

1B2) 단일입자 분석법을 이용한 시간 변화에 따른 황사의 화학조성 변화 연구

Single Particle Characterization of Aerosol Samples Collected during an "Asian Dust" Storm Event in 2004

황희진 · 김혜경 · 노철언

인하대학교 화학과

1. 서 론

황사(Asian Dust)는 매년 봄, 3월~5월, 중국 중부 건조 지대에서 발원하여 중국의 북동부를 지나 서해를 거쳐 우리나라, 일본, 태평양으로 장거리 이동을 하는 것으로 알려져 있다. 황사 입자가 장거리 이동을 하면서 SO_x , NO_x 와 반응하는 것으로 생각되고 있는데 이들이 한국이나 일본, 태평양으로 이동될 수 있다는 점에서 중요하다. 우리나라의 경우 특히 황사가 발생할 때 중국에서 발생하는 대기오염물질이 황사와 함께 이동하여 한반도에 도달하는지 여부에 대한 관심이 매우 높은 실정이다. 황사 입자가 중국 동북부의 공업지대를 통과하여 한반도로 도달할 때, 중국의 공업지대에서 다량 배출되는 대기오염물질이 황사 입자 표면에서 어떠한 반응을 일으켜 한반도로 유입되는가의 여부를 직접적으로 확인하고 황사 입자가 황해를 거쳐 오면서 해양 입자와 어떻게 반응하는지 확인하고자 2004년 3월 10일~12일에 발생한 황사 현상 시에 시간 간격을 두고 채취한 시료를 low-Z particle electron probe X-ray microanalysis(이하 low-Z particle EPMA) 단일입자 분석법을 적용하여 황사 개개 입자의 특성을 구체적으로 분석, 파악하였다.

2. 연구 방법

황사 시료 채취는 2004년 3월 10일~12일의 황사 현상 시에 춘천 소재의 한림대학교 이공학관 옥상에서 행하였다. 채취한 황사 시료는 총 4개로써 황사가 시작되기 바로 전, 황사 기간 중 PM_{10} 의 농도가 최고에 이르렀을 때, 황사 현상이 끝날 무렵, 그리고 황사 현상이 종료되었을 때 채취한 것이다. 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 7단은 $0.25 \mu m$, 6단은 $0.5 \mu m$, 5단은 $1 \mu m$, 4단은 $2 \mu m$, 3단은 $4 \mu m$, 2단은 $8 \mu m$, 1단은 $16 \mu m$ 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. 또한 전자빔에 의한 미세입자의 손상을 최소화하고 휘발성이 강한 입자들의 측정을 위해 액체질소를 사용하여 시료를 $-193 \text{ }^\circ\text{C}$ 의 온도로 유지하면서 X-ray 분석을 행하였다. 개개 입자로부터 얻은 X-ray 스펙트럼으로부터 각 원소의 특정 X-ray 세기를 구하고, X-ray 세기 데이터로부터 Monte Carlo 계산법을 이용하여 개개 입자에 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

2004년 3월 10일~12일에 발생한 황사 현상 시 황사가 시작되기 바로 전, 황사 기간 중 PM_{10} 의 농도가 최고에 이르렀을 때, 황사 현상이 끝날 무렵, 그리고 황사 현상이 종료되었을 때, 총 4개의 황사 입자 시료를 low-Z particle EPMA 단일입자분석 방법으로 분석한 결과, 황사 입자를 구성하는 화학종의 종류와 이들의 분포 비율이 시간에 따라 차이가 있음을 알 수 있었다. 일반적으로 황사 입자의 조성은

aluminosilicates, SiO₂, CaCO₃ 등의 토양기원의 화학종이 주를 이루고, 또한 정도의 차이는 있지만 CaCO₃입자와 해염입자가 대기 중의 NO_x, SO_x와 반응을 일으켜 생성된 입자들을 확인할 수 있었다. 그림 1은 시간 변화에 따른 황사의 화학조성 변화를 알아보기 위해 4개의 황사 시료에 대한 전반적인 상대 개수 분포(%)를 나타내었다.

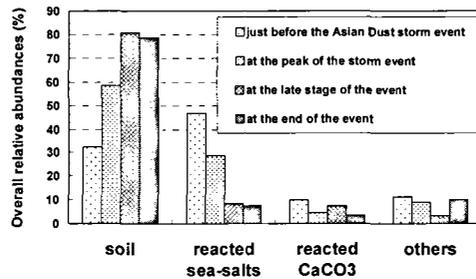


Fig. 1. Overall relative abundances of chemical species for aerosol samples collected at four different stages of the Asian Dust storm event.

황사가 시작되기 바로 전에 채취한 3월 10일 황사에서는 (Na,Mg)(NO₃,SO₄), Na(NO₃,Cl), Na(NO₃,SO₄) 등과 같은 반응한 해염기원의 입자들이 분석한 전체 입자 개수의 46.9 %를 차지하였고, 토양기원의 CaCO₃ 입자들이 NO_x, SO_x와 반응하여 생성된 Ca(NO₃)₂, Ca(CO₃,NO₃) 입자들은 분석한 전체 입자 개수의 9.8 %를 차지하였다. 황사 기간 중 PM₁₀의 농도가 최고에 이르렀을 때인 3월 10일 23시 황사에서는 반응한 해염기원의 입자들과 반응한 CaCO₃ 입자들은 줄어들고 순수 토양기원 입자인 aluminosilicates, SiO₂, CaCO₃ 등이 증가하여 분석한 전체 입자 개수의 58.4 %를 차지하였다. 또한 황사 현상이 끝날 무렵인 3월 11일 황사에서는 토양기원 입자가 81.0 %, 황사 현상이 끝났을 때인 3월 12일 황사에서는 토양기원 입자가 78.8 %, 반응한 CaCO₃와 반응한 해염기원 입자가 11.1 % 발견되었다. 황사가 시작되기 바로 전 채취한 시료의 이미지에서는 까맣게 보이는 입자들이 많이 관찰되었는데 이들은 대부분 NaNO₃, (Na,Mg)NO₃, Ca(NO₃)₂와 같은 입자들로써 반응이 일어난 입자들임을 확인할 수 있었다. 반면에 황사 기간이 끝날 무렵에 채취한 시료의 이미지에서는 주로 하얗게 보이는 입자들을 볼 수 있었는데 이들은 aluminosilicates, SiO₂, CaCO₃ 등의 화학종으로써 반응하지 않은 토양기원 입자들로 확인되었다.

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 있었다. 또한 각 시료마다 이러한 대기화학 반응의 결과로 생성된 화학종의 분포 비율에 차이가 있는데 이는 황사가 발원지로부터 한국에 도달할 때까지의 이동 경로, 이동 속도 및 대기 중 오염물질의 농도 등과 관련이 있을 것으로 생각되므로 기상 자료 등과 연계하여 더욱 자세한 해석이 필요하다(Ro et al., 2005; Hwang, H. and C.-U. Ro, 2005).

참 고 문 헌

- Ro, C.-U., J. Osan, I. Szaloki, J. de Hoog, A. Worobiec, and R. Van Grieken (2003) A Monte Carlo Program for Quantitative Electron-induced X-ray Analysis of Individual Particles, *Analytical Chemistry*, 75, 851-859.
- Ro, C.-U., H. Kim, and R. Van Grieken (2004) An Expert System for Chemical Speciation of Individual Particles Using Low-Z Particle Electron Probe X-ray Microanalysis Data, *Analytical Chemistry*, 76, 1322-1327.

- Ro, C.-U., H. Hwang, H. Kim, Y. Chun, and R. Van Grieken (2005) Single-Particle Characterization of Four "Asian Dust" Samples Collected in Korea, Using Low-Z Particle Electron Probe X-ray Microanalysis, *Environmental Science and Technology*, 39, 1409-1419.
- Hwang, H. and C.-U. Ro (2005) Single-particle characterization of four aerosol samples collected in Chuncheon, Korea, during Asian Dust Storm events in 2002, *Journal of Geophysical Research*, 110, D23201.