

심포지움 2) Low-Z particle EPMA 단일입자분석법을 이용한 장거리 이동 중 황사 입자의 화학 조성 변화에 관한 연구

Study on the Chemical Modification of Asian Dust Aerosol Particles during Long-range Transport

노철언

인하대학교 화학과

1. 서론

매년 봄, 주로 3월과 5월 사이에, 중국의 사막 건조 지대에서 발원하여 동북부 아시아로 이동하는 황사(Asian Dust) 현상은 한국과 일본 등지에서 매우 중요한 관심 대상이다. 황사는 동북아시아 지역인 한국, 일본뿐만 아니라 멀리서 태평양과 미국 서부 해안에까지 장거리를 이동한다는 사실이 잘 알려져 있다. 우리나라의 경우 특히 황사가 발생할 때 중국에서 발생하는 대기오염물질이 황사와 함께 이동하여 한반도에 도달하는지 여부에 대한 관심이 매우 높은 실정이다. 지금까지 국내외의 황사 입자에 대한 연구는 대부분 전량분석 방법에 의한 것으로서 평균적인 황사 입자의 조성은 알 수 있으나 장거리 이동 중 황사 입자를 매개로 하는 반응 등에 관한 충분한 정보를 제공할 수 없는 문제점이 있다. 이에 최근 개발된 새로운 단일입자 분석법(low-Z particle electron probe X-ray microanalysis, 이하 low-Z particle EPMA라 함)을 적용하여 황사 개개 입자의 특성을 구체적으로 파악하고 황사의 대기 화학 반응을 확인하고자 하였던 바, 지금까지의 연구 결과를 정리하여 발표하고자 한다.

2. 연구 방법

이번에 발표하는 연구 결과는 6개의 황사발원지 토양을 단일입자분석법으로 분석한 것(Kim et al., 2006)과 1999년 4월 6일에 황토비 형태로 서울에서 채취한 황사 입자를 분석한 것(Ro et al., 2001)을 포함하고 있다. 이에 더하여 황사가 발생했던 2000년 3월 7일과 4월 7일, 2001년 3월 22일과 5월 17일, 2002년 3월 21일과 4월 9일, 4월 17일 그리고 11월 11일에 채취한 8개의 황사 시료에 대한 분석 결과를 포함하고 있다(Hwang and Ro, 2005; Ro et al., 2005). 2002년 11월 11일에 발생한 황사는 특이하게도 가을에 발생하였다는 것 외에도 대단히 많은 황사 입자가 대기 중에서 반응한 것이 밝혀지면서 이 황사 입자들은 다시 자세히 연구하여 황사가 대기 중에서 어떻게 반응하는지에 대하여 새로운 사실을 밝힐 수 있었다(Hwang and Ro, 2006a). 2000년~2002년 황사 발생시 황사 시료를 채취한 채취 장소는 강원도 춘천시 소재의 한림대학교 성호관 옥상(해발 195m)이었다.

시료 채취는 공기 역학적 등가경에 따라 입자상 물질을 채취하기 위해 7단의 May cascade impactor를 사용하였다. cascade impactor의 각 단의 채취 cut-off 입경은 유속 20 L/min에서 6단은 0.5 μm , 5단은 1 μm , 4단은 2 μm , 3단은 4 μm , 2단은 8 μm , 1단은 16 μm 이다. 황사 입자의 단일입자분석은 Hitachi사 SEM S-3500N과 Oxford사 ultra-thin window EDX 검출기를 사용하여 개개 입자의 X-ray 스펙트럼을 얻었다. 검출기의 분해능은 Mn-K α X-ray에 대해서 133 eV이다. 각 입자의 X-ray 스펙트럼은 EMAX software로 기록하였고 각각의 입자들은 point analysis mode로 분석하였다. 시료 분석 시에 전자빔의 가속 전압은 10 keV, 1 nA의 beam current, 10초의 X-ray data acquisition time을 사용하였다. 개개 입자로부터 얻은 X-ray 스펙트럼으로부터 각 원소의 특정 X-ray 세기를 구하고, X-ray 세기데이터로부터 Monte Carlo 계산법을 이용하여 개개입자에 존재하는 각 원소의 농도를 구한 후 expert system을 이용하여 개개 입자의 화학종을 정량적으로 분석, 분류하였다(Ro et al., 2003; Ro et al., 2004).

3. 결과 및 고찰

황사의 주된 성분은 토양 성분으로, 황사 발원지의 토양에 대한 화학 성분 분석을 행하였다. 6군데의

황사 발원지 토양 중에 4개는 “desert” type이고 2개는 “loess” type의 시료들이었다. low-Z particle EPMA 단일입자 분석 결과 loess type의 토양보다 desert type의 토양이 더 크기가 큰 분포를 하고 있음을 알 수 있었고, desert type의 토양에는 상대적으로 SiO₂ 입자들이 많이 존재함을 알 수 있었다. CaCO₃ 입자들은 loess type의 토양에서 더 많이 존재하였고 Fe를 포함하는 입자, 유기물을 포함하는 입자들은 토양 시료들마다 다른 분포를 보이고 있었다(Kim et al., 2006).

1999년 4월 6일에 발생한 황사는 때마침 내린 강우와 혼합되어 황토비의 형태로 시료를 채취하였다. 수용성 성분인 질산염, 황산염, 염화물 화합물들은 분석할 수 없었지만, 황사의 비수용성 토양 성분이 서울 동작구 기상연구소에서 채취한 토양 성분, 그리고 황사 CRM 시료의 화학 조성과의 차이를 보인다는 것을 알 수 있었다. 기상연구소 토양 시료는 중국 기원의 토양 성분과는 다르게 K 원소가 많이 존재하였고, Ca과 Mg 성분은 상대적으로 작았다. 또한 CaCO₃ 입자는 중국 기원의 시료에서만 관찰되었다(Ro et al., 2001; Hwang and Ro, 2006b).

위의 두 연구 결과는 황사의 주성분이 aluminosilicate, SiO₂, FeOx 등의 토양 성분이며 일부 CaCO₃ 입자가 존재하고 있음을 말하고 있다. 이 중에 CaCO₃의 경우 대기 중에서 SO_x, NO_x 등의 대기오염물질과 반응하여 CaSO₄, Ca(NO₃)₂ 등의 황산염, 질산염으로 변환될 수 있다는 점에서 관심대상이 되고 있다. 황사 성분 중 CaCO₃가 SO_x, NO_x 등의 sink로써 작용하기 때문이다. 황사가 황해를 거쳐 오면서 황해에서 배출되는 해염입자와 함께 국내로 유입되는 까닭에 NaCl의 해염입자가 SO_x, NO_x와 반응하여 NaNO₃, Na₂SO₄ 등으로 화학 변화가 일어나는지 여부도 CaCO₃의 경우와 마찬가지로 이윽에서 관심 대상이 되고 있다.

2000~2002년의 3년 동안 봄에 발생한 황사 입자 시료 7개와 2002년 가을에 발생한 황사 입자 시료 1개, 총 8개의 황사 입자 시료를 low-Z particle EPMA 단일입자분석 방법으로 분석한 결과 각 황사 때마다 포집한 시료들은 개개마다 특징을 가지고 있었다(Hwang and Ro, 2005; Ro et al., 2005). 일반적으로 황사 입자의 주된 조성은 aluminosilicates, SiO₂, CaCO₃ 등으로써 토양기원이 주를 이루고, 또한 정도의 차이는 있지만 각각의 황사 시료에서 대기 중의 NO_x, SO_x, 해염입자와 반응을 일으킨 것으로 사료되는 황사 개개 입자들을 확인할 수 있었다. 2000년 3월 7일 황사에서는 NO_x, SO_x와 반응을 일으킨 입자는 발견되지 않았으며, 2000년 4월 7일 황사에서는 (Na,Mg)(Cl,SO₄)와 같이 반응을 일으킨 해염기원의 입자들이 발견되었다. 또한 2001년 3월 22일은 반응한 CaCO₃ 입자들과 반응한 해염입자들이 일부 발견되었다. 2001년 5월 17일, 2002년 3월 21일, 4월 9일, 4월 17일, 그리고 11월 11일 황사 시료에서는 반응한 CaCO₃ 입자들과 반응한 해염입자들이 반응하지 않은 CaCO₃ 입자나 해염입자들보다 더 많은 분포로 발견되었다. 이 중 특히 반응이 다양하게 일어난 2001년 5월 17일과 2002년 11월 11일 황사는 다른 황사와 달리 반응한 K 화학종들도 발견되었다. 이례적으로 가을에 발생했던 2002년 11월 11일 황사는 NO_x, SO_x 등과 반응이 일어난 입자들이 매우 많이 발견되는 큰 특징을 보였다. low-Z particle EPMA 단일입자분석법은 CaCO₃, 해염입자 등이 NO_x, SO_x와 어느 정도 비율로 반응하였는지도 정량적으로 파악할 수 있다. 8개 황사 시료를 분석한 결과를 요약하여 표 1에 보였다. low-Z particle EPMA 단일입자 분석법으로 황사입자를 분석한 결과, 황사입자가 발원하여 우리나라로 이동하는 동안에 대기 중의 NO_x나 SO_x와 대기화학 반응을 경험하는 사실을 직접적으로 보일 수 있다. 또한 각 시료마다 이러한 대기화학 반응의 결과로 생성된 화학종의 분포 비율에 차이가 있는데 이는 그 발원시기로부터 한국에 도달할 때까지 얼마나 걸렸는지, 어느 곳에서 얼마나 정체현상을 보였는지 등 기상 상태와 연계하여 더욱 자세한 해석이 필요하다(Ro et al., 2005).

Table 1. Number of particles containing sulfate or nitrate due to atmospheric reactions of CaCO₃, sea-salts, and K₂CO₃, for samples collected during Asian Dust storm even.

Sample	Total no. of particles analyzed	Unreacted CaCO ₃	Reacted CaCO ₃		Unreacted Sea-salts	Reacted Sea-salts		Reacted K Species	
			CaSO ₄ ⁻ -containing	Ca(NO ₃) ₂ ⁻ -containing		Na ₂ SO ₄ ⁻ -containing	NaNO ₃ ⁻ -containing	K ₂ SO ₄ ⁻ -containing	KNO ₃ ⁻ -containing
Mar. 7, 2000	1,400	119	-	-	-	-	-	-	-
Apr. 7, 2000	1,100	41	-	-	16	38	13	-	-
Mar. 22, 2001	1,600	131	7	6	-	11	5	-	-
May 17, 2001	1,600	64	36	128	-	18	55	34	13
Mar. 21, 2002	1,600	56	3	66	-	7	16	-	-
Apr. 9, 2002	1,600	54	1	26	18	11	53	-	-
Apr. 17, 2002	1,200	72	4	17	12	13	21	-	-
Nov. 11, 2002	1,280	41	110	350	7	71	275	16	25

2002년에는 11월의 가을 황사 시료에서 황사 입자들이 장거리 이동 중 광범위하게 반응하였음을 확인할 수 있었다. 따라서 더 자세한 화학적, 형태학적 정보를 얻기 위해 2002년 11월 11일 황사 시료에서 3단 (cut-off 입경: 4 μm) 시료를 택하여 수동으로 총 178개의 입자를 측정, 분석하였는데 이 중 반응한 입자가 81개였다. 이들의 대부분은 CaCO₃(54개)와 해염입자(26개)들의 화학 반응으로 생성된 것임을 확인할 수 있었다. 이 시료에 대한 대표적인 secondary electron image를 그림 1에 보였다. 그림 1의 secondary electron image로부터 어떤 입자가 반응한 입자인지 매우 쉽게 파악할 수 있다. 반응한 입자는 원자번호가 작은 원소를 함유하기 때문에 수집 기질로 사용된 Ag와 큰 명도차를 보이게 되고, 이로 인해 어두운 그늘을 가진 입자는 반응한 입자임을 알 수 있다.

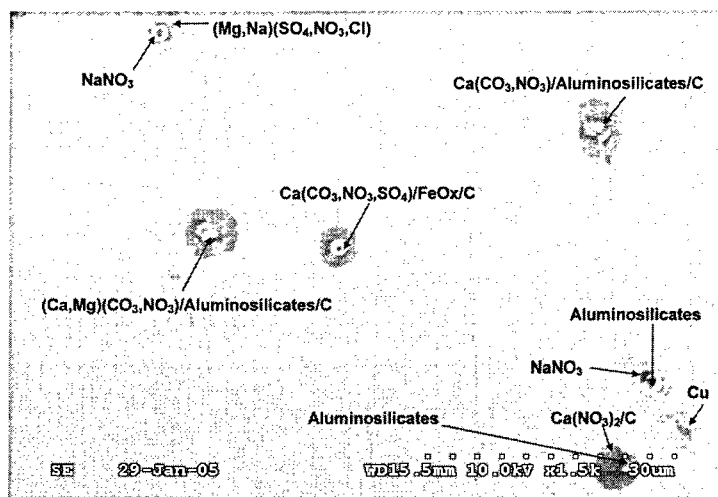


Fig. 1. An exemplar secondary electron image on which chemical species of individual particles are denoted.

그림 1에서 보는 바와 같이 CaCO₃ 입자의 대부분은 NO_x와 반응이 일어나 Ca(CO₃,NO₃) 입자로서 존재하였으며, 54개의 반응한 CaCO₃ 입자 중 하나만이 CaSO₄ 입자로 반응이 진행되어 있었고, 14개의 CaSO₄를 포함하고 있는 반응한 입자는 동시에 질산염과 혼재되어 있었다. 또한 몇몇 반응한 CaCO₃ 입자들의 중심부에는 aluminosilicates, Fe oxide 등과 같이 반응하지 않는 광물들로 이루어져 있고, 입자의 바깥 부분은 반응한 CaCO₃ 화학종으로 존재하는 core-shell type의 것이 관찰되었다. 해염 입자는 NaNO₃ 입자, NaNO₃와 Mg(NO₃)₂가 internal mixture로 혼재되어 있는 입자들도 관찰되었다. 그리고 Mg, Cl과 같은 다른 원소들이 전혀 없는 NaNO₃ 입자는 secondary electron image를 통해, 그들이 포집되기 전에 대기 중에서 액적 상태의 해염 입자들이 NaNO₃ 입자로 재결정화가 일어났음을 알 수 있다. 표 2에는 분석한 178개의 입자를 대상으로 대기 중에서 어떠한 반응이 일어났는지를 요약하였다.

Table 2. Particle types based on their chemical species and their encountering frequencies among overall 178 particle.

Chemical species	No. frequency	Rel. %	Chemical species	No. frequency	Rel. %
Carbon-rich	11	6.2	CaCO ₃	2	1.1
Organic	3	1.7	Ca(NO ₃) ₂	11	6.2
Aluminosilicates	61	34.3	Ca(NO ₃ ,SO ₄)	2	1.1
SiO ₂	8	4.5	CaSO ₄ (reacted)	1	0.6
(Ca,Mg)CO ₃	2	1.1	Ca(NO ₃) ₂ (core-shell type)	26	14.6
CaSO ₄ (gypsum)	3	1.7	Ca(NO ₃ ,SO ₄) (core-shell type)	14	7.9
Fe, Cu, FeOx, AlOx	4	2.2	NaNO ₃	6	3.4
NEIC*	3	1.7	(Na,Mg)NO ₃	7	3.9
K(CO ₃ ,NO ₃)	1	0.6	Recrystallized sea-salts on substrate	13	7.3

* NEIC : Not enough information contained in X-ray spectrum for its chemical speciation.

참 고 문 헌

- Hwang, H., C.-U. Ro (2005) Journal of Geophysical Research, 110, D23201.
Hwang, H., C.-U. Ro (2006a) Atmospheric Environment, 40, 3869-3880.
Hwang, H., C.-U. Ro (2006b) Spectrochimica Acta B, 61, 400-406.
Kim, H., H. Hwang, C.-U. Ro (2006) Spectrochimica Acta B, 61, 393-399.
Ro, C.-U., K.-Y. Oh, H. Kim, Y.-S. Chun, J. Osan, J. de Hoog, R. Van Grieken (2001) Atmospheric Environment, 35, 4995-5005.
Ro, C.-U., J. Osan, I. Szaloki, J. de Hoog, A. Worobiec, R. Van Grieken (2003) Analytical Chemistry, 75, 851-859.
Ro, C.-U., H. Kim, R. Van Grieken (2004) Analytical Chemistry, 76, 1322-1327.
Ro, C.-U., H. Hwang, H. Kim, Y. Chun, R. Van Grieken (2005) Environmental Science & Technology, 39, 1409-1419.