

PA42) Low-Z Electron Probe X-ray Microanalysis를 이용한 서울시 대기 중 입자상 물질 분석 Single particle characterization of atmospheric aerosol particles collected in Seoul, using low-Z electron probe X-ray microanalysis

구 희준, 노 철언, 김혜경*

한림대학교 화학과, *한림대학교 자연과학연구소

1. 서 론

최근 산업이 발달함에 따라 수도권을 비롯한 도시에서의 인구집중과 증가로 인한 운행 차량 수의 증가, 산업규모의 확대 등으로 인해 대기분진 중 호흡성 또는 미세분진 농도의 증가가 관찰되고 있으며 이로 인한 주민건강 위협의 가능성이 제기되고 있다. $2.5\mu\text{m}$ 이하의 미세 입자는 폐포내 침착율이 높으며, 유해성 가스 및 중금속을 쉽게 흡착하여 인체에 전달하는 매체가 되기도 하고, 빗을 흡수, 산란시키기 때문에 시정을 악화시킨다. 따라서 도시대기의 입자상 물질의 물리적, 화학적 특성에 대해서 많은 연구가 진행되어 왔다.

이러한 대기중 입자상 물질의 분석방법중의 하나로 Low-Z Electron Probe X-ray Microanalysis (Low-Z EPMA)를 이용한 방법이 있는데, 이 방법은 개개 입자에 전자빔을 조사 후 개개 입자에서 발생하는 X-ray spectrum을 분석하여 개개입자의 화학성분 및 조성을 알 수 있다.^[1] 또한 개개입자의 형상과 크기 등을 알 수 있으며 모든 원소들을 정량적으로 분석할 수 있다. 종래의 EPMA 기술과는 달리 C, N, O 등과 같은 low-Z 원소도 정량적으로 분석할 수 있다.^[2] 계절별로 서울 대기 중 입자상 물질의 화학적 특성을 규명하고자 하는 연구의 일환으로, 본 연구에서는 2001년에 계절별로 채취한 시료를 low-Z EPMA로 분석하였다.

2. 실험 방법

서울대기 중 계절별 에어로졸 특성을 파악하기 위한 연구의 일환으로, 2001년에 계절별로 시료 채취를 하여 분석하였다. 장소는 카톨릭대학교 성모병원(서울특별시 영등포구 여의도동 62번지) 옥상(지상에서 약 30 m 높이)이고, 채취 날씨는 각 계절별로 3월 10일, 6월 22일, 9월 16일, 12월 3일이었다. 시료채취는 7단의 May cascade impactor를 사용하였고, cascade impactor의 각 단의 포집 cut-off diameter는 유속 20 l/min 에서 7단은 $0.25\mu\text{m}$, 6단은 $0.5\mu\text{m}$, 5단은 $1\mu\text{m}$, 4단은 $2\mu\text{m}$, 3단은 $4\mu\text{m}$, 2단은 $8\mu\text{m}$, 1단은 $16\mu\text{m}$ 이다. $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, NH_4NO_3 와 같이 전자빔에 민감한 화학종도 측정하기 위해 액절질소를 사용하여 시료의 온도를 -193°C 로 유지하였다.

low-Z EPMA를 이용한 방법은 다른 분석법과 다르게 low-Z 원소까지 검출할 수 있다. C, N, O 등의 low-Z 원소에서 발생하는 X-ray는 에너지가 매우 작기 때문에 입자내에서 흡수될 수 있는데(matrix effect), 이러한 matrix effect를 보정해 주기 위하여 최근에 개발된 Monte Carlo Calculation을 이용한 정량 분석 방법을 적용하였다. 이 계산법은 입자의 크기와 형태가 X-ray발생에 미치는 효과와 생성된 X-ray가 입자 내에서 흡수되어 감소하는 효과를 보정할 수 있어 기존의 원소들과 함께 C, N, O 등의 low-Z 원소들의 정량분석이 가능하다.^[2]

3. 결과 및 고찰

비록 계절별로 측정하였으나 1회씩 측정하였기 때문에, 입자상 물질의 계절별 특성을 확실히 말하기는 어렵지만, 분석결과 각 시료별로 독특한 화학적 조성을 갖는 것을 알 수 있었다. 하나의 예로써 2001년 3월 10일(봄)에 채취한 시료의 분석결과를 그림 1에 보였는데, 분석은 1단에서 63개, 2단 297개, 3단과 4

단 각 300개, 5단 296개, 6단 300개의 입자, 총 1556개의 입자를 분석하였다. 그림 1에 나타낸 것은 입자 크기별 (stage 별)로 분석 결과 발견된 화학종의 상대적인 숫자 분포이다. 서울 대기입자들은 aluminosilicate, organic, (Na,Mg)(NO₃,SO₄), SiO₂ 등의 다양한 화학종으로 구성되어 있음을 알 수 있다. 1단에서 5단까지는 각 단마다 모두 aluminosilicate와 carbonaceous 화학종이 함께 있는 입자가 가장 많이 발견되었고, 포집 cut-off가 가장 작은 6단은 organic 입자가 가장 많이 발견되었다. 1단에서 5단까지 aluminosilicate의 비율은 각 단별로 47%, 56%, 35%, 49%, 27% 가 나왔으며, 6단의 경우 organic 입자가 46%, biogenic 입자가 16%를 차지하였다. 5단에서는 aluminosilicate의 비율이 다른 단에 비해 작은 만큼 organic 입자를 포함하는 carbonaceous종이 23%가 나타났다. 3단과 4단에서는 다른 단에서 보기 힘든 (Na,Mg)NO₃입자가 각각 7.3%, 8.3% 가 나타났으며, 5단에서도 적은 수이지만 3.7%의 (Na,Mg)NO₃가 발견되었다. 그리고 (Na,Mg)NO₃가 발견된 단마다 또한 sulfate도 발견되었다. 6단을 제외한 각 단에서 가장 많이 발견되는 aluminosilicate 입자는 토양이 기원인 입자이며 6단에서 가장 많이 발견되는 organic 입자는 미세 입자인 것으로 보아 인위적 발생의 입자로 사료된다.

이와 같이 ultra-thin window EDX(Energy Dispersive X-ray spectrometer) 검출기를 사용한 low-Z EPMA방법은 서울시 대기 중 입자상 물질에 대해서 입자의 크기, 입자를 구성하는 화학원소, 화학조성, 물리·화학적 특성 등 자세한 정보를 제공할 수 있다는 것을 확인할 수 있었다.

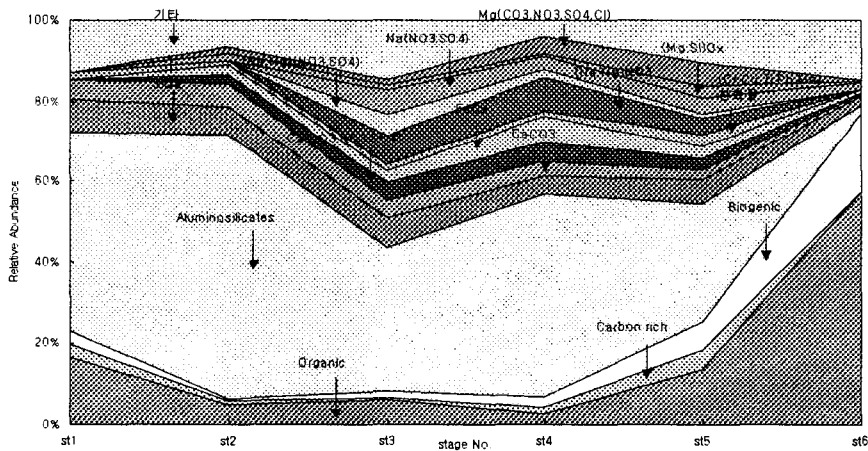


Fig 1. 서울시에서 채취한 시료의 대기중 화학종별 분포

4. 결 론

ultra-thin window EDX검출기를 사용한 low-Z EPMA방법을 적용하여 서울시 대기중 입자상 물질의 화학적 조성 및 크기 등 자세한 정보를 분석할 수 있었다. 비록 계절별 1회씩만 측정, 분석하였기 때문에 계절별 특성이라고 말하기 어렵지만, 계절별로 다른 화학종 분포가 보여진다는 것을 알 수 있었다. 앞으로 더 많은 측정 및 분석이 이루어지면 서울시 대기 중 입자상 물질의 계절별 특성을 보다 명확하고 자세하게 파악할 수 있을 것이다.

참 고 문 헌

- [1] Ro, C.-U., J. Osan, I. Szaloki, K.-Y. Oh, H.-K. Kim, R. Van Grieken (2000) Determination of Chemical Species in Individual Aerosol Particles Using Ultrathin Window EPMA, Environ. Sci. Technol., vol. 34, pp. 3023-3030
- [2] Ro, C.-U., J. Osan, R. Van Grieken (1999) Determination of Low-Z Elements in Individual Environmental Particles Using Windowless EPMA, Analytical Chemistry, Vol. 71, pp. 1521-1528