

## PA61) 2008년 가을 미세먼지 고농도 기간에 채취한 대기샘플의 단일입자 특성 분석

### Single-particle Characterization of Aerosol Samples Collected during a High PM Episodic Period in Incheon, Korea

류지연 · 정해진 · 김혜경 · 노철언  
인하대학교 화학과

#### 1. 서 론

지난 2008년 10월 15일 오후부터 일주일간 수도권 일대의  $PM_{10}$  농도가  $100\mu\text{g}/\text{m}^3$  이상으로 증가하며 미세먼지 농도가 평상시보다 2~3배 높은 상태로 지속되어 문제가 되었다. 대기 중의 입자상 물질은 토양이나 해염 기원의 비교적 크기가 큰 자연 발생적 입자와 자동차 배기가스나 화석연료의 연소 등에 의한 인위적 발생의 입자로 구분 할 수 있다. 인위적 발생의 입자들은 주로  $2.5\mu\text{m}$  이하의 미세 입자로서 호흡 시 폐포 내 침착율이 높으며, 유해성 가스 및 중금속을 쉽게 흡착하여 인체에 전달하는 매체가 되기도 하고, 빛을 산란 시켜 시정을 악화시키는 것으로 알려져 있다(Schwartz, 1996). 본 연구에서는 미세먼지 농도가 높아지기 전인 10월 13, 14일과 미세먼지 농도가 높았던 15일~18일에 채취한 대기입자를 분석하여 물리·화학적 특성의 차이를 알아보려고 한다. 대기 입자의 특성을 명확하게 규명하기 위하여 본 연구에서는 low-Z particle electron probe X-ray microanalysis(low-Z particle EPMA)를 이용하여 대기 중 개개 입자의 크기와 형상, 화학조성 등을 파악하고자 하였다.

#### 2. 연구 방법

대기입자 채취는 2008년 10월 13일 부터 18일까지 오전·오후, 즉 하루에 두 번씩 인천소재의 인하대학교 5호관 옥상에서 행하였다. 시료 채취는 3단의 입행터( $PM_{10}$  sampler, Dekati)를 사용하였으며, 입행터 각 단의 채취 cut-off 입경은 유속 10L/min에서 3단은  $1\mu\text{m}$ , 2단은  $2.5\mu\text{m}$ , 1단은  $10\mu\text{m}$ 이다. 본 연구에서 3단을 미세입자영역( $d_p=1\sim 2.5\mu\text{m}$ ), 2단을 조대입자영역( $d_p=2.5\sim 10\mu\text{m}$ )이라 명하고, 2단과 3단만을 분석하였다. 대기 입자의 단일입자 분석은 JEOL사 SEM JSM-6390과 Oxford사 ultra-thin window EDX 검출기를 사용하여 각 필드마다 secondary electron image와 개개 입자의 X-ray 스펙트럼을 얻었다. 분석 시의 전자빔의 가속 전압은 10keV, 0.5nA의 beam current, 15초의 X-ray data acquisition time을 사용하였다. 개개입자로부터 얻은 X-ray 스펙트럼으로부터 각 원소의 특정 X-ray 세기를 구하고, 개개입자의 화학종을 정량적으로 분석, 분류하였다. low-Z particle EPMA는 ultra-thin window를 장착한 EDX 검출기를 사용함으로써 window에 의한 낮은 원자 번호(low-Z) 원소의 X-ray 흡수를 크게 감소시켜 C, N, O등의 원자번호가 낮은 원소로 구성된 미세입자를 정량적으로 분석할 수 있다(Hwang and Ro, 2006; Ro et al., 2005).

#### 3. 결과 및 고찰

2008년 10월 13일~18일까지의 총 20세트의 대기 입자를 채취하여 2단과 3단만을 low-Zparticle EPMA 단일입자분석 방법으로 분석한 결과, 일반적인 실외 대기입자의 특성과 유사하게 Aluminosilicate,  $SiO_2$ ,  $CaCO_3$  기원 입자 등의 토양 기원의 화학종의 분포가 가장 크게 나타났다. 토양기원의  $CaCO_3$ 는 대부분 대기 중의  $SO_x/NO_x$ 와 반응하여 발견되었고 이들의 혼합종을 reacted  $CaCO_3$ 로 분류하였다. 또한 NaCl이 주요 구성원인 해염입자(sea-salt)의 대부분도  $SO_x/NO_x$ 와 반응한 형태나 혹은 이들의 혼합종으로 발견되었으며 이를 reacted sea-salt로 분류하였고, 인천이 항구 도시임에도 대기 중에서 순수한 해염입자는 매우 드물게 발견되었다. 대표적으로 그림 1에 평상시인 13일과 미세먼지 농도가  $130\sim 140\mu\text{g}/\text{m}^3$ 으로 높았던 18일의 대기입자 시료에서 발견된 각 화학종의 relative abundances를 나타내었다. 13일 시료의 경우 조대입

자 영역에서는 토양기원 입자인 AlSi-containing 입자와 반응한 CaCO<sub>3</sub> 입자 그리고 반응한 sea-salt 입자가 주로 발견되었고 이러한 경향은 미세먼지 고농도 기간이었던 18일 시료에서도 비슷하였다. 그러나 13일 샘플과 달리 18일 샘플에서는 carbonaceous와 CNO-rich particles이 증가한 것을 확인 할 수 있었다. carbonaceous은 특히 18일 미세입자 영역에서 크게 증가하였는데 18일 오전 샘플에선 51%, 오후 샘플에선 69%를 차지하였다. 이에 따라 반응한 CaCO<sub>3</sub> 입자와 반응한 sea-salt 입자는 상대적으로 감소하는 것을 볼 수 있었다. 13일 샘플에서는 Fly ash와 Fe-containing 입자가 18일 샘플 보다 자주 발견되었고 18일 샘플에서는 13일 샘플에서는 볼 수 없었던(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 입자가 조대입자 영역과 미세입자 영역에서 발견되었다.

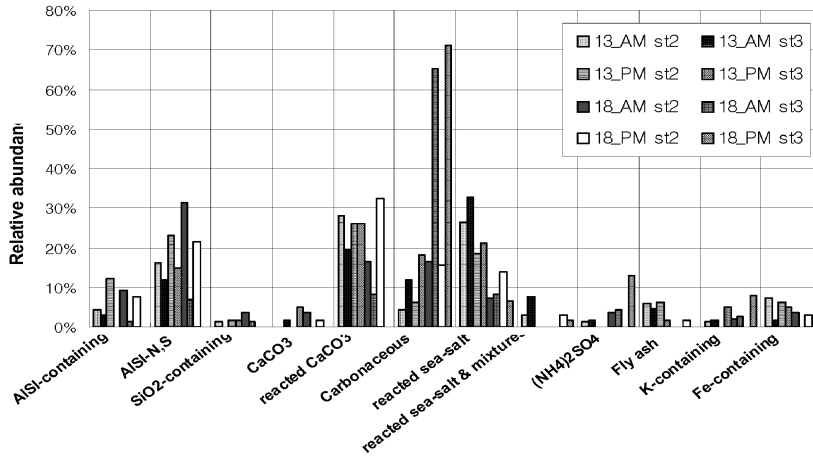


Fig. 1. Relative abundances of chemical species in Incheon aerosol collected on Oct. 13 and 18, 2009.

Low-Z particle EPMA를 이용하여 인천의 평상시 가을철 대기과 미세먼지 고농도 기간의 대기입자를 분석한 결과 평상시와 미세먼지 고농도 기간의 주된 화학종이 다름을 알 수 있었다. 특히 미세먼지의 농도가 높았던 날에는 미세입자 영역에서 carbonaceous particle의 분포 비율이 평상시에 비해 큰 것을 알 수 있었다. 이로써 PM<sub>10</sub> 급격한 증가는 대기 중 C, O, S가 주요 구성원인 carbonaceous particle의 급격한 증가로 인한 것임을 알 수 있는데, 이러한 유기입자의 기원과 유입 경로 등에 대하여 더 조사할 필요가 있다. 뿐만 아니라 각 대기입자 시료에서 발견되는 화학종의 종류와 분포 비율의 차이는 일기상 기상조건과 대기오염물질의 관측자료, 역래적 분석 등의 자료와 연계하여 대기화학 반응을 더 자세히 연구 조사할 필요가 있다.

### 참 고 문 헌

Hwang, H. and C.-U. Ro (2006) Single-particle characterization of municipal solid waste (MSW) ash particles using low-Z particle electron probe X-ray microanalysis, *Atmos. Environ.*, 40, 3869-3880.

Ro, C.-U., H. Hwang, H.K. Kim, Y.S. 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, *Environ. Sci. Technol.*, 36, 1409-1419.

Schwartz, J. (1996) Air pollution and hospital admissions for respiratory disease, *Epidemiology*, 7, 20-28.