫째, 대기오염문제의 근본적인 물리, 화학적인 현상의 이해를 강화하는 데 있다.

미세 먼지의 화학적인 조성과 농도는 발생원에서 발생한 이후 급격하게 변화하는 대기환경 조건에서 빠른 변환(Chemical transformation)을 경험하는 데 현재의 필터 포집 측정 방식은 시간 분해도(time resolution)가 길어 현재의 측정 결과들은 정확한 미세 먼지의 화학적인 특성을 반영하기가 어렵다.

둘째, 위해도 측면에서 대기 오염 물질의 평균치(예, 일/월/연평균치)는 큰 의미가 없고 잠시라도 고농도 대기오염에 노출되지 않는 것이 중요한 만큼 시간당 등 단기적 기준의 중요성이 제기되고 있다.

셋째, 대도시 고농도 오존 현상(Ozone episode)과의 관계를 규명하는 데 중요한 자료를 제공할 수 있다. 2차 생성 에어로졸인 미세 먼지(PM2.5)는 오존의 생성에 기여하는 동일한 배출원(특히 인위적인 배출원)으로부터 생성된 1차 오염물질들(VOCs, NO, SO₂, CO)이 대기 중 가스 상 물질의 응축, 산화중화반응, 입자상 물질과의 반응 등을 통하여 2차적으로 생성된다. 결국 오존저감대책과 PM2.5의 저감대책은 서로 깊은 영향을 미치며 관련성을 가지기 때문에 오존관련 광화학 연구와 PM2.5의 물리, 화학적 연구의 동시 추진은 오존 저감 대책 및 PM2.5(미세 먼지)의 저감대책을 위해서 반드시 필요하다.

네째, 대도시의 시정(visibility) 악화 현상 규명에 중요한 자료를 제공할 수 있다.

현재의 필터 방식의 미세 먼지의 측정법으로는 급격하게 변하는 시정과 미세 먼지의 화학적인 특성과의 현상에 대해 올바른 설명을 해주기가 어렵다. 즉 대기중의 수증기의 양과 시정은 계속해서 변하는데 현재의 필터 방식의 미세 먼지 측정법은 시간 분해도(time resolution - 8H, 12H, 24H)가 너무 길어 제대로 상대 습도와 시정, 그리고 미세 먼지의 화학적인 특성(특히, 황산염과 질산염입자)간의 관계 규명을 하기가 매우 어렵다.

대기환경에 존재하는 미세 먼지의 역할은 미세 먼지의 물리, 화학적인 특성에 의존하는데 즉, 미세 먼지의 크기, 수, 화학적인 조성 및 농도에 따라 다르다. 외국의 경우 현재 미세 먼지의 물리적인 특성을 파악하기 위한 실 시간적 측정 장비들이 이미 오래 전에 상용화되어 많은 연구에 활용되어 지고 있다. 한편, 본 연구는 미세 먼지의 화학적인 조성 및 농도 분석을 위한 측정 기기의 개발에 관한 연구로 해외의 일부 연구 그룹에서 1990년대부터 자체적으로 개발하여 왔으나 상용화 된 제품은 2002년에 처음 선을 보였다.

2. 연구 방법

본 On-line 측정 시스템은 미세 입자의 도입부, 가스 제거부, 미세 입자의 성장 및 포집부, 분석부로 구성되어 있다. 본 연구를 위해 미세 입자의 도입부는 PM2.5 cyclone(URG-2000-30EH, 유량 16.7SLPM), 가스 제거부는 Coating denuder(URG-2000-30×242-3CSS, 유량 16.7SLPM)를 사용하였으며, Coating denuder인 경우 산성 gas와 염기성 gas를 동시에 포집 하기 위하여 2개의 Coating denuder를 Coupler(URG-2000-30BC2)로 직렬로 연결하여 사용하였다. 염기성 gas 제거 denuder의 coating 용액은 (1g Citric acid + 1g Glycerol)/(50mlDW+50mlMOH), 산성 gas 제거 denuder의 coating 용액은 (1g Na₂CO₃ + 1g Glycerol)/(50mlDW+ 50mlMOH)으로 만들어 사용하였다. 미세 입자의 성장 및 포집부는 뜨거운 증기(hot steam, 100℃)가 공기와 만나 서로 동시에 혼합된 후 노즐을 통하여 가속 후 충돌에 의해 포집 되도록 설계하였다(Weber R. J., 2001). 분석부의 경우 미량분석이 용이하도록 농축칼럼(Cation-Alltech Part No. 635006, Anion-Alltech Part No. 635004)을 사용하였으며, 음/양이온별로 각각 전도도 검출기를 독립적으로 구성하였다. 본 시스템의 이온 분석의 구체적인 조건은 표 1에 나타내었다.

표 1. 이온 분석의 조건

양이온		음이온	
Column	Metrohm Metrosep C2 150	Column	Dionex AS14 (4mm × 240mm)
Eluent	4mM TA(Tartaric acid) + 0.75mM PDCA(Pyridine dicarboxylic acid)	Eluent	3.5mM Na2CO3 + 1mM NaHCO3
Flow	1.0ml/min	Flow	1.2ml/min
Suppressor	non-suppressor type	Suppressor	Chemical suppressor type (50mN H2SO4, 1.4ml/min)

3. 결과 및 고찰

시료의 도입부에서 포집부까지 입자의 손실을 평가하기 위하여 Coating denuder (URG-2000-30×242-3CSS)의 입자 손실을 실험을 수행하였다. 본 실험에서 시험 에어로졸은 대기중의 미세 입자를 직접 사용하였으며 공기의 유입부와 배출부를 번갈아 가면서 600nm 미만의 경우 SMPS(Scanning mobility particle sizer, DMA: TSI Model 3071 and CPC: TSI Model 3010)로 측정하였고, 600nm 이상의 경우 Aerosizer(API Inc., Model Mach II)로 측정하였다. 측정 결과 600nm 미만의 입자크기에서 회귀분석을 이용 10%의 입자 손실 가능성을 확인하였다. 미세 입자의 성장 및 포집부는 뜨거운 증기와 혼합되는 입자성장/가속부(Volume: ~80cm³, Nozzle type)와 유리코일(10turns, ID:3mm) 방식의 시료 포집부로 구성하였고 부분별로 효율을 실험한 결과는 그림 1에 나타내었다.

본 시스템 분석부의 분석 감도(sensitivity)를 최적화하고 농축칼럼의 농축 효율을 조사하기 위해 각 성분별 농축유속과 농축량에 대한 농축칼럼의 직선성을(Linearity) 결정하였다. 측정 결과 실험 범위에서 K⁻을 제외한 다른 성분들(Cl⁻, NO₃⁻, SO₄²⁻, Na⁺, NH₄⁺, Mg²⁺, Ca²⁺)의 직선성은 결정계수(R²)가 모두 0.99이상의 우수한 결과를 보였다. 한편 K⁻의 경우 R²이 0.94의 결과를 보였다. 시스템의 calibration을 수행하기 위하여 대기 미세 입자를 연속적으로 포집하는 시스템의 입자 도입부에 PM2.5 Cyclone 대신 먼지제거필터(HEPA)를 설치하고, 흡수용액(scrubbing solution)대신 증류수와 각 농도별 표준용액(0.08ppb-80ppb)을 주입한 결과 (조건 : 농축속도 - 0.24ml/min, 농축시간 및 농축량 - 5min, 0.095ug) Cl⁻, NO₃⁻, SO₄²⁻ 모두 0.99이상의 R² 값을 얻을 수 있었다. 이러한 용액상의 농도는 공기의 부피비로 환산하면 0.039ug/m³에서 50ug/m³의 범위에 해당한다. 양이온의 calibration결과 및 현장측정자료는 추후 자세히 발표하기로 한다.

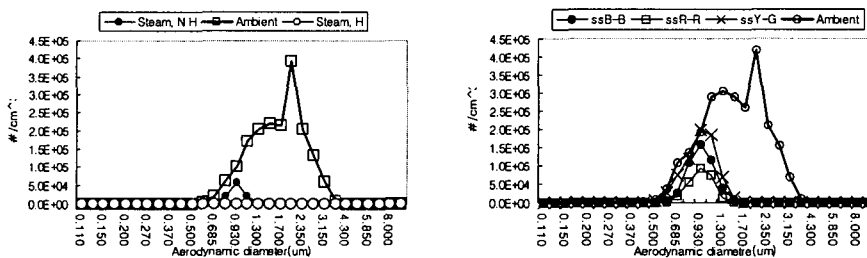


그림 1. 입자성장/가속부의 포집 효율 실험결과(Steam NH:No Heater, Ambient: Ambient air, Steam H:Heater, ss Y-G:0.11ml/min, ss B-B:0.35ml/min, ss R-R:0.62ml/min)

사 사

본 연구는 광주과학기술원 환경모니터링 신기술 연구센터를 통한 한국과학재단 우수연구센터 지원에 의한 것입니다.

참고 문헌

Weber, R. J., Orsini, D., Daun, Y., Lee, Y. N., Klotz, P. J., Brechtel, F.(2001) A particle into liquid collector for rapid measurement of aerosol bulk chemical composition. Aerosol Science and Technology, 35, 718-727.