

2002 추계학술발표회 논문집
한국원자력학회

기기 중성자방사화분석법을 이용한 황사특성 연구

A Study on the Characteristics of Asian Dust by INAA

이진홍, 임종명, 이현석, 장미숙
충남대학교
대전광역시 유성구 궁동 220

정용삼, 문종화
한국원자력연구소
대전광역시 유성구 덕진동 150

요 약

높은 감도와 비파괴 다원소 동시 분석이 가능하고 대량의 황사 에어로졸을 분석할 수 있는 기기 중성자방사화분석(INAA)을 이용하여 황사특성을 규명하였다. 자연기원의 희토류 금속인 Ce, Cs, Dy, La, Lu, Sc, Sm 중 Sc이 최대 18.0배로 황사일에 농도가 상당히 높은 것으로 나타났고, 나머지금속도 8.5배 이상의 농도를 보였다. 또한 주요 지각기원(major crustal origin) 금속인 Al, Ca, Co, Fe, K, Mg, Mn, Ti의 농도도 황사일에 약 3~11배로 높게 나타났다. 인위적 기원(anthropogenic origin)으로 추정되는 As, Br, Cl, I, In, Sb, Se, Zn는 농도가 약간 증가하여 큰 영향을 받지 않았다. 황사일에 주요 지각기원 금속의 높은 농도는 PM 10 농도와 모든 금속의 농도 합을 각각 약 3.0배와 4.8배로 증가시켰다.

Abstract

Using INAA, which has been thought to be one of the best analytical technique for airborne particulate matters, this study centered on the quantitative analysis of about 30 metal elements within Asian Dust aerosols. Concentrations of REEs of crustal origin, such as Ce, Cs, Dy, La, Lu, Sc, and Sm were more than 8.5 times higher in Asian Dust aerosols. In addition, major crustal elements, such as Al, Ca, Co, Fe, K, Mg, Mn, and Ti showed more than 3 times higher concentrations in those aerosols, which made PM 10 and all metal concentrations be also about 3.0 and 4.1 times

higher, respectively. However, concentrations of anthropogenic origin, such as As, Br, Cl, I, In, Sb, Se, and Zn were increased to be a little higher, which means no great effect of Asian Dust on these elements.

1. 서론

황사는 장거리를 이동해 한반도 등에 영향을 미치는데, 호흡기 질환, 눈 질환, 알레르기 등 각종 질환을 유발하고, 최근에는 중국의 산업화에 따라 납, 카드뮴 같은 독성금속과 발암물질 등 유해 오염물질까지 포함하고 있어 건강에 위협을 주고 있다. 나아가 황사에 포함된 미세 입자들이 대기 중에서 화학반응을 일으켜 각종 산화물을 생성하는 까닭에 만성기관지염을 악화시키고, 노인과 영아의 호흡기 질환을 유발하기도 한다. 그 밖에 황사는 햇빛을 차단해 시정거리를 감소시키고 항공기 운항에도 영향을 미친다.

연구용 원자로의 열중성자를 이용하는 INAA는 방사화분석기술 중에서도 환경시료중의 미량원소를 정량하는 가장 강력한 분석법중의 하나이다.[1] INAA는 외국에서 대기오염 및 대기중의 미량원소연구에 수많은 적용되었다. INAA의 장점과 특징은 높은 감도, 다원소 및 비파괴분석능력과 대기분진에 대해 실질적인 매질효과가 없다는 점이다. 따라서 최근 더욱 심하게 발생하고 있는 황사에어로졸을 집중적으로 채취하고, 에어로졸내 약 30여 종에 이르는 미량금속(Al, As, Ba, Br, Ca, Ce, Cl, Co, Cr, Cs, Cu, Dy, Fe, Hf, I, In, K, La, Lu, Mg, Mn, Na, Rb, Sb, Sc, Se, Sm, Ti, V, Yb, Zn)을 분석하기 위해서는 연구용 원자로를 이용하는 방법이 필수적이다.

2. 시료채취 및 미량금속의 분석

2.1 시료채취 지점과 채취

본 연구의 대상지역은 그림 1에 나타나 있는데, 이 지역은 동쪽의 대규모 주거단지와 남쪽의 휴양시설인 유성온천에서 난방연료 소비로 인한 오염원이 있고 인근의 호남고속도로 및 대전시내 진출입을 위한 10차선 도로위 차량의 통행량이 밀집된 곳으로 대전시내 도로변 대기 중 미량금속의 농도가 매우 높을 것으로 예상되는 지역중의 하나이다.

대기 중 PM 10은 도로와 인접한 충남대학교 정문의 경비실 옥상에 설치한 high-volume air sampler(Graserby Andersen SAUV-10H Model)를 약 0.85 m³/min으로 운전하여 시료당 공기량이 약 1,220 m³가 유지되도록 채취하였다. 여지는 기계적 강도가 강하고 압력강하가 작은 cellulose-fiber 여지(Whatman 41, 8"×10")를 사용하였는데, 이 여지는 미량금속에 대해 화학적으로 매우 적은 바탕농도를 갖고 있어 미량금속의 분석에 효율적인 것으로 판단된다. High volume air sampler의 유속 변화에 따른 공기 흡입량은

유량 기록지를 이용하여 시료 채취 시작부터 종료까지 연속적으로 유량을 측정하여 환산하였고, 500시간 경과 후 mortar brush를 교환할 때마다 orifice calibrator(GMW-25)를 이용하여 유속을 보정하였다. 분진을 채취한 여지는 실험실에서 건조시켜 평량하고 무게를 잰 후, 시료분석 전까지 데시케이터에 보관하였다. 시료의 채취는 2001년 9월 7일부터 2002년 5월까지 24시간씩 총 100개의 시료를 채취하여 분석하였다.

2.2 시료의 분석

조사용 시료는 cellulose-fiber 여지를 반으로 절단하고 그 반의 중심을 집중적으로 편칭하여 50여개 채취 후 처리된 petridish에 보관하여 이동시키고 단반감기 원소의 조사용 시료는 vial당 1cm diameter 5장, 장반감기 원소의 조사용 시료는 vial당 1cm diameter 25장을 준비하였다. 채취시 여지표면에 유산지를 두어 입자 유실을 방지했다. 분석시료의 방사화를 위하여 한국원자력연구소의 연구용원자로(HANARO)의 중성자 조사시설인 기송관 ($\Phi_{th} = 2.81 \times 10^{13} \text{ n/cm}^2 \cdot \text{sec}$) 조사장치를 이용하였다. 모든 시료는 조사시간동안의 중성자속의 차이 등에 영향을 받지 않도록 동일한 기하학적 조건에서 조사하여 분석오차를 최소화 시켰다. 조사된 시료의 특정 방사성 핵종으로부터 방출되는 특성 감마선을 반감기에 따라 구분된 일정시간 동안 측정하여 각 원소의 방사능 계수율을 측정하였다.

방사능 측정에 사용한 고순도 게르마늄 반도체 검출기(EG&G ORTEC사)는 25% relative efficiency, ^{60}Co 의 1332 keV에서 1.9keV FWHM, Peak to compton ratio가 45 : 1 이며, 10cm 두께의 납으로 차폐시켜 자연 방사능 및 외부 방사선의 영향을 최소화 하였다. 그리고 데이터 수집 및 해석을 위해 16K-Multichannel Analyzer (MCA)와 personal computer에 연결하였다. 또한 에너지 및 검출효율을 교정하기 위해 NIST로부터 보증 받은 NEN사의 디스크형 표준 복합선원을 사용하였다. 표준물질(NIST SRM 1648, 2074, 2079)을 동일한 조건으로 분석하여 원소의 농도를 보정하였다. 통계적 오차를 줄이기 위해 측정시간을 알맞게 조절하였으며, 불감시간은 5%이하로 유지하였다. 분석에 적용한 시료의 조사시간 (T_i), 냉각시간 (T_d) 및 측정시간 (T_c)은 시료에 따른 각 원소의 함량 조성 및 중성자속에 따라 조절될 수 있으므로 함량이 알려진 표준시료를 이용한 예비실험을 행하여 최적의 조건을 결정하였으며 이 내용을 표 1에 정리하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 PM 10 과 미량금속의 농도

PM 10 농도는 시료채취기간이 건조한 겨울과 봄에 집중되어 있어 높은 농도를 보여주고 있는데, 특히 황사가 발생한 날의 PM 10 농도는 평균 370, 최대 1585 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 을 보여 황사가 발생하지 않은 날의 평균 125 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 보다 매우 높았다.

INAA를 이용한 미량금속 분석결과의 신뢰성을 높이기 위해 다음과 같이 두 단계로 농도자료의 선별(sceneing)을 시도하였다. 일차적으로 각각의 원소들이 지닌 검출특성이 매

우 다양하다는 점을 감안하여, 이들 자료에 대한 분석의 불확실성을 어느 정도 국한하기 위해 현장시료로부터 관측된 농도가 실험실에서 측정된 바탕농도(blank concentration)의 2배 이하인 자료는 제외하였다. 이런 방법에 의해 약 0.85%의 자료만이 제외되었는데, 이는 cellulose-fiber 여지에 대한 INAA 분석이 상당히 안정적임을 보여주고 있다. 이차적으로 농도자료의 해석에서 소수의 극단적인 자료들에 의해 전체 결과가 왜곡되는 것을 방지하기 위해, 평균으로부터 3배 표준편차를 벗어나는 자료를 outlier(OL)로 간주하고 배제하였다. 그러나 황사일의 높은 농도는 OL로 볼 수 없기 때문에 OL 평가에서는 고려하지 않았다. 2단계 선별과정에서는 1.56%의 자료가 추가로 제외되었다.

황사의 영향을 많이 받는 지각에 기인한 Al, Ca, Cl, Fe, K, Mg, Na 농도가 높게 나타났으며, 독성금속인 As의 산술평균은 $5.57 \pm 4.99 \text{ ng/m}^3$, Mn는 $68.85 \pm 117.96 \text{ ng/m}^3$, Se은 $2.08 \pm 1.58 \text{ ng/m}^3$, V은 $5.83 \pm 7.77 \text{ ng/m}^3$, Zn는 $140.68 \pm 70.46 \text{ ng/m}^3$ 이다. 분석대상원소별 농도분포 특성을 쉽게 조감하기 위해, 모든 원소의 농도대별 분포양상을 로그스케일로 그림 2에 비교하였다. 산술 평균값으로 비교해 보면, In과 Lu이 가장 낮은 10^{-2} ng/m^3 에서, Yb, Dy, Sm, Hf, Cs이 10^{-1} ng/m^3 이하 영역에서, Sc, Co, Se, La, As, V, Ce, I이 10^0 ng/m^3 이하, Cr, Rb, Sb, Br, Mn, Ba이 10^1 ng/m^3 , Zn, Ti, Cu, Mg이 10^2 ng/m^3 , Na, Ca, K, Cl, Al, Fe이 10^3 ng/m^3 대의 영역에서 나타나서, 최소농도와 최대농도 간에는 대략 10^5 이상으로 차이가 벌어져 있다는 것을 알 수 있다.

3.2 황사의 영향 평가

황사의 영향을 평가하기 위해 황사가 발생한 날의 시료와 발생하지 않은 날의 시료로 구분하여 통계적인 방법을 이용, 연구대상지역에 대한 오염도 및 발생기원을 살펴보았다. 다음의 표 2과 그림 3를 살펴보면 황사일의 경우 지각에서 발생하는 금속의 농도가 상당히 높은 것을 볼 수가 있고, 인위적 기원(anthropogenic origin)에서 주로 발생하는 금속의 농도도 역시 증가하지만, 크게 증가하지는 않는다. 자연기원의 희토류 금속인 Ce, Cs, Dy, La, Lu, Sc, Sm 중 Sc이 최대 18.0배로 황사일의 농도가 높은 것으로 나타났고, 나머지 금속도 8.5배 이상의 높은 농도분포를 보이고 있다. 또한 주요 지각기원(major crustal origin)금속인 Al, Ca, Co, Fe, K, Mg, Mn, Ti의 농도도 황사일에 3~11배로 높게 나타났다.

인위적 기원으로 추정되는 As, Br, Cl, I, In, Sb, Se, Zn는 농도가 약간 증가하여 큰 영향을 받지 않는 것으로 나타났다. Cr과 V은 황사일에 각각 5.5배와 3.8배로 다른 인위적 기원의 금속에 비해 다소 높았다. 황사일에 주요 지각기원 금속에서 나타나는 높은 농도는 PM 10 농도와 모든 금속의 농도 합을 각각 3.0배와 4.8배로 증가시켰다. 금속성분의 분포특성을 비교한 과거의 연구들을 보면, 주로 부화계수(enrichment factor: EF)를 사용하여 오염의 정도를 비교한 것을 볼 수 있다. EF는 Al과 같이 지각을 구성하는 주요 성분이라는 전제하에 Taylor와 McLennan이 발표한 지표토양권역을 대표하는 개별 원소 성분의 포괄적 농도자료를 이용하여 다음과 같은 관심대상물질들 간의 상대적인 농도비

를 비교하는 기준으로 활용할 수 있다.[2]

$$EF = \frac{\{X/Al\}_{\text{sample}}}{\{X/Al\}_{\text{crust}}}$$

여기서 X는 비교의 중심이 되는 관심대상 원소성분의 농도를 의미한다.

표 3에 비교결과를 제시하였다. 대략 EF값이 수 십 또는 수 백을 초과할 때, 부화의 정도가 심각하다고 인정할 수 있다. 이런 점을 감안하여, EF 값이 100을 초과하는 경우를 모아 보면, As, Br, Cl, Cu, I, Sb, Se과 같은데, Na의 EF 값이 황사일에 3.6, 비황사일에 2.0으로 황사일에 약간 높지만 평균 2.2로 여전히 낮은 것을 감안하면 Cl의 기원은 해염 보다는 예를 들면, 연돌 배기가스와 같은 인위적인 오염원일 가능성이 크고 기타 금속성분의 경우에도 주로 인위적인 오염원에서 배출된 것으로 판단된다.

4. 결론

최근 더욱 심하게 발생하고 있는 황사 에어로졸을 집중적으로 채취하고, 국내 최초로 황사 에어로졸의 분석에 가장 적합한 분석법인 기기 중성자 방사화 분석을 이용하여 에어로졸내 약 30여종에 이르는 미량금속(Al, As, Ba, Br, Ca, Ce, Cl, Co, Cr, Cs, Cu, Dy, Fe, Hf, I, In, K, La, Lu, Mg, Mn, Na, Rb, Sb, Sc, Se, Sm, Ti, V, Yb, Zn)을 분석하였다. 분석결과, 자연기원의 희토류 금속인 Ce, Cs, Dy, La, Lu, Sc, Sm 중 Sc이 최대 18.0 배로 황사일에 농도가 높은 것으로 나타났고, 나머지 금속도 8.5배 이상의 높은 농도를 보이고 있다. 또한 주요 지각기원(major crustal origin)금속인 Al, Ca, Co, Fe, K, Mg, Mn, Ti의 농도도 황사일에 3~11배로 높게 나타났다. 인위적 기원으로 추정되는 As, Br, Cl, I, In, Sb, Se, Zn는 농도가 약간 증가하여 큰 영향을 받지 않는 것으로 나타났다.

5. 참고문헌

- [1] 정용삼 등, "INAA · ICP · AAS를 이용한 대기먼지(PM10)의 다원소분석", 한국 대기환경학회지, Vol. 15 No. 4, 495(1999)
- [2] Taylor, S.R., and S.M. McLennan, The Continental Crust: Its Composition and Evolution, Blackwell Sci., Cambridge, Mass., 46(1985)

Table 1. Analytical Condition

HANARO	Irradiation		Neutron Flux			Temperature
	Hole	Thermal, Φ_{th}	Epithermal, Φ_e	Fast, Φ_f		
	NAA #1	2.81×10^{13}	2.13×10^{10}	3.78×10^{10}	< 80 °C	
	Irradiation Facility	Irradiation Time	Decay Time	Counting Time	Elements	
Short-1st Detection	PTS	2min	10 min	500 sec	Al, Ca, Cu, Mg, Ti, V	
Short-2st Detection			40 min	1200 sec	Ba, Cl, I, In, K, Mn, Na	
Long-1st Detection	PTS	4 hours	5~6 days	4000 sec	Br, La, Sb, Sm	
Long-2st Detection			10~15 days	10000 sec	As, Ce, Co, Cr, Cs, Fe, Hf, Lu, Rb, Sc, Se, Th, Yb, Zn	

Table 2. The enhanced effects of Asian Dust in 2002. All concentration units in ng m⁻³

	Asian Dust			^A Ratio	Without Asian Dust		
	Mean	SD	N		Mean	SD	N
Al	10401	10591	12	5.26	1978	1471	85
As	8.17	6.58	12	1.57	5.20	4.66	86
Ba	187	173	12	2.45	76.1	37.6	87
Br	39.5	24.0	12	0.79	50.0	44.1	84
Ca	4244	2327	12	3.11	1366	938	79
Ce	35.2	47.8	12	11.6	3.05	2.38	87
Cl	3709	1722	11	1.27	2910	1212	76
Co	7.72	9.89	12	9.17	0.84	0.57	85
Cr	42.4	52.5	12	5.62	7.54	3.91	83
Cs	4.82	6.21	12	11.4	0.42	0.36	86
Cu	123	48.1	11	0.49	252	141	88
Dy	1.18	1.45	12	9.07	0.13	0.12	84
Fe	18873	25238	12	11.2	1693	1109	84
Hf	1.90	2.31	12	6.62	0.29	0.16	87
I	12.1	7.70	11	1.89	6.37	4.35	84
In	0.12	0.10	12	2.29	0.05	0.04	86
K	5986	6197	12	4.86	1231	878	87
La	12.6	17.3	12	8.53	1.48	1.13	85
Lu	0.38	0.52	12	16.9	0.02	0.02	86
Mg	2839	2369	12	5.87	483	327	81
Mn	249	272	12	5.72	43.5	30.7	85
Na	3189	2608	12	3.64	877	525	86
Rb	60.5	75.1	12	8.69	6.96	5.02	87
Sb	11.3	5.79	12	0.64	17.5	13.2	87
Sc	6.63	9.18	12	18.0	0.37	0.35	85
Se	1.83	1.32	12	0.86	2.12	1.62	85
Sm	2.01	2.80	12	10.6	0.19	0.18	84
Ti	633	606	12	5.64	112	81.2	84
V	16.5	18.0	12	3.79	4.34	2.96	86
Yb	1.24	1.73	12	16.7	0.07	0.07	79
Zn	142	63.1	12	1.01	141	71.7	88
PM 10 (mg/m ³)	370	424	12	2.95	125	55.0	88
Σ (all metal)	50519	27252	12	4.81	10506	5360	88
^B Ratio (all metal/PM10)	21.4	13.1	12	2.46	8.72	4.10	88

^AMean concentration ratio of with or without the intrusion of Asian Dust.

^BRatio is percentage of all elemental concentration for PM 10 concentration.

Table 3. A statistical summary of enrichment factor(EF) values derived using the metal concentrations of PM 10.

	with Asian dust			Ratio	without Asian dust		
	Mean	SD	N		Mean	SD	N
Ca	1.77	1.67	12	0.89	1.98	0.57	79
Ti	2.04	1.49	12	1.29	1.59	0.30	83
V	2.41	1.23	12	0.76	3.16	1.59	85
Mg	2.65	3.49	12	1.52	1.74	1.15	81
Na	3.56	9.20	12	1.77	2.01	2.46	84
Hf	4.64	5.31	12	1.94	2.39	1.05	85
K	7.03	19.7	12	3.73	1.88	0.72	84
Fe	7.85	9.57	12	3.72	2.11	0.64	82
Ce	7.88	9.50	12	4.15	1.90	0.64	84
Rb	7.97	9.26	12	3.05	2.62	1.11	84
Yb	8.35	10.7	12	6.40	1.31	1.10	76
Sc	8.75	10.9	12	6.90	1.27	0.62	83
Ba	11.3	30.4	12	1.63	6.92	3.02	84
Co	11.3	13.4	12	2.89	3.92	2.03	83
Dy	13.2	38.9	12	9.27	1.42	0.79	82
Mn	14.3	40.9	12	4.49	3.19	1.44	83
Lu	17.5	21.4	12	5.79	3.03	1.57	84
Cr	17.8	20.5	12	1.72	10.3	5.66	80
La	17.9	54.3	12	8.52	2.10	0.79	83
Cs	18.9	22.2	12	4.04	4.68	2.54	84
Sm	19.1	58.2	12	11.7	1.63	0.75	82
Zn	28.8	22.1	12	0.28	102	63.5	85
In	42.8	67.0	12	0.86	49.9	41.8	83
Cu	48.9	25.8	11	0.06	786	822	85
As	176	458	12	1.14	155	148	83
Br	293	410	12	0.27	1090	1053	81
I	331	260	11	0.51	645	563	81
Se	460	368	12	0.22	2064	1442	82
Cl	565	806	11	0.44	1277	1045	74
Sb	726	467	12	0.16	4570	3582	84

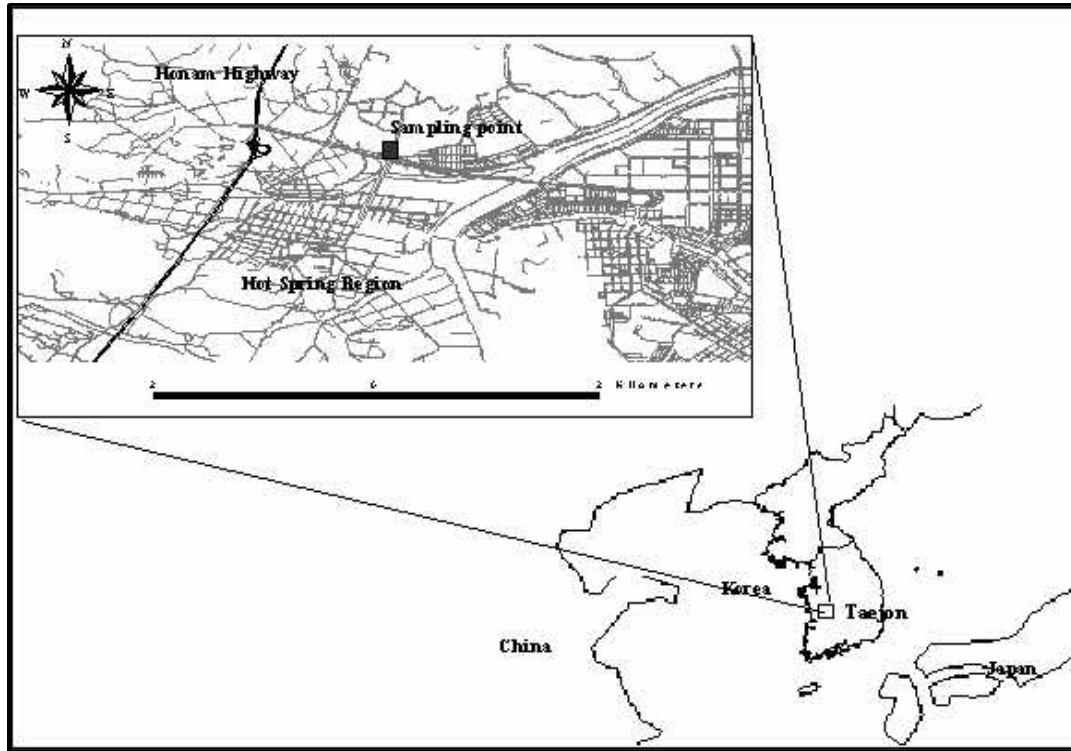
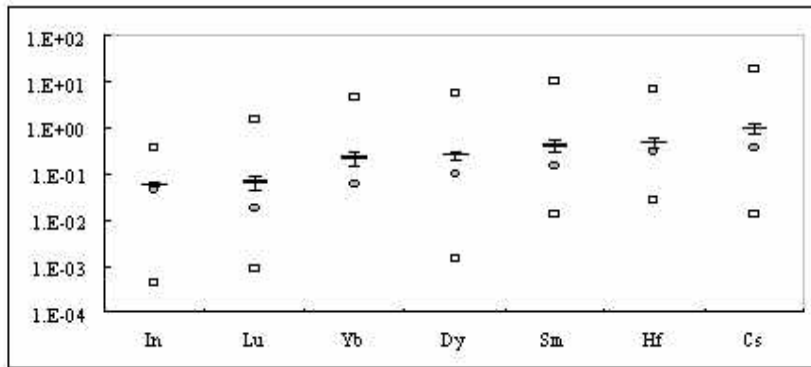
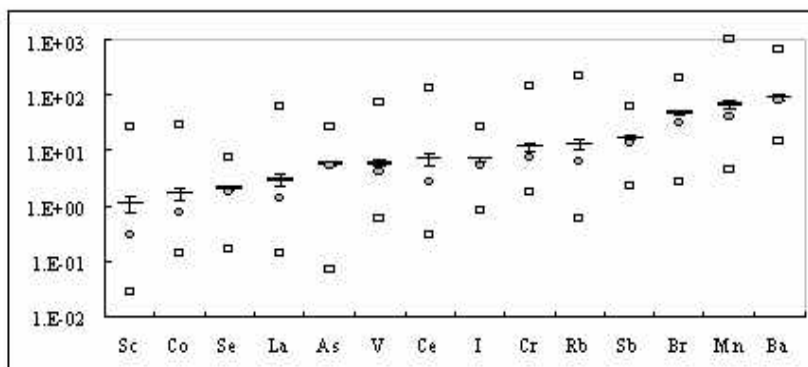


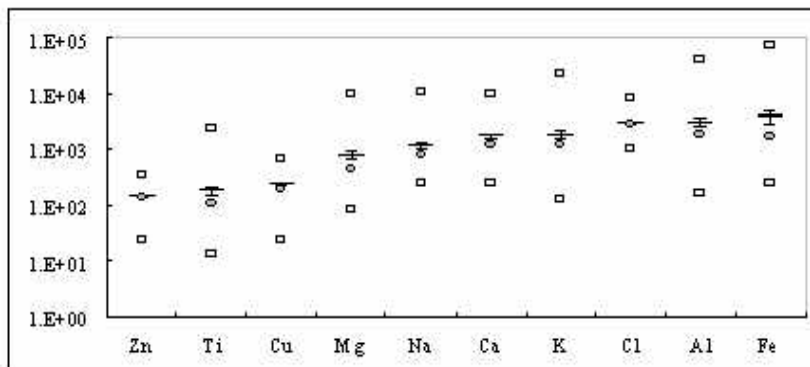
Fig. 1. Areal maps for both Daejeon city in Korea and Gung Dong sampling site



(a) below 10^0 ng/m^3 of concentration



(b) below 10^2 ng/m^3 of concentration



(c) below 10^3 ng/m^3 of concentration

Fig. 2. A logarithmic plot of metal concentration distributions observed from this study. Thick marks and gray dots represent the mean and median values for each metal, respectively. Also it shows the standard error bars for mean. The rectangles are used to show both minimum and maximum concentrations for each specific metal.

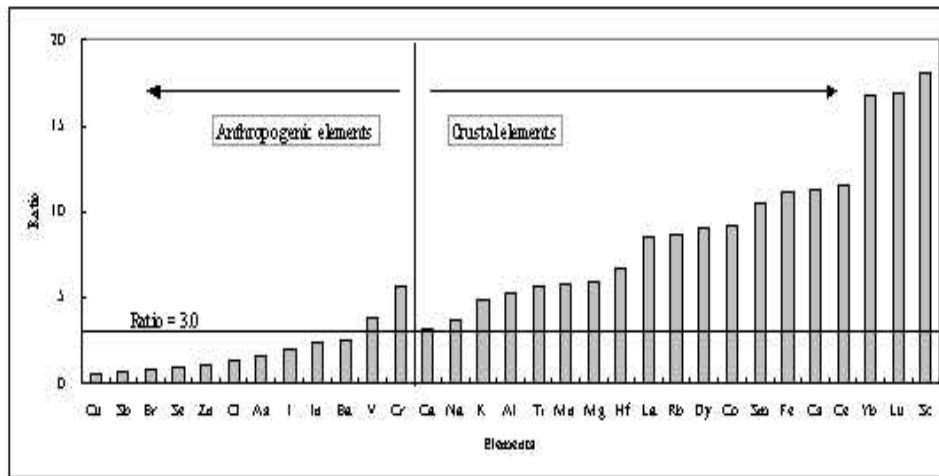


Fig. 3. The ratio of mean concentrations with or without Asian Dust