

PA5) Low-Z Electron Probe X-ray Microanalysis를 이용한 서울, 청주, 춘천의 입자상 물질 분석
Single Particle Analysis of Aerosols collected at Seoul, CheongJu, and ChunCheon, Using Low-Z Electron Probe X-ray Microanalysis

오근영, 천철호, 노철언, 김혜경¹⁾, R. Van Grieken²⁾

한림대학교 화학과, ¹⁾한림대학교 환경생명과학연구소,

²⁾ Department of Chemistry, University of Antwerp

1. 서론

본 연구는 서울, 청주, 춘천 세 개 도시 대기에서의 입자상 물질에 대한 분석을 Electron Probe X-ray Microanalysis(EPMA)를 이용한 단일 입자 분석법으로 행하였다. 단일 입자 분석법은 개개 입자의 형상과 크기 그리고 화학 조성에 대한 정보를 동시에 제공하기 때문에 개개 입자의 생성, 이동, 반응 그리고 환경에의 영향에 대한 자세한 정보를 얻을 수 있다. 또한 최근에 개발된 ultrathin window를 장착한 EPMA 분석법(Low-Z EPMA)은 종래의 통상적인 EPMA 방법으로는 분석하기 어려웠던 탄소, 질소, 산소 등의 원소를 정량적으로 분석할 수 있다. 따라서 도시 대기의 중요 구성 입자상 물질인 황산염, 질산염, 암모늄염, 유기 입자 등도 포함하여 도시 대기 입자 분석에 유용하게 활용된다.

2. 연구 방법

서울에서의 시료 채취는 1999년 12월 11일에 카톨릭대학교 성모병원(서울특별시 영등포구 여의도동 62번지) 옥상(지상에서 약 30 m 높이)에서 채취하였고, 청주에서의 시료 채취는 1999년 11월 13일에 충북대학교 의과대학(충청북도 청주시 흥덕구 개신동 산48번지) 옥상(지상에서 약 3 m 높이)에서 채취하였다. 춘천에서의 시료 채취는 1999년 11월 27일에 한림대학교 이공학관(강원도 춘천시 옥천동 1번지) 옥상(지상에서 약 12 m 높이, 해발 195 m)에서 채취하였다. 시료 채취는 공기 역학적 등가경에 따라 입자상 물질을 포집하기 위해 7단의 May cascade impactor를 사용하였다. 각 단 안에는 현미경용 유리 슬라이드 위에 silver foil(Aldrich사, 0.025 mm의 두께, 99.9%)을 붙여서 시료를 포집하였다.

X-ray 데이터 측정은 Oxford Link SATW ultra-thin window EDX 검출기를 장착한 JEOL 733 electron probe micro-analyser를 사용하여 행하였다. 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 12% 이내이다.

3. 결과 및 고찰

Low-Z EPMA 방법을 적용하여 서울, 청주, 춘천 세 도시 대기 중 입자상 물질에 대해 분석한 결과를 <표 1>에 보였다. 이번에 분석한 세 도시의 대기중 입자들은 모두 carbonaceous 화학종을 포함하는 입자들이 가장 많이 존재하고 있으며, 두 가지 이상의 화학종이 혼재하는 개개 입자들 중 aluminosilicates와 carbonaceous 화학종이 함께 있는 입자가 가장 많은 수로 존재한다. 유기 입자의 경우, 세 도시 중 청주에서 가장 적게 발견되었고 세 도시 모두 작은 입자 크기의 영역에서 주로 발견되었다. carbon-rich 입자의 경우 서울에서 가장 많이 발견되었으며 세 도시 모두 작은 입자 크기의 영역에서 주로 발견되었다. biogenic 입자의 경우, 세 도시 모두 비슷한 수로 발견되었으며 큰 입자의 영역에서 발견되었다. SiO₂ 종을 포함하는 입자인 경우, 서울에서 아주 많은 수로 발견이 되었는데 이는 시료 채취 장소로부터 서쪽으로 약 3 km 떨어진 소각장(위치: 서울 목동, 하루 수용량: 550톤, 평균 운영율: 60%)에 의한

영향일 가능성이 있다. 서울에서 시료 채취를 한 그 시간에 풍속은 약 4 m/s였으며, 풍향은 서북서였다. CaCO₃ 입자의 경우에는 청주에서 가장 적게 발견되었으며 세 도시 모두 큰 입자 크기의 영역에서 주로 발견되었다. 토양에서 유래된 aluminosilicates 입자 또한 세 도시 모두 큰 입자 크기의 영역에서 주로 발견되었으며 많은 수가 발견되었다. NaNO₃ 종을 포함하는 입자인 경우, 춘천에서 많은 수가 발견이 되었는데 이는 해염 입자와 기체상의 HNO₃가 반응한 것으로 생각된다. (NH₄)₂SO₄ 종을 포함하는 입자인 경우, 청주에서 많이 관찰되었는데 이는 청주시 내에 있는 산업단지에서 방출된 SO_x의 영향으로 보인다. CaSO₄와 Ca(NO₃)₂ 입자인 경우 또한 청주에서 많은 수가 발견되었으며 CaCO₃ 입자와 SO_x, NO_x의 반응에 의한 것으로 보인다. 중금속 산화물 입자인 경우에는 서울에서 상대적으로 많이 발견되었다. 또한 본 연구의 서울 대기 중 입자상 물질에는 황산염과 질산염, 암모늄염은 많이 발견되지 않았다. 서울과 춘천에서 발견된 NaCl/O 입자의 경우, 해염 입자인 것으로 생각된다. 본 연구의 결과로부터 알 수 있듯이 Low-Z EPMA를 이용한 단일입자분석법은 각각의 도시 대기 중 입자상 물질의 화학 조성의 특성에 대하여 자세한 정보를 얻을 수 있다.

Particle type	stage 1			stage 2			stage 3			stage 4			stage 5			stage 6		
	서 울	청 주	춘 천	서 울	청 주	춘 천	서 울	청 주	춘 천	서 울	청 주	춘 천	서 울	청 주	춘 천	서 울	청 주	춘 천
organic	7	2	5	0	2	3	2	15	5	8	15	22	50	29	58	102	27	151
carbon-rich	4	0	1	2	3	2	1	9	4	6	2	7	17	0	15	79	10	21
biogenic	21	6	6	7	6	5	3	24	6	7	18	14	7	6	24	0	0	0
aluminosilicates	22	23	29	54	29	51	24	35	29	58	34	9	42	6	5	6	0	1
aluminosilicates/carb. ¹	25	45	20	141	131	92	167	104	87	114	43	77	82	15	23	11	2	7
SiO ₂	0	2	5	9	6	13	1	7	2	10	3	4	11	2	5	50	1	5
SiO ₂ /Al	2	1	1	5	2	9	2	3	1	8	1	0	3	0	1	2	0	1
SiO ₂ /carb.	1	2	0	10	11	7	19	7	7	6	4	1	6	1	4	14	0	3
SiO ₂ /carb./Al	2	4	0	19	10	13	22	8	7	16	3	4	12	1	0	3	0	0
CaCO ₃	4	6	2	34	14	35	26	9	38	34	5	8	19	0	5	2	0	0
FeO _x	0	2	0	7	15	13	9	11	8	12	2	6	11	1	4	0	0	1
NaCl/O	2		1	2		9	9		0	1		0	5		0	0		0
NaNO ₃	0	1	0	1	7	28	2	10	34	3	28	39	7	4	61	0	0	1
NaNO ₃ /carb.		0	0		21	12		11	43		25	74		7	48		0	1
(NH ₄) ₂ SO ₄	0	0	0	0	0	0	0	8	4	2	29	7	11	69	21	5	147	25
(NH ₄) ₂ SO ₄ /carb.		0	0		0	0		6	5		26	1		140	3		53	61
NH ₄ NO ₃		0	0		1	0		0	0		0	1		2	1		7	7
Na ₂ SO ₄	0	0	0	1	2	2	0	1	2	4	0	3	4	0	1	4	0	1
CaSO ₄	0	2	0	0	8	1	2	10	12	4	22	10	2	9	1	0	0	0
Ca(NO ₃) ₂		0			15			10			20			1			0	
(Cr,Cu,Ti,Pb, Mn) 산화물	2	1	0	6	2	0	7	1	0	6	0	1	5	1	1	3	2	0
기타 ²	4	2	5	1	13	1	2	9	3	1	13	11	5	3	13	10	0	2
NEIC ³	4	1	3	1	2	4	2	2	3	0	7	1	1	3	6	9	51	12
합계	100	100	78	300	300	300	300	300	300	300	300	300	300	300	300	300	300	300

Table 1. Classification of Individual Aerosols collected in Seoul, Cheongju, and ChunCheon.

- * ¹carb. : carbonaceous species.
- * ²기타 : 모든 stage에서 1%보다 적은 빈도를 가진 입자 종.
- * ³NEIC : 입자에 대한 X-선 스펙트럼이 분류를 위한 충분한 정보를 가지고 있지 않음.
- * 모든 stage에서 3%이상의 빈도를 가진 입자들은 굵게 표시를 했음.