

MA9) NAA법을 이용한 대기분진(PM_{2.5}/PM₁₀)중 미량원소의 농도 측정에 관한 연구

Study on the Measurement of Trace Elements in Airborne Particulate Matter (PM_{2.5}/PM₁₀) using NAA

정용삼 · 문중화 · 김신하 · 박광원 · 강상훈

한국원자력연구소 · 동위원소 · 방사선응용연구팀

1. 서 론

최근 환경오염에 대한 인식과 규제가 증가하고 쾌적한 주변환경에 대한 관심이 높아짐에 따라 대기, 물, 토양, 생물 등과 같은 여러가지 환경시료의 분석을 통하여 오염의 정도를 파악하고 오염원을 규명하여 환경관리정책에 반영하려는 노력이 추진되고 있다. 여러 가지 환경시료중 대기분진은 자연적 또는 인위적 발생원에 따라 다양한 원소들을 함유하고 있기 때문에 대기관측시료로 이용되고 있으며, 특히 인체에 흡입되는 PM₁₀ 입자는 장·단기적으로 인체보건에 큰 영향을 미칠수도 있음이 알려졌다. 최근에는 PM_{2.5} 입자에 포함된 중금속에 의한 인체에 미치는 영향에 관심이 집중되고 있으며 대기분진의 수집과 측정분석도 입자크기별로 분별하여 실행하고 있다. 환경연구에서 측정시료의 중금속 및 유해원소의 분석에 대한 표준적이고 일상적인 분석법의 확립은 오염원의 규명을 위한 필수적인 첫 단계이며 측정자료의 신뢰성을 한층 더 높일 수 있다. 중성자방사화분석법(Neutron Activation Analysis, NAA)은 핵반응을 이용하는 핵분석기술(Nuclear Analytical Technique, NAT)로서 소량의 시료로부터 미소량원소의 비파괴, 동시다원소분석이 가능한 분석기술이며, 대기분진중의 극미량 원소분석에 적합한 것으로 인식되어 왔으며, 일찌기 Dams 등(1970)과 Zoller 등(1970)이 대기분진의 분석에 이용하였으며 지금까지 많은 연구보고가 있다. 데이터의 신뢰성이나 객관성 확보를 위한 분석시험법의 표준화, 국가간 또는 실험실간의 측정 결과의 상호비교, 인증표준물질을 이용한 분석방법의 검증등은 분석실험실이 기본적으로 수행해야할 숙련도시험의 하나이며 최대 측정분석능력의 구축을 위한 필수적인 사항이다. 이와관련하여 우리나라는 국제원자력기구 주관의 국제협력사업(UNDP/RCA/IAEA Project on Air Pollution and Its Trends; 1993-2002)에 참여하고있으며, NAA, PIXE, XRF 등과 같은 핵분석기술을 비롯하여 ICP, AAS 등을 이용한 대기환경오염 응용연구를 지역간 협동연구과제로 수행하고 있다.

본 연구는 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 추정하여보았다.

2. 연구방법

대기분진 수집을 위하여 오염가능성이 있는 도시지역과 청정한 농촌지역을 선정하였고, 지상 1.5m 높이로 설치한 두 대의 저유량샘플러(Gent stacked filter unit)로 미세입자(<2.5 μ m)와 조대입자(2.5-10 μ m)로 구분하여 polycarbonate filter(ϕ 47mm, Nuclepore)상에 유속을 약 18 l/min 로 조정하여 24시간동안 1996년 4월부터 1998년 5월까지 매주 1회씩 수집하였다. 분석정도관리를 위해 두가지 방법을 병행하였다. 대기분진 인증표준물질(NIST SRM 1648)을 정해진 절차에 따라 분석정량후 인증값과 비교하여 측정불확도를 평가하였으며(정용삼, 1999), IAEA의 데이터 상호비교프로그램에 따라 인공적으로 제작된 필터상 대기분진시료(평균 3.2 μ m)를 비교분석하여 숙련도시험을 하였다. 분석시료의 방사화를 위하여 한국원자력연구소의 연구용원자로(HANARO)의 중성자 조사시설인 기송관($\phi_{th} = 1.7 \times 10^{13} n/cm^2 \cdot sec$)을 이용하였고 모든 시료는 동일한 기하학적 조건에서 조사하여 분석오차를 최소화시켰으며, 중성자속의 변동을 측정을 하였다. 조사된 시료의 방사능 계측은 HP Ge-반도체 검출기(EG&G ORTEC, 25% relative efficiency)와 데이터 수집 및 해석을 위한 16K-MCA 와 통합 전산프로그램을 이용하였다. 계측된 감마선 스펙트럼 및 피이크 분석자료로부터 원소의 농도를 계산하였고, 계측된 피이크의 통계적 불확도는

오차의 파급(error propagation)에 따라 계산되었으며, $(\text{gross area} + (\text{background error})^2)^{1/2}$ 의 값을 순 피크면적으로 나누어준 값이다. 또한 정량분석 한계값의 계산은 Currie(1968)의 정의, Detection Limit of Quantification = $(K_Q^2/2)[1+(1+(4B/K_Q^2))^{1/2}]$ 로 계산하였다. 각 원소의 주방출원 규명을 위한 방법의 하나로 Enrichment factor를 구하였으며 이 결과에 따라 분류된 원소집단의 대표원소들과 부유분진간의 상관성을 지역, 계절 및 입자별로 고찰하였다.

3. 결과 및 고찰

분석정도관리로 수행된 인증표준물질(NIST SRM 1648)의 분석결과를 보증값과 비교하였고, 37종 검출원소의 상대오차와 상대표준편차를 계산하였으며 각각 15%와 10%이내이었다. NAA, PIXE, XRF, AAS법을 이용한 39개 실험실이 참여한 데이터 상호비교연구에서 신뢰도 및 숙련도 평가지표로 계산한 z-score는 몇개의 원소를 제외하고 모두 $-1 < z < +1$ 사이에 들어오는 좋은 결과를 얻었다. 두 지역에 대한 PM₁₀ 총분진량과 21종 원소(Al, As, Br, Ce, Cl, Co, Cr, Fe, K, I, La, Mg, Mn, Na, Sb, Sc, Se, Sm, Ti, V, Zn)의 계절 및 월평균농도를 구하였다. 일반적으로 중금속 원소의 농도는 4, 5월에 높게 나타났으며, 다른 시기에 지표로부터 기인된 원소의 농도는 큰 변화를 보이지 않았다. 전 측정기간동안의 도시지역과 농촌지역의 년평균 PM₁₀ 분진농도는 각각 $59.2\mu\text{g}/\text{m}^3$ 과 $41.4\mu\text{g}/\text{m}^3$ 이었으며, 기하학적 년평균농도는 각각 $48.4\mu\text{g}/\text{m}^3$ 과 $35.8\mu\text{g}/\text{m}^3$ 이었다. 따라서 월평균농도는 정규분포함수에 가까운 것으로 볼 수 있다. 이들 농도는 국내 대기환경기준치($80\mu\text{g}/\text{m}^3$)에 비해 크게 낮은 수준으로서 농촌지역이 더 낮았으며, 시료수집장소가 다른 지역에 비해 비교적 청명하였음을 가르킨다. 두 지역에서 조대입자의 질량농도가 미세입자보다 높았으며, 도시지역과 농촌지역의 부유분진 농도의 비는 각각 0.74, 0.79이었다. 또한 인위적인 발생원소의 비는 자연발생적인 원소의 비보다 큰 것으로 나타났다. 원소의 농도간 차이는 대기분진의 입자크기에 의존하였고 지표면으로부터 유래된 원소의 농도는 인위적으로 발생된 것보다 높았다. 두 지역에서 As, Cd, Cr, Zn, V등과 같은 유해 중금속 원소들의 농도는 도시지역이 높았으며 미세입자에서 두드러진 현상을 보였다. Mason(1966)의 데이터와 기준원소 Sc 를 이용하여 EF를 계산하였으며 두 지역의 각 원소에 대해 $10^0 \sim 10^4$ 범위이었다. 입자별 EF값의 비교에서 중금속 원소와 같은 인위적 원소는 미세입자의 경우가 조대입자보다 더 크게 나타났으며 농촌지역의 결과에서 두드러지게 나타났다. 이것은 부유분진의 입자크기에 따라 인체에 대한 위험도 및 위해도의 기여정도에 큰 차이가 있을 수 있음을 예시한다.

본 연구를 통해서 환경오염연구에서 시료의 분석측정자료의 신뢰성과 객관성을 확보할 수 있는 분석정도관리방법으로서 실험실간 비교분석을 통해 분석법을 검증하였고 대기분진시료의 정량에 적용하였으며 발생원의 분류 및 상호비교가 가능함을 알수있었다.

사 사 : 본 연구는 과학기술부의 원자력연구개발사업의 일환으로 수행되었음.

참고문헌

- 정용삼 외(1999), INAA · ICP · AAS를 이용한 대기먼지(PM₁₀)의 다원소분석, 대기환경학회지, 15권 4호
 Currie L.A. (1968), Limits for qualitative and quantitative determination, *Anal.Chem.*, **40** 586.
 Dams R., Robbins J. A., Rahn K. A. and Winchester J. W. (1970), *Anal. Chem.*, **42**, 861.
 IAEA (1992), Sampling and Analytical Methodologies for Instrumental Neutron Activation Analysis of Airborne Particulate Matter, Training Course Series No.4, IAEA-TCS-4, Vienna.
 Mason B. (1966), *Principles of Geochemistry*, 3rd ed.
 Zoller W. H. and Gordon G. E. (1970), INAA of atomospheric pollutants utilizing Ge(Li) γ -ray detector, *Anal. Chem.*, **42**, 257.

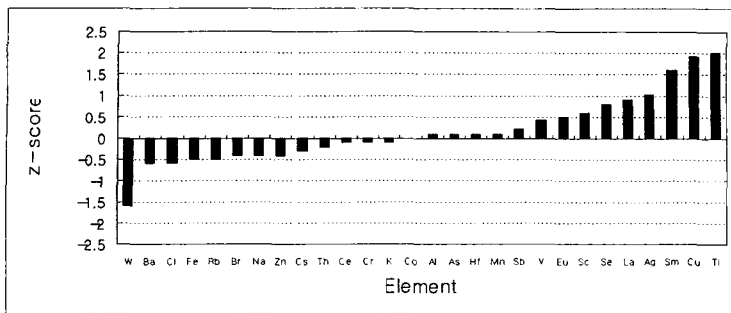


Fig.1 Graphical presentation of z-score for the measurand in urban dust.

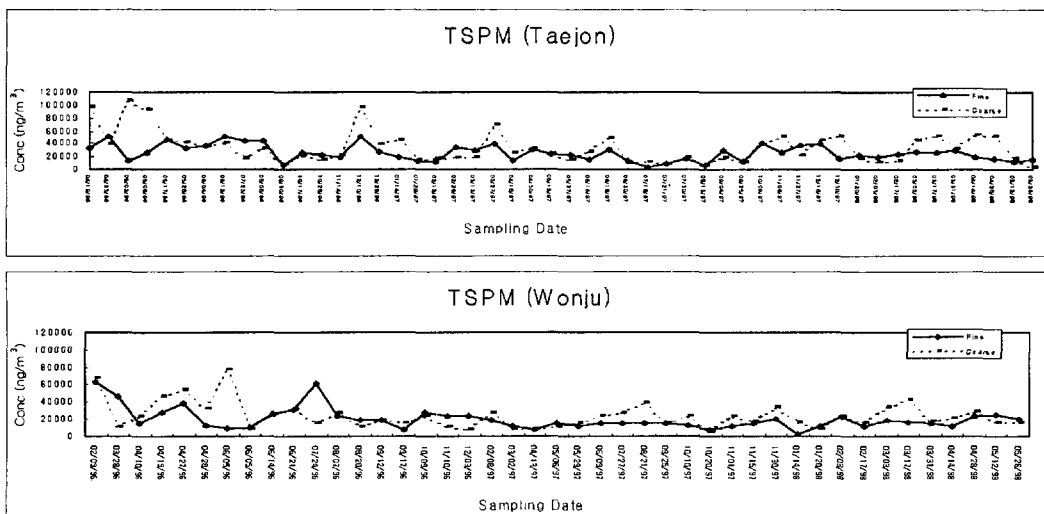


Fig. 2 Mass concentration distribution of PM_{2.5}/PM₁₀ particles with sampling date.

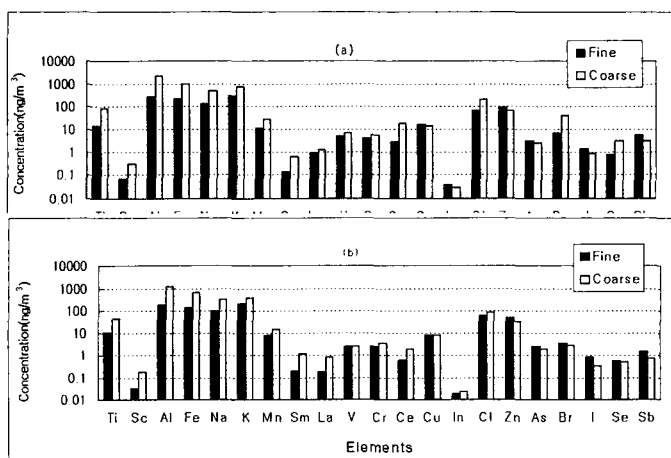


Fig. 3 Average concentration distribution of PM_{2.5}/PM₁₀ particles collected in urban(a) and rural site(b).