

PM_{2.5} 자동측정장비 비교 및 정도관리 방안

Comparison of the Real-time Measurements for PM_{2.5} and Quality Control Method

박미경* · 박진수 · 조미라 · 이용환 · 김현재 · 오 준 · 최진수 · 안준영 · 홍유덕

국립환경과학원 기후대기연구부 대기환경연구과

(2017년 3월 17일 접수, 2017년 10월 12일 수정, 2017년 11월 12일 채택)

Mikyung Park*, Jin Su Park, Mira Jo, Yong Hwan Lee, Hyun Jae Kim, Jun Oh,
Jin Soo Choi, Joon Young Ahn and You Deog Hong

*Department of air Quality Research, Climate and Air Quality Research Division,
National Institute of Environmental Research*

(Received 17 March 2017, revised 12 October 2017, accepted 12 November 2017)

Abstract

Measurements using five real-time particle samplers were compared to measurements using three NRM (National Reference Method system) filter-based samplers (Gravimetric method) at Incheon, Korea, between May and August, 2014. The purpose of this study was to suggest the quality assurance/quality control (QA/QC) method of each instrument for use in a real-time continuous particle sampler to measure the mass of airborne particles with an aerodynamic diameter less than 2.5 μm (PM_{2.5}). Five real-time particle samplers of BAM1020, FH62C_14, TEOM, PM-711 and SPM-613 were evaluated by comparing its measured 23 hr average PM_{2.5} concentrations with those measured with NRM filter-based samplers simultaneously. The parameters (e.g. Inlet heating condition, Slope factor, Film response, Intercept, Background, Span value) of the real-time samplers were optimized respectively by conducting test performance evaluation during 7 days in field sampling. For example, inlet heating temperature of TEOM sampler controls 35~40°C to minimize the fluctuation of the real-time measurement data and background value of BAM1020 is the key factor affecting the accuracy of PM_{2.5} mass concentration. We classified the PM_{2.5} concentration according to relative humidity (80%) to identify water absorbed in aerosols by measuring the β -ray samplers (BAM1020, FH62C_14) and TEOM. β -ray samplers were not strongly affected by relative humidity that the difference of the average PM_{2.5} concentration was about 5%. On the other hand, The TEOM sampler overestimated PM_{2.5} mass concentration about 15% at low relative humidity (<80%).

Key words : PM_{2.5} mass concentration, β -ray samplers, Gravimetric method, NRM (National Reference Method system), QA/QC (Quality Assurance/Quality Control)

*Corresponding author.

Tel : +82-(0)52-248-5307, E-mail : mkair@korea.kr

1. 서 론

PM_{2.5}는 대기 중 공기역학적 지름이 2.5 μm 이하인 입자상 물질로 작은 크기의 미세입자일수록 호흡기 및 순환기 질환 등 건강에 다양한 영향을 미치는 연구가 잇달아 보고되고 있다(Dockery and Pope, 1994). 환경부는 2000년대 후반부터 대기환경기준을 강화하는 한편 신규 유해물질에 대한 기준을 신설하였으며 초미세먼지(PM_{2.5})의 관리를 위하여 24시간 평균 50 μg/m³, 연평균 25 μg/m³으로 기준을 설정하여 WHO(World Health Organization)가 제시하는 타입II 수준으로 2015년부터 적용하였다. 미국 EPA(Environmental Protection Agency)는 1997년 PM_{2.5}에 대한 NAAQS(National Ambient Air Quality Standards)를 신설하였으며 FRM(Federal Reference Method)을 구축하여 측정 방법(Class I, II, III)에 따라 국가가 체계적으로 PM_{2.5} 측정망의 측정 정밀도를 관리하고 있다(Peters *et al.*, 2001).

국내에서도 미세먼지로 인한 국가적 피해를 최소화하기 위해 2014년 5월부터 수도권 지역 초미세먼지(PM_{2.5}) 시범 예보를 시작하였으며 2015년 1월 전국 10개 권역에 본 예보를 시작하였다. 2015년 11월부터 전국을 18개 권역으로 세분화하고 ‘내일’에 대한 예보 결과를 매일 4회 국민들에게 제공하고 있으며 2016년 5월부터는 19개 권역으로 미세먼지 예보가 시행 중이다. 또한 대기오염측정망 PM_{2.5} 농도의 신뢰성 확보를 위하여 2014년 하반기부터 국가기준측정시스템(National Reference Method system, NRM) 구축에 따른 PM_{2.5} 측정장비의 형식승인 제도가 개시되어 환경정책기본법 PM_{2.5} 환경기준에 부합하도록 측정장비의 승인 절차를 진행하고 있으며 주기적으로 PM_{2.5} 측정장비(Class I, II)에 대한 정도관리를 진행하고 있다.

이처럼 초미세먼지의 규제 및 예보와 더불어 측정 방법에 따른 신뢰성 및 정확도 분석에 대한 중요성이 강조되면서 PM_{2.5} 측정 방법에 관한 관심이 집중되고 있다. 우리나라 대기오염측정망의 PM_{2.5} 농도 자료는 베타선 흡수법 등 형식승인을 득한 자동측정장비의 실시간 데이터가 국민들에게 공개되고 있다. 베타선 흡수법은 포집된 미세먼지에 의한 베타선 감쇄계수를 질량으로 환산한 간접적인 측정 방법으로 입자의 화학적, 물리적 성분 및 기상 현황에 따라 실제 미세먼지 질량농도와 약간의 오차가 발생할 수 있다. 또한 자동

측정장비 특성, 측정 조건 및 사용자의 숙련도에 따라 오차가 발생할 수 있으나 이는 객관적인 검·교정을 통해 측정 오차를 감소시킬 수 있다.

PM₁₀ 측정법에 따른 비교측정은 국내에서 많은 연구가 이루어졌으나(Shin *et al.*, 2011; Jung *et al.*, 2007) 정확도 향상을 위한 PM_{2.5} 농도 측정에 대한 연구는 부족하다. 진행된 연구 또한 소수 베타선 흡수법 측정장비에 한정되어 있으며 기준이 되는 중량법 PM_{2.5} 농도의 신뢰성에 대한 검증은 미흡한 실정이다(Jung *et al.*, 2010).

본 연구에서는 PM_{2.5}의 측정의 신뢰성과 정확도 확보를 위하여 국가기준측정시스템(National Reference Method system, NRM)의 중량법 측정장비(Gravimetric method sampler)를 이용하여 기준이 되는 PM_{2.5} 농도의 신뢰성을 검증하였으며, 이를 기준으로 국내에서 사용되는 5종의 자동측정장비(베타선 흡수법 4종 및 TEOM)의 PM_{2.5} 질량농도를 비교하였다. 더불어 각 장비별 특징에 따른 측정 오차를 파악하여 측정장비 검·교정을 통한 정도관리 방법을 제시하였으며 유입부 가온 및 상대습도에 따른 추이를 살펴보았다.

2. 연구 방법

2014년 5월부터 약 4개월간 인천 서구 경서동에 위치한 국립환경과학원에서 5종류의 자동측정장비에 대해 PM_{2.5} 질량농도 비교측정을 실시하였다. PM_{2.5} 대기 오염측정망에서 운영 중인 PM_{2.5} 자동측정장비는 총 6종으로 확인되었으며 보편적으로 사용되는(3개 측정소 이상) 5종의 장비를 비교측정 대상으로 진행하였다. 중량법은 하루 동안 연속 측정된 농도이며 동일 공간과 시간대에 자동측정장비도 함께 측정하였다. 총 5종의 자동측정장비 중 4종의 베타선 흡수법 장비(BAM1020, FH62C_14, SPM-613, PM-711)와 TEOM(Tapered element oscillating microbalance) 장비를 이용하여 비교측정을 하였다. 베타선 감쇄 정도를 측정하여 입자의 질량농도를 산출하는 베타선 흡수법 장비는 ¹⁴⁷Pm Beta-ray source를 사용하는 SPM-613을 제외하고 ¹⁴C Source를 사용한다. FH62C_14를 제외하고 베타선 흡수법 장비는 1회 측정 주기를 기준으로 자동으로 필터가 이동된다. 자동측정장비 유입부 가온 방식은 일정 상대습도를 유지하는 BAM1020 제외하고 유

Table 1. Specifications of measurement instruments.

Instrument	BAM1020	FH62C_14	SPM-613	PM-711	TEOM
Manufacturer	Metone	Thermo	Kimoto	Kimoto	Thermo
Measurement principle	Beta-ray attenuation	Beta-ray attenuation	Beta-ray attenuation	Beta-ray attenuation	Filter frequency
Beta source	^{14}C	^{14}C	^{147}Pm	^{14}C	-
Filter	Glass fiber filter	Glass fiber filter	Fluorocarbon membrane filter	Glass fiber filter	Teflon coated glass fiber filter
Filter change frequency	1 hr	24 hr	1 hr	1 hr	-
Measurement cycle time	1 hr	30 min	1 hr	1 hr	1 hr
Inlet heating control	Relative humidity	Temperature	Temperature	Temperature	Temperature

입부 온도를 직접 제어하는 방식으로 조절되며 TEOM의 경우 필터가 위치한 챔버 또한 제어하였다. TEOM 장비는 포집 필터의 질량 증가에 비례한 진동 주파수 변위를 측정하여 농도를 산출하며 필터는 수동으로 교체한다. 각 측정장비의 세부사항은 표 1과 같다.

2.1 국가기준측정시스템 (NRM, National Reference Method system)

본 연구에서 중량법에 의한 $\text{PM}_{2.5}$ 농도를 측정한 장비는 국가기준측정시스템 (National Reference Method system, NRM)으로 운영되는 장비로 필터 안정화부터 칭량 및 관리까지 체계적인 시스템으로 운영되어진다. 국가기준측정시스템은 PM_{10} 분립장치와 WINS (Well Impactor Ninety-Six)를 장착하고 $\text{PM}_{2.5}$ 측정망 운영 지침 및 미국 EPA의 FRM 제작 규격과 성능을 만족하며 $\text{PM}_{2.5}$ 농도 국가기준시료의 역할을 수행한다 (Lee *et al.*, 2015; NIER, 2014a). NRM은 대기오염공정시험 기준 미세먼지방법 ($\text{PM}_{2.5}$, ES 01358.1)의 장비 설치, 운영 및 관리에 합당하게 운영되고 있으며 적절한 교육과 현장 훈련을 이수한 인력이 수행하는 전반적인 통합적 시스템이다 (NIER, 2014b). PM_{10} Impactor와 $\text{PM}_{2.5}$ WINS 타입 Impactor를 이용하였으며 샘플러 입구는 지상으로부터 약 4m의 높이에 위치한다. 필터는 직경 47mm 테프론 필터를 사용하였다. 필터 안정화 및 수동 칭량으로 인한 손실을 방지하고자 항온 ($20 \pm 2^\circ\text{C}$)과 항습 ($35 \pm 5\%$)이 유지되는 자동 칭량 챔버 시스템 (Automated Fiter Weighing System microbalance, METTLER TOREDO UMX-2)을 사용하였다. 필터 칭량은 24시간 항량 후 0.0001 mg까지 측정 가능한 저울을 이용하여 4회 반복 측정하였고 측정된 무게 중 가장 큰 상대편차를 제거한 3회 평균값을 최종 무게 값으로 사용하였다.

Table 2. Comparison of $\text{PM}_{2.5}$ samplers measured with gravimetric method.

Sampler	Sample days	Average $\text{PM}_{2.5}$ concentration \pm Std Dev., $\mu\text{g}/\text{m}^3$	Concentration range, $\mu\text{g}/\text{m}^3$
A	85	31.9 ± 18.4	4.0 to 89.1
B	92	32.3 ± 19.6	3.5 to 88.2
C	90	32.0 ± 19.0	4.0 to 88.8

국가기준측정시스템의 신뢰성을 확보하기 위하여 동일 사양의 중량법 측정장비 3대를 동시 측정하여 신뢰성 검증 후 $\text{PM}_{2.5}$ 기준 농도로 사용하였다. 표 2는 각 장비로 측정된 $\text{PM}_{2.5}$ 평균농도, 표준편차 및 농도 범위 등을 나타내었다. 2014년 5월 3일부터 8월 16일까지 3대의 중량법 농도 측정 결과, 표준편차 (Standard deviation) $0.61 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ($0.0 \sim 2.25 \mu\text{g}/\text{m}^3$), 상대정밀도 (CV, Coefficient of Variation) 2.36% ($0.15 \sim 10.18\%$)로 $\text{PM}_{2.5}$ 공정시험 정도관리기준의 정량한계가 $3 \mu\text{g}/\text{m}^3$, 정밀도 10%인 것을 고려하면 중량법에 의한 $\text{PM}_{2.5}$ 농도의 신뢰성은 확보된 것으로 판단된다. 표준편차 및 상대정밀도는 측정장비 3대의 일 데이터로 산출하여 전체 기간의 평균을 적용하였다. 그림 1은 측정기간 3대의 중량법 측정장비로 측정한 $\text{PM}_{2.5}$ 농도 변화를 나타내었다. 측정기간 동안 평균농도는 $32.1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 으로 나타났으며 최대 농도 $88.7 \mu\text{g}/\text{m}^3$, 최소 농도 $3.8 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 의 농도 범위를 보였다.

3. 연구 결과

3.1 자동측정장비 특징 및 측정 경향

그림 2는 중량법과 베타선 흡수법 (BAM1020, Met

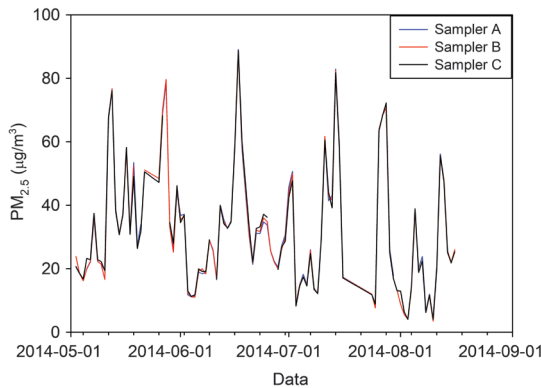


Fig. 1. Daily levels of PM_{2.5} mass concentrations measured with three samplers.

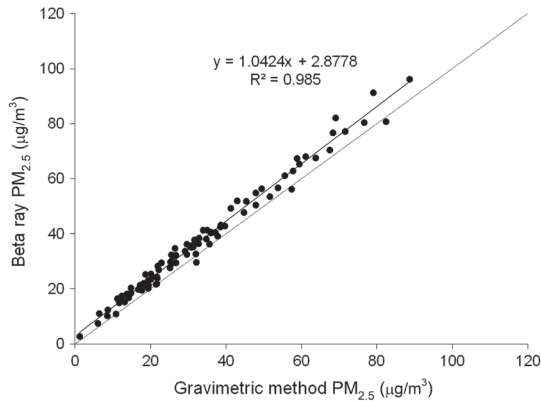


Fig. 2. Comparison of PM_{2.5} mass concentration between beta-ray and gravimetric method.

One)의 PM_{2.5} 측정값을 비교한 것이다. 기울기 1.04, 절편 2.9로 중량법과 높은 상관관계를 보이고 있다. 다만, 베타선 흡수법의 경우 높은 절편 값으로 인해 중량법 농도보다 지속적으로 과대평가되는 경향을 나타내었다.

$$PM_{2.5,G.M} = 1.03, PM_{2.5,\beta} + 2.9 (\mu g/m^3)$$

그림 3은 중량법 농도와 5종의 자동측정장비로 측정 한 PM_{2.5} 평균농도의 변화를 나타내었다. 중량법 기준 PM_{2.5} 20 µg/m³ 이하의 낮은 농도에서 5종 자동측정장비 측정값의 차이가 표준편차 4.1 µg/m³으로 비교적 크게 나타났으며, 전반적인 측정 경향은 FH62C_14와 TEOM을 제외하고 모두 양의 오차를 나타내는 과대평

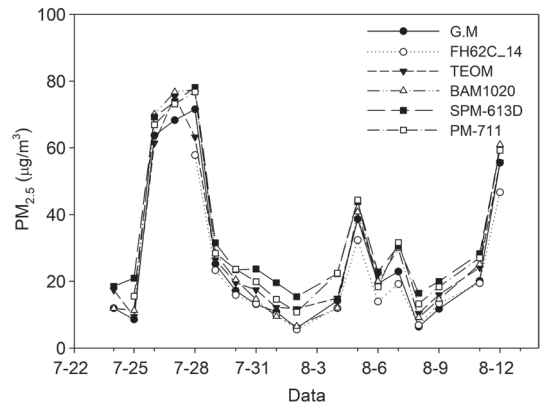


Fig. 3. Comparison of the daily average PM_{2.5} mass concentrations in different measurement with gravimetric method (G.M) and 5 type of real-time samplers.

가 경향을 보였다. 그림 4는 5종의 자동측정장비와 중량법으로 측정한 PM_{2.5} 농도의 상관관계를 비교하였다. 각 자동측정장비는 유량 및 온도, 압력 등 기본적인 장비 상태를 점검하였으며 최적화된 유입부 온도 제어 및 교정 (Zero calibration, Slope factor, Film response, Beta count) 등을 통해 장비별 특성에 맞추어 정도관리를 진행하였다. 각 자동측정장비는 약 7일간의 사전 비교측정기간 동안 중량법 농도와 비교하며 자동측정장비의 오차를 줄이기 위한 정도관리를 수행하였다. Thermo 사의 FH62C_14 장비는 ¹⁴C Beta-ray source를 사용하여 베타선 감쇄 정도를 이용하여 입자의 질량농도를 산출하는 일반적 베타선 흡수법 측정장비와 동일한 원리이다. 다만, 입자의 농도 측정 간격이 최대 30분이며 필터 이동 조건이 성립되면 필터가 이동한다는 점이 장비의 특징이다. Glass fiber 필터를 사용하였으며 필터 이동 조건은 24시간 연속적 샘플링 또는 필터 로딩이 1.5mg 이상일 때 또는 유량이 950 L/hr 이하일 경우다.

하루에 한번 필터 이동 시 자동으로 공시험 분석 (Blank test)을 시행하여 장비의 바탕값(Background)으로 입력된다. 중량법 농도와 비교 시 FH62C_14 장비의 경우 과소평가 경향을 보여주었으며 고농도 시에 그 특징이 더욱 부각되었다. 이는 타 베타선 장비의 경우 입자 포집 및 측정 시간이 1시간이지만 FH62C_14 장비는 최대 30분으로 이에 따른 베타선 흡수에 대한

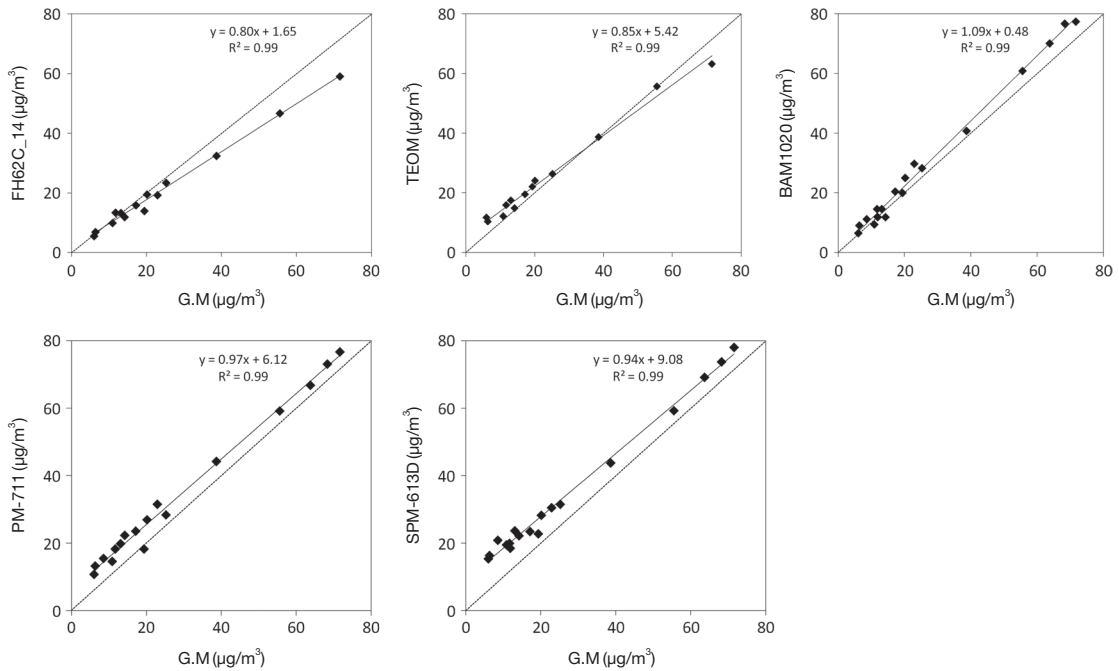


Fig. 4. Linear regression of daily average $PM_{2.5}$ mass concentrations measured with gravimetric method and real-time samplers (TEOM, BAM1020, PM-711, SPM-613, FH62C_14).

감도 차이로 판단된다. TEOM 장비는 입자를 필터에 포집시켜 질량 증가에 비례한 진동 주파수 변위를 측정하여 농도를 산출하는 방법이다. 측정기는 포집된 필터에 누적된 총 질량을 계산하고 5분, 30분, 1시간, 8시간, 24시간 농도의 평균값을 측정하여 저장한다. 필터(Teflon coated glass fiber filter)가 위치한 샘플링 챔버는 대기보다 높은 온도로 유지되며 필터에 포집된 입자의 수분을 제거한다. TEOM 장비의 경우 다소 높은 절편 값을 보이고 있으며 농도가 높아질수록 과소 평가 경향이 부각되었다. Metone 사의 BAM1020 장비는 ^{14}C Beta-ray source의 베타선 측정 방법으로 $PM_{2.5}$ 농도를 측정한다. $PM_{2.5}$ VSSC Cyclone을 사용하며 16.7L/min의 유량으로 42분간 Glass fiber 필터에 $PM_{2.5}$ 입자를 포집하며 포집 전 · 후 Beta count 값을 각각 8분씩 측정한다. 제로 교정을 통해 비교적 가장 적은 절편 값을 보였지만 중량 농도법과 비교하였을 때 지속적인 과대평가 경향을 나타냈다. Kimoto 사의 SPM-613 장비는 ^{147}Pm Beta-ray source를 사용하여 베타선 감쇄 정도를 측정하여 입자의 질량농도를 산출한다. 1

시간 단위의 측정 주기로 필터가 이동하며 Fluorocarbon membrane 필터에 16.7 L/min의 유량으로 포집된 입자상 물질의 질량농도 값을 측정한다. 한 시간 간격으로 필터 이동 시 자동으로 공시험 분석을 실시하여 교정 값을 적용한다. 중량법으로 측정한 농도와 비교 시 전반적으로 과대평가 경향을 보이며 높은 절편 값을 보이고 있어 필터 및 베타 소스의 특성에 대한 추가적인 파악이 필요하다. Kimoto 사의 PM-711 장비는 ^{14}C Beta-ray source를 이용한 베타선 측정 방법으로 1 시간 단위의 측정 주기로 필터가 이동하며 제로 교정을 진행한다. PM-711 장비 또한 높은 절편 값(6.12)을 보여 지속적인 과대평가 경향을 보였다. 측정기간 각 측정장비로 측정한 $PM_{2.5}$ 평균농도 및 표준편차와 중량법 측정장비와의 상관성은 표 3과 같다.

3.2 자동측정장비의 정도관리 방법 및 결과

국가기준측정시스템 중량법과 5종의 자동측정장비 비교측정을 위하여 측정장비의 최적화 및 교정 진행 후 본격적인 비교측정을 실시하였다. 장비 사전 점검

Table 3. Comparison of PM_{2.5} samplers measured with gravimetric method and real-time samplers for the period July 24 and August 12, 2014.

	Gravimetric samplers	FH62C_14	TEOM	BAM1020	SPM-613	PM-711
Sample days	18	14	13	18	18	17
Average PM _{2.5} concentration ± Std. Dev. (µg/m ³)	27.0 ± 22.4	20.8 ± 15.4	25.6 ± 16.9	29.9 ± 24.5	34.3 ± 21.0	33.2 ± 22.2
Concentration range (µg/m ³)	6.0~71.6	5.5~59.0	10.4~63.2	6.57~7.4	15.4~78.1	10.8~76.7
Slope	-	0.8	0.85	1.09	0.94	0.97
Intercept	-	1.65	5.42	0.48	9.08	6.12
R ²	-	0.99	0.99	0.99	0.99	0.99
Bias (%)	-	-29.9	-5.4	10	21.5	18.8

Table 4. Quality Assurance and quality control activities.

Instrument	Sampling date	Parameter	Quality assurance/Quality control
TEOM	5/27~6/17	Slope factor	1.00/0.00
		Heating condition	35°C
		Film response	20% decrease
BAM1020	7/24~8/12	Slope factor	20% decrease
		Heating condition	RH 35% control
		Film response	Not adjusted
		Beta count	Not adjusted
FH62C_14	6/23~7/16	Zero calibration	3 µg/m ³ decrease
		Slope factor	17% decrease (Span film)
		Heating condition	30°C
		Film response	Not adjusted
SPM-613	5/27~6/17	Beta count	Not adjusted
		Slope factor	1.6% decrease
		Heating condition	35°C
		Film response	Not adjusted
PM-711	5/27~6/17	Zero calibration	1% increase
		Slope factor	1.2% increase
		Heating condition	35°C
		Film response	Not adjusted
		Zero calibration	35% decrease

은 장비 유입부 세척 및 누출 테스트(Leak test), 유량, 유입부 가온 조건 및 압력 점검 후 공시험 교정(Zero calibration)을 진행하였다. 그 후 약 7일간의 사전 측정 기간 동안 중량법에 의한 PM_{2.5} 농도와 비교를 통해 각 장비 파라미터(Slope factor, Film response, Intercept, Background)를 교정하여 중량법과 자동법의 측정 오차를 줄이기 위한 정도관리를 수행하였다. 표 4는 장비 별 정도관리 수행 결과를 나타내었다. 사전 측정기간 후 진행된 본 측정기간에는 장비 파라미터 등 측정 조건을 일정하게 유지하였다.

그림 5는 5종의 자동측정장비 최적화 및 정도관리

전·후 PM_{2.5} 농도 측정 결과이다. 자동측정장비의 경우 유입부 가온 정도에 따른 차이가 크게 나타났다. 각 장비에 따른 최적 유입부 가온 조건을 설정하는 것이 측정 정확도 향상을 위한 기본 조건이라 사료되며 각 장비의 최적 유입부 온도 조건은 약 30~35°C로 비교 측정을 통한 성능 검증을 통해 최적화하여 측정하였다.

TEOM 장비의 측정기 내부 챔버는 온도 변화에 따른 샘플 필터의 영향을 최소화하기 위하여 일정 온도로 유지된다. 유입부 온도 조절은 약 35~40°C로 제어하며 베타선 측정보다 약 5°C 높은 온도를 설정하였

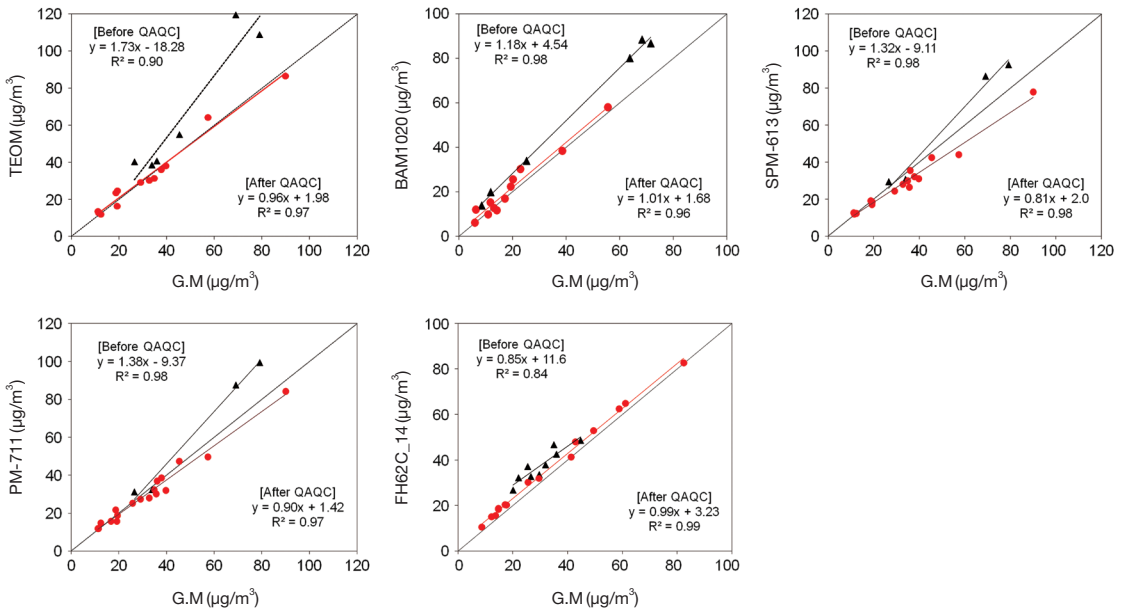


Fig. 5. Comparison of the PM_{2.5} mass concentrations measured with gravimetric method and real-time samplers (TEOM, BAM1020, SPM-613, PM-711, FH62C₁₄) before and after QA/QC (Quality Assurance/Quality Control).

다. 이는 낮은 온도(25~30°C)로 제어 시 실시간 측정값의 변동 폭(Fluctuation)이 커져 안정적인 측정을 위해 유입부 온도를 조정하였다. 측정장비의 교정은 장비에서 기울기 및 절편 수치를 직접 입력할 수 있다. PM_{2.5} 질량농도 측정 시 제작사에서 권고하는 기울기(Const B)는 1, 절편(Const A)은 0이다. 정도관리 전 측정값은 고농도에서 과대평가로 인한 오차가 크게 나타났기에 측정감도(Film response)를 약 20 정도 낮추어 주었다. 그 결과 기울기 0.96, 절편 1.98로 중량법에 의한 PM_{2.5} 농도와 양호한 상관관계를 보였다.

BAM1020 장비의 유입부는 상대습도 제어 방식으로 밴드 히터 및 스마트 히터가 작동되며 상대습도 35% 제어의 최적 조건을 확인하였다. BAM1020 장비는 수동으로 공시험 교정이 가능하기에 올바른 바탕값 입력이 측정값의 정확도에 향상에 중요 요소이다. 장비의 Slope factor (K-factor) 또한 수동으로 변경 가능하며 0.9~1.1의 범위 설정을 권고한다. 정도관리 전 중량법 농도와 비교 시 높은 절편 값과 과대평가 경향을 보였다. 72시간 동안 공시험 교정으로 바탕값을 3 µg/m³ 감소시켰으며 Slope factor 또한 약 25% 낮춘 결과 중량법 농도와 높은 상관성을 보였다. BAM1020 장비의

경우 정확한 교정을 통한 바탕값의 입력이 장비의 양의 오차를 상쇄시키는 중요 요인이며 이를 통해 낮은 PM_{2.5} 농도 범위에서 중량법과의 상관성을 유사하게 맞출 수 있었다.

SPM-613과 PM-711 장비의 경우 스펠필름(Span film) 값을 측정하여 자동 또는 수동으로 스펠 값을 입력할 수 있다. 유입부 온도는 35°C로 제어하였으며, 정도관리 시 약 1.3의 높은 기울기 값을 나타내는 과대평가 경향을 보여 Slope factor를 약 0.01 (0.45→0.44) 감소시킨 결과 중량법 농도와 높은 상관성을 보였다. 하지만 SPM-613의 경우 일부 고농도에서 과소평가 경향을 나타냈다.

FH62C₁₄ 장비의 유입부는 30°C로 제어하는 것이 가장 적절하였다. 장비의 Slope factor 변경은 스펠필름 측정값을 입력하는 방법이며 측정 범위보다 높은 Mid range span foil (700~1000 µg)을 사용하기에 정도관리 후 측정 경향이 다소 예측 적이지 않았다. 정도관리 전 PM_{2.5} 농도가 약 20% 정도 과대평가되는 경향을 보였으나 Slope factor를 약 17% 감소 후 중량법 농도와 높은 상관성을 보이며 일치하는 것을 확인할 수 있었다.

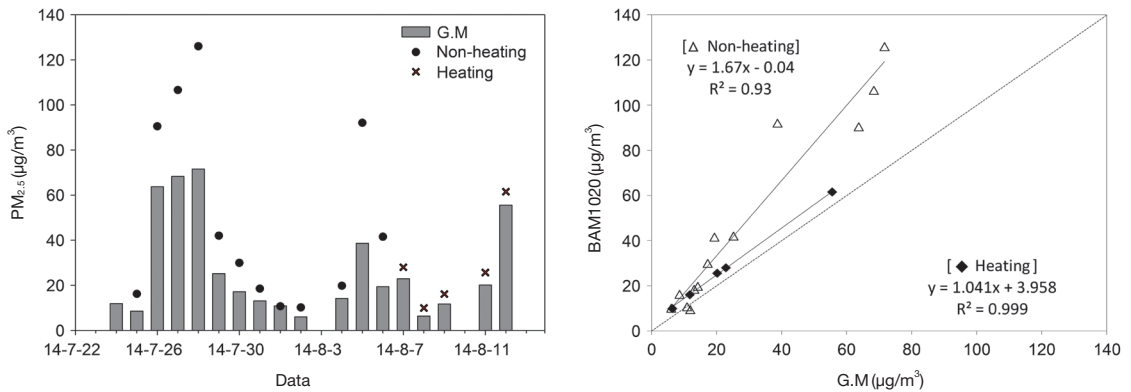


Fig. 6. Comparison of the PM_{2.5} mass concentration before and after inlet heating (BAM1020).

3.3 유입부 가온 및 상대습도의 영향

PM_{2.5} 자동측정장비의 경우 대기 중 입자의 수분 응축으로 인한 농도의 영향을 최소화하기 위하여 유입부를 가온시키고 있다(Chung *et al.*, 2001). 그러나 유입부 가온의 정도는 측정장비에 따라 상이한 결과를 보이며 이에 따른 장비별 최적 유입부 가온 조건을 찾는 것이 측정 정확도를 향상시키는 데 중요한 요소이다. BAM1020 장비에 대해 20일간 유입부 가온을 하지 않은 상태로 측정하여 중량법과 비교하였으며 이후 시료 유입부를 상대습도 35% 기준으로 가온하여 운영하였다. 그림 6은 자동측정장비(BAM1020) 유입부 가온 전과 후의 중량법 농도와 자동측정장비로 측정한 PM_{2.5} 농도를 비교한 것이다. 가온하지 않은 상태에서는 약 67% 이상의 양의 오차가 발생하였으며 농도가 높아질수록 100% 이상의 오차를 보이기도 하였다. 이는 포집된 입자의 수분이 증발되지 않은 상태에서 농도가 측정됨으로써 과대평가로 인한 오차가 발생하는 것으로 파악된다. 7월 24일부터 20일간의 측정기간 동안 여름철 습도가 높은 대기조건(평균 상대습도 88%)에서 측정하여 더욱 오차의 범위가 크게 나타났을 것이라 판단되며 대기 중 습도에 따른 가온 방식 및 조건에 대한 추가 연구가 필요하다.

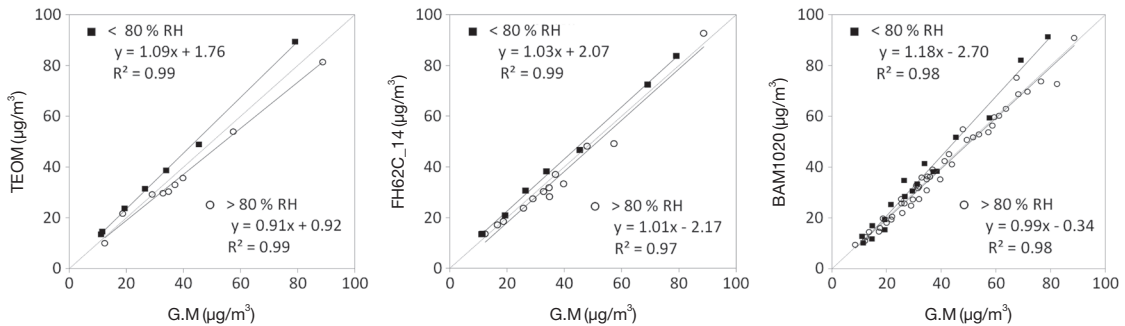
일반적으로 상대습도가 높을수록 흡습성 입자의 경우 대기 중 수분을 응축하여 성장한다(Takahashi *et al.*, 2008). 이러한 입자의 수분응축 영향을 최소화하기 위해 베타선 흡수법을 비롯한 자동측정장비의 경우 유입부를 가온하여 응축된 입자의 수분을 증발시킨다. 측정기간 중 정도관리를 완료한 자동측정장비에 대해

상대습도의 변화에 따른 PM_{2.5} 농도 차이를 비교하고자 하였다. 일평균 대기 상대습도 80%를 기준으로 자동측정장비 3종(TEOM, FH62_14, BAM1020)에 대해 상대습도에 따른 중량법 PM_{2.5} 농도와 비교해보았다. 상대습도 80%는 높은 상대습도 조건을 나타내는 기준으로 많이 적용되었다(Tsai and Cheng., 1996). 자동측정장비의 유입부는 30~40°C 및 RH 35%의 조건의 가온 상태에서 측정하였으며 측정기간(5월 10일~7월 28일) 상대습도는 50~98%의 범위를 보였으며 평균 84.8% 상대습도를 보였다(표 5).

그림 7과 같이 비교 분석 결과, 베타선 장비(FH62_14, BAM1020)의 경우 습도에 의한 PM_{2.5} 농도 차이는 약 5%로 습도에 따른 큰 영향을 파악하기 힘들었다. FH62C_14 장비는 시료 유입부를 항상 30°C로 가온하며, BAM1020 장비는 상대습도 35%를 기준으로 가온의 정도를 달리한다. FH62C_14 장비의 경우 상대습도에 대한 농도의 차이가 거의 없었으나 BAM1020 장비의 경우 상대습도가 낮을 때 일부 고농도에서 과대평가되는 경향을 보였다. 이는 두 장비의 측정 주기(FH62C_14 30분, BAM1020 60분)에 따른 차이로 인한 필터 가온 시간에 따른 휘발성 입자의 손실로 사료된다. TEOM 장비의 경우 상대습도가 낮을 때 약 15% 정도 높은 PM_{2.5} 농도를 보였으며 고농도 시에 그 차이가 더욱 크게 나타났다. 반면 상대습도가 높을 때에는 과소평가 경향을 보였다. 이는 포집 필터가 위치한 챔버를 직접 가온하는 장비 특성상, 필터 가온 시 수분과 함께 휘발성 성분이 휘발되어 상대습도에 따른 오차가 발생하는 것으로 판단된다(Hauck *et al.*, 2004). 이와

Table 5. Results of PM_{2.5} field studies according the relative humidity.

	Sampling date	Average PM _{2.5} concentration ± Std Dev. ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	Average humidity (%)	Humidity range (%)
Gravimetric samplers	5/10~7/28	36.30 ± 20.0	84.8	50~98
FH62C_14	5/26~6/17	36.0 ± 21.7	82.9	52~98
TEOM	5/28~6/17	35.5 ± 21.5	82.4	52~98
BAM1020	5/10~7/28	38.0 ± 20.8	84.8	50~98

**Fig. 7. Comparison of the PM_{2.5} mass concentrations measured with the real time samplers (TEOM, FH62C_14, BAM1020) according the relative humidity (<80% and >80%).**

같이 TEOM 장비의 경우 대기 상대습도에 따라 PM_{2.5} 농도의 영향을 받기에 계절에 따른 적절한 교정 및 정도관리가 고려된다. 더불어 상대습도에 따른 PM_{2.5} 농도의 차이는 입자의 화학적 성분, 가온 조건 및 방식 등에 대해 보다 세밀한 추가적 연구가 필요하다.

4. 결 론

본 연구는 2014년 5월부터 약 4개월간 인천 서구 경서동에 위치한 국립환경과학원에서 중량법 측정장비와 5종(TEOM, FH62C_14, BAM1020, SPM-613, PM-711)의 자동측정장비에 대해 PM_{2.5} 농도 비교측정을 실시하였다. 각 자동측정장비와 중량법 농도와의 상관성을 비교하여 각 장비 특징을 살펴보았으며 이를 바탕으로 최적화된 교정 방법 등 정도관리 방향을 제시하고자 하였다. 중량법에 의한 PM_{2.5} 농도는 국가기준측정시스템으로 운영되는 3대의 동일 장비로 측정하였으며 측정 결과 표준편차 $0.61 \mu\text{g}/\text{m}^3$, 상대정밀도 2.36%로 기준이 되는 PM_{2.5} 농도에 대한 신뢰성을 검증하였다.

장비별 효율적인 정도관리 방법을 살펴보면 수동으로 공시험 교정이 가능한 BAM1020 장비의 경우 바탕값 입력이 정확도 향상에 중요 요소이다. TEOM 장비의 경우 유입부 가온을 베타선 흡수법 측정장비보다 약 5°C 높게 하여 실시간 측정의 변동 폭이 커지는 부분에 대한 오차를 줄여 실시간 측정의 정확도를 향상하였다. FH62C_14 장비의 경우 다소 짧은 입자 포집 및 측정 시간으로 이에 따른 베타선 흡수에 대한 감도 차로 인해 일부 고농도에서는 과소평가 경향을 보였다. SPM-613과 PM-711 장비는 스펀필름 교정 및 중량법 농도와의 비교를 통한 Slope factor 값의 변경을 통해 과대평가로 인한 오차를 해결할 수 있었다. 더불어, 시료 유입부 가온 여부에 따른 영향을 파악하기 위해 베타선 흡수법과 중량법에 의한 PM_{2.5} 농도를 비교하였다. 유입부를 가온하지 않은 상태에서는 약 67%의 오차가 발생하였으며 고농도 시에 그 경향이 더욱 크게 나타났다. 또한 대기 중 상대습도 80%를 기준으로 자동측정장비에 의한 PM_{2.5} 농도를 비교하여 대기 상대습도와 입자 수분응축에 따른 영향을 파악하고자 하였다. 베타선 흡수법 자동측정장비의 경우 상대습도에 대한 PM_{2.5} 농도의 영향은 약 5%로 측정값에 큰 영향

을 미치지 않았다. 다만 TEOM 장비의 경우 상대습도 80% 이상에서 과소평가 경향을 보였으며, 이는 포집 필터를 직접 가온하는 장비의 특성상 수분과 휘발성 성분이 함께 휘발된 것으로 사료된다. 본 연구에서는 PM_{2.5} 자동측정장비의 정확한 운영 및 신뢰성 있는 데이터 확보를 위한 장비 특성 파악 및 정도관리 방안을 제시하고자 하였으며 향후 PM_{2.5} 자동측정장비 관리 및 측정에 기여할 수 있을 것으로 기대된다.

References

- Chung, A., Chang, D.P.Y., Kleeman, M.J., Perry, K.D., Cahill, T.M., Dutcher, D., McDougall, E., Stroud, K. (2001) Comparison of Real-Time Instruments Used To Monitor Airborne Particulate Matter, *Journal of the Air & Waste Management Association*, 51, 109-120.
- Dockery, D.W., Pope, C.A. (1994) Acute respiratory effects of particulate air pollution. *Annual Review of Public Health* 15, 107-132.
- Hauck, H., Berner, A., Gomiscek, B., Stopper, S., Puxbaum, H., Kundi, M., Preining, O. (2004) On the equivalence of gravimetric PM data with TEOM and beta-attenuation measurements, *Journal of Aerosol Science*, 35, 1135-1149.
- Jung, C.H., Cho, Y.S., Hwang, S.M., Jung, Y.G., Ryu, J.C., Shin, D.S. (2007) Analysis of measurement error for PM-10 mass concentration by inter-comparison study, *Journal of Korean Society for Atmospheric Environment*, 23(6), 689-698. (in Korean with English abstract)
- Jung, C.H., Park, J.H., Hwang, S.M. (2010) Analysis of measurement error for PM_{2.5} mass concentration by inter-comparison study, *Journal of Environmental Impact Assessment*, 4, 431-441. (in Korean with English abstract)
- Lee, Y.H., Park, J.S., Oh, J., Choi, J.S., Kim, H.J., Ahn, J.Y., Hong, Y.D., Hong, J.H., Han, J.S., Lee, G. (2015) Field Performance Evaluation of Candidate Samplers for National Reference Method for PM_{2.5}, *Journal of Korean Society for Atmospheric Environment*, 31(2), 157-163. (in Korean with English abstract)
- National Institute of Environmental Research (NIER) (2014a) PM_{2.5} National Reference Methods Assessment (I), 11-1480523-002023-01.
- National Institute of Environmental Research (NIER) (2014b) PM_{2.5} National Reference Methods Assessment (I), 11-1480523-002119-01.
- Peters, T.M., Norris, G.A., Vanderpool, R.W., Gemmill, D.B., Wiener, R.W., Murdoch, R.W., McElroy, F.F., Pitchford, M. (2001) Field performance of PM_{2.5} federal reference method samplers, *Aerosol Science and Technology*, 34, 433-443.
- Shin, S.E., Jung, C.H., Kim, Y.P. (2011) Analysis of the measurement difference for the PM₁₀ concentrations between beta-ray absorption and gravimetric methods at Gosan, *Aerosol and Air Quality Research*, 11, 846-853.
- Takahashi, K., Minoura, H., Sakamoto, K. (2008) Examination of discrepancies between beta-attenuation and gravimetric methods for the monitoring of particulate matter, *Atmospheric Environment*, 42, 5232-5240.
- Tsai, C.J., Cheng, Y.H. (1996) Comparison of two ambient β -gauge PM₁₀ samplers, *Journal of the Air & Waste Management Association*, 42(2), 142-147.