

PA15) 단일입자분석법을 이용한 덕적도 대기입자 특성 분석

Single Particle Characterization of Aerosol Samples Collected at Deokjeok Island

정해진 · 박유명 · 황희진 · 심하경¹⁾ · 선우영¹⁾ · 김혜경 · 노철언
인하대학교 화학과, ¹⁾건국대학교 신기술융합학과

1. 서 론

해염 기원 입자들은 자연 발생적으로 대기 중에 배출되는 전체 에어로졸 중 약 30%를 차지하고 있어 (Seinfeld and Pandis, 1998), 대기 에어로졸을 구성하는 중요한 입자이다. 덕적도는 황해 상에 위치하고 있어 해염입자의 영향이 많을 것으로 예상된다. 또한 편서풍의 영향으로 중국에서 불어오는 대기 오염 물질들이 황해를 거쳐 우리나라뿐만 아니라 일본, 태평양 등으로 이동하고 있어, 대기 오염 물질의 장거리 이동 연구가 중요시 되는데, 대기 오염 물질의 장거리 이동 연구를 위한 지역으로써 덕적도가 적합한 지역이라는 것이 보고된 바 있다(Lee et al., 2002). 따라서 본 연구에서는 low-Z particle electron probe X-ray microanalysis(low-Z particle EPMA) 단일입자 분석방법을 이용하여 황해에서 유입되는 해염 기원 에어로졸의 영향과 기단의 영향에 따른 대기입자의 특성을 살펴보고자 하였다.

2. 연구 방법

덕적도 대기입자의 단일입자 분석을 위해 2007년 7월 20일부터 25일까지 6일간, 총 10세트의 시료를 채취하였다. 채취된 시료 중 20일 오전(Sample A1), 20일 오후(Sample P1), 22일 오전(Sample A2), 22일 오후(Sample P2), 23일 오전(Sample A1), 23일 오후(Sample P1), 총 6세트의 시료를 분석에 사용하였다. 시료 채취는 3단의 임팩터(PM₁₀ sampler, Dekati)를 사용하였다. 임팩터 각 단의 채취 cut-off 입경은 유속 10L/min에서 3단은 1 μ m, 2단은 2.5 μ m, 1단은 10 μ m이다. 본 연구에서는 3단을 미세 입자 영역(fine fraction, 1~2.5 μ m), 2단을 조대 입자 영역(coarse fraction, 2.5~10 μ m)이라 명하고, 2단과 3단만을 분석하였다. 대기입자의 단일입자분석은 Hitachi사의 SEM S-3500N과 Oxford사 ultra-thin window EDX 검출기를 사용하여 개개 입자의 2차 전자 이미지와 X-ray 스펙트럼을 얻었다. 분석하는 동안에 주사하는 전자빔에 의한 개개 미세입자의 손상을 최소화하기 위하여 액화 질소 가스를 사용하는 cold stage를 장착하여 시료의 온도를 -193 $^{\circ}$ C로 낮추어 분석하였다. X-ray 스펙트럼과 입자의 크기 및 형상을 통해 개개 입자의 특성을 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

덕적도에서 채취한 총 6세트의 시료를 단일입자분석법으로 분석한 결과, 대기입자를 구성하는 화학종의 종류를 파악할 수 있었다. 2007년 7월 20일, 22일, 23일에 채취한 시료들에서 전반적으로 해염입자, 토양기원입자, 탄소함유입자, 황산염, 질산염을 함유한 입자 등이 주로 발견되었다. 그림 1은 분석한 시료 중 20일, 22일, 23일 오전 시료 중 조대입자에 대한 이차전자 이미지를 나타내었고, 그림 2는 화학종에 따른 입자 크기별 상대 개수 분포를 나타내었다.



(a) Sample A1
(Jul. 20, 10:00-11:00)

(b) Sample A2
(Jul. 22, 10:00-11:00)

(c) Sample A3
(Jul. 23, 10:00-11:00)

Fig. 1. Exemplar SEM images.

그림 1(a)에서 보는 것처럼 “Sample A1”은 액적 상태로 포집되었다가 수집 기질 위에서 재결정이 일어난 것으로 보이는 입자가 많이 발견되었다. X-ray 분석 결과, 그림 2에서 보는 바와 같이 조대입자와 미세입자영역에서 NaCl과 같은 해염입자와 (Na,Mg)(Cl,NO₃,SO₄)와 같은 대기 중에서 NO_x, SO_x와 반응하여 생성된 반응한 해염기원 입자들이 각각 62%와 30%로 주된 화학종으로 분포함을 확인할 수 있었다. NOAA(National Oceanic & Atmospheric Administration)에서 제공하는 on-line HYSPLIT(Hybrid Single-Particle Lagrangian Integrated Trajectory Model) program을 이용하여 실행한 backward trajectory 분석 결과 “Sample A1”은 황해에서 발생한 해염입자가 많이 발견된 것으로 파악된다. “Sample P1”은 조대입자영역에서 organic이 76%로 대부분의 화학종이 C, O로 구성된 유기물로 이루어져 있었고, 미세입자영역에서는 organic이 36%, C, O, S로 구성된 입자가 24%로 가장 큰 분포를 차지했다. 그림 1(b)에 나타낸 “Sample A2”의 조대입자영역에서는 NO_x, SO_x를 함유한 AlSi+(N,S)가 42%로 가장 많았고, 미세입자영역에서는 AlSi+(N,S)가 25%, 반응한 CaCO₃가 27%, 반응한 해염입자가 20%로 분포하는 특성을 보였다. “Sample P2” 또한 “Sample A2”와 유사한 경향을 나타내었는데, 조대입자영역에서는 반응한 CaCO₃가 26%, AlSi+(N,S)가 19%로 나타났으며 미세입자영역에서는 C, O, S로 구성된 입자가 26%, 반응한 해염입자가 30%로 높은 분포를 보였다. 그림 1(c)에 나타낸 “Sample A3”는 조대입자영역에서 “Sample A2”와 유사하게 토양기원의 AlSi와 반응한 CaCO₃가 각각 29%, 27%로 주된 화학종을 이루었으며 미세입자영역에서는 C, O, S로 구성된 입자가 65%로 대부분을 차지하였다. “Sample P3”의 조대입자영역에서는 AlSi와 반응한 CaCO₃가 각각 24%, 21%로 주된 화학종이었으며, 미세입자영역에서는 C, O, S로 구성된 입자가 35%, 반응한 CaCO₃가 18%이었다. AlSi와 반응한 CaCO₃가 많이 발견된 “Sample A2”와 “Sample A3”의 backward trajectory를 분석한 결과, 북쪽에서 불어오는 바람의 영향을 받아 토양기원의 입자인 AlSi와 반응한 CaCO₃가 주를 이루는 것으로 생각된다. 이와 같이 low-Z particle EPMA 단일입자분석법을 이용하여 덕적도의 대기입자를 분석한 결과 덕적도 대기 입자의 화학조성과 분포 비율의 차이를 볼 수 있었다. 또한 backward trajectory 분석을 통하여 기단이 달라지면서 덕적도 에어로졸 화학 조성이 달라지는 것을 확인할 수 있었다.

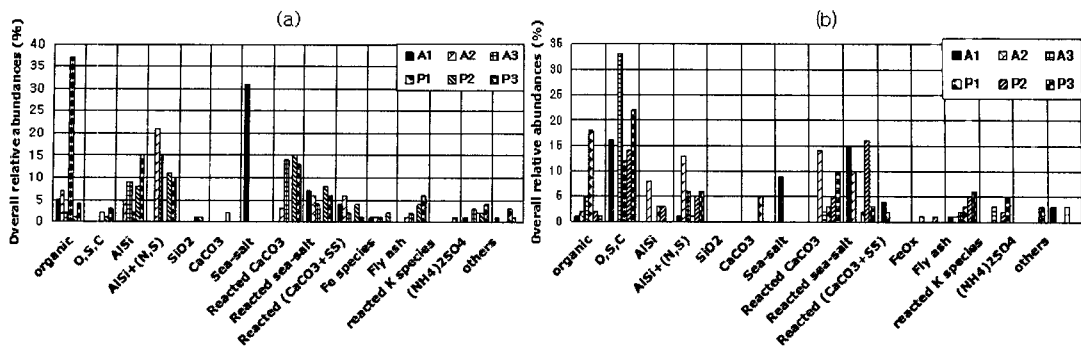


Fig. 2. Overall relative abundances of particle types significantly encountered. (a) in coarse fraction and (b) in fine fraction.

참고 문헌

- Hwang, H. and C.-U. Ro (2006) Direct observation of nitrate and sulfate formations from mineral dust and sea-salts using low-Z particle EPMA, *Atmos. Environ.*, 40, 3869-3880.
- Lee, J.H, Y.P. Kim, K.C. Moon, H.K. Kim, and C.B. Lee (2001) Fine particle measurements at two background sites in Korea between 1996 and 1997, *Atmos. Environ.*, 35, 635-643.
- Lee, S.B., G.N. Bae, Y.P. Kim, H.C. Jin, Y.S. Yoon, and K.C. Moon (2002) Aerosol characteristics at Tokchok island in the yellow sea.
- Seinfeld, J.H. and S.N. Pandis (1998) *Atmospheric Chemistry and Physics*, John Wiley & Sons, Inc., New York, USA.