

Low-Z particle EPMA 단일입자 분석법을 이용한 지하철 승강장에서 미세입자 특성 분석

Characterization of Aerosols Collected at a Subway Station Platform Using Low-Z Particle Electron Probe X-ray Microanalysis

황희진 · 오미정 · 강선이 · 김혜경¹⁾ · 노철언*
인하대학교 화학과, ¹⁾인하대학교 기초과학연구소
(2005년 11월 22일 접수, 2005년 12월 13일 채택)

HeeJin Hwang, MiJung Oh, Sun-ei Kang, HyeKyeong Kim¹⁾, Chul-Un Ro
Department of Chemistry, Inha University
¹⁾*Institute for Basic Science, Inha University*

(Received 22 November 2005, accepted 13 December 2005)

Abstract

A single particle analytical technique, named low-Z particle electron probe X-ray microanalysis (EPMA), was applied to characterize samples collected at a subway station and ambient samples in Seoul. According to their chemical composition, many distinctive particle types were identified. For samples collected at the subway station platform, the major chemical species are carbon-rich, organic, aluminosilicates (AlSi), AlSi/C, AlSi/CaCO₃, CaCO₃, SiO₂, and Fe₂O₃. For outdoor samples, carbon-rich, organic, AlSi, CaCO₃, SiO₂, NaNO₃, (Na,Mg)NO₃, Na(CO₃,NO₃,SO₄), and (NH₄)₂SO₄ are abundantly encountered. Samples collected at the subway station show very high contents of Fe₂O₃, both in coarse and fine fractions, which come from brake block, subway train wheel, electric contact materials, etc. It is demonstrated that the single-particle characterization using this low-Z particle EPMA technique provided detailed information on various types of chemical species in indoor and outdoor samples.

Key words : Low-Z particle EPMA, Single particle analysis, Indoor aerosols, Subway station

1. 서 론

인간의 생활이 실외보다는 실내에서 주로 이루어짐에 따라 장시간 실내 환경 노출이 인체에 미치는 영향에 대한 관심이 고조되고 있다. 실내 환경 중 도

시 지하철은 현대 사회에서 더 이상 수송 수단에만 그치지 않고, 지하철역 주변에 지하상가가 형성되기도 하고, 각 역사 내에서 문화 이벤트가 시행되는 등 쇼핑 문화의 장이 조성됨으로써 시민들에게 또 하나의 생활공간으로 자리 잡고 있다. 따라서 지하철 역사 내 에어로졸 특성에 대한 관심이 증대되고 있지만 지하철 역사 내에서의 에어로졸에 대한 선행연구는 많지 않다. Adams *et al.* (2001)은 런던 지하철에서

*Corresponding author.

Tel : +82-(0)32-860-7676, E-mail : curo@inha.ac.kr

의 $PM_{2.5}$ 를 연구한 결과, 지상에서 버스, 자가용 등을 타고 통근하는 사람보다 지하철을 이용하는 사람들이 $PM_{2.5}$ 에 약 3배에서 많게는 8배까지 더 많이 노출되고 있다고 보고하였고, Sitzmann *et al.* (1999)은 런던 지하철에서의 PM_5 를 연구한 결과, 지상에서 통근하는 사람에 비해 지하철로 통근하는 사람이 PM_5 에 10배 이상 많이 노출되고 있다고 보고하였다. 또한 이들은 computer-controlled scanning electron microscopy/energy dispersive X-ray spectrometer를 이용하여 단일입자분석을 행하였는 바, Fe/Si-rich로 분류한 입자들이 전체의 53%로 가장 많이 분포하고 있으며, 이 입자들은 Fe 22.8%, Si 17.4%, 그리고 C, Ca, K로 구성되어 있었다고 밝혔다. 또한 Fe-rich, Si-rich, Ca-rich, K-rich, C-rich, S-rich 등으로 입자들을 분류하였으며 발생 기원은 브레이크와 지하철 바퀴의 마찰을 들었다. 국내의 경우 최형욱 등(2004)은 서울시 지하철 역사 내 PM_{10} 과 오염원을 분석하였다. 지하철 승강장에서의 PM_{10} 평균 농도는 $182.9 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 로써 기준치인 $150 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 보다 높게 측정되었다고 보고하였다. 또한 inductively coupled plasma-mass spectrometry를 이용하여 측정한 무기원소 값을 바탕으로 모델링을 수행한 바 질량농도에 입각한 오염원을 총 4가지로 분류하였다. 즉 (1) Fe, Cu, Zn 등이 기여하는 철 관련 오염원, (2) Na, K, Zn, Si, 그리고 일정량의 Pb가 주로 기여하는 토양 관련 오염원과 토양 성분과 일정량의 자동차 관련 오염원을 포함한 도로 비산 먼지 오염원, (3) Al, V, K, Mg, Si, Ca 등이 주로 기여한 순수 토양 관련 오염원, 마지막으로 (4) Pb가 주로 기여하는 자동차 관련 오염원으로 분류, 보고하였다. 그러나 지하철 역사 내 에어로졸의 화학 조성에 대한 자세한 연구는 여전히 부족한 실정이다.

지하철 역사는 밀폐된 한정된 공간 내에서 지하철의 운행이나 수많은 사람들의 이동에 의한 미세 에어로졸의 발생, 또한 주변 상가의 의류 상점뿐만 아니라 스낵 상점에서의 미세 에어로졸의 발생 등, 발생 오염원이 매우 다양하다. 이러한 실내 발생 오염원과 실외에서 유입된 오염원의 미세 입자들이 함께 정제함으로써 공기질 악화문제를 야기시킬 수 있다. 일반적으로 실내외 미세입자의 화학적 특성을 파악하기 위해서 전량분석방법이 사용되고 있으나 이는 입자의 평균적인 정보만을 제공하기 때문에, 대기 중

으로 독립적으로 방출되어 이동 및 반응하는 미세 입자의 특성을 명확히 파악하기 힘들다. 따라서 개개 입자의 물리적 및 화학적 특성을 정확히 파악할 수 있는 단일입자분석의 적용이 필요하다.

대기 중 입자상 물질의 분석을 위해 low-Z particle electron probe X-ray microanalysis (이하 low-Z particle EPMA) 단일입자 분석법을 이용하였다. low-Z particle EPMA는 ultra-thin window를 장착한 EDX 검출기를 사용하여 window에 의한 낮은 원자 번호(low-Z) 원소의 X-ray 흡수를 크게 감소시키고, 이 흡수 효과를 Monte Carlo 계산을 기반으로 정확하게 계산하여 C, N, O 등의 원자 번호가 낮은 원소를 정량적으로 분석할 수 있는 기술이다 (Osan *et al.*, 2000; Szaloki, *et al.*, 2000; Ro *et al.*, 1999). 이 방법을 이용하면 C, N, O 등의 low-Z 원소의 정량분석이 가능하므로 개개입자의 특성을 명확히 파악할 수 있는데 이는 대기 입자의 주요 구성 성분인 질산염(NO_3^-), 황산염(SO_4^{2-}) 및 암모늄염(NH_4^+) 등이 이들 low-Z 원소들로 구성되어 있기 때문이다. Low-Z particle EPMA 분석과정을 통해 입자 하나하나의 화학종 판별이 가능하고 크기에 따라 화학종을 분류함으로써 여러 가지 기원의 입자들, 즉 토양 기원의 입자, 해염 기원의 입자 및 연소 등의 인간 활동에 의한 유기 입자, 황산염, 질산염 입자 등이 대기 중에 어떠한 상대적 분율로 존재하는지 파악할 수 있고, 이러한 분석 결과는 대기 입자의 물리적, 화학적 특성에 대한 명확한 정보를 제공한다. 본 연구에서는 실내외 에어로졸의 화학적 특성 규명을 위해 단일입자 분석을 이용하여 실내외 개개 에어로졸의 화학 조성의 특성을 입자크기에 따라 분석하고, 실내에 미치는 실외 에어로졸의 기여도를 파악하고자 하였다.

2. 연구 방법

2.1 시료 채취 장소 및 방법

지하철 역사 내의 시료 채취는 2004년 12월 16일 ~ 17일, 4호선 혜화역 승강장에서 수행하였다. 그림 1에서 보는 것처럼 시료는 혜화역 승강장의 가운데 위치한 역의 진입 터널로부터 약 95 m 떨어진 곳이며, 면서 철로로부터는 약 4.4 m 떨어진 곳의 높이 2 m

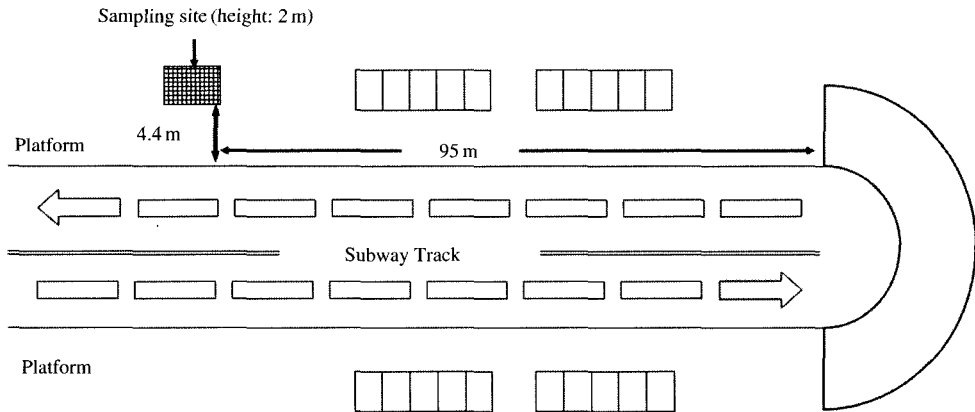


Fig. 1. Sampling site at Hyehwa subway station.

지점에서 채취하였다. 더불어 실외의 시료 채취는 혜화역과 근접해 있는 연건동 서울대학병원 내 보건대학원 옥상(지상 17 m)에서 수행하였다. 시료 채취는 공기 역학적 등가경에 따라 입자상 물질을 채취하기 위해 7단의 May cascade impactor를 사용하였다(May, 1975). cascade impactor의 각 단의 채취 cut-off 입경은 유속 20 L/min에서 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. 그러나 6, 7단에 채취되는 입자는 크기가 작아 EPMA로 분석이 쉽지 않아서 분석하지 않았다. 시료의 채취는 silver foil 위에 하였는데 glass slide ($76 \times 26 \text{ mm}$, 0.075 mm thickness, Menzel-Glaser)에 양면테이프를 silver foil (0.025 mm thickness, 99.95%, Aldrich)을 평평하게 밀착시켜서 붙였다. 실내외 입자 시료 채취 시간은 오전 10시부터 오후 1시, 그리고 오후 1시 30분부터 오후 4시 30분, 실내외 각각 3시간씩 선정하였다. 단일입자 분석에 적당한 개수의 대기 입자 시료를 채취하는데 소요되는 시간은 대기 입자의 크기에 따라 차이가 있는데, 일반적으로 대기 입자의 개수 농도는 입자의 크기가 작아짐에 따라 기하급수적으로 증가하기 때문에 입경이 작을수록 시료 입자의 채취 시간이 짧아진다. 그러므로 평균적인 시료 채취 시간은 가장 작은 크기의 입자를 채취하는 6단은 1분, 5단은 10분 등으로 점차 증가하여 입경이 $16 \mu\text{m}$ 이상인 입자를 채취하는 1단에서는 약 3시간 행하였다. 단일입자 분석을 위해서는 시료 입자들이 묻혀 있지 않고 하나씩 떨어져 있어야 하므로 입자들이 Ag foil 위에 over-

loading 되지 않도록 주의해야 한다. 대기 입자의 조성은 같은 장소일지라도 바람 등의 기상 요소나 새로운 배출원 등에 의하여 시시각각 변하므로, 시료 채취 시간이 4, 5, 6단의 미세 입자들은 대표성과 그 조성의 변화를 보기 위해서 3시간의 시료 채취 시간 동안에 1시간 간격으로 시료를 3회씩 채취하였다. 시료를 채취한 Ag foil은 페트리디쉬에 넣어 밀봉하여, 분석하기 전까지 실온의 데시케이터에 보관하였다. 더불어 실내외 에어로졸의 입자 크기에 따른 분포 측정을 위하여 단일입자분석용 시료 채취 시에 광산란입자계수기(Optical Particle Counter, 이하 OPC)를 이용하여 30분마다 입자 개수 농도를 측정하였다. OPC로 농도 측정이 가능한 입경범위는 $0.3 \sim 25.0 \mu\text{m}$ 이다.

2.2 Low-Z particle EPMA 단일입자분석

방법

실내외 입자의 단일입자분석은 한국기초과학지원연구원 춘천센터의 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 eV 이다. 각 입자의 X-ray 스펙트럼은 EMAX software로 기록하였고 각각의 입자들은 point analysis mode로 분석하였다. 시료 분석 시에 전자빔의 가속 전압은 10 keV , 1 nA 의 beam current, 10초의 X-ray data acquisition time을 사용하였다. 각각의 실내외 에어로졸 시료에 대하여 1,300개씩의 입자를 분석하여, 총 5,200개 입

자에 대한 데이터를 얻었다.

SEM/EDX를 이용하여 개개 실내의 입자들을 분석하여 X-ray 스펙트럼을 얻은 후 X-ray 스펙트럼을 분석하여 개개 입자의 화학종을 파악하는 과정은 여러 단계를 거치는데, 자세한 데이터 처리 과정은 김혜경과 노철언(2003)에 의해 기술된 바 있으며 요약하면 다음과 같다. 먼저 SEM/EDX를 이용하여 얻은 개개 입자의 X-ray 스펙트럼으로부터 AXIL program을 사용하여 입자를 구성하고 있는 각 원소에 의한 X-ray 세기를 구한다. 각 원소의 X-ray 세기와 SEM으로 측정된 입자의 크기 및 형상으로부터 입자를 구성하는 원소들을 정량 분석하여 입자 내에 포함된 각 원소의 몰 조성 %를 계산한다. 특히 C, N, O 등의 낮은 원자 번호 원소의 정량분석을 위해 연속적근법(successive approximations)을 이용한 Monte Carlo 계산을 사용하여(Ro *et al.*, 2003; Ro *et al.*, 1999), 낮은 원자 번호 원소의 matrix effect를 정확히 계산할 수 있으므로 기존의 화학 원소들과 함께 C, N, O 등의 낮은 원자 번호 원소들의 정량 분석이 가능하다. 이로써 개개 입자를 구성하고 있는 각 원소들의 몰 조성 %를 구할 수 있다. 개개 입자를 구성하는 원소들의 몰 조성 비율로부터 입자의 화학종을 판별할 수 있는데, 예를 들어 정량 분석 결과 Ca, C, O 원소의 몰 조성 %가 각각 20, 20, 60%이면 이들 원소의 몰 비는 1 : 1 : 3 이므로 이 입자는 CaCO_3 화학종임을 알 수 있다. 대기 입자의 경우, 개개 입자가 한 가지 화학종으로 구성되는 경우는 매우 드물고 대부분 두 가지 이상의 화학종이 혼재해 있는데 low-Z particle EPMA 단일입자분석법은 두 가지 이상의 화학종이 섞여 있는 입자의 각 화학종의 분포 비율도 분석 가능하다.

이와 같이 여러 종류의 화학종이 혼재하는 경우에 그 조성 비율에 따라 개개 입자를 어느 화학종으로 분류하는 일은 상당한 시간을 요하고 임의적일 수 있다. 또한 각 시료마다 1,300개의 입자를 분석하고 판별해야 하므로 이를 수작업으로 진행하는 것은 상당한 시간을 필요로 하는 작업이다. data 처리 작업 시간의 감축뿐만 아니라 입자의 화학종 판별에 대한 개연성 부여를 위하여 개개 입자의 화학종을 정량적으로 판별해 낼 수 있는 expert system program (Ro *et al.*, 2004)이 개발되었다. 이것은 MS Excel program 중에 macro utility를 이용하여 작성한 것으로써, 개개

입자를 구성하는 각 원소의 몰 조성 % data로부터 5,000여개의 실내의 입자의 화학종을 빠르고 개연성 있게 분류할 수 있다. 한 입자에서 여러 화학종이 발견될 때, 분포 비율이 50% 이상을 차지하는 것을 주 화학종으로 입자를 분류하였고 여러 화학종이 비슷한 비율로 존재하는 입자는 분류하기가 모호하여 others로 분류하였다. 또한 발견 빈도가 분석한 전체 입자의 1% 이내인 소량 존재하는 화학종은 others로 분류하였다.

실내의 입자에는 탄소를 포함하는 입자들이 많이 존재하는데 low-Z particle EPMA 분석방법은 탄소보다 원자량이 큰 원소들만이 분석 가능하여, 유기물에 함유되어 있는 수소를 분석할 수 없기 때문에 유기물 입자의 화학종을 정확히 밝힐 수 없는 문제점이 있다. 이 때문에 다음과 같은 임의적인 기준을 적용하여 탄소가 함유된 입자(carbonaceous)를 유기입자(organic)와 탄소 입자(carbon-rich)로 분류하였다. 먼저 분석 결과 탄소와 산소 원소가 입자의 주된 구성원 일 때는(탄소와 산소의 몰 조성 %의 합이 90% 이상일 때) organic으로 분류하고, 그 중에서 탄소의 몰 조성이 산소의 3배 이상인 경우에는 carbon-rich 입자로 분류하였다. 따라서 organic 입자의 탄소는 유기 탄소(OC), carbon-rich 입자의 탄소는 원소 탄소(EC)와 연관된다.

3. 결과 및 고찰

그림 2는 SEM으로 측정된 지하철 역사와 ambient 대기입자의 전자현미경 이미지(secondary electron image)이다. 지하철 역사에 부유하는 입자들은 선로와 마찰에 의해 생성된 것으로 보이는 모난 형태의 입자 등 매우 다양하고 불규칙한 형상인 반면, ambient 대기입자는 지하철 역사 시료에서의 불규칙한 형상에 반하여 검게 보이는 입자들이 많이 보이고 또한 입자들이 둥근 형상을 하고 있음을 알 수 있다. 형상만으로도 입자들의 화학 조성이 상이할 것임을 알 수 있다. 에어로졸 분석 시 발견된 주된 몇몇 입자의 X-ray 스펙트럼을 그림 3과 4에 보였다. 그림 3은 지하철 승강장 에어로졸의 주된 화학종인 Fe_2O_3 에 대한 스펙트럼의 예이다. 몰 조성으로 Fe_2O_3 와 carbonaceous가 혼재되어 있음을 알 수 있다. 그

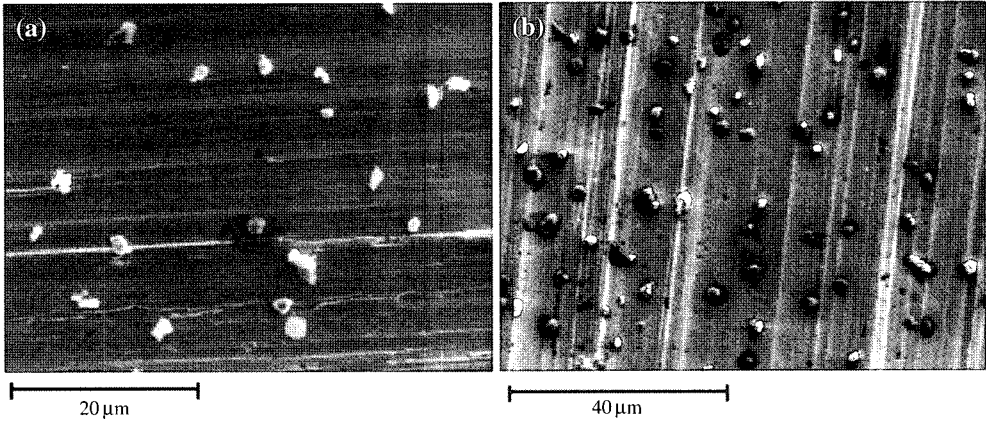


Fig. 2. Exemplar SEM images for atmospheric and indoor aerosols: (a) indoor (Hyehwa subway station), (b) outdoor (Yeongeon-dong).

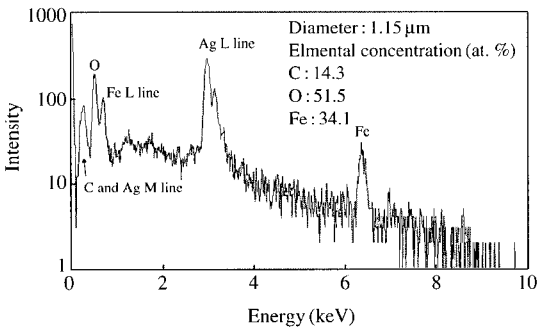


Fig. 3. X-ray spectrum and atomic concentrations of an Fe_2O_3 particle selected from an indoor sample.

림 4는 실외 대기 에어로졸 미세입자 영역에서 많이 발견되었던 $(NH_4)_2SO_4$ 와 organic 입자에 대한 스펙트럼 예이다.

3.1 지하철 승강장에서의 단일입자 분석 결과

겨울철인 2004년 12월 16일과 17일에 지하철 혜화역 승강장에서 채취한 에어로졸을 구성하는 화학적 조성과 각 화학종의 개수분포 비율을 그림 5, 6에 나타내었다. 공기역학적인 입자의 크기별로 채취할 수 있는 May impactor의 1단부터 5단까지의 cut-off diameter는 각각 16, 8, 4, 2, 1 μm 로써 stage 번호가 커질수록 더 작은 크기의 입자들이 채취된다. 그림에서는 지하철역 승강장 에어로졸 중에 발견된 화학종들의 상대적 개수 분포를 May impactor의 각 단, 즉 입

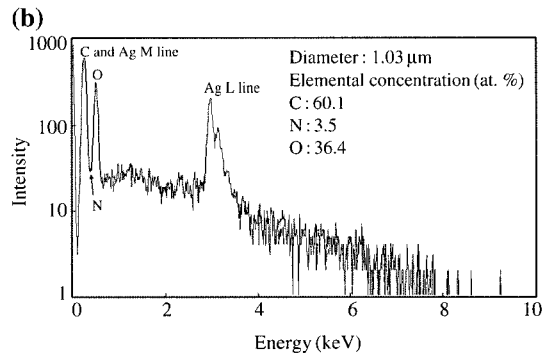
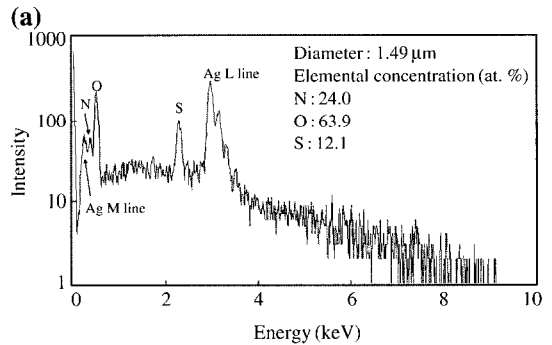


Fig. 4. X-ray spectra and atomic concentrations of (a) an $(NH_4)_2SO_4$ and (b) an organic particle selected from an outdoor sample.

자 크기에 따라 각 화학종의 상대적 입자 개수 분포로 보이고 있다. 일반적으로 1단에서는 100개, 2~5단에서는 300개씩의 개개 입자를 분석하였다. 앞서

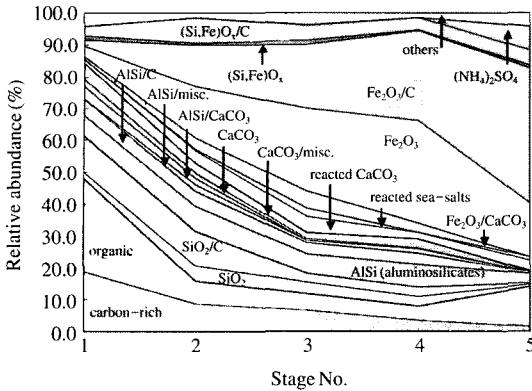


Fig. 5. Size-segregated relative abundances of the chemical species for indoor aerosol collected at Hyeon subway station on Dec. 16, 2004 (Cut-off diameters of May impactor from stage 1 to stage 5 are 16, 8, 4, 2, and 1 μm , respectively).

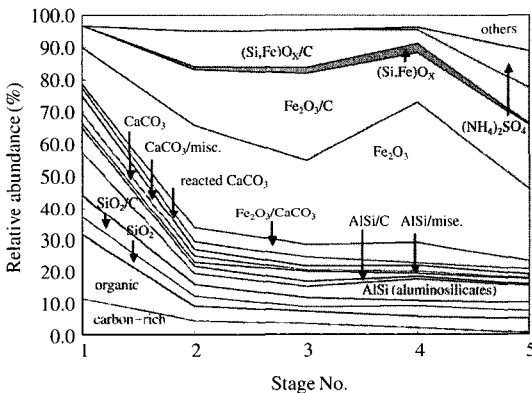


Fig. 6. Size-segregated relative abundances of the chemical species for indoor aerosol collected at Hyeon subway station on Dec. 17, 2004 (Cut-off diameters of May impactor from stage 1 to stage 5 are 16, 8, 4, 2, and 1 μm , respectively).

연습한 바와 같이 실내외에 부유하는 입자는 이동하며 반응, 응집 등 다양한 경험을 하므로 단일 화학종으로 구성된 경우는 매우 드물고 대다수가 두 가지 이상의 화학종이 혼합되어 있는데 입자가 혼합 화학종으로 구성되어 있을 경우에 50% 이상의 몰 조성을 차지하는 주요 화학종으로 분류하였다.

서울 혜화 지하철역 내 승강장에 부유하는 입자에서 발견된 화학종은 carbon-rich, organic으로 분류된 탄소 함유 입자들과 aluminosilicates (AlSi)와 AlSi/C,

AlSi/CaCO₃와 같이 aluminosilicates가 혼재되어 있는 입자들, 그리고 CaCO₃, silicon oxide 등의 토양기원입자, 또한 Fe₂O₃와 같은 화학종이 주로 발견되었다. 전체 분석한 입자 중 가장 큰 분포를 차지하는 화학종은 Fe₂O₃로써 전체 분석한 입자의 45~50%를 차지했다. 그 다음이 aluminosilicates 등의 토양기원입자로써 전체입자의 22~26%를 차지하고 organic과 carbon-rich와 같은 탄소 화합물이 전체의 10~20%를 차지함을 알 수 있었다. 전체 분석 입자의 1% 보다 작은 수로 발견된 입자들은 묶어서 others로 분류하였다.

실외에서 유입되었을 것이라 사료되는 “반응한 CaCO₃”, “반응한 sea-salts” 입자들이 발견되었으며 특히 미세입자 영역에서는 ammonium sulfate가 7~12% 발견되었다.

최근의 연구에 의하면 대기 입자 중 입경이 2.5 μm 미만의 미세입자의 농도와 인체 건강과의 상관관계가 큰 것으로 알려져 있으므로 미세입자의 화학조성이 무엇인지에 대한 관심이 보건 역학적으로 큰 관심사이다 (Schwartz *et al.*, 2002). 따라서 May impactor의 1단부터 5단까지의 cut-off diameter는 각각 16, 8, 4, 2, 1 μm 이므로 1단부터 3단까지의 입자는 조대입자 영역의 것으로, 4단과 5단은 미세입자 영역으로 구별하여 입자 크기에 따른 각 화학종의 분포 비율을 그림 7에 비교하였다. 각각 12월 16일과 17일에 대한 조대입자와 미세입자에 분포하는 화학종의 발견 빈도를 비교한 것이다. 전반적으로 Fe₂O₃ 화학종은 미세입자 영역에서의 분포가 조대입자 영역에서 보다 큰 분포를 보이지만 입자 크기에 관계없이 다른 화학종에 비해 월등히 큰 분포를 보임을 알 수 있다. Fe₂O₃ 이외의 다른 화학종들은 조대입자에서의 분포가 미세입자에 비해 약간 큰 값을 보임을 알 수 있다.

3.2 실외의 서울 연건동에서의 단일입자 분석 결과

겨울철인 2004년 12월 16일과 17일에 지하철 혜화역사 인근에 위치한 연건동의 서울대학병원 내 보건대학원 건물 옥상에서 채취한 대기입자를 단일입자 분석한 결과, 대기입자를 구성하는 화학적 조성과 각 화학종의 개수분포 비율을 그림 8,9에 나타내었다.

실외 대기입자에서 발견된 화학종은 매우 다양한

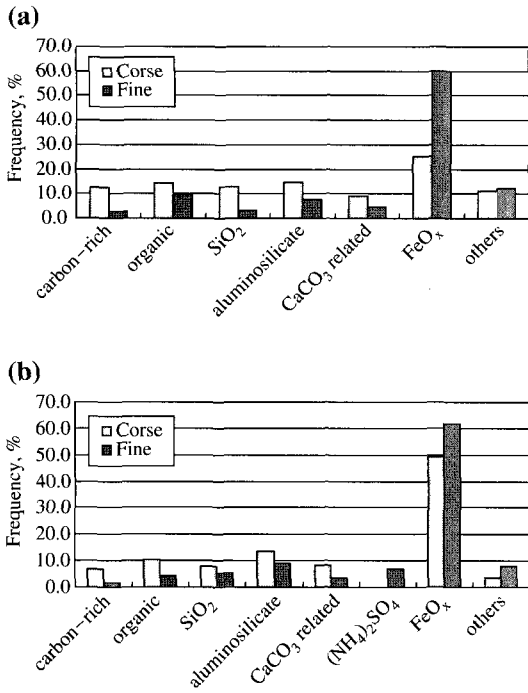


Fig. 7. Frequencies of the major chemical species for indoor aerosol samples collected at Hyeahwa subway station (a) on Dec. 16, 2004, (b) on Dec. 17, 2004.

데 aluminosilicates (AlSi)입자, SiO₂, CaCO₃, FeO_x 등의 토양 기원의 입자를 비롯하여 carbon-rich, organic 등으로 분류된 탄소 함유입자, NaNO₃, (Na,Mg)NO₃, Na(CO₃,NO₃,SO₄) 등의 해염 기원의 입자들 및 (NH₄)₂SO₄ 등의 인위적 기원의 입자들이 발견되었다. 전체 분석한 입자의 1% 이내로 발견된 입자들은 모두 others로 모았는데 시료에 따라 차이가 있지만 수집 종의 화학종이 이에 속한다. 서울 대기입자에서 가장 큰 분포를 보이는 화학종은 aluminosilicates와 organic으로써 분석한 전체입자의 약 20%의 개수 분포를 보였다. 두 시료에서 모두 해염기원의 입자가 10~15% 발견되는데 바람과 풍향 등의 기후 조건으로 인해 해안지방의 영향을 받은 것으로 생각된다. 이들 해염 기원의 입자들은 3, 4단에서 주로 분포하므로 입경이 2~8μm의 크기로 발견됨을 알 수 있다. 그림 10은 조대입자와 미세입자에 분포하는 각 화학종의 발견 빈도를 비교한 것이다. 전반적으로 aluminosilicates (AlSi)입자, SiO₂, CaCO₃ 등과 같은

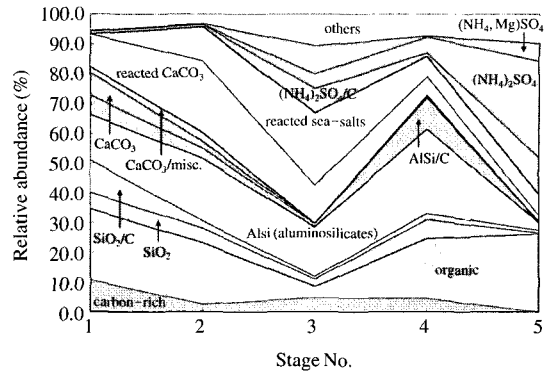


Fig. 8. Size-segregated relative abundances of the chemical species for ambient aerosol sample collected on Dec. 16, 2004 (Cut-off diameters of May impactor from stage 1 to stage 5 are 16, 8, 4, 2, and 1 μm, respectively).

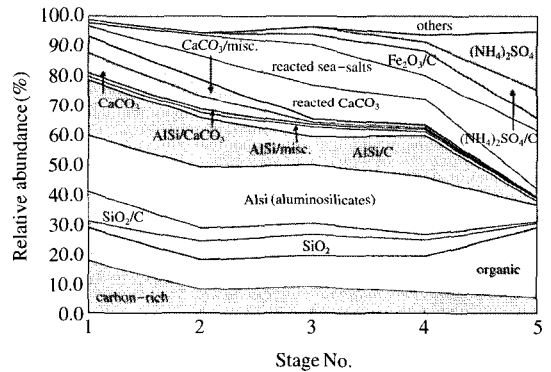


Fig. 9. Size-segregated relative abundances of the chemical species for ambient aerosol sample collected on Dec. 17, 2004 (Cut-off diameters of May impactor from stage 1 to stage 5 are 16, 8, 4, 2, and 1 μm, respectively).

토양 기원의 입자들은 조대입자 영역에서 더 큰 분포를 보이고 organic, (NH₄)₂SO₄ 등의 화학종은 미세입자 영역에서의 분포가 조대입자 영역에서보다 큰 분포를 보여 도시 대기 입자의 특징을 잘 나타내었다.

3.3 지하철 승강장과 실외에서의 입경에 따른 입자 개수 농도 측정 결과

그림 11은 지하철 해화역 역내의 승강장과 해화역 인근의 서울대학병원 보건의학과 건물 옥상에서 측정된 입경에 따른 입자 수 농도를 비교하였다. 그림

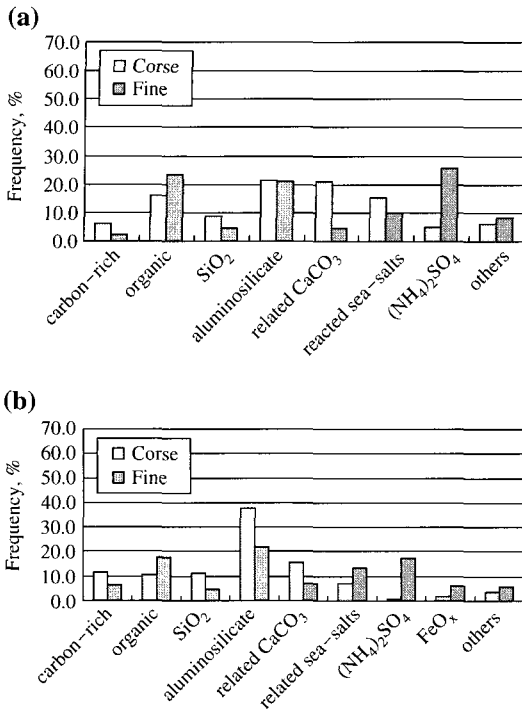


Fig. 10. Frequencies of the major chemical species for ambient aerosol samples collected (a) on Dec. 16, 2004, (b) on Dec. 17, 2004.

11 (a)는 일반 스케일로 나타내어 입자 개수 농도가 큰 값을 보이는 미세입자 영역의 변화를 알아보기 쉽게 하였고, 그림 11 (b)는 로그 스케일로 나타내어 입자 개수 농도가 작은 값을 보이는 조대입자 영역의 농도 변화를 알아보기 쉽게 하였다. 그림에서 볼 수 있듯이 입경이 약 0.5 μ m 이하일 때는 실외의 입자 수 농도가 실내에 비해 크고 0.5 μ m 이상의 크기에서는 실내의 입자 수 농도가 실외에 비하여 2~3 배 큰 값을 보여 0.5 μ m 이하의 크기를 가지는 초미세입자 외에는 지하철 역사 내에 더 많은 입자가 분포함을 알 수 있다. 이는 실내 입자들이 주로 1차 에어로졸이고, 실외 입자는 2차 에어로졸의 영향이 크기 때문이라고 사료된다.

4. 결 론

low-Z particle EPMA 단일입자 분석법을 통해 지

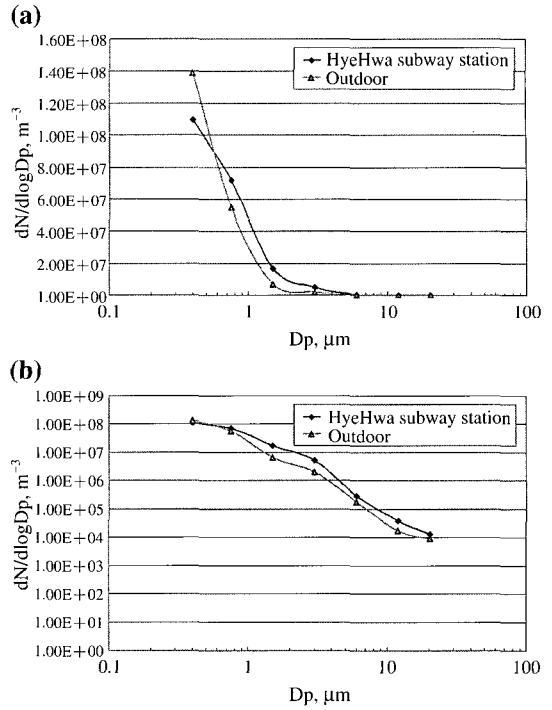


Fig. 11. Particle number concentrations of indoor and ambient aerosols (a) in normal scale, (b) in exponential scale.

하철 역사와 실외 대기 중 개개 입자의 특성을 입경 별로 파악할 수 있었다. 서울 혜화역 승강장에서 채취한 에어로졸의 화학적 특성은 carbon-rich, organic과 같은 탄소 함유 입자가 전체 입자의 10~20%, aluminosilicates (AlSi), AlSi/C, AlSi/CaCO₃, CaCO₃, SiO₂ 등의 토양기원 입자가 전체 입자의 22~26%, 그리고 지하철 운행 시 브레이크 및 레일, 열차 바퀴, 전선의 마모 등의 요인에 의해 배출된 것으로 추정할 수 있는 Fe₂O₃, Fe₂O₃/C 입자가 전체 입자의 45~50%를 나타내었다. 반면에 연건동에서 채취한 실외 에어로졸의 화학적 특성으로는 carbon-rich, organic과 같은 탄소 함유 입자가 전체 입자의 12~22%, aluminosilicates (AlSi), CaCO₃, SiO₂ 등의 토양기원 입자가 전체 입자의 30~47%, NaNO₃, (Na, Mg)NO₃, Na(CO₃,NO₃,SO₄) 등의 해염 기원 입자가 전체 입자의 10~15%, 그리고 미세입자 영역의 (NH₄)₂SO₄와 같은 인위적 기원 입자가 8~15%를 나타내었다. 실내외의 입자 수 농도는 입경 0.5 μ m 이

상에서는 지하철 역사내의 입자 개수 농도가 크지만 0.5 μm 미만에서는 실외 입자 수 농도가 더 높게 관찰되었다. 해화역 승강장 에어로졸 중 실외에서의 영향을 살펴보면 반응한 sea-salts와 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 와 같은 입자들이 실외에 크게 분포하는 날이면, 같은 날 실내의 에어로졸에도 발견되는 것으로 보아 실외 에어로졸이 지하철 역사 내 에어로졸 조성에 영향을 미치고 있음을 추정할 수 있다.

감사의 글

이 논문은 차세대 핵심환경기술개발 사업(과제번호: 2005-09001-0032-0)의 지원에 의하여 연구되었기에 이에 감사드립니다.

참고 문헌

- 김혜경, 노철언 (2003) Low-Z Electron Probe X-ray Microanalysis 분석법을 이용한 해안인근 지역의 대기입자 분석, 한국대기환경학회지, 19(5), 503-513.
- 최형욱, 황인조, 김신도, 김동술 (2004) 분진의 개수농도 및 질량농도에 입각한 서울시 지하철 역사내 오염원의 기여도 결정, 한국대기환경학회지, 20(1), 17-31.
- Adams, H.S., M.J. Nieuwenhuijsen, R.N. Colvile, M.A.S. McMullen, and P. Khandelwal (2001) Fine particle ($\text{PM}_{2.5}$) personal exposure levels in transport microenvironments, London, UK, Sci. Total Environ., 279, 29-44.
- May, K.R. (1975) An Ultimate Cascade Impactor for Aerosol Assessment, J. Aerosol Sci., 6, 1-7.
- Osan, J., I. Szaloki, C.-U. Ro, and R. Van Grieken (2000) Light Element Analysis of Individual Microparticles Using Thin-Window EPMA, Mikrochim. Acta, 132, 349-355.
- Ro, C.-U., J. Osan, and R. Van Grieken (1999) Determination of Low-Z Elements in Individual Environmental Particles Using Windowless EPMA, Anal. Chem., 71, 1521-1528.
- 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, Anal. Chem., 75, 851-859.
- Ro, C.-U., H.K. 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, Anal. Chem., 76, 1322-1327.
- Schwartz, J., F. Laden, and A. Zanobetti (2002) The Concentration-Response Relation between $\text{PM}_{2.5}$ and Daily Deaths, Environ. Health Perspect., 110, 1025-1029.
- Sitzmann, B., M. Kendall, J. Watt, and I. Williams (1999) Characterization of airborne particles in London by computer-controlled scanning electron microscopy, Sci. Total Environ., 241, 63-73.
- Szaloki, I., J. Osan, C.-U. Ro, and R. Van Grieken (2000) Quantitative characterization of individual aerosol particles by thin-window EPMA combined with iterative simulation, Spectrochimica Acta B, 55, 1017-1030.