

ORIGINAL ARTICLE

개별입자 분석을 위한 대기 에어로졸의 시료채취법

천성우 · 박정호*

경상국립대학교 환경공학과

Sampling Method for Individual Particle Analysis of Atmospheric Aerosol

Seong-Woo Cheon, Jeong-Ho Park*

Department of Environmental Engineering, Gyeongsang National University, Jinju 52725, Korea

Abstract

In this study, the most suitable sampling methods for the bimodal mass distribution characteristics and individual particle analysis of atmospheric aerosols were investigated. Samples collected in Quartz, Teflon, and Nuclepore filters were analyzed for individual particles using scanning electron microscopy with an energy-dispersive X-ray spectrometer (SEM/EDS). Then, the pore diameter of the filter and the collection flow rate were determined using the theoretical collection efficiency calculation formula for two-stage separation sample collection of coarse and fine particles. The Nuclepore filter was found to be the most suitable filter for identifying the physical and chemical characteristics of atmospheric aerosols since it was able to separate the sample and count the different sized particles better than either Quartz or Teflon. Nuclepore filters with 8.0 μm and 0.4 μm pores were connected in series and exposed to a flow rate of 16.7 L/min for two-stage separation sampling. The results show that it is possible to separate and collect both coarse and fine particles. We expect that the proposed methodology will be used for future individual particle analysis of atmospheric aerosols and related research.

Key words : Atmospheric aerosol sampling, Individual particle analysis, Nuclepore filter

1. 서 론

대기 에어로졸 입자는 입경 약 0.001 μm 에서 100 μm 의 넓은 범위에서 연속적으로 분포하며, 입경 1~2 μm 전후로 양측에 큰 peak를 가지는 이산형(Bimodal) 질량분포를 나타낸다. 이중 미세입자(Fine particles) 영역은 화석연료의 연소 등 인위적 발생기원의 1차 입자 및 대기 중 가스에서 입자화된 2차 입자로 구성되어 있으며, 조대입자(Coarse particles) 영역은 토양, 해염 입자 등 자연적 기원의 1차 입자로 구

성되어 있다(Hidy et al., 1975).

대기 에어로졸은 발생원에 따라 각각의 물리·화학적 특성(입경, 형상, 화학조성)을 가지고 있어, 대기 중 거동 특성 그리고 발생원 및 그 기여도를 평가하기 위해서는 이러한 정보 입수가 매우 중요하다. 하지만, 대부분의 대기 에어로졸 연구에서는 전량분석(Bulk analysis)이 주로 사용되며, 전량분석 방식은 입자들의 정보가 평균화되기 때문에 특정 발생원의 추적 등이 어렵다는 한계점이 있다(Yue et al., 2006; Byeon et al., 2015). 반면, 입자 하나 하나의 입경, 형상, 화학조성을

Received 15 December, 2023; Revised 22 January, 2024;

Accepted 26 January, 2024

*Corresponding author : Jeong-Ho Park, Department of Environmental Engineering, Gyeongsang National University, Jinju 52725, Korea
Phone : +82-55-772-3345
E-mail : pjh3345@gnu.ac.kr

© The Korean Environmental Sciences Society. All rights reserved.
© This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

파악하는 개별입자 분석법은 특정 발생원 추정과 오염 기여도 산정이 가능하다. 특히, 개별입자 분석에는 주로 주사전자현미경(Scanning Electron Microscopy, SEM)에 특성 X-선 분석장치(Energy Dispersive X-ray Spectrometer, EDS)가 부착된 SEM/EDS 분석법이 많이 사용되며, 이 분석법은 수십 초 이내로 입자의 물리·화학적 특성을 동시에 파악이 가능한 경제적인 분석법이다(Lee et al., 2013; Park, 2017).

한편, 대기 에어로졸의 물리·화학적 거동 특성을 분석하기 위한 연구들에서는 Quartz, Teflon 등 다양한 필터로 포집하는 중량농도법이 광범위하게 사용되고 있다. 이때 일반적으로 널리 사용되는 섬유상의 필터들은 섬유와 섬유 사이에 입자들이 주로 포집되기 때문에, 필터 표면에 균질하게 채워지는 입자들을 대상으로 하는 개별입자 분석에는 부적합한 경우가 많다(Hyun et al., 2022).

반면, Nuclepore 필터는 입자가 필터 표면과 공극에 포집되기 때문에 입자의 물리화학적 특성 파악에 용이하다는 장점을 가지고 있다. 그리고 Nuclepore의 입경별 포집효율에 대해서 오래전부터 연구되어 왔으며, 포집효율 수식을 사용하여 입경별 포집효율을 추정할 수 있다(Xiang et al., 2020).

따라서, 본 연구에서는 대기 에어로졸의 입경, 형상, 화학조성 등 물리·화학적 거동 특성 파악을 위해, 입경 1 μm 전후의 이산형 질량농도 분포에 따른 SEM/EDS

분석법으로 개별입자 분석에 주목하였다. 이에, Quartz, Teflon, Nuclepore 필터의 특성을 파악하여 개별입자 분석의 적합성을 검토하고, Nuclepore 필터를 이용한 입경 1 μm 전후의 조대 및 미세입자 영역의 2단 분리 시료 채취를 위해, 이론적 포집효율식으로 공극 크기 및 채취유량에 대해 검토하였다. 또한, 실제 대기 에어로졸의 2단 분리포집 채취 사례를 통해, 개별입자 분석을 위한 적합한 채취법을 정립하고자 한다. 향후 대기 에어로졸의 개별입자 분석의 관련 연구에 기초자료로 사용되길 기대한다.

2. 연구방법

2.1. 2단 분리 포집 및 분석

대기환경 공정시험기준상 환경 대기 중 미세먼지의 측정법에는 베타선의 자동측정법 그리고 물리·화학적 분석을 위해 필터로 포집하는 중량농도법으로 구분된다. 중량농도법의 경우 측정방법에는 고용량(1,133~1,677 L/min) 및 저용량(16.7 L/min 이하) 공기시료채취기법이 있으며, 사용되는 필터에는 시료 채취 목적과 필터 특성을 고려하여, Glass, Quartz 등 다양한 필터를 선택할 수 있으나, 입경 0.3 μm 의 입자상 물질에 대하여 99% 이상의 채취 효율을 가져야 하고, 필터의 background 성분 및 함량이 분석 대상 성분에 방해되지 않아야 한다(NIER, 2023).

Fig. 1에는 PM₁₀ 중 입경 1 μm 전후의 조대입자 및 미세입자 영역의 2단 분리 포집하기 위해 사용된 흡인 유량 16.7 L/min의 URG 샘플러(URG-2000-30EH/EHB)를 나타냈다. URG 샘플러는 PM₁₀을 포집하기 위한 저용량 공기시료채취기이며, 다양한 크기의 공극을 가진 Nuclepore 필터를 직렬 다단으로 장착하여 PM₁₀ 중 다단 분리포집이 가능하다. 본 연구에서는 조대입자와 미세입자의 2단 분리포집하기 위해 직경 47 mm, 공극 8 μm 및 0.4 μm 의 Nuclepore 필터(PCTE, Advantec사)를 직렬로 연결하여, 3번의 공기 시료를 채취하였고 이때 가장 가까운 지역 대기측정소의 PM₁₀, PM_{2.5}의 농도 특성 등을 Table 1에 나타냈다(Ha, 2022).

한편, 필터에 채취된 개별입자에 대해 물리·화학적 특성을 분석하기 위해 전계방사형 주사전자현미경(MIRA3, TESCAN사)에 에너지분산형 X선 분석장치(Aztec, Oxford사)가 부착된 SEM/EDS 분석법을 사용했다. 분석조건은 가속전압 15 kV, working dis-

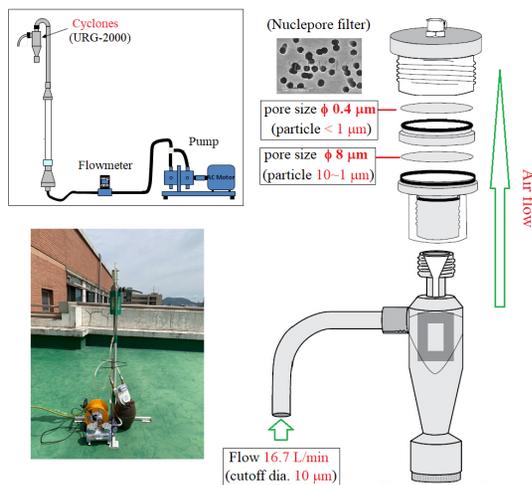


Fig. 1. Two-stage separation capture of PM₁₀ using URG air sampler.

Table 1. Two-stage separation collection case and PM concentration

	Two-stage sampling	PM ₁₀ (µg/m ³)	PM _{2.5} (µg/m ³)	Air quality
1st	'21. Feb. 19~20	45	24	Moderate
2nd	'21. Mar. 29	814	141	Very unhealthy (Asian dust)
3rd	'21. Apr. 13~14	18	8	Good

* PM₁₀, PM_{2.5} : concentration at air quality station

tance 10 mm 이며, 입경 및 형상 관찰과 더불어 C, O, Na, Mg, Al, Si, S, Cl, K, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Cu, Fe, Ni, Zn 등 성분을 분석하고 원소 함량은 중량%(wt%)로 나타냈다.

2.2. Nuclepore 필터의 이론적 포집효율

Nuclepore 는 같은 크기의 공극이 필터 표면에 균일하게 분포된 다공성 분석용 필터로써 Price and Walker(1962)에 의해 개발되었으며, 대기 에어로졸 입자의 시료 채취와 세포, 바이러스, 입자, 검댕, 섬유 등 개별입자 분석에 유용하게 사용될 수 있다(Chen et al., 2013; Chen et al., 2014). 또한, 충돌, 차단, 확산 등 다양한 이론적 포집 메커니즘을 이용하여 입경별 포집 효율식으로 추정할 수 있다(Xiang et al., 2020).

충돌(Impaction)의 포집효율(E_I)는 필터 공극을 통과하는 에어로졸 입자의 충돌 효율을 산정한 것으로, 포물선 유선과 흐름 방향으로 일정한 속도를 갖는 층류 상태로 수식 (1)로 정의된다(Pich, 1964).

$$E_I = \frac{2\epsilon_i}{1 + xi} - \frac{\epsilon_i^2}{(1 + xi)^2} \quad (1)$$

$$\epsilon_i = 2stk\sqrt{xi} + 2stk^2xi \exp\left[-\frac{1}{stk\sqrt{xi}}\right] - 2stk^2xi$$

$$xi = \frac{\sqrt{P}}{1 - \sqrt{P}}$$

여기서, xi : stk 와 x의 매개변수 stk : 스토크스 수
x : 다공성 매개변수 P : 필터 다공성

차단(Interception)의 포집효율(E_R)은 입자와 공극 크기에 따라 달라지며, 수식 (2)로 정의된다(Spurny et al., 1969).

$$E_R = N_r (2 - N_r) \quad (2)$$

여기서, $N_r = r_p / r_0$

r_p : 입자의 반경 r_0 : 필터의 공극 반경

확산(Diffusion)의 포집효율(E_{DW})은 수식 (3)의 확산계수(N_D)에 의해 수식(4) 및 수식(5)로 정의된다(Gormley & Kennedy, 1948).

$$N_D = \frac{L_f DP}{r_0^2 U_0} \quad (3)$$

$$(N_D < 0.01) \quad (4)$$

$$E_{DW} = 2.56 N_D^{2/3} - 1.2 N_D - 0.177 N_D^{4/3}$$

$$(N_D > 0.01) \quad (5)$$

$$E_{DW} = 1 - 0.81904 \exp(-3.6558 N_D) - 0.09752 \exp(-22.3045 N_D) - 0.03248 \exp(-56.95 N_D) - 0.0157 \exp(-107.6 N_D)$$

여기서, L_f : 필터 두께 D : 입자의 확산계수

P : 필터 다공성

r₀ : 필터의 공극 반경 U₀ : 표면 속도

Spurny et al.(1969)는 Nuclepore 에 포집되는 전체 포집효율(E)은 수식 (6)로 정의하고 있으며, 여기서 가중치 0.15는 차단의 포집효율이 실제 15%에 불과하다는 것을 의미한다.

$$E = E_{DW} + E_I + 0.15 E_R - E_I E_D - 0.15 E_I E_R \quad (6)$$

2.3. SEM/EDS 분석법

본 연구에서는 Quartz, Teflon, Nuclepore 필터에

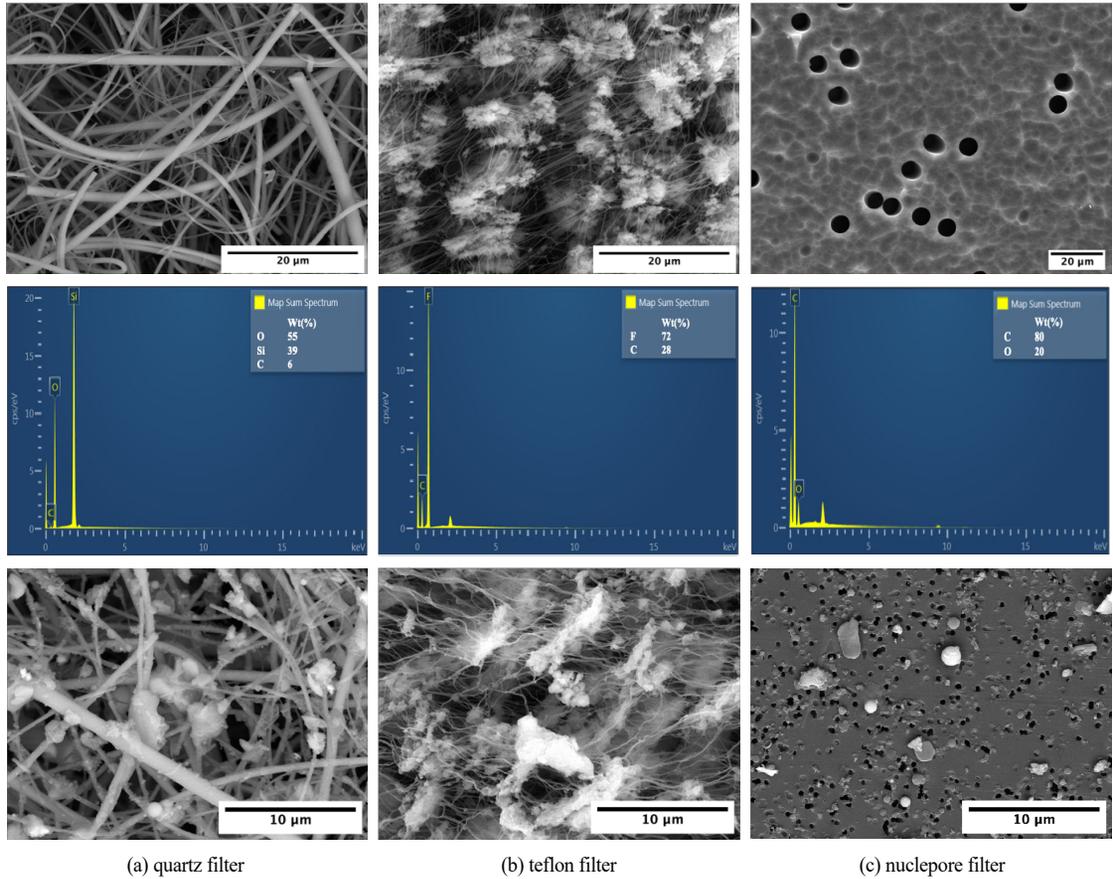


Fig. 2. Filter background and observation of collected particles.

각각 채취된 개별입자 분석을 위해, 전계방사형 주사전자현미경(MIRA3, TESCAN 사)에 에너지분산형 X선 분석장치(Aztec, Oxford 사)이 부착된 SEM/EDS를 사용하였다. 분석시료는 가속전압 15 kV, working distance 10 mm 에서 입경 및 형상 관찰과 C, O, Na, Mg, Al, Si, S, Cl, K, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Cu, Fe, Ni, Zn 등 원소 성분을 분석하고 원소 함량은 중량%(wt%)로 나타났다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 필터별 시료 채취

Fig. 2에는 SEM/EDS 법에 의한 Quartz, Teflon, Nuclepore의 각각의 필터에 대해 background 분석

결과 그리고 공기시료 채취에 의해 포집된 입자들의 관찰 모습을 나타냈다.

우선 각 필터의 background 분석 결과를 살펴보면, (a) Quartz (QR-100, Sibata 사) 및 (b) polytetrafluoroethylene 의 Teflon (PTFE, Advantec 사) 필터는 대기 에어로졸 시료 채취에 있어 범용성과 포집효율이 높다는 장점이 있다. 그러나, 섬유가 서로 이어져 있는 다공질 형상이라 입경별 분리 포집이 어렵고, background 중 Si, F 성분이 우세하게 검출되어 토양 기원 등 특정 입자를 구별하기 어렵다는 단점이 있다 (SigmaAldrich, 2023). (c) polycarbonate 의 Nuclepore (PCTE, Advantec 사) 필터는 공극 수십 nm에서 수십 μm까지 다양한 크기의 구멍으로 만들어진 필터로, 표면이 균일하기에 공극이 다른 필터를 수

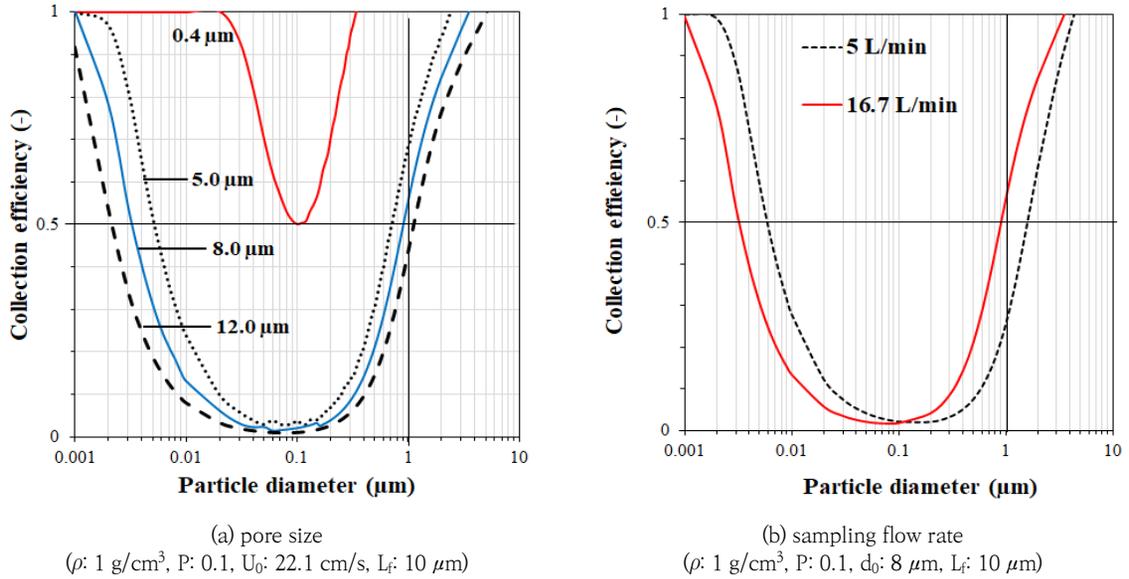


Fig. 3. Collection efficiency by pore size and collection flow rate of Nuclepore filter.

직 연결하고 공기 시료를 채취하면 입경별 분리포집과 입자 계수가 가능하다. 또한, background 중 C 성분이외에 불순물이 없어서 대기 에어로졸의 물리·화학적 특성 파악과 개별입자 분석에 널리 사용되고 있다 (Xiang et al., 2020).

또한, 각 필터들에 의해 공기시료 채취에 의해 포집된 입자들의 관찰 모습의 경우, (a) Quartz 및 (b) Teflon 필터에 포집된 입자들은 섬유들의 표면 또는 공극 사이에 깊게 침투하여 포집되었으며, 일부는 입자끼리 뭉치거나 다중 층을 이루는 것으로 개별입자 관찰이 쉽지는 않았다. 또한, 일부 입자로부터 필터 background 인 Si 또는 F 성분이 높게 검출되어 실제 입자의 원소 조성과 구별하기 어려웠다. (c) Nuclepore의 경우 입자들이 필터 표면에 균일하게 포집되었고, 개별입자 분석시 입자의 물리·화학적 특성 파악이 상대적으로 편리하였다. 선행연구에서도 Nuclepore가 개별입자 분석법으로 입자의 물리·화학적 특성 파악에 편리하다고 보고되고 있다(Zhang et al., 2011).

3.2. 공극 크기 및 채취유량별 포집효율

여기서 입경 1 μm 전후의 2단 분리 채취에 있어 중요한 변수인 필터의 공극 크기 그리고 채취 유량에 따른 포

집효율은 수식 (1)~(6)을 사용하여, Fig. 3에 나타냈다.

필터 두께 10 μm , 공극률 0.1, 표면속도 22.1 cm/s, 입자밀도 1 g/cm^3 조건하에서 (a) 공극 0.4 μm , 5.0 μm , 8.0 μm , 12.0 μm 크기에 대해 포집효율을 산정한 결과, 50% 분리 포집 입경은 각각 0.1, 0.7, 0.9, 1.1 μm 으로 나타나, 공극 8.0 μm 가 1 μm 전후로 조대입자 분리에 적합한 공극 크기로 나타났다. 또한, 공극 0.4 μm 의 경우 포집효율은 입경별 모두 50% 이상으로 나타나, 1.0 μm 이하 미세입자 영역의 시료채취에 적합한 것으로 나타났다.

한편, (b) 입경 1 μm 에 대해 50% 분리 포집효율을 가진 공극 8.0 μm 조건하에서 저유량 공기시료채취기의 유량 16.7 L/min 그리고 미니볼륨 에어샘플러 유량 5 L/min 등 채취유량별 포집효율을 산정한 결과, 50% 분리 포집효율의 입경은 각각 0.9, 1.6 μm 으로 나타났다.

따라서, 저유량 공기시료채취기의 유량 16.7 L/min에서 공극 8.0 μm 및 0.4 μm 의 Nuclepore 필터를 직렬로 연결하여 사용하면, 이산형 질량분포 특성을 고려한 입경 1 μm 전후 조대 및 미세입자 영역의 2단 분리 포집이 가능하였다(Lee et al., 2013).

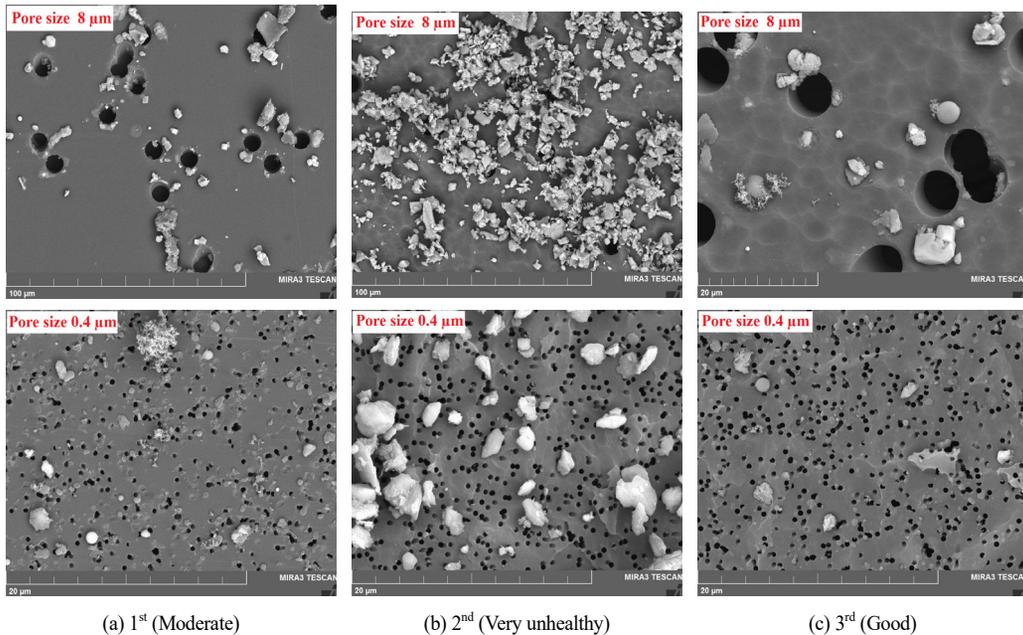


Fig. 4. Two-stage separation sampling according to PM_{10} concentration (1st~3rd).

3.3. 2단 분리 포집 사례

앞서 2.1에 기술한 바와 같이, 1~3차에 걸쳐 공극 8 μm 및 0.4 μm Nucleopore 필터를 직렬로 장착하고 유량 16.7 L/min 으로 공기 시료를 2단 분리 포집하여 채취된 개별입자들의 관찰 사례를 Fig. 4에 나타냈다. 참고로 1~3차 시료 채취시 미세먼지 농도는 각각 (a) 보통, (b) 매우나쁨(황사시), (c) 좋음 수준이었다.

(a) 미세먼지 “보통” 및 (c) “좋음” 상태에서 포집된 시료의 경우, 공극 8 μm 의 조대입자 영역 및 공극 0.4 μm 의 미세입자 영역에서 모두 입자들이 필터 표면에 균질하게 채취되어, SEM/EDS 등을 이용한 입자 하나 하나의 개별입자 분석에 용이 하였다. 반면, (b) 황사 현상의 발생 등 미세먼지 “매우나쁨” 상태에서 포집된 시료의 경우 특히, 공극 8 μm 의 조대입자 영역에서 매우 많은 입자들이 중첩되어 있어 필터 표면에 균질하게 개별입자 분석하기가 어려웠다. 다만, 황사 등 미세먼지 고농도 시에는 시료 채취 시간을 단시간으로 조절한다면 필터 표면에 균질하게 채취된 상태로 개별입자 분석이 가능할 것이다.

4. 결론

본 연구에서는 대기 에어로졸 입자의 2단 분리와 개별 입자 분석을 위한 시료채취법의 정립을 위해, 다음의 각 항목에 대해 검토한 결과, 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) Quartz, Teflon, Nuclepore 필터에 채취된 입자들의 포집 상태를 관찰한 결과, 개별입자 분석을 위해서는 Nuclepore 필터와 같이 필터 표면에 균질하게 입자가 포집되어야 분석하기가 용이하나, 섬유상으로 구성된 Quartz, Teflon 의 경우 포집된 입자들이 섬유 공극 사이로 깊게 침투하여 개별입자 분석이 용이하지 않았다.
- 2) Nuclepore 의 포집 메커니즘에 대해 이론적 포집 효율식을 이용하여, 공극 크기별 및 채취유량별 포집 효율을 추정한 결과, 50% 분리 입경은 공극 8 μm 의 경우 입경 약 1 μm 이고 공극 0.4 μm 에는 모든 크기의 입자들이 대부분 포집되는 것으로 나타났다. 따라서, 저유량 공기시료채취기인 유량 16.7 L/min 에서 공극 8.0 μm 및 0.4 μm 의 Nuclepore 필터를 직렬로 연결하여 미세입자를 포집시, 입경 약 1 μm 전후의 이산형질량분포를 고려한 개별입자 분석용 시료를 채취할 수 있었다.

3) 앞의 2단 분리 채취법으로 실제 대기 에어로졸 입자의 시료를 채취한 결과, 미세먼지 농도가 “좋음” 및 “보통” 상태에서는 입자들이 필터 표면에 균질하게 채취되어 개별입자 분석에 용이하였다. 반면, 황사 현상 등 고농도 발생시에는 공극 8 μm 의 조대입자 영역에서 매우 많은 입자들이 증착되어 있어 필터 표면에 균질하게 개별입자 분석하기가 어려웠으나, 미세먼지 고농도 시에는 시료 채취 시간을 단시간으로 제한한다면 개별입자 분석법을 큰 문제가 없을 것으로 판단되었다.

이후 미세먼지의 농도에 따른 개별입자 분석을 위한 적합한 포집시간(또는 포집량)의 산출 등 후속 연구가 필요하다.

REFERENCES

- Byeon, S. H., Willis, R., Peters, T. M., 2015, Chemical characterization of outdoor and subway fine ($\text{PM}_{2.5-1.0}$) and coarse ($\text{PM}_{10-2.5}$) particulate matter in Seoul (Korea) by computer-controlled scanning electron microscopy (CCSEM), *J. Environ. Res. Pub. Health*, 12, 2090-2104.
- Chen, S. C., Wang, J., Fissan, H., Pui, D. Y., 2013, Exposure assessment of nanosized engineered aggregates and aggregates using nuclepore filter, *J. Nanoparticle Res*, 15, 1955.
- Chen, S. C., Wang, J., Bahk, Y. K., Fissan, H., Pui, D. Y., 2014, Carbon nanotube penetration through fiberglass and electret respirator filter and nuclepore filter media: experiments and models, *Aerosol Sci. Technol.*, 48, 997-1008.
- Gormley, P. G., Kennedy, M., 1948, Diffusion from a stream flowing through a cylindrical tube, *Math. Proc. R. Ir. Acad.*, 52, 163-169.
- Ha, E. J., 2022, Analysis atmospheric aerosol particles using SEM/EDX in Jinju, Master dissertation, Gyeongsang National University, Jinju, Republic of Korea.
- Hidy, G. M., Appel, B. R., Charlson, R. J., Clark, W. E., Friedlander, S. K., Hutchison, D. H., Smith, T. B., Suder, J., Wesolowski, J. J., Whitby, K. T., 1975, Summary of the California aerosol characterization experiment, *J. Air Poll. Control Assoc.*, 25, 1106-1114.
- Hyun, S. M., Cheon, S. W., Kim, W. N., Kang, N. Y., Park, J. H., 2022, Characteristics of Individual Particles for $\text{PM}_{2.5}$ Collected around Busan North Port, *J. Environ. Sci. Intern.*, 31, 787-799.
- Lee, D. H., Kim, Y. S., Suh, J. M., Choi, K. C., 2013, Aerosol characterization study for individual particle of PM_{10} , $\text{PM}_{2.5}$ observed in industrial area, *J. Environ. Sci.*, 22, 7-15.
- National Institute of Environmental Research (NIER), 2023, Official Air Pollution Test Method (ES604), Incheon, Korea.
- Park, J. H., 2017, Identification factor development of particulate matters emitted from coal-fired power plant by FE-SEM/EDX analysis, *J. Environ Sci Intern.*, 26, 1333-1339.
- Pich, J., 1964, Impaction of aerosol particles in the neighbourhood of a circular hole, *Collect. Czech. Chem. Commun.*, 29, 2223-2227.
- Price, P., Walker, R., 1962, Chemical etching of charged-particle tracks in solids. *J. Appl. Phys.* 33, 3407-3412.
- SigmaAldrich, 2023, Filters and supporting hardware(2019), Company catalog, 4-19.
- Spurny, K., Lodge, J. P., Frank, E. R., Sheesley, D. C., 1969, Aerosol filtration by means of Nuclepore filters: structural and filtration properties, *J. Environ. Sci. & Tech*, 3, 453-464.
- Xiang, M., Morgeneyer, M., Philippe, F., Manokaran, M., Bressot, C., 2020, Comparative review of efficiency analysis for airborne solid submicrometer particle sampling by nuclepore filters, *Chem. Eng. Res. Des.*, 164, 338-351.
- Yue, W., Li, X., Liu, J., Li, Y., Yu, X., Deng, B., Wan, T., Zhang, G., Huang, Y., He, W., 2006, Characterization of $\text{PM}_{2.5}$ in the ambient air of Shanghai city by analyzing individual particles, *Sci. Tot. Env.*, 368, 916-925.
- Zhang, X., Wu, G., Yao, T., Zhang, C., Yue, Y., 2011, Characterization of individual fly ash particles in surface snow at Urumqi Glacier No. 1, Eastern Tianshan, *Chinese Sci. Bulletin*, 56, 3464-3473.

• Graduate student. Seong-Woo Cheon
Department of Environmental Engineering,
Gyeongsang National University
chsw825@gnu.ac.kr

• Professor. Jeong-Ho Park
Department of Environmental Engineering,
Gyeongsang National University
pjh3345@gnu.ac.kr