

PS23(MA26) Ultrathin Window EPMA를 이용한 제주도 고산과 한라산 1100 고지에서의 입자상 물질 특성 분석

오 근영, 노 철연, 김 혜경¹⁾, 김 용표²⁾, R. Van Grieken³⁾

한림대학교 화학과, ¹⁾한림대학교 자연과학연구소,

²⁾ 한국과학기술연구원 환경연구센터

³⁾ Department of Chemistry, University of Antwerp

1. 서론

본 연구에서는 한반도의 청정지역인 제주도 고산과 한라산 1100 고지에서의 입자상 물질을 분석하였다. 입자상 물질을 분석하는 방법 중에 EPMA(Electron Probe X-ray Microanalysis)를 이용한 단일 입자 분석법(Single Particle Analysis)은 개개 입자의 형상과 크기 그리고 화학 조성에 대한 정보를 동시에 제공하기 때문에 개개 입자의 생성, 이동, 반응성, 소멸 그리고 환경에의 영향에 대한 자세한 정보를 얻을 수 있다. 최근에 개발된 ultrathin window를 장착한 EPMA 분석법(Ro et al., 1999)은 종래의 통상적인 EPMA 방법으로는 분석하기 어려웠던 탄소, 질소, 산소 등의 원소를 정량적으로 분석할 수 있도록 하였다. 탄소, 질소, 산소와 같은 원소를 분석해야 하는 이유는 대기 중의 중요한 입자상 물질 중에 황산염, 질산염, 암모늄염, 유기 입자등이 그러한 원소들을 포함하고 있기 때문이다.

2. 연구 방법

제주도 고산에서의 측정장소는 제주도 북제주군 한경면 고산리 수월봉(126° 10' E, 33° 17' N)으로 약 70m 높이의 절벽에서 10m 정도 들어온 곳에 있는 콘테이너 박스 부근에서 측정하였다. 측정소에서 약 100m 북동쪽에 기상청 고산 고층레이더 기상대가 있다. 또 한라산 1100 고지에서의 측정장소는 해발 1100m 높이의 한라산 서쪽 중허리를 가로지르는 1100 도로(국도 제99호)의 1100 고지 휴게소 부근에 위치한 한라산 1100 고지 측정소(126° 27' E, 33° 21' N) 콘테이너 박스 위에서 측정하였다. 시료 채취는 7단의 May cascade impactor를 사용하여 1999년 6월 19일에 행하였다. cascade impactor의 각 단의 포집 cut-off는 유속 20 l/min에서 7단은 0.25 μ m, 6단은 0.5 μ m, 5단은 1 μ m, 4단은 2 μ m, 3단은 4 μ m, 2단은 8 μ m, 1단은 16 μ m이다. (May, 1975)

각 단 안에는 현미경용 유리 슬라이드 위에 99.9%의 silver foil을 붙여서 시료를 포집하였다. 각 단의 시료 채취 포집 시간은 고산의 경우는 6단이 2분에서 각 단으로 올라갈수록 시간이 증가하여 1단에서는 2시간 8분이었고, 1100 고지의 경우는 6단이 4분에서 1단에서는 1시간 20분 이었다.

X-ray 데이터 측정은 Oxford Link ATW ultra-thin window EDX 검출기를 사용한 JEOL Superprobe 733 SEM(Scanning Electron Microscopy)를 사용하여 행하였다. 측정시 사용한 전자빔의 에너지는 10kV, 전자빔의 전류는 0.5nA이고 개개 입자 마다 10초 동안 X-ray data를 측정하였다. 전자빔에 의한 개개 입자의 손상을 최소화하고 진공하에서 휘발하기 쉬운 화학종의 입자들을 분석하기 위하여 data 측정 중에는 시료의 온도를 액체 질소를 사용하여 -193 $^{\circ}$ C로 유지하였다. 각각의 입자들의 모양과 크기는 높은 배율의 secondary electron image를 통하여 알 수 있었고 이때 측정된 모양과 크기는 Monte Carlo Calculation에 사용하였다. 얻어진 X-ray 스펙트럼으로부터 각 원소의 순수한 X-ray 세기는 AXIL 프로그램 사용한 비선형 최소자승법에 의해서 구하였다.

개개 입자로부터 얻은 X-ray 스펙트럼으로부터 각 원소의 특정 X-ray 세기를 구하고, X-ray 세기 데이터로부터 Monte Carlo Calculation을 이용하여 개개 입자에 존재하는 각 원소의 농도를 구할 수 있었다. 이로부터 개개 입자의 화학 조성에 대한 정량 분석이 가능한데, 이 분석법의 정확도는 10% 이내이다.

3. 결과 및 고찰

고산과 1100 고지에서의 입자상 물질을 새로운 EPMA 방법으로 분석한 결과를 각각 표 1과 표 2에 보였다.

고산의 경우 1단에서는 88개의 입자 중에 36개(40.9%)로 Biogenic 입자가, 2단에서는 300개의 입자 중에 126개(42.0%)로 NaNO_3 입자가, 3단에서는 300개의 입자 중에 114개(38.0%)로 CaCO_3 입자가, 4단에서는 300개의 입자 중에 110개(36.7%)로 NaNO_3 입자가, 5단에서는 300개의 입자 중에 101개(33.7%)로 NaNO_3 입자가 가장 많았다. 전체적으로 보면 고산의 경우 NaNO_3 입자가 총 1288개의 입자 중에 414개(32.1%)로 가장 많았으며 그 다음으로 Biogenic 입자가 총 1288개의 입자 중에 178개(13.8%)로 많이 존재하였다. 새로운 EPMA 방법으로는 유기 입자 중 생물학적 기원의 Biogenic 입자를 인위적 발생의 유기 입자와 구별할 수 있다. (Ro et. al., 2000)

1100 고지의 경우 1단에서는 100개의 입자 중에 73개(73.0%)로 Biogenic 입자가, 2단에서는 300개의 입자 중에 78개(26.0%)로 Biogenic 입자가, 3단에서는 300개의 입자 중에 83개(27.7%)로 Biogenic 입자가, 4단에서는 300개의 입자 중에 56개(18.7%)로 Biogenic 입자와 NaNO_3 입자가, 5단에서는 300개의 입자 중에 88개(29.3%)로 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 입자가, 6단에서는 300개의 입자 중에 65개(21.7%)로 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 입자가 가장 많았다. 전체적으로 보면 1100 고지의 경우 Biogenic 입자가 총 1600개의 입자 중에 300개(18.8%)로 가장 많았으며 그 다음으로 NaNO_3 입자가 총 1600개의 입자 중에 196개(12.3%)로 많이 존재하였다.

고산의 경우에는 바다와 바로 인접해서 해염 입자가 NO_x 와 반응하여 형성된 NaNO_3 입자들이 많이 존재하였다. 1100 고지의 경우에는 고산보다도 Biogenic 입자가 더 많은 수로 존재하였는데, 산림에 의한 요인으로 생각되어진다. 또한 고산보다도 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 입자가 더 많은 수로 존재하였다.

참고 문헌

- Ro C.-U., Osan J. and Van Grieken R.(1999) Determination of Low-Z Elements in Individual Environmental Particles Using Windowless EPMA : Analytical Chemistry, vol. 71, pp. 1521-1528.
- Ro C.-U., Osan J., Szaloki I., Oh K.-Y., Kim H. and Van Grieken R.(2000) Determination of Chemical Species in Individual Environmental Particles Using Ultra-thin Window EPMA : Environmental Science & Technology (in press).
- May K. R.(1975) An "Ultimate" cascade impactor for aerosol assessment: J. Aerosol Science, vol. 6, pp. 1-7.

Table 1. Classification of Individual Aerosols collected in Kosan, Cheju Island

Particle type	stage 1	stage 2	stage 3	stage 4	stage 5	합 계
C,O(organic)	5(5.7%)	2(0.7%)	18(6.0%)	18(6.0%)	11(3.7%)	54(4.2%)
biogenic	36(40.9%)	43(14.3%)	35(11.7%)	61(20.3%)	3(1.0%)	178(13.8%)
aluminosilicates	16(18.2%)	9(3.0%)	6(2.0%)	8(2.7%)	30(10.0%)	69(5.4%)
SiOx	8(9.1%)	3(1.0%)	12(4.0%)	31(10.3%)	11(3.7%)	65(5.0%)
FeOx				3(1.0%)	2(0.7%)	5(0.4%)
CaCO ₃	8(9.1%)	5(1.7%)	114(38.0%)	6(2.0%)	1(0.3%)	134(10.4%)
CaSO ₄	1(1.1%)		4(1.3%)		1(0.3%)	6(0.5%)
AlOx	6(6.8%)		1(0.3%)	1(0.3%)		8(0.6%)
NaNO ₃	5(5.7%)	126(42.0%)	72(24.0%)	110(36.7%)	101(33.7%)	414(32.1%)
Na ₂ SO ₄		23(7.7%)		3(1.0%)	19(6.3%)	45(3.5%)
NaCl		33(11.0%)	13(4.3%)	11(3.7%)	13(4.3%)	70(5.4%)
(NH ₄) ₂ SO ₄	1(1.1%)		3(1.0%)	10(3.3%)	60(20.0%)	74(5.7%)
MgCO ₃		24(8.0%)		3(1.0%)	1(0.3%)	28(2.2%)
(Cr,Fe,Ni,Cu,Ti)산화물		3(1.0%)	1(0.3%)	10(3.3%)	1(0.3%)	15(1.2%)
기타화합종	2(2.3%)	24(8.0%)	17(5.7%)	18(6.0%)	15(5.0%)	76(5.9%)
해석불가		5(1.7%)	4(1.3%)	7(2.3%)	31(10.3%)	47(3.6%)
합 계	88	300	300	300	300	1288

Table 2. Classification of Individual Aerosols collected at 1100 Hill, Cheju Island

Particle type	stage 1	stage 2	stage 3	stage 4	stage 5	stage 6	합 계
C,O(organic)	1(1.0%)	7(2.3%)	16(5.3%)	34(11.3%)	19(6.3%)	16(5.3%)	93(5.8%)
biogenic	73(73.0%)	78(26.0%)	83(27.7%)	56(18.7%)	10(3.3%)		300(18.8%)
aluminosilicates	13(13.0%)	68(22.7%)	34(11.3%)	34(11.3%)	32(10.7%)	10(3.3%)	191(11.9%)
SiOx	4(4.0%)	13(4.3%)	8(2.7%)	16(5.3%)	15(5.0%)	3(1.0%)	59(3.7%)
FeOx	2(2.0%)	8(2.7%)	5(1.7%)	12(4.0%)	12(4.0%)	3(1.0%)	42(2.6%)
CaCO ₃	3(3.0%)	24(8.0%)	29(9.7%)	10(3.3%)		1(0.3%)	67(4.2%)
CaSO ₄		5(1.7%)	5(1.7%)		2(0.7%)		12(0.8%)
AlOx	3(3.0%)	12(4.0%)	8(2.7%)	12(4.0%)	22(7.3%)	5(1.7%)	62(3.9%)
NaNO ₃		67(22.3%)	54(18.0%)	56(18.7%)	19(6.3%)		196(12.3%)
Na ₂ SO ₄			7(2.3%)	5(1.7%)	11(3.7%)	1(0.3%)	24(1.5%)
(NH ₄) ₂ SO ₄			6(2.0%)	16(5.3%)	88(29.3%)	65(21.7%)	175(10.9%)
MgCO ₃		3(1.0%)	3(1.0%)	4(1.3%)	4(1.3%)		14(0.9%)
(Cr,Fe,Ni,Cu,Ti)산화물			4(1.3%)	6(2.0%)	3(1.0%)	2(0.7%)	15(0.9%)
기타화합종		2(0.7%)	7(2.3%)	12(4.0%)	44(14.7%)	75(25.0%)	140(8.8%)
해석불가	1(1.0%)	13(4.3%)	31(10.3%)	27(9.0%)	19(6.3%)	119(39.7%)	210(13.1%)
합 계	100	300	300	300	300	300	1600