

중성자 방사화분석법과 Gent SFU 샘플러를 이용한 도시와 농촌지역의 대기분진 (PM₁₀) 관측연구

Study on Airborne Particulate Matter (PM₁₀) Monitoring in Urban and Rural Area by Using Gent SFU Sampler and Instrumental Neutron Activation Analysis

정용삼 · 문종화 · 김선하 · 박광원 · 강상훈¹⁾ · 조승연¹⁾
한국원자력연구소 방사화분석연구실 ¹⁾연세대학교 환경과학과
(1999년 11월 26일 접수, 2000년 9월 7일 채택)

Yong Sam Chung, Jong Hwa Moon, Sun Ha Kim, Kwang Won Park
Sang Hun Kang¹⁾ and Seung Yeon Cho¹⁾

Korea Atomic Energy Research Institute

¹⁾*Department of Environmental Science, Yonsei University*

(Received 26 November 1999; accepted 7 September 2000)

Abstract

The aim of this research is to collect and characterize fine particles (FPM: $\leq 2.5 \mu\text{m}$) and coarse particles (CPM: $2.5 \sim 10 \mu\text{m}$) using a low volume air sampler provided by the IAEA, at urban(Taejon) and rural area (Wonju) for a period of about two years (April 1996 to May 1998) and to promote a use of nuclear analytical techniques for air pollution studies. For the collection of airborne particulate matter (PM₁₀), the Gent stacked filter unit sampler and polycarbonate membrane filters were employed. The concentration of trace elements in collected APM samples were determined by Instrumental Neutron Activation Analysis. For validation of the analytical data, internal quality control were implemented by using both the comparison of the analytical results of standard reference materials (NIST SRM 1648) and interlaboratory comparison for proficiency test (NAT-3). The standard uncertainty was less than 15% and Z-score of two samples were within ± 1 . The monitoring of PM₁₀ mass concentration and elemental concentrations were carried out weekly. The average mass concentration of PM₁₀ in urban and rural areas were $59.2 \pm 36.5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ and $41.4 \pm 23.7 \mu\text{g}/\text{m}^3$, respectively. To investigate the emission source, the enrichment factors were calculated for the fine and coarse particle fractions at two sites, respectively and these values were classified for anthropogenic and soil origin elements.

Key words : airborne particulate matter (PM₁₀), gent SFU sampler, instrumental neutron activation analysis, enrichment factor, emission source

1. 서 론

최근 환경오염에 대한 인식과 규제가 증가하고

패적인 주변환경에 대한 관심이 높아짐에 따라 대기, 물, 토양, 생물 등과 같은 여러가지 환경시료의 분석을 통하여 오염의 정도를 파악하고 오염원을 규명하여 환경관리정책에 반영하려는 노력이 추진

되고 있다. 여러 가지 환경시료중 대기분진 (Airborne Particulate Matter, APM)은 자연적 또는 인위적 발생원에 따라 다양한 원소들을 함유하고 있기 때문에 대기질 (Air Quality)을 평가하는 주요 대기관측시료로 이용되고 있으며, 특히 폐침착율이 높은 PM₁₀ 입자는 장·단기적으로 인체보건에 큰 영향을 미칠수도 있음이 알려졌다. 최근에는 호흡기를 통해 폐까지 축적될 수 있는 PM_{2.5} 입자에 포함된 중금속에 의한 인체에 미치는 영향에 관심이 집중되고 있으며 대기분진의 수집과 측정분석도 입자크기별로 분별하여 실행하고 있다. 대기환경연구에서 측정시료의 중금속 및 유해원소의 분석에 대한 표준적이고 일상적인 분석법의 확립은 오염원의 규명을 위한 필수적인 첫 단계이며 측정자료의 신뢰성을 한층 더 높일 수 있는 필요조건이다. 중성자방사화분석법 (Neutron Activation Analysis, NAA)은 핵반응을 이용하는 핵분석기술 (Nuclear Analytical Technique, NAT)로서 소량의 시료로부터 미소량원소의 비파괴, 동시 다원소분석이 가능한 적용범위가 넓은 고감도 ($10^4 \sim 10^{-4}$ ng)의 분석기술로서 대기분진중의 극미량 원소분석에 적합한 것으로 인식되어 왔으며, 일찌기 Dams *et al.* (1970; 1975)과 Zoller와 Gordon (1970)이 대기분진의 분석에 이용하였고 지금까지 많은 연구보고가 있으나 국내에서는 그 이용 예가 드문편이다. 미국 환경청 (U.S. EPA)에서도 최근에 NAA, XRF 및 PIXE 등의 핵분석법에 바탕을 둔 APM 분석을 위한 표준방법을 발간하여 이용하고 있다 (EPA, 1999). 데이터의 신뢰성이나 객관성 확보를 위한 분석시험법의 표준화 (IAEA, 1992), 국가간 또는 실험실간의 측정 결과의 상호비교 (IAEA, 1999), 인증표준물질 (IAEA, 1995)을 이용한 분석방법의 검증 (Chung *et al.*, 1995) 등은 분석실험실이 기본적으로 수행해야 할 숙련도 시험의 하나이며 최대 측정 분석능력의 구축을 위한 필수적인 사항이다. 이와 관련하여 우리나라는 국제원자력기구 (IAEA) 주관의 국제협력사업 (UNDP/RCA/IAEA Project on Air Pollution and Its Trends; 1993-2002)에 참여하고 있으며, NAA, PIXE, XRF 등과 같은 핵분석기술을 비롯하여 ICP, AAS 등을 이용한 대기환경오염 응용연구를 지역간 협동연구과제로 수행하고 있으며 (Chung *et al.*, 1997a, b, 1999), 각 분석기술에 대한 절차서 및 이용자를 위한 연구자료의 평가 및 해석

을 위한 표준절차도 발간될 예정이다.

본 연구는 국제원자력기구에서 제공한 저용량 표준샘플러, Gent SFU샘플러 (Maenhaut 1995; Hopke *et al.*, 1995)를 이용하여 대기분진중의 미세입자와 조대입자를 분별 수집하였으며, 중성자방사화분석을 대기분진중의 미량원소를 정량하는데 적용하였으며 분석정도관리를 위한 인증표준시료의 분석과 실험실간 비교시험을 수행하여 분석절차를 확인하였고, 두 지역에서 수집된 대기분진의 계절별, 입자크기별 질량농도의 측정 및 시료내 미량원소를 정량하여 농도분포를 구하고 원소들의 주발생원을 추정하였다.

2. 실험 및 방법

2.1 시료채취 및 처리

대기분진의 포집을 위하여 오염수준에 차이가 있을 것으로 예상되는 두 지역, 즉 도시지역 (대전)과 비교적 청정한 농촌지역 (원주)을 임의로 선정하였고, 추천된 방법 (AS 2922, 1987)에 따라 각 지역의 2층 건물옥상위에 1.8 m 높이로 설치한 두 대의 저용량 분진샘플러 (Gent stacked filter unit)로 동력학적 입자크기에 따라 미세입자 (fine particle, FPM: $\leq 2.5 \mu\text{m}$)와 조대입자 (coarse particle, CPM: $2.5 \sim 10 \mu\text{m}$)로 구분하여 polycarbonate membrane filter ($\phi 47$ mm, Nuclepore[®])상에 수집하였다. 분진시료는 1996년 4월부터 1998년 5월까지 약 2년간 포집하였으며 2주에 1회씩 주중에 실시하였다. 그림 1에는 대기분진 샘플러의 2단 필터장치의 구조를 도시하였으며, 진공게이지, 유량계, 용량계, 타이머 등으로 구성된 진공펌프와 연결하여 포집하였다. 측정자료의 해석을 위해 시료 포집시기의 환경 기상조건 (기압, 온도, 상대습도, 풍향, 풍속, 날씨)들을 기록하였으며, 초기유량은 약 18 l/min로 조정하여 24시간동안 포집하였으며 평균 유량과 총공기량은 각각 16 l/min에 약 23 m³이었다. 샘플러는 각 시료포집장소에 설치하기 전에 동일한 조건하에서 두 샘플러의 성능을 비교시험한 결과, 압력, 유량, 유속 및 분진수집량 등에서 약간의 차이를 보이고 있었으나 무시할 수 있는 정도임을 확인하였다. 포집된 필터시료는 항온 (25°C), 항습상태 (50%)의 저장고에서 1일간 보관한 후 전기적 하전을 중화시키기 위해 ²¹⁰Po선원이 넣어진 저울 (Mettler, readability: 1 μg)에서 칭량하였

다. 포집된 분진의 질량 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)은 포집한 후의 필터 무게 (w_a)에서 포집전 필터의 무게 (w_b)를 빼서 측정하였으며 분진의 질량농도 (C_{APM})는 이 값을 총공기량 ($V_i = R_f \cdot t_c$, 여기서 R_f 는 평균유량, t_c 는 포집시간)으로 나누어 구하였다. $C_{APM} = (w_a - w_b)/V_i$ 대기분진 인증표준물질 (NIST SRM 1648)을 인증서에 기록된 추천된 전처리 방식에 의해 105°C의 Dry Oven에서 8시간동안 건조 시킨 후, 분석조건에 따라 10~200 mg씩을 칭량하여 묽은 질산용액 (1:5)으로 세척한 1 ml의 폴리에틸렌 캡슐에 넣고 가열 밀봉하였다. 캡슐의 불순물 농도를 확인하기 위하여 바탕시험을 하였다.

실험실간 비교 및 숙련도시험의 하나로 IAEA의 데이터 상호비교프로그램 (IAEA, 1999)에 따라 인공적으로 제작된 필터상 분진 및 분말의 분진시료 (평균 2.5 μm 의 입자범위와 3.2 μm 의 최대입자)를 비교분석하였다. 필터상 분진시료의 제작과정을 그림 2에 나타냈다. 한 बै치에서 50개씩의 필터를 제작하였으며 필터위에 침적된 평균 질량은 $741.5 \pm 40.0 \mu\text{g}$ (RSD 5%)이었으며, 밀도는 약 0.08 mg/cm^2 이었다. 또한 micro-XRF를 이용하여 Fe로 검증한 필터상 분진의 중심부분의 변화도는 시료 균질도와 기기 정밀도를 포함하여 3~4%이었다.

2.2 시료 조사 및 방사능 계측

분석시료의 방사화를 위하여 한국원자력연구소의 연구용원자로 (HANARO)의 중성자 조사시설인 기

송관 ($\phi_{th} = 1.7 \times 10^{13} \text{ n}/\text{cm}^2 \cdot \text{sec}$)을 이용하였다. 모든 시료는 조사시간동안의 중성자속의 차이등에 영향을 받지 않게 동일한 기하학적 조건에서 조사하여 분석오차를 최소화시켰으며, 정확한 중성자속과 변동을 측정하기 위하여 activation wire (Au, Cu, Mn, Fe : Reactor Exp. 회사의 순도 99.99%)를 사용하였다. 조사된 시료의 특정 방사성 핵종으로부터 방출되는 특성 감마선을 반감기에 따라 구분된 일정시간동안 계측하여 각 원소의 방사능 계수율을 측정하였다. 방사능 계측에 사용한 고순도의 게르마늄 반도체 검출기는 EG&G ORTEC사 제품으로서 25% relative efficiency, ^{60}Co 의 1332 keV에서 1.9 keV FWHM 및 Peak to Compton ratio가 45:1이며, 10cm 두께의 납으로 차폐시켜 자연방사능 및 외부 방사선의 영향을 최소화하였고, 데이터 수집 및 해석을 위한 16K-Multichannel Analyzer (MCA)와 personal computer에 연결하였다. 또한 에너지 및 검출효율을 교정해주기 위해 NIST로부터 보증받은 NEN사의 디스크형 표준 복합선원을 사용하였다 (에너지교정 표준불확도: <0.1%, 표준선원의 불확도를 포함한 검출효율 표준불확도: <3%). 통계적 오차를 줄이기 위해 계측시간을 알맞게 조절하였으며, 불감시간은 5% 이하로 유지하였으며, 감쇠 및 pile-up의 보정은 MCA와 주증폭기에서 자동적으로 수행되도록 감마선 계측시스템을 구성하였다. 분석에 적용한 시료의 조사시간 (T_i), 냉각시간 (T_d) 및 계측시간 (T_c)은 시료에 따른 각 원소의 함량조성 및 중성자속에 따라

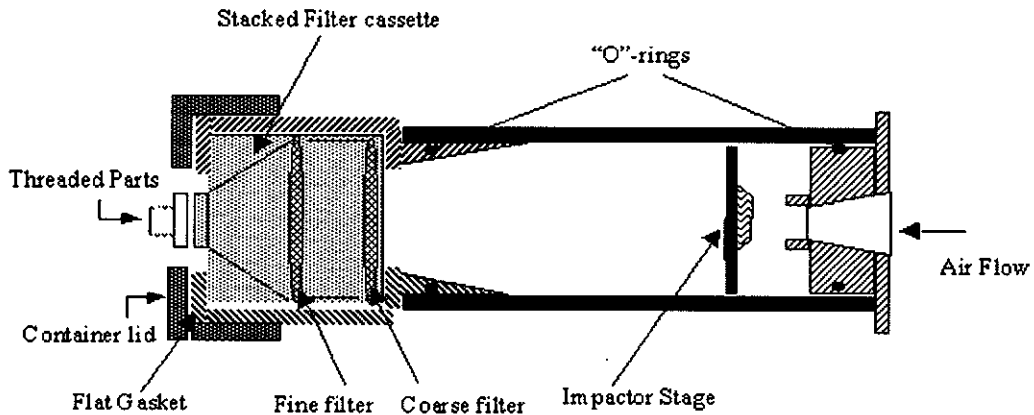
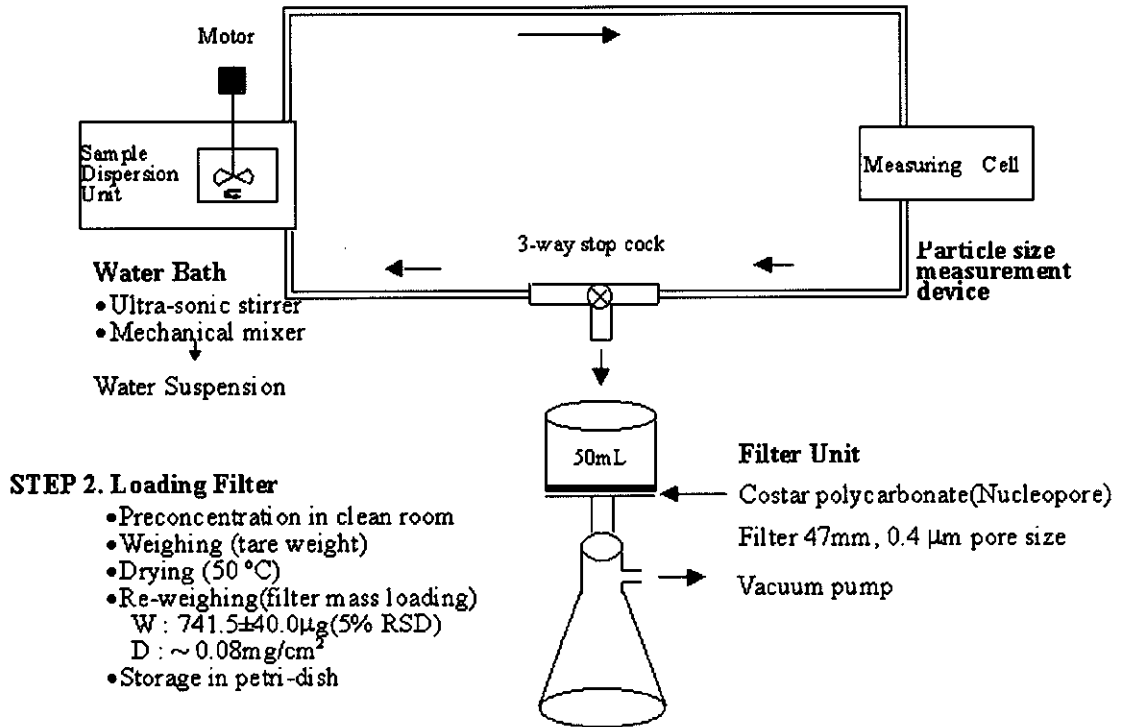


Fig. 1. Blown-up view of the black polyethylene container with a stacked filter cassette inside.

STEP 1. Starting material

Urban dust (16-20mg)
 1L Distilled water + Surfactant(TX-100, 0.1% v/v)



STEP 2. Loading Filter

- Preconcentration in clean room
- Weighing (tare weight)
- Drying (50 °C)
- Re-weighing (filter mass loading)
 $W : 741.5 \pm 40.0 \mu\text{g} (5\% \text{ RSD})$
 $D : \sim 0.08 \text{ mg/cm}^2$
- Storage in petri-dish

STEP 3. Homogeneity and Stability

- Homogeneity was assessed by micro-XRF : Fe
- Variation of filter : 3-4%
- Stability was assessed by weighing

Fig. 2. Equipment for the loading on filter of urban dust.

조절될 수 있으므로 함량이 알려진 표준시료를 이용한 예비실험을 행하여 최적의 조건을 결정하였다 (Chung *et al.*, 1999).

2.3 데이터처리 및 함량계산

계측된 감마선 스펙트럼 및 피이크 분석자료로부터 원소의 농도를 계산하기 위하여 중성자방사화분석용 통합 전산프로그램 (Labview)을 사용하였다. 즉 기본 방사능 생성식을 이용하여 계측 데이터에 의해 얻어진 각 원소의 계측방사능, 계측효율 및 조사시간 등의 조건을 정해주면 각 핵종의 핵데이터

(IAEA, 1987; Erdthmann, 1976)를 사용하여 각 원소의 농도, 계측오차 및 정량분석 한계값을 계산할 수 있다. 특성 피이크의 계측 방사능은 Covell법 (Covell, 1959)에 의해 감마선 스펙트럼상에 나타나는 총 피이크 면적에서 백그라운드 면적을 감한 알짜 피이크 면적에 의해 계산할 수 있다. 계측된 피이크의 통계적 오차는 방사능계측통계에서 이용하는 오차의 파급 (error propagation)에 따라 계산되었으며, $\{\text{gross area} + (\text{background error})^2\}^{1/2}$ 의 값을 알짜 피이크면적으로 나누어준 값이다. 또한 정량분석 한계값의 계산은 Currie의 정의에 따라 핵데이터, 중성

자속, 계측효율 및 통계오차 등에 의해 기인하는 계통오차와 무작위 오차에 의한 불확도의 허용범위가 10% 이내일 때 아래의 식을 사용하였다 (Currie, 1968; Detection Limit of Quantification = $(K_Q^2/2)[1 + \{1 + (8B/K_Q^2)\}^{1/2}]$). 위의 식에서 B는 백그라운드 계측수, K_Q 는 100을 허용하는 불확도 %로 나누어 준 값이다. 즉 10% 불확도일 경우 K_Q 의 값은 10이 된다. 미량성분원소의 검출한계는 측정된 농도값의 0.01~0.5배 수준이었다. 데이터의 통계적 처리는 Microsoft Excel (version 7.0) 프로그램을 이용하였다. 분진중의 원소의 농도 (C_{el} , $\mu\text{g}/\text{m}^3$)는 필터의 단위면적당 원소의 농도를 구하고 보정인자를 취한 후 2.1항에서 구한 수집기간동안의 샘플러의 총공기량 (V_t)으로 나누어 구하였다. $C_{el} = \{(C_o \cdot f) \cdot A_f\} / V_t$, 여기서 C_o 는 분석한 필터에 대한 원소의 농도, f 는 보정인자, A_f 는 필터의 총면적이다. 각 원소의 개략적인 배출원 규명을 위하여 농축계수 (Enrichment Factor, EF)를 구하였으며 이 결과에 따라 분류된 원소 집단의 대표원소들과 대기분진의 입자크기에 따른 상관성을 고찰하였다.

3. 결과 및 토의

3.1 표준시료의 분석 및 상호비교연구

분석측정을 할 때는 실험실의 품질관리 및 보증, 표준화된 절차 (SOP, GLP)를 엄격히 적용해야하며 실험실간 비교 숙련도시험이나 인증표준물질을 이용한 시험방법이 있다. 따라서 두방법으로 분석절차의 검증을 수행하였다. 정용삼 등 (1999)에서 제시하였던 정해진 분석조건으로 인증표준물질 (NIST SRM 1648)을 분석하여 분석결과를 표 1에 나타냈다. 12종 원소의 측정값을 보증값과 비교할수 있었으며 나머지 원소는 참고값과 비교하였다. 몇가지 원소를 제외하고 10% 이내의 상대오차를 보였다. 또한 NAA 분석과정 (시료준비, 시료조사, 시료계측 및 데이터 처리)에서 발생할 수 있는 각 성분에 대한 표준불확도, 즉 각 원소의 통계적 오차와 비통계적 오차를 합성한 총 측정불확도를 평가하였으며, Currie의 정량한계로서 검출한계를 계산하여 표 1에 평균값과 함께 나타냈다.

두 종류의 IAEA 표준시료 (도시분진 및 필터상 분진시료)를 이용한 분석법간 (NAA, PIXE, XRF,

AAS) 및 실험실간 (39개 실험실) 데이터 상호비교 연구를 수행하였으며 표 2와 표 3에 각각 분석결과를 나타냈다. 표의 마지막 란에는 신뢰도 및 숙련도 평가지표로써 전체 평균값, μ 와 표준편차, σ 그리고 각 실험실의 평균값, χ 으로부터 구한 z-score ($(\mu - \chi) / \sigma$)를 나타냈으며 전체 29원소중 Cu, Cd, Sm, Ti 등 몇 개 원소를 제외하고 모두 $-1 < z < +1$ 사이에 들어오는 좋은 결과를 얻었으며 객관적인 분석수행 능력은 비교적 우수한 것으로 평가할 수 있었다. 분진시료중 Au, Cs, Eu, Hf, Sm, Ta, W, Yb의 결과와 필터상시료에서 Au, Cd, Ce, Cs, Eu, Hf, Hg, La, Sb, Sm, Th, U에 대한 결과는 NAA에 의해서만 얻어진 결과와 비교한 것이다.

3.2 공필터의 분석

포집된 각 FPM과 CPM 분진시료는 소량으로 필터와 함께 비파괴분석을 하기 때문에 분진중의 원소의 정확한 농도를 구하기 위해서는 미리 공필터중의 불순물 농도를 측정후 필요에 따라 보정을 해야한다. 특히, 저용량 샘플러에 의해 포집되는 분진의 양이 상대적으로 적어 농도가 낮기 때문에 공필터의 분석은 필수적으로 선행되어야 한다. 표 4에는 시료포집에 사용한 두 필터에 대한 분석결과를 나타냈다. Polycarbonate membrane 필터는 단수명 핵종의 분석에 방해가 되는 Al, Cl, Mn, Br, Na 등과 같은 원소와 Cr, Ti, V 등과 같은 목적원소의 농도가 상대적으로 낮은 것으로 나타났으며 중성자 방사화 분석에 적합한 것으로 평가하였다.

3.3 대기분진의 분석

3.3.1 대기분진농도의 비교

분진시료는 1996년 4월부터 1998년 5월까지 약 2년간 포집하였으며 포집일자별 도시지역과 농촌지역에 대한 FPM과 CPM의 질량농도를 그림 3에 나타냈다. 계절별 분진농도의 변화를 그림 4에 나타냈다. 두 지역간의 분진농도는 다른 변화를 보였으며, 특히 봄철에 연도별로 더 큰 변화를 보였다. 도시지역과 농촌지역에 대한 총분진의 평균질량농도와 입자크기에 따른 분진농도의 비율을 구하여 표 5와 표 6의 마지막 란에 나타냈다. 전 측정기간동안의 도시지역과 농촌지역의 PM₁₀ 대기분진의 평균농도는 각

Table 1. Analytical results of urban particulate matter, NIST SRM 1648 by INAA.

Element	Nuclide	Exp. value (mg/kg)			Detection limit**	Certified value***	Relative error (%)
		Range (n=30-50)	Mean	Total* uncertainty (%)			
Al(%)	²⁸ Al	2.42~3.99	3.472	0.16 (4.7)	0.782	3.42±0.11	1.5
As	⁷⁶ As	89.7~146	103	5 (5.0)	16.8	115±10	10.5
Au	¹⁹⁸ Au	0.036~0.069	0.05	0.01 (23)	0.04		
Ba	¹³¹ Ba	610~894	730	47 (6.4)	242	(737)	
Br	⁸² Br	441~580	524	23 (4.5)	2.9	(500)	
Ca(%)	⁴⁹ Ca	0.588~0.845	0.708	0.085 (12.0)	0.18		
Cd	¹¹⁵ Cd	67~86.1	76.6	4.05 (5.3)	18.6	75±7	2.1
Ce	¹⁴¹ Ce	41.4~48.6	44.9	2.04 (4.5)	0.88	(55)	
Cl(%)	³⁸ Cl	0.399~0.605	0.479	0.022 (4.6)	0.109	(0.45)	
Co	⁶⁰ Co	16.8~20.5	7.62	0.38 (5.0)	0.19	(18)	
Cr	⁵¹ Cr	382~412	397	17 (4.4)	2.1	403±12	1.5
Cs	¹³⁴ Cs	2.6~3.6	3.11	0.16 (5.2)	0.44	(3)	
Cu	⁶⁶ Cu	565~642	595	67 (11.2)	1940	609±27	2.3
Dy	¹⁶⁵ Dy	2.4~4.2	3.25	0.55(16.8)	9.6		
Eu	¹⁵² Eu	0.75~0.79	0.77	0.02 (2.6)	0.05	(0.8)	
Fe(%)	⁵⁹ Fe	3.38~3.82	3.601	0.161 (4.5)	0.016	3.91±0.1	7.9
Hf	¹⁸¹ Hf	4.03~4.83	4.34	0.57 (13.2)	0.19	(4.4)	
Hg	²⁰³ Hg	2.72~4.85	3.67	0.63 (17.2)	6.1		
I	¹²⁸ I	20.1~27.6	23.3	2.84 (12.2)	110	(20)	
In	^{116m} In	0.92~1.43	1.12	0.20 (17.9)	3.6	(1.0)	
K(%)	⁴² K	0.967~1.22	1.051	0.118 (11.2)	0.460	1.05±0.01	0.2
La	¹⁴⁰ La	36.8~38.4	37.7	1.68 (4.5)	0.6	(42)	
Lu	¹⁷⁷ Lu	0.44~0.62	0.51	0.05 (10.5)	1.5		
Mn	⁵⁶ Mn	618~1060	845	36 (4.3)	11.3	(860)	
Mo	⁹⁹ Mo	31.3~49.6	37.5	6.60 (17.6)	450		
Na(%)	²⁴ Na	0.340~0.520	0.406	0.018 (4.5)	0.005	0.425±0.002	4.5
Nd	¹⁴⁷ Nd	24.8~31.9	28.0	2.63 (9.4)	68		
Rb	⁸⁶ Rb	47.0~66.1	53.7	3.94 (7.3)	10.3	(52)	
Sb	¹²⁴ Sb	43.6~44.1	43.8	1.98 (4.5)	0.36	(45)	
Sc	⁴⁶ Sc	6.0~6.1	6.05	0.27 (4.5)	0.03	(7)	
Se	⁷⁶ Se	22.4~23.5	22.8	0.54 (2.4)	1.3	27±1	15.4
Sm	¹⁵³ Sm	4.8~5.2	5.09	0.24 (4.7)	0.31	(4.4)	
Ta	¹⁸² Ta	5.4~0.2	8.44	1.46 (17.3)	350		
Th	²³³ Pa	6.6~8.7	7.73	0.35 (4.5)	0.19	(7.4)	
Ti(%)	⁵¹ Ti	0.24~0.58	0.41	0.03 (6.5)	0.499	(0.40)	
U	²³⁹ Np	2.9~3.6	3.05	0.37 (12)		5.5±0.1	44.5
V	⁵² V	104~173	139	7.3 (5.3)	62.4	140±3	0.7
W	¹⁸⁷ W	3.8~6.4	5.3	0.96 (18.1)	3.4	(4.8)	
Yb	¹⁷⁵ Yb	2.21~3.38	3.09	0.43 (14)	4.7		
Zn(%)	⁶⁵ Zn	0.397~0.63	0.433	0.019 (4.5)	0.016	0.476±0.014	9.0

* Total uncertainty (% unit) are expressed the sum of type A uncertainties (repeating and counting) and type B uncertainties (weighing, flux monitoring, standards and detection efficiency).

** Currie's definition : $L_Q = (K_Q^2/2) \{1 + \{1 + (8B/K_Q^2)\}^{1/2}\}$.

*** Data in parenthesis are those of informative values.

각 $59.2 \pm 6.5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 과 $41.4 \pm 23.7 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 이었고 농촌 지역의 분진농도는 도시지역 분진농도의 약 70%수준이었다. 이 비율은 도시지역의 오염수준이 높을 경우 더 작아지며, 보고된 바에 의하면 외국의 경우

50%까지 차이가 있는 것으로 되어있다. 예상대로 도시지역의 분진농도가 농촌지역보다 높았으며 큰 표준편차는 일별, 계절별 농도변화가 컸었음을 나타낸다. 입자크기간 비교에서는 조대입자가 미세입자

Table 2. Results of statistical data treatment for a measured elements in urban dust. Unit in mg/kg. Confidence level is 95%.

Element	Range	Overall mean	Standard deviation	This work (Mean ± SD)	Z-score*
Ag	1.19~1.58	1.388	0.187	1.58 ± 0.31	1.03
Al	30240~42100	36290	2755	36596 ± 1265	0.1
As	16.66~32.0	24.23	3.49	24.6 ± 3.14	0.1
Ba	600~700	642.9	38.5	620 ± 78	-0.6
Br	29.92~49.85	38.12	5.65	36.1 ± 1.4	-0.4
Cd	0.56~10.60	4.45	3.36	31.4 ± 7.97	8.0
Ce	25.0~39.86	34.498	4.61	34.1 ± 2.85	-0.1
Cl	1744~4055	2873	598	2485 ± 176	-0.6
Co	12.1~16.8	14.52	1.25	14.5 ± 0.21	0.0
Cr	190~274	236.5	20.7	234 ± 3	-0.1
Cs	2.10~4.81	3.752	0.78	3.5 ± 0.1	-0.3
Cu	463~1040	767.6	133.7	1021 ± 236	1.9
Eu	0.58~0.72	0.658	0.07	0.69 ± 0.02	0.5
Fe	35800~46932	40697	2804	39214 ± 687	-0.5
Hf	2.10~2.83	2.531	0.23	2.55 ± 0.04	0.1
K	10380~13967	12318	1033	12226 ± 1940	-0.1
La	15.65~21.21	18.146	1.76	19.7 ± 0.36	0.9
Mn	653~948	808.04	84.63	814 ± 30	0.1
Na	5830~6920	6461	316	6337 ± 144	-0.4
Rb	43.66~67.50	55.656	6.07	52.7 ± 3.67	-0.5
Sb	93.68~144.0	113.998	13.91	117.0 ± 1.64	0.2
Sc	4.44~6.07	5.42	0.48	5.69 ± 0.08	0.6
Se	5.15~8.60	6.431	1.10	7.32 ± 0.39	0.8
Sm	2.36~2.80	2.574	0.14	2.80 ± 0.04	1.6
Th	4.12~5.49	5.051	0.43	4.96 ± 0.1	-0.2
Ti	1600~2890	2219	327	2890 ± 637	2.0
V	68.3~125	94.27	13.47	99.0 ± 7.14	0.4
W	5.63~7.10	6.598	0.59	5.63 ± 0.80	-1.6
Zn	2950~5276	3976	571	3766 ± 63	-0.4

* Z-score : (laboratory mean-overall mean) / standard deviation. 95% confidence level.

** Ref. : A. Bleise and B. Smodis, IAEA Report on the intercomparison run NAT-3 for the determination of trace and minor elements in urban dust artificially loaded on air filters, NAHRES-43, Vienna, August 1999.

보다 더 큰 변화를 나타냈다. 두 지역의 총분진량에 대한 기하학적 평균농도는 각각 48.4 µg/m³과 35.8 µg/m³이었으며, 두 평균농도로부터 대수-정규분포 함수에 가까운 것으로 추정할 수 있다. 한편, PM₁₀ 분진농도는 국내 대기환경기준치(80 µg/m³, 24시간 기준)에 비해 크게 낮은 수준으로서 농촌지역이 더 낮았으며, 시료포집장소가 다른지역에 비해 비교적 청명하였음을 가르킨다.

3. 3. 2 원소농도의 비교

포집한 필터상 대기분진시료로부터 중성자 방사

Table 3. Results of statistical data treatment for a measured elements in loaded filter sample. Unit in mg/kg. Confidence level is 95%.

Element	Range	Overall mean	Standard deviation	This work (Mean ± SD)	Z-score*
Al	16628~52555	34093	8631	36459 ± 2333	0.3
As	21.64~24.44	23.016	0.93	23.84 ± 2.86	0.9
Ba	58.74~877.4	752.78	101.57	849.7 ± 356.8	1.0
Br	2.81~141.2	59.98	49.15	3.0 ± 0.22	-1.2
Ce	4.16~49.3	33.623	15.22	42.38 ± 8.05	0.6
Cl	180~3205	1425.9	846.8	699 ± 147	-0.9
Co	1.49~40.19	18.81	9.35	16.27 ± 0.98	-0.3
Cr	67.32~785.12	411.86	197.92	353.14 ± 38.85	-0.3
Cu	623.69~983.61	806.65	97.85	827.66 ± 256.6	0.2
Fe	38158~61760	48314	5762	49086 ± 3288	0.1
Hf	3.05~4.08	3.483	0.37	3.58 ± 1.29	0.3
K	8248~11200	9792	897	10373 ± 581	0.6
La	17.63~27.19	21.85	3.17	24.06 ± 1.88	0.7
Mn	315.91~834.37	558.42	121.34	493.4 ± 14.3	-0.5
Na	2213~4171	3362	594	3775 ± 30.2	0.7
Sb	104.8~139.8	127.4	10.5	135.9 ± 14.9	0.8
Sc	5.56~7.28	6.327	0.46	7.28 ± 0.42	2.1
Sm	1.75~4.25	3.1	0.89	7.48 ± 1.57	4.9
Ti	1827~3506	2596	426	2449 ± 58.8	-0.3
V	25.0~141.7	94.49	29.66	89.61 ± 11.65	-0.2
Zn	2401~5000	3981	591	4370 ± 323	0.7

* Z-score : (laboratory mean-overall mean) / standard deviation. 95% confidence level.

** Ref. : A. Bleise and B. Smodis, IAEA Report on the intercomparison run NAT-3 for the determination of trace and minor elements in urban dust artificially loaded on air filters, NAHRES-43, Vienna, August 1999.

Table 4. Blank elemental concentrations in membrane filter used in low volume sampler.

Element	Concentration (ng/cm ²)	
	Coarse filter	Fine filter
Al	6.55 ± 1.31	1.24 ± 0.9
Br	22.1 ± 1.72	13.3 ± 0.55
Cl	17.7 ± 3.94	9.68 ± 2.33
Co	2.28 ± 0.33	2.08 ± 0.37
Cr	8.85 ± 2.00	11.1 ± 2.58
Cu	0.39 ± 0.18	0.38 ± 0.09
I	0.042 ± 0.020	0.04 ± 0.03
In	0.001 ± 0.0007	0.0015 ± 0.0006
Mg	5.06 ± 2.01	3.70 ± 6.87
Mn	0.11 ± 0.01	0.10 ± 0.06
Na	3.50 ± 1.61	5.34 ± 6.07
Nd	6.52 ± 2.92	4.43 ± 2.95
Sr	1.77 ± 1.23	1.96 ± 0.33
Ti	1.00 ± 0.87	0.77 ± 0.68
V	0.005 ± 0.002	

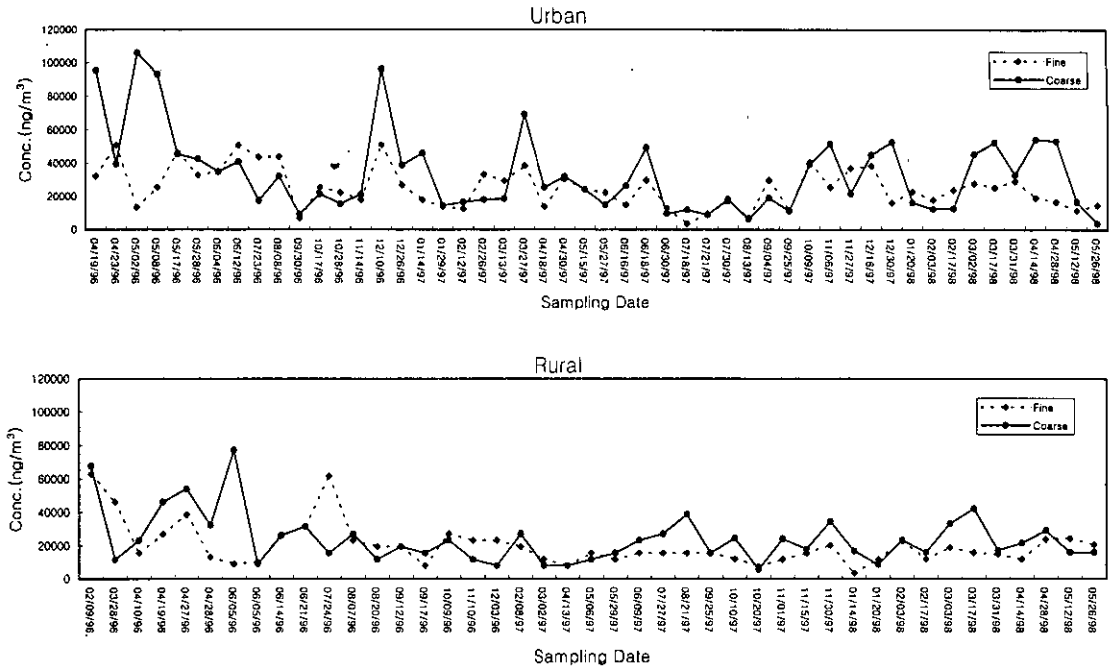


Fig. 3. Mass concentration distribution of FPM/CPM with sampling date.

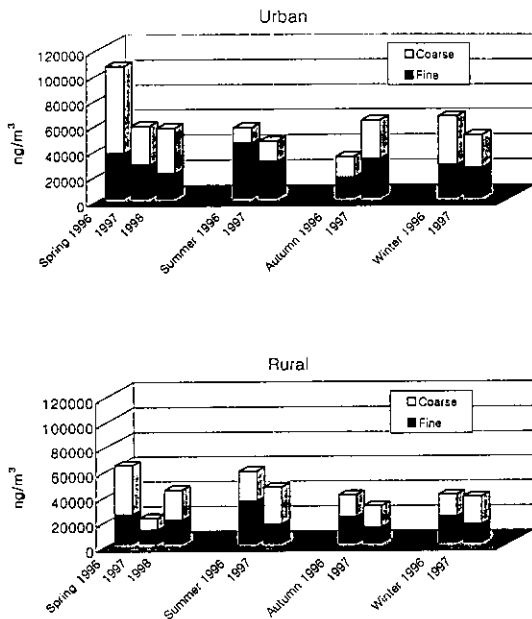


Fig. 4. Seasonal distribution of mass concentration of air filtered sample (FPM/CPM) at urban and rural site. (1996. 4~1995. 5).

화분석법에 의해서 21종 원소(Al, As, Br, Ce, Cl, Co, Cr, Cu, Fe, K, I, La, Mn, Na, Sb, Sc, Se, Sm, Ti, V, Zn)의 농도를 구하였으며 전 수집기간에 대한 FPM과 CPM의 지역별 평균농도로 계산하여 그림 5에 나타냈다. 전반적으로 원소의 평균농도는 도시 지역이 높은 것으로 나타났으며 그림의 왼쪽에 있는 토양으로부터 기인된 원소들(Al, Ca, K, Fe, Mn, Ti 등)의 농도는 CPM에서 높게 나타난 반면 그림의 오른쪽에 있는 인위적 발생원으로 추정되는 중금속 원소들(As, Br, Cl, Cr, Cu, Sb, Se, V, Zn 및 REs 등)의 농도는 FPM에서 높게 나타났다. 이것은 호흡기를 통해 폐까지 축적될 수 있는 미세입자가 인체에 더 큰 영향을 줄 수 있음을 반증한다. 그림 6과 그림 7에는 계절별 평균농도로 분류하여 나타냈다. 계절별 비교에서, 일반적으로 FPM과 CPM 모두에서 토양기인 원소와 중금속 원소의 농도는 봄철과 겨울철이 여름철과 가을철보다 약간 높게 나타났으며 CPM의 경우에 토양으로부터 기인된 원소의 농도는 봄철에 높게 나타났으며 도시지역이 농촌지역보다 약간 높은 것으로 나타났다. 황사현상이 다른

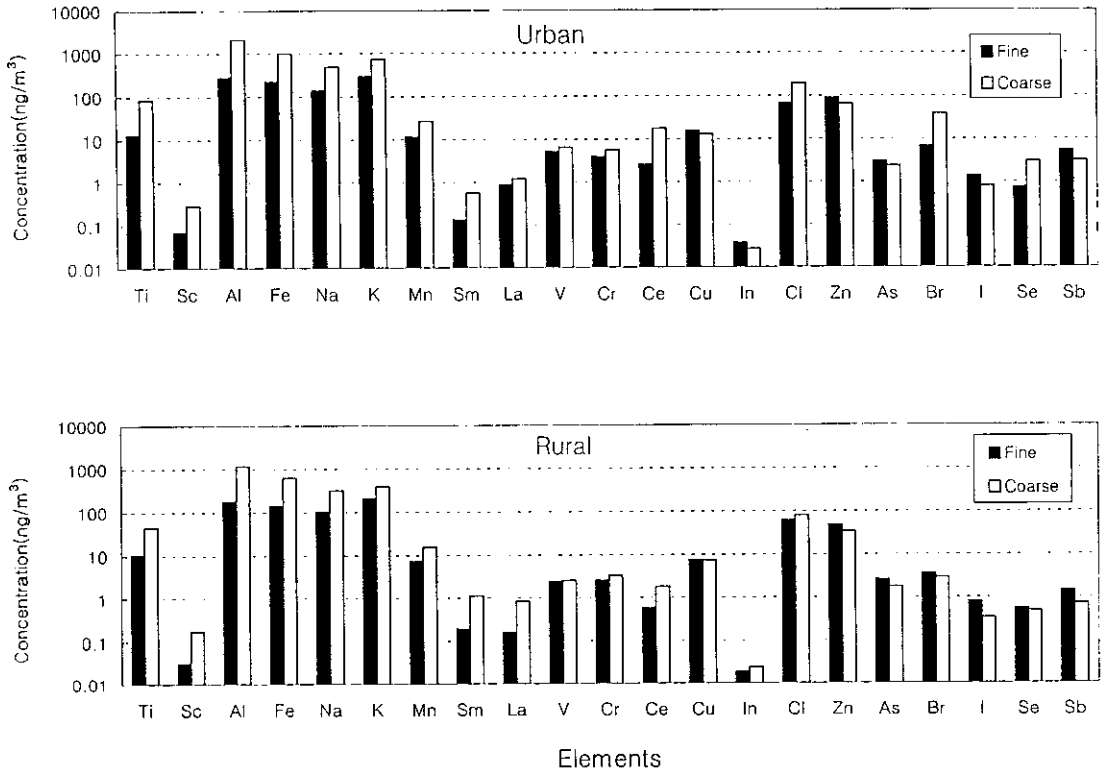


Fig. 5. Average concentration distribution of FPM/CPM collected in urban and rural site. (1996. 4~1998. 5)

해에 비해 더 심했던 1996년에 대기분진농도와 원소의 농도가 높게 나타났듯이 봄철의 황사의 영향에 대한 가능성도 있을 것으로 추정할 수 있다. 또한 정용삼 등(1999)의 토양기인원소, 중금속원소와 PM₁₀ 대기분진농도와의 상관성 분석결과도 이를 뒷받침하고 있다.

3.3.3 원소와 대기분진(FPM과 CPM) 농도간의 비교

표 5와 표 6에서 보듯이 도시지역과 농촌지역의 FPM과 CPM의 평균 원소농도비는 각각 0.74, 0.79이었다. 대기분진의 입자크기에 따른 특정 원소의 농도비에 따른 원소의 분포를 알아보기 위하여 FPM과 CPM에 대한 원소농도의 상대적인 비를 구하여 그림 8에 나타냈다. 도시지역과 농촌지역의 포집된 각 대기분진에 대한 농도비는 각각 0.92과 1.0이었다. 이것은 두지역에서의 자동차 배기, 석탄연소, 담배연기, 산업 등의 인위적 발생원인 탄소원소

의 농도 차이에 의한 것으로 추정되며, 농촌지역의 분진보다 도시지역의 분진중 탄소원소의 농도가 차지하는 비율이 상대적으로 크기 때문일 것으로 판단된다. 또한 그림의 오른쪽에 분포된 인위적인 발생원에 기인한 원소들의 비는 토양으로부터 기인한 자연 발생적인 원소들의 비보다 큰 것으로 나타났다. 즉, 분진입자의 크기에 따른 원소농도의 비교에서, 두지역 모두에서 As, Br, Cu, I, In, Sb, Se, Zn을 제외하고 CPM 중의 농도가 FPM에서 보다 높았다. 원소의 농도간 차이는 대기분진의 입자크기에 의존하였고 토양으로부터 유래된 원소의 농도는 인위적으로 발생된 것보다 높았다. 두 지역에서 As, Br, Cu, Cr, Sb, Zn, V 등과 같은 유해 중금속 원소들의 농도는 도시지역이 높았으며 미세입자에서 두드러진 현상을 보였다. 따라서 미세입자의 source fingerprint (Cohen, 1998)와 관련된 원소들의 분류로부터 적절한 source profile을 이용할 수 있을 경우에 주

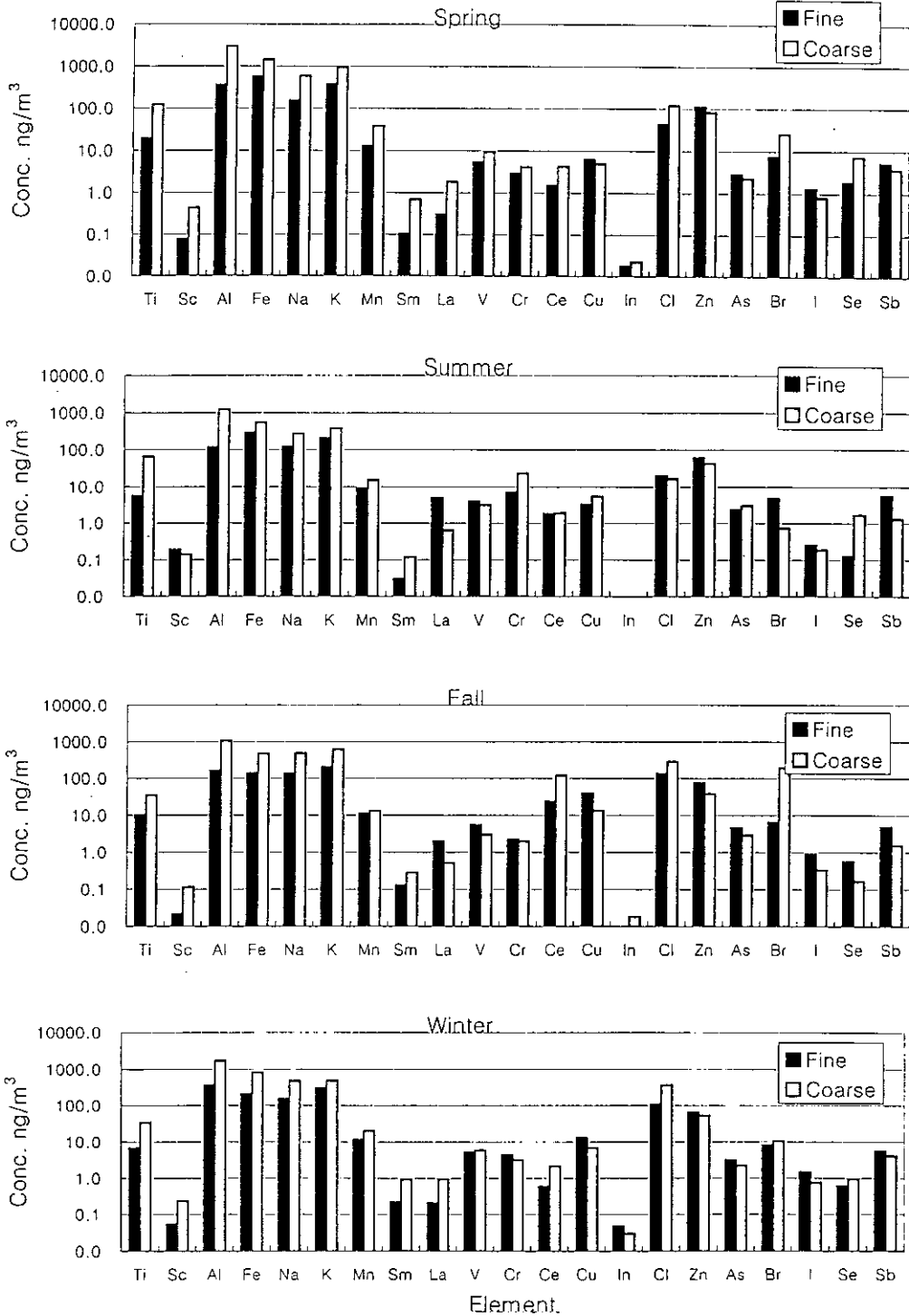


Fig. 6. Seasonal average concentration of trace elements in FPM and CPM at urban site. (1996. 4~1998. 5)

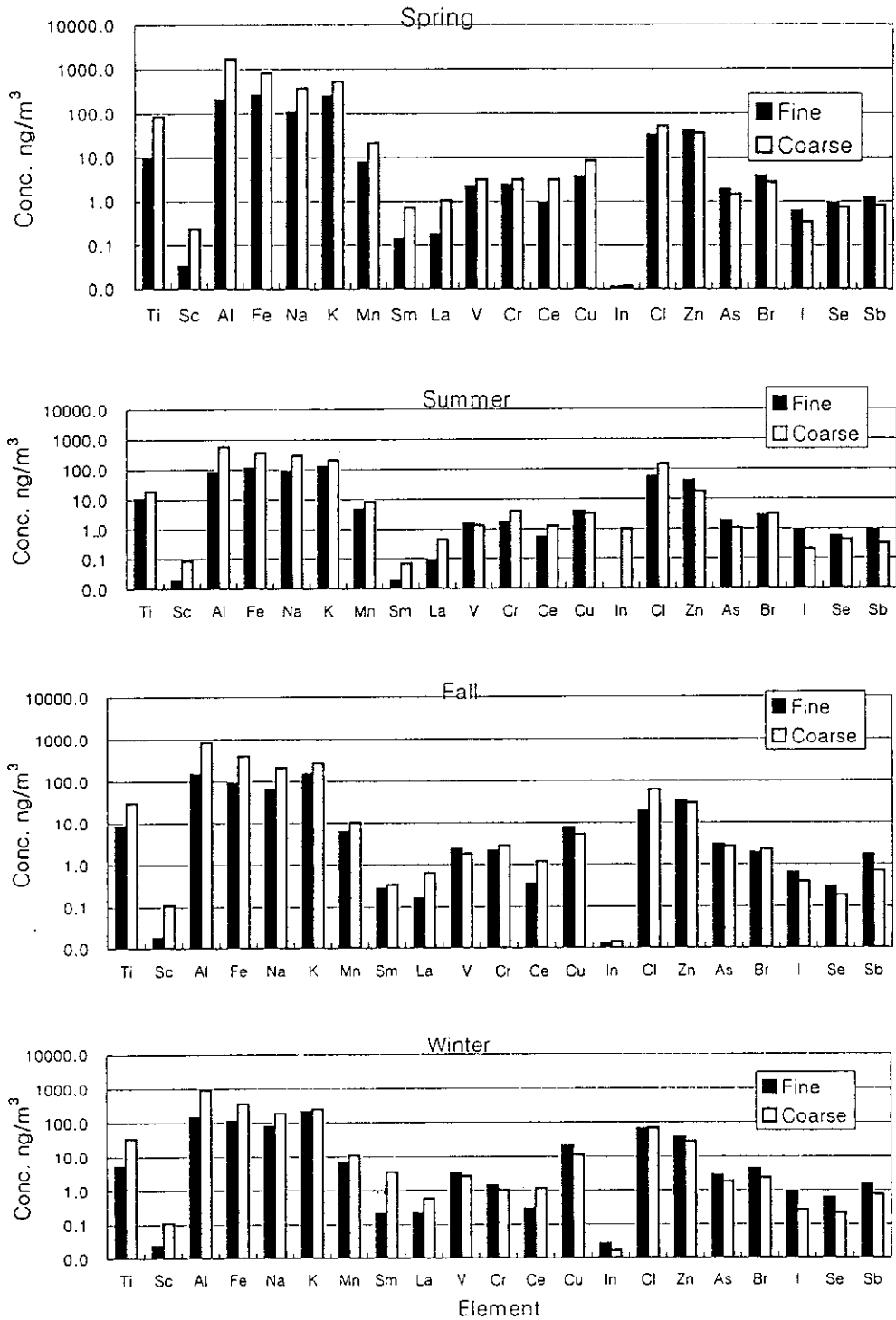


Fig. 7. Seasonal average concentration of trace elements in FPM and CPM at rural site. (1996. 4~1998. 5)

Table 5. Elemental concentration and ratio of fine and coarse particles collected in urban area, Taejon. ('96. 04 ~ '98. 05)

Element	Fine particle, FPM (ng/m ³)			Coarse particle, CPM (ng/m ³)			Ratio (FPM/CPM)
	Range	Art. mean	Geo. mean	Range	Art. mean	Geo. mean	
Ti	1.53~65.8	13.3±12.5	9.49	9.79~812	85.0±122	53.5	0.56
Sc	0.01~0.38	0.07±0.10	0.04	0.03~2.71	0.29±0.44	0.17	0.24
Al	33.3~1266	285±261	206	280~15440	2149±2431	1461	0.13
Fe	30.0~1305	225±223	164	165~8672	1009±1366	650	0.22
Na	22.2~335	141±79	119	73.1~3520	504±561	354	0.28
K	0.18~863	300±200	211	110~5816	736±1038	439	0.408
Mn	1.46~34.4	11.6±7.24	9.41	4.32~222	26.8±33.9	17.6	0.43
Sm	0.003~1.06	0.14±0.21	0.06	0.03~5.14	0.58±1.02	0.24	0.24
La	0.02~19.2	0.90±3.18	0.19	0.12~12.4	1.22±1.87	0.71	0.73
V	0.31~20.1	5.19±4.24	3.87	0.61~62.6	6.56±9.10	4.03	0.79
Cr	0.16~26.1	3.96±5.66	1.82	0.89~58.5	5.72±10.4	2.32	0.69
Ce	0.10~46.7	2.62±8.01	0.69	0.35~716	17.8±103	1.78	0.15
Cu	2.66~181	15.7±29.4	9.9	4.22~29.9	13.2±8.08	11.0	1.19
In	0.0008~0.42	0.04±0.07	0.02	0.005~0.12	0.03±0.03	0.02	1.41
Cl	2.69~672	68.5±111	39.1	0.84~1049	197±248	91.7	0.35
Zn	1.54~602	89.5±106	62.0	7.53~336	65.0±68.1	43.2	1.38
As	0.09~12.5	3.07±2.51	2.22	0.07~8.34	2.38±1.89	1.63	1.29
Br	0.08~25.5	6.78±5.56	4.20	0.59~140	11.9±26.7	4.20	0.57
I	0.024~4.01	1.38±0.95	1.05	0.12~3.53	0.80±0.85	0.54	1.73
Se	0.11~6.48	0.74±1.01	0.52	0.14~36.8	3.05±8.49	0.80	0.24
Sb	0.64~21.8	5.43±4.20	4.11	0.21~31.6	3.13±4.61	1.84	1.73
Total conc.	3329~51088	25224±12121	21985	3676~105996	33957±24386	26366	0.74

Table 6. Elemental concentration and ratio of fine and coarse particles collected in rural area, Wonju. ('96. 04 ~ '98. 05)

Element	Fine particle, FPM (ng/m ³)			Coarse particle, CPM (ng/m ³)			Ratio (FPM/CPM)
	Range	Mean	Geo. mean	Range	Mean	Geo. mean	
Ti	1.12~43.0	10.4±7.91	8.30	5.31~275	43.8±46.2	30.7	0.24
Sc	4.21~0.17	0.030±0.033	0.02	0.009~0.88	0.18±0.19	0.11	0.17
Al	9.79~663	171±135	121	109~5285	1197±1006	852	0.14
Fe	0.28~749	120±138	73.9	87.0~2593	634±603	419	0.19
Na	16.9~261	89.0±56.4	72.5	51.6~1123	318±267	229	0.28
K	17.9~760	205±154	153	72.83~1762	392±349	285	0.52
Mn	0.12~23.2	7.02±4.68	5.20	1.52~72.3	15.2±14.4	10.5	0.46
Sm	0.003~1.72	0.20±0.31	0.06	0.01~19.5	1.17±3.19	0.24	0.17
La	0.0002~0.80	0.16±0.16	0.09	0.08~3.46	0.86±0.73	0.57	0.19
V	0.03~7.76	2.39±1.88	1.59	0.19~9.73	2.57±2.16	1.75	0.93
Cr	0.025~11.7	2.27±2.85	1.02	0.11~12.3	3.29±3.45	1.76	0.69
Ce	0.006~3.89	0.59±0.85	0.30	0.20~9.93	1.85±1.90	1.24	0.32
Cu	0.90~32.5	7.70±6.93	5.60	2.16~16.0	7.61±5.44	5.79	1.01
In	0.003~0.07	0.02±0.01	0.01	0.003~0.11	0.02±0.03	0.02	0.78
Cl	4.48~207	36.4±44.1	23.9	6.20~469	83.3±101	48.3	0.44
Zn	0.14~320	46.0±54.0	27.0	3.83~98.3	33.0±24.1	24.8	1.40
As	0.01~20.2	2.41±3.36	1.28	0.05~10.4	1.82±2.16	0.93	1.32
Br	0.05~11.1	3.44±2.97	2.12	0.24~7.26	2.88±1.48	2.45	1.19
I	0.014~2.18	0.81±0.56	0.60	0.09~0.98	0.34±0.24	0.27	2.37
Se	0.003~1.75	0.50±0.44	0.33	0.05~2.11	0.34±0.51	0.20	1.44
Sb	0.03~4.65	1.46±1.20	1.00	0.07~3.00	0.70±0.58	0.50	2.08
Total conc.	3086~61728	18220±9871	16072	5401~77160	23140±13828	19728	0.79

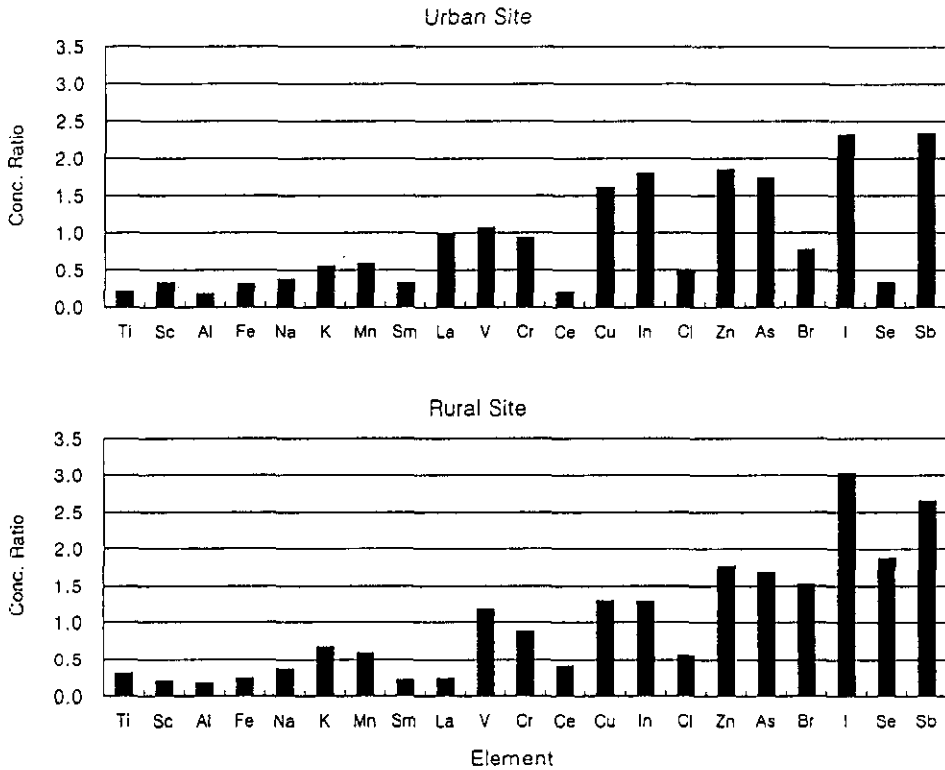


Fig. 8. The ratio of FPM and CPM mass and concentration of trace elements. Ratio : $\{(CE/FPM)/CE/CPM\}$

성분 분석기법이나 Chemical Mass Balance 기법을 이용하여 구체적인 배출원의 추정도 가능할 것으로 판단되었다.

3.4 발생원의 분류

오염발생원 (emission source)을 확인하는 비교적 간단한 방법은 EF를 구하여 비교하는 것이다 (IAEA, 1992). 원소의 EF값은 다음식과 같이 시료중의 분석대상원소와 기준원소의 비를 기준물질, REF (e.g. 암석, 토양, 해수 등)과 대기분진, PM₁₀ 중의 분석대상원소와 기준원소의 비로 나눈 값이다; $EF = (X_i/C_i)_{APM} / (X_i/C_i)_{REF}$ 여기서, X와 C는 각각 분석대상원소와 기준원소의 농도이다. 일반적으로 대기분진에서 EF를 계산할 때 기준원소는 토양이나 암석에서 일정한 양으로 존재하는 Al이나 Sc를 이용한다. EF값이 10 이상일때는 인위적인 발생원으로 간주한다. 본 연구에서는 Mason의 데이터 (Mason, 1966)와 기준

원소로 Sc를 이용하여 EF를 계산하였다. 그림 9에는 FPM과 CPM에 대한 도시와 농촌지역의 각 원소에 대한 EF값을 나타냈으며 그 값은 $10^0 \sim 10^4$ 범위이었다. 측정결과로부터 두 부류의 배출원으로 분류됨을 알 수 있으며 도시지역의 값이 농촌지역의 값 보다 좀 더 큰 것으로 나타났다. 두 지역 모두 As, Br, Cl, Cr, Cu, I, In, Sb, Se, V, Zn과 같은 금속 원소의 EF값이 크게 나타났고 인위적인 요인으로 추정할 수 있다. 이러한 경향은 대기오염원이나 배출수준을 평가하는데 이용할 수 있음을 가르킨다. 특히, 입자별 EF값의 비교에서 중금속 원소와 같은 인위적 원소는 FPM의 경우가 CPM보다 더 크게 나타났으며 농촌지역의 결과에서 두드러지게 나타났다. 이것은 대기분진의 입자크기에 따라 인체에 대한 위험도 및 위해도의 기여도에 큰 차이가 있을 수 있음을 예시한다.

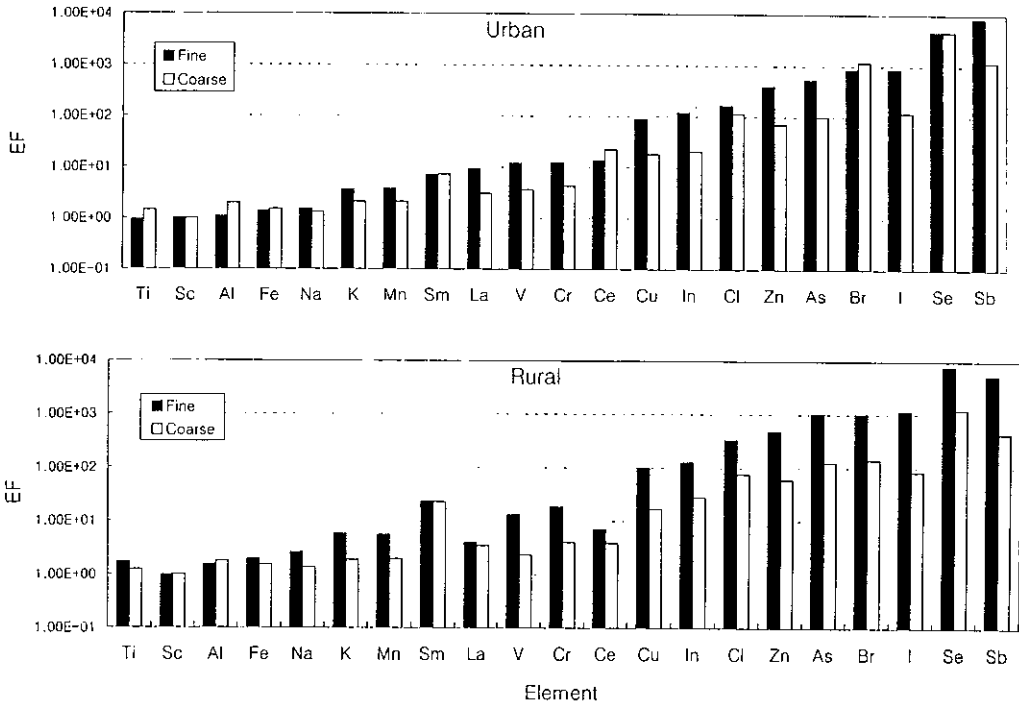


Fig. 9. Enrichment Factors with Elements for FPM and CPM.

4. 결 론

환경오염연구를 위한 핵분석기술의 이용으로써 IAEA로부터 제공받은 저용량 샘플러(Gent SFU)를 이용하여 도시지역과 농촌지역에서 2년간 대기분진을 분별 포집하였으며, 입자별, 지역별, 계절별 분진 농도의 변화와 상관성을 비교하였다. 또한 중성자 방사화분석법을 이용하여 실제 포집시료로부터 21종의 원소를 정량하였으며 품질관리 및 보증을 위한 인증표준시료의 분석 및 실험실간 비교연구에서 좋은 결과를 얻었고, 분석결과로부터 대기분진의 입자간의 질량농도비 및 분포의 비교, 원소의 농도 및 입자크기간의 비교 그리고 농축계수를 비교하여 대기분진과 미량원소 농도와의 관계 및 배출원의 분류가 가능하였으며 간접적으로 분석결과의 상대적인 신뢰도를 확인할 수 있었다. 본 결과는 국내의 각 오염발생원에 대한 source profile의 이용이 가능할 경우에는 요소분석을 통해 source apportionment도 구할 수 있으며 보다 정확하고 구체적인 오염 배

출원 및 위해도 평가에 대한 해석도 가능할 것이다.

감 사

본 연구는 과학기술부의 원자력연구개발사업의 일환으로 수행되었음.

참 고 문 헌

정용삼 등(1999) INAA·ICP·AAS를 이용한 대기먼지 (PM₁₀)의 다원소분석, 대기환경학회지, 15(4), 495.

Australian Standard (1987) Ambient air-Guide for the siting of sampling units, Standards Association of Australia, AS2922-1987.

Chung, Y.S. *et al.* (1995) Determination of Trace Elements in Airborne Particulates by INAA, J. Kor. Nucl. Soc., 27(2), 234.

Chung, Y.S. *et al.* (1997a) Comparison and Determination of Environmental Standard Samples by Instrumental Neutron Activation Analysis, J. Radioanal. Nucl.

- Chem., 217(1), 71-76.
- Chung, Y.S. *et al.* (1997b) Study on Air Pollution Monitoring in Korea using Instrumental Neutron Activation Analysis, *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, 217(1), 83-89.
- Chung, Y.S. *et al.* (1999) Study on Air Pollution Monitoring in Korea using Low Volume Air Sampler by Instrumental Neutron Activation Analysis, *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, 240(1), 79.
- Cohen, D.D. (1998) Characterization of atmospheric fine particles using IBA techniques, *Nucl. Instr. and Methods*, B109, 218.
- Covell, D.F. (1959) *Anal. Chem.*, 31, 11.
- Currie, L.A. (1968) Limits for qualitative and quantitative determination, *Anal. Chem.*, 40 586.
- Dams, R., J. Billicet and J. Hoste (1975) Neutron Activation Analysis of F, Sc, Se, Ag and Hf in Aerosols Using Short-lived Isotopes, *Intern. J. Environ. Anal. Chem.*, 4, 141.
- Dams, R., J.A. Robbins, K.A. Rahn, and J.W. Winchester (1970) *Anal. Chem.*, 42, 861.
- EPA (1999) EPA Standard Methods for APM Analysis based on Nuclear Methods, EPA/625/R-96/010a.
- Erdtmann, G. (1976) *Neutron Activation Tables*, Vol.6. New York.
- Hopke, P.K. *et al.* (1995) Characterization of the Gent PM-10 Sampler, NAHRES-26, Vienna.
- IAEA (1987) *Handbook on Nuclear Activation Analysis Data*, IAEA Tec. Rep. No. 273.
- IAEA (1992) *Sampling and Analytical Methodologies for Instrumental Neutron Activation Analysis of Airborne Particulate Matter*, Training Course Series No. 4, IAEA-TCS-4, Vienna.
- IAEA (1995) *Survey of Reference Materials "Biological and Environmental Reference Materials for Trace elements, Nuclides and Microcontaminants"* IAEA-TECDOC-854 vol.1, IAEA-TECDOC-880 vol. 2, Vienna.
- IAEA (1999) *Intercomparison Run NAT-3 for the Determination of Trace and Minor Elements in Urban Dust Artificially Loaded on Air Filters*. Vienna.
- Mason, B. (1966) *Principles of Geochemistry*, 3rd ed. Wiley, New York.
- Maenhaut, W., F. Francois, and J. Cafmeyer (1995) *The Gent Stacked Filter Unit (SFU) Sampler for the Collection of Atmospheric Aerosols in Two Size Fractions: Description and Instructions for Installation and Use*, Institute for Nuclear Sciences, University of Gent, Belgium.
- Zoller, W.H. and G.E. Gordon (1970) *INAA of Atmospheric Pollutants Utilizing Ge (Li) Gamma-Ray Detector*, *Anal. Chem.*, 42, 257.