

최종보고서

# 하나로 공동이용 활성화 사업

## HANARO Joint Utilization Activation Project

중성자 방사화분석법에 의한 대기분진  
시료의 정량분석의 민감도에 관한 연구

A Study  
on the Sensitivity of Quantitative Analysis for  
Airborne Particulate by NAA Method

연 구 기 관  
충 남 대 학 교

과 학 기 술 부

# 제 출 문

## 과 학 기 술 부 장 관 규하

본 보고서를 하나로 공동이용 활성화 사업의 연구과제 “증성자 방사화분석법에 의한 대기분진시료의 정량분석의 민감도에 관한 연구”의 최종연구보고서로 제출합니다.

2001. 1. 31.

주관연구기관명 : 충남대학교

주관연구책임자 : 이 진 흥

연 구 원 : 장 미 숙

“ : 임 종 명

“ : 구 부 미

# 요약문

## I. 제 목

중성자 방사화분석법에 의한 대기분진 시료의 정량분석의 민감도에 관한 연구

## II. 연구개발의 목적 및 중요성

국내 환경대기중 중금속의 농도분포 및 오염도 평가분야는 아직도 평가에 필요한 독성 중금속을 포함한 미량금속의 장기간 농도 자료가 미비하고 특히, 중성자 방사화 분석법을 이용한 대기시료내 미량금속의 정량분석이 활성화 되어 있지 않은 실정이다. 따라서 본 연구는 도로변 지역을 대상으로 분진시료를 포집하고 중성자 방사화 분석법을 이용하여 독성 중금속을 포함한 약 30 여종의 미량금속의 농도를 분석하고 정량분석의 민감도를 평가하고자 한다. 중성자 방사화 분석법을 이용한 도로변 환경대기중 미량금속의 농도분포에 관한 연구는 국내에서 아직 수행된 바 없고 따라서 본 연구의 중요성은 일차적으로 농도자료의 생산 및 해석에 있다.

## III. 연구개발의 내용 및 범위

1. 1년에 걸쳐 도로변 PM-10 시료의 집중적인 채취
2. 중성자 방사화 분석법을 이용하여 PM-10 시료내 독성 중금속을 포함한 약 30 여종의 미량금속의 농도 분석
3. 기상자료 분석

#### 4. 확률론적 분석을 이용한 미량금속의 농도분포 평가

#### 5. Filter Blank 분석 및 오염원 인자 분석

#### 6. INAA의 대기분진 적용에 대한 민감도 분석

### IV. 연구개발결과

본 연구는 도로변 지역을 대상으로 분진시료를 4차례 걸쳐 매번 약 2주 간씩 집중적으로 포집하고 기기증성자 방사화분석법을 이용하여 독성금속을 포함한 약 30 여종의 미량금속의 농도를 분석하였다. 도로변 대기분진시료의 INAA 분석결과, 지각 및 해염입자에 기인한 Al, Ca, Cl, Fe, K, Mg, Na 농도가 높게 나타났으며 인체 발암금속인 As은  $6.71 \pm 0.85 \text{ ng/m}^3$ , Cr은  $5.95 \pm 0.41 \text{ ng/m}^3$ , 비발암 독성금속 Mn은  $34.08 \pm 3.62 \text{ ng/m}^3$ 로 나타났다. 또한 토양에 의해 영향을 받는 Al, Na, Mg, Ca, Fe, K 등은 황사시에 여름철보다 최고 12배 까지 높은 농도로 나타났다.

독성금속의 경우 95th percentile 농도는 산술평균에 비해 2배에서 3배까지 높게 나타나는데 이렇듯 농도의 상위평가치가 산술평균에 비해 높은 이유는 비대칭 분포의 고농도 자료와 시료수에 기인하고 따라서, 확률론적 농도 평가의 정확성을 위해 장기간의 농도 분석과 충분한 시료의 확보가 필요한 것으로 판단된다. 중금속의 농도분포에 대한 적합도 검정 결과, Lognormal을 포함한 비대칭 분포가 타당하고 시료수의 증가에 따라 농도분포는 Lognormal 분포에 가까워질 것이다.

INAA는 검출한계가 낮고 소량의 시료만으로도 극미량의 원소분석이 가능한 비파괴 분석법으로 대기분진의 정량분석에 탁월하지만 일부 분석되지 않거나 감도가 낮은, 위해도 평가나 수용 모델링에 중요한 원소들(Pb, Ni, Cd, Si 등)에 대한 분석이 다른 분석방법의 보완이 필수적이다. INAA의 대기분진 적용에 대한 민감도 분석 결과, 미량금속의 분석에는 좋지만 Pb, Si가 분석

되지 않고 Cd, Ni 원소의 분석시 감도가 떨어져 ICP-MS 등 기존의 파괴분석 법과의 상호보완적인 분석이 이루어져야 할 것이다.

SPSS로 인자분석을 수행한 결과, 추출된 5개 인자는 총분산의 85.8%를 설명하고 있고 원소들의 communality는 Cu와 Ce를 제외하면 대부분 0.9에 가까워 추출된 인자가 거의 모든 원소의 분산을 잘 설명하고 있다. 오염인자는 soil dust와 road dust에 의한 원인이 총 분산의 61.57%를 차지하는 것으로 나타나 이 지역의 최대 오염원으로 판명되었으며, 기타 차량 배기가스 7.953%, 난방 연료 7.948%, 주변 공단과 황사의 영향 4.314%, 해염입자에 의한 영향이 4.086%를 차지하는 것으로 분석되었다.

## V. 연구개발결과의 활용계획

1. 중성자 방사화 분석법을 이용한 대기분진분석의 표준화
2. 대기분진내 중금속에 대한 오염도 평가시 기본 자료

# S U M M A R Y

## I. Project Title

A Study on the Sensitivity of Quantitative Analysis for Airborne Particulate  
by NAA Method

## II. Objectives and Importance of the Project

There has been a limited number of data for the long-term concentration of heavy metals within airborne particulates in Korea. Especially, there exists no such data set for ambient particulates at the roadside that it should have been produced by using NAA. Thus, it has not been very active to analyze quantitatively airborne trace metals by using NAA. Therefore, this study focuses on the quantitative analysis of about 30 trace metals including toxic ones for roadside airborne particulates. The study also concentrate on sensitivity of the analysis and on interpretation of the analyzed results for the ambient particulates.

## III. Scope and Contents of the Project

1. Intensive sampling of PM-10 at the roadside throughout one-year period
2. Quantitative analysis of about 30 trace metals including toxic ones by INAA

3. Meteorological data analysis
4. Probabilistic assessment of airborne concentrations of trace metals
5. Assessment of filter blank and factor analysis
6. INAA sensitivity for airborne particulates

#### IV. Results of the Project

From the results of the quantitative analysis for airborne particulates at the roadside by INAA, it is shown that the concentration of metals such as Al, Ca, Cl, Fe, K, Mg and Na due to crust and marine aerosols is much higher than that of any other metal. The concentration of human carcinogen, arsenic and chromium is  $6.71 \pm 0.85$  ng/m<sup>3</sup> and  $5.95 \pm 0.41$  ng/m<sup>3</sup> while that of non-carcinogenic toxic metal Mn is  $34.08 \pm 3.62$  ng/m<sup>3</sup>, respectively. During yellow sandy season the concentration of metals such as Al, Na, Mg, Ca, Fe and K shows up to 12 times higher than that in summer.

The 95th percentile concentration of toxic metals is 2 to 3 times as much as that of their arithmetic mean, which may be caused by high end of skewed distribution and the limited number of data. Therefore, it is necessary to analyze much more samples for the refinement of probabilistic concentration estimates. Results of goodness-of-fit tests show non-symmetrical skewed distribution for concentration of every trace metal. The distribution will be closer to Lognormal while the number of data increases.

INAA has very low detection limits and needs very small amount of airborne particulate sample for the analysis. However, it can not analyze the metals such as Pb, Ni, Cd and Si, which are very important ones for risk assessment or receptor modeling. Thus, it is necessary to use other analytical tool like ICP-MS as a complement.

The results of factor analysis by SPSS shows that 85.8% of total variance is well explained and that communality of almost every analyzed metal except Cu and Ce has about 0.9. Factor 1 is soil and road dust, which explains 61.57% of total variance. Thus, this is the biggest source to be judged in the study area. Automobile exhausts, combustion of residual fuel oil, nearby industrial complex and yellow sand, and sea salt spray accounts for 7.953%, 7.948%, 4.314%, and 4.086%, respectively.

## V. Proposal for Applications

1. Standardization of INAA for airborne particulates
2. Baseline material for the assessment of air pollution

# CONTENTS

I . Introduction .....	1
II . Current Status in Technological Development .....	3
III. Contents and Results of the Project .....	5
1. Material and Methods .....	5
i ) Sampling point and sampling .....	5
ii ) Pretreatment and analytical method .....	7
2. Results and discussions .....	17
i ) Meteorological data analysis .....	17
ii ) Concentration of PM-10 and toxic metals .....	21
iii) Conclusion .....	44
IV. Accomplishment for Goal of the Project and Contribution .....	46
V. Proposal for Applications .....	47
VI. References .....	48

# 목 차

제 1 장 서 론 .....	1
제 2 장 국내·외 기술개발 현황 .....	3
제 3 장 연구개발수행 내용 및 결과 .....	5
제 1 절 연구방법 .....	5
1. 시료채취지점과 포집 .....	5
2. 시료조사준비 및 분석방법 .....	7
제 2 절 연구결과 및 고찰 .....	17
1. 기상자료 분석 .....	17
2. PM-10과 독성금속의 농도 .....	21
3. 결 론 .....	44
제 4 장 연구개발 목표 달성을 및 대외 기여도 .....	46
제 5 장 연구개발결과의 활용계획 .....	47
제 6 장 참고문헌 .....	48

## 표 목 차

Table 1. Sampling date and time .....	6
Table 2. Quantitative analysis of short-lived nuclides .....	10
Table 3. Quantitative analysis of long-lived nuclides .....	10
Table 4. Blank elemental concentration in cellulose-fiber filter .....	12
Table 5. Correction factor by SRM analysis .....	14
Table 6. Weather during sampling period .....	20
Table 7. Average concentration of PM-10 and metals .....	22
Table 8. Seasonal concentration of PM-10 and metals .....	23
Table 9. Monte Carlo concentration estimates of toxic metals .....	32
Table 10. Monte Carlo concentration estimates of metals from crust and marine aerosols .....	32
Table 11. Monte Carlo concentration estimates of rare earth metals .....	33
Table 12. Monte Carlo concentration estimates of other metals .....	33
Table 13. Results of goodness-of-fit tests .....	38
Table 14. Varimax rotated factor matrix .....	43

## 그 림 목 차

Figure 1. Study area and sampling point .....	5
Figure 2. Frequency of seasonal average wind direction and speed in 2000 .....	18
Figure 3. Frequency of seasonal average wind direction and speed in '97~'99 .....	19
Figure 4. Average concentration and standard error of short-lived nuclides .....	24
Figure 5. Average concentration and standard error of medium-lived nuclides .....	24
Figure 6. Average concentration and standard error of long-lived nuclides .....	25
Figure 7. Periodic variation of PM-10 concentration .....	25
Figure 8. Periodic concentration variation of human carcinogenic metal .....	26
Figure 9. Periodic concentration variation of non-carcinogenic toxic metals .....	26
Figure 10. Periodic concentration variation of metals from crust and marine aerosols .....	27
Figure 11. Periodic concentration variation of rare earth metals .....	28
Figure 12. Periodic concentration variation of other metals .....	29
Figure 13. Concentration distribution of toxic metals .....	34
Figure 14. Concentration distribution of toxic metals from crust and marine aerosols .....	35
Figure 15. Concentration distribution of rare earth metals .....	36
Figure 16. Concentration distribution of other metals .....	37
Figure 17. Comparison of heavy metal concentration between industrial complex and roadside .....	41

## 제 1 장 서 론

교통수단의 발달과 경제활동이 활발해짐에 따라 많은 오염문제가 발생하였는데, 특히 대도시를 중심으로 증가한 차량과 경제활동에 필요한 에너지 소비의 증대로 대기오염의 심각성은 더욱 커지게 되었다. 일반적으로 대기 중 부유 분진의 발생원은 토사의 재 비산이나 해염 입자, 화분 등과 같은 자연적인 발생원과 산업시설, 소각시설, 가정난방, 수송수단의 이용 등의 인간활동에 의한 인위적인 배출원으로 대별되며 인위적인 배출원의 영향은 자연적 발생원에 비해 그 영향이 보다 폭넓고 중요하게 다루어지고 있으며, 특히 화석연료의 연소와 관련 있는 각종 산업시설의 증가 및 대형 디젤 자동차의 급격한 증가는 대기 중 부유분진의 농도를 증가시키는 중요한 요인이 되고 있다.

대기분진내 중금속의 분석에는 화학적 전처리과정을 수반하는 분석법인 Wet Chemical Method, Atomic Adsorption Spectrometry, Induced Coupled Plasma Spectrometry, X-ray Fluorescence Spectrometry 등 여러 가지 기기 분석방법이 이용되어 왔고 최근에는 극미량 성분 분석을 위해서 더 높은 감도의 분석기술 개발이 이루어지고 있지만, 이러한 방법들은 화학적 사전분리, 분해 및 농축 처리 등의 번거롭고 복잡한 과정이 수반될 뿐 아니라 정량 가능한 원소들도 한정되어 있다. 그러나 INAA(Instrumental Neutron Activation Analysis)의 경우 이러한 문제점이 해결되고 비파괴적으로 신속, 정확하게 분석해낼 수 있는 장점이 있다. 그리고 INAA 분석법은 검출한 계가 낮으며 소량의 시료만으로도 극미량의 원소분석이 가능하여 대기분진의 화학적 정성·정량분석에 유리하다.

국내 환경대기 중 중금속의 농도분포 및 오염도 평가분야는 아직도 평가에 필요한 독성 중금속을 포함한 미량금속의 장기간 농도 자료가 미비하고 특히, 중성자 방사화 분석법을 이용한 도로변 환경대기중 미량금속의 농도분포에 관한 연구는 국내에서 아직 수행된 바 없다. 즉, 중성자 방사화 분석법을 이용한 대기시료내 미량금속의 정량분석이 국내에서는 여전히 활성화되어 있지 않은 실정이다. 따라서 본 연구는 도로변 지역을 대상으로 분진시료

를 포집하고 중성자 방사화 분석법을 이용하여 독성 중금속을 포함한 약 30 여종의 미량금속의 농도를 분석하고 정량분석의 민감도를 평가하고자 한다. 중성자 방사화 분석법을 이용한 도로변 환경대기중 미량금속의 농도분포에 관한 연구는 위에서 언급한 바와 같이 국내에서 진행된 바 없는 실정이고 따라서 본 연구의 중요성은 일차적으로 농도자료의 생산 및 이의 해석에 있다. 이러한 연구를 통해 환경대기중 미량금속분석의 효율성을 높이고 중성자 방사화 분석법의 환경대기분야에의 적용성의 신장 및 하나로 이용의 활성화, 그리고 나아가 원자력 응용 기술에 대한 국민의 호감도가 크게 높아질 것이다.

## 제 2 장 국내 · 외 기술개발 현황<sup>[1]</sup>

중성자 방사화 분석법(NAA) 및 다른 형태의 방사화분석법인 X-선 형광분석법(XRF), 입자유도 X-선 방출분석법(PIXE)은 고체시료의 다원소분석이 가능하기 때문에 대기분진의 다원소분석에 광범위한 적용능력을 갖고 있다. 이러한 핵분석법은 모든 환경시료에 대해 아주 강력한 기술이지만 각각의 특징에 따른 장·단점이 있다. NAA의 분석감도와 검출한계는 Al, As, Co, Cr, Mn, Fe, Sc, Se, V, Zn, halogen 및 rare earths와 같은 원소에 대해서는 높은 감도를 가지나 Si, P, S, Sn, Tl, Pb 또는 낮은 원자번호의 경원소의 정량에는 일반적으로 이용할 수 없기 때문에 원소에 따라 큰 차이를 보인다. EDXRF와 PIXE는 검출한계가 원자번호에 따라 완만하게 변하는 이점이 있으나 원리적으로 Na 이후의 주기율표(3, 4주기)상의 모든 원소에 감도가 좋다. 그러나 Sr 이상의 중원소 중에 적은 원소만이 대기분진시료에서 실제 관측되며 X-선법에 의해 검출되는 대표적 원소의 총수는 15~20 종으로 한정되는 큰 결점이 있다.

반면, NAA에 의해 대기분진에서 측정할 수 있는 원소의 수는 30~40 종이고, X-선법에서 자주 누락되나 NAA로 쉽게 측정할 수 있는 인위적 오염에 의한 원소는 As, In, Sb, Se, V 등인데 특히, As와 Se의 국내 도시 대기중 농도는 보고된 바가 거의 없다. 한편, X-선법은 NAA로는 측정하기 어렵거나 불가능한 Si, S, Pb를 쉽게 검출 할 수 있다. X-선법 및 기타 분석법을 능가하는 NAA의 큰 장점은 매질효과에 영향을 받지 않는다는 점이다. 그 결과, 시료형태와 에어로졸 기질에 대한 구속력이 EDXRF와 PIXE 보다는 NAA가 덜하다. 시료크기의 관점에서 보면 NAA에서 필요로 하는 시료의 양은 이용할 수 있는 중성자속에 따라 달라지지만 보통 수십  $\mu\text{g}$ 에서 수백 mg 범위이다. EDXRF와 PIXE에서 필요한 시료의 질량도 비슷한 정도이다.

연구용 원자로의 열중성자를 이용하는 NAA는 핵분석기술 중에서도 환경 시료중의 미량원소를 정량하는 가장 강력한 분석법중의 하나이다. NAA는 외국에서 대기오염 및 대기중의 미량원소 연구에 수많이 적용되었다. NAA의 장점과 특징은 높은 감도, 다원소 및 비파괴분석능력과 대기분진에 대해 실

질적인 매질효과가 없다는 점이다. 대기분진분석에 NAA의 적용성은 Alian과 Sansoni[4, 5]에 의해 재 고찰되었고 기타 관련정보도 여러 문헌에서 찾을 수 있다[6-9]. NAA법은 시료에 중성자를 조사할 때 표적내 일부 핵이 방사성 동위원소로 변환할 것이라는 사실에 기초한다. 대부분의 경우에 방사성 동위원소는 특정 에너지와 세기의 감마선을 방출하면서 특정 속도로 붕괴한다. 이들 감마선은 존재하는 원소를 확인하고 농도를 정량하는데 이용된다. 감도가 좋은 다원소 중성자 방사화 분석을 위해 연구용 원자로를 이용하는 방법이 기본이다. 원자로는 조사위치 또는 노심 근처에 시료를 빠르게 이송할 수 있는 기송관 장치를 설치하는 것이 좋다. 열중성자속은  $10^{12}$ ~ $10^{14}$  n/cm<sup>2</sup>s 수준이다. 국내에서는 한국원자력연구소의 연구용 원자로(HANARO, 열중성자속 :  $10^{14}$  n/cm<sup>2</sup>s)와 방사화분석시설을 이용할 수 있다.

국내에서 중성자 방사화 분석법을 이용한 대기입자의 동시 다원소분석은 Chung 등[1, 10]에 의해 여러 해 동안 열성적으로 수행되어 온 바 있으나 대기오염분야에의 적용성과 이에 바탕한 대기오염의 해석이 상당히 보강되어 야 할 것이다.

## 제 3 장 연구개발수행 내용 및 결과

### 제 1 절 연구방법

#### 1. 시료채취지점과 포집

본 연구의 대상지역은 Fig. 1에 도시하였다. 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 대기중 충금속의 농도가 매우 높을 것으로 예상되는 지역중의 하나이다.

대기중 부유분진(PM-10)은 도로와 인접한 충남대학교 정문 옥상에 설치한 high-volume air sampler(Graserby Andersen SAUV-10H Model)를 약  $0.8 \text{ m}^3/\text{min}$ 으로 운전하여 시료당 공기량이 약  $1,150 \text{ m}^3$ 가 유지되도록 포집하였다. 시료의 포집은 2000년 2월 29일부터 2000년 9월 2일까지 4차로 나누어 각 여지당 24시간씩 집중적으로 62개의 시료를 채취하였다. 시료 포집 일시는 Table 1과 같다.



Fig. 1. Study area and sampling point

시료 포집이 당일~익일에 걸쳐 이루어지기 때문에 요일별 농도분석에는 24시간 시료 포집 시간 중 더 많은 시간을 점유하는 요일에 포집 농도를 할당하였다. 즉, 7월 24일~8월 8일은 포집 시작일의 농도로, 그 외에는 포집 종료일의 농도로 할당하였다.

Table 1. Sampling date and time

Date	Sampling time	Date	Sampling time
3. 29~3. 30 (Wed~Thu)	17:55~16:55	6. 16~6. 17 (Fri~Sat)	18:25~17:30
3. 30~3. 31 (Thu~Fri)	17:00~17:20	6. 17~6. 18 (Sat~Sun)	17:30~17:30
3. 31~4. 01 (Fri~Sat)	17:25~17:25	6. 18~6. 19 (Sun~Mon)	17:45~17:45
4. 03~4. 04 (Mon~Tue)	16:55~17:00	7. 24~7. 25 (Mon~Tue)	10:40~11:10
4. 04~4. 05 (Tue~Wed)	17:00~17:00	7. 25~7. 26 (Tue~Wed)	11:10~11:10
4. 05~4. 06 (Wed~Thu)	17:00~16:35	7. 26~7. 27 (Wed~Thu)	11:10~11:00
4. 06~4. 07 (Thu~Fri)	16:40~16:45	7. 27~7. 28 (Thu~Fri)	11:00~11:00
4. 07~4. 08 (Fri~Sat)	16:50~16:40	7. 28~7. 29 (Fri~Sat)	11:00~10:30
4. 08~4. 09 (Sat~Sun)	16:40~16:55	7. 29~7. 30 (Sat~Sun)	10:50~12:30
4. 09~4. 10 (Sun~Mon)	17:00~17:35	7. 30~7. 31 (Sun~Mon)	12:30~12:50
4. 10~4. 11 (Mon~Tue)	17:35~17:25	7. 31~8. 01 (Mon~Tue)	12:55~12:55
4. 11~4. 12 (Tue~Wed)	17:30~16:30	8. 05~8. 06 (Sat~Sun)	11:20~11:30
4. 12~4. 13 (Wed~Thu)	16:30~16:50	8. 06~8. 07 (Sun~Mon)	11:35~11:35
4. 13~4. 14 (Thu~Fri)	16:55~17:00	8. 07~8. 08 (Mon~Tue)	11:35~12:15
4. 14~4. 15 (Fri~Sat)	17:05~17:25	8. 08~8. 09 (Tue~Wed)	12:20~12:20
4. 15~4. 16 (Sat~Sun)	17:25~17:15	8. 18~8. 19 (Fri~Sat)	18:10~18:10
4. 16~4. 17 (sun~Mon)	17:15~17:15	8. 19~8. 20 (Sat~Sun)	18:15~18:10
5. 08~5. 09 (Mon~Tue)	16:00~15:00	8. 20~8. 21 (Sun~Mon)	18:10~18:00
5. 09~5. 10 (Tue~Wed)	15:05~15:00	8. 21~8. 22 (Mon~Tue)	18:00~18:00
5. 10~5. 11 (Wed~Thu)	15:00~15:00	8. 22~8. 23 (Tue~Wed)	18:00~18:00
5. 11~5. 12 (Thu~Fri)	15:35~15:20	8. 23~8. 24 (Wed~Thu)	18:00~18:00
5. 12~5. 13 (Fri~Sat)	15:25~15:20	8. 24~8. 25 (Thu~Fri)	18:00~18:00
5. 13~5. 14 (Sat~Sun)	15:30~15:30	8. 25~8. 26 (Fri~Sat)	18:00~17:40
5. 14~5. 15 (Sun~Mon)	15:40~15:05	8. 28~8. 29 (Mon~Tue)	18:30~18:35
5. 16~5. 17 (Tue~Wed)	17:40~17:45	8. 29~8. 30 (Tue~Wed)	18:35~18:35
5. 17~5. 18 (Wed~Thu)	17:50~17:10	8. 30~8. 31 (Wed~Thu)	18:35~18:30
5. 18~5. 19 (Thu~Fri)	17:10~13:30	8. 31~9. 01 (Thu~Fri)	18:30~18:40
5. 19~5. 20 (Fri~Sat)	15:30~14:30	9. 01~9. 02 (Fri~Sat)	18:40~18:35
5. 20~5. 21 (Sat~Sun)	14:30~12:00	9. 02~9. 03 (Sat~Sun)	18:35~18:05
5. 21~5. 22 (Sun~Mon)	14:45~10:00	9. 03~9. 04 (Sun~Mon)	18:10~18:10
5. 22~5. 23 (Mon~Tue)	14:20~14:10		
5. 23~5. 24 (Tue~Wed)	14:10~10:10		

여지는 기계적 강도가 강하고 압력강하가 작은 cellulose-fiber 여지(Whatman 41, 8"×10")를 사용하였는데, 이 여지는 중금속에 대해 화학적으로 매우 적은 바탕농도를 갖고 있어 중금속 분석에 효율적인 것으로 판단된다[12]. High volume air sampler의 유속 변화에 따른 공기 흡입량은 유량 기록지를 이용하여 시료 채취 시작부터 종료까지 연속적으로 유량을 측정하여 환산하였고, 500시간 경과 후 motor brush를 교환할 때마다 orifice calibrator(GMW-25)를 이용하여 유속을 보정하였다. 분진을 채취한 여지는 실험실에서 건조시켜 평양하고 무게를 쟁 후, 시료분석 전까지 데시케이터에 보관하였다.

## 2. 시료조사 준비 및 분석방법

### 가. 시료조사 준비

NAA분석방법의 과정중 시료 조사후의 오염은 발생하지 않으므로 시료 조사전의 과정에서 최대로 오염을 억제하기 위해 모든 작업은 clean hood에서 진행되었다. 시료의 조사 준비 과정에서 사용되는 시료조사용 vial, 시료채취용 punch (직경 1cm), 시료보관용 petridish, 핀셋, 가위 등 시료준비에 사용되는 기구들은 10분간 20%의 질산용액에 담그고, 여러번 초순수로 헹군 후 초순수에 담그어 놓는다. 1시간후 다시 여러번 헹군후 clean room에서 자연건조 시킨다[13].

### 다. 시료 조사 및 계측[3,14]

조사용 시료는 cellulose-fiber 여지를 반으로 절단하고 그 반의 중심을 집중적으로 편평하여 50여개 채취후 처리된 petridish에 보관하여 이동시키고 단반감기 원소의 조사용 시료는 vial당 1cm diameter 5장, 장반감기 원소의 조사용 시료는 vial당 1cm diameter 25장을 준비하였다. 채취시 여지 표면에 유산지를 두어 입자 유실을 방지했다. 분석시료의 방사화를 위하여 한국원자력연구소의 연구용원자로(HANARO)의 중성자 조사시설인 기송관 ( $\Phi$

$t_h = 2.41 \times 10^{13} n/cm^3 \cdot sec$ ) 조사장치를 이용하였다. 모든 시료는 조사시간 동안의 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 계측하여 각 원소의 방사능 계수율을 측정하였다.

방사능 계측에 사용한 고순도 게르마늄 반도체 검출기(EG&G ORTEC사)는 25% relative efficiency,  $^{60}\text{Co}$ 의 1332 keV에서 1.9keV FWHM, Peak to compton ratio가 45 : 1이며, 10cm 두께의 납으로 차폐시켜 자연 방사능 및 외부 방사선의 영향을 최소화하였고, 데이터 수집 및 해석을 위해 16K-Multichannel Analyzer (MCA)와 personal computer에 연결하였다. 또한 에너지 및 검출효율을 교정하기 위해 NIST로부터 보증받은 NEN사의 디스크 형 표준 복합선원을 사용하였다. 표준물질(NIST SRM 1648, 2074, 2079)을 동일한 조건으로 분석하여 원소의 농도를 보정하였다. 통계적 오차를 줄이기 위해 계측시간을 알맞게 조절하였으며, 불감시간은 5%이하로 유지하였다. 분석에 적용한 시료의 조사시간 ( $T_i$ ), 냉각시간 ( $T_d$ ) 및 계측시간 ( $T_c$ )은 시료에 따른 각 원소의 함량조성 및 중성자속에 따라 조절될 수 있으므로 함량이 알려진 표준시료를 이용한 예비실험을 행하여 최적의 조건을 결정하였으며 이 내용은 Table 2와 3에 정리되어 있다.

#### 다. 데이터처리 및 함량계산[14]

계측된 감마선 스펙트럼 및 피이크 분석자료로부터 원소의 농도를 계산하기 위하여 중성자 방사화 분석용 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 핵데이터를 사용하여 각 원소의 농도, 계측오차 및 정량분석 한계값을 계산할 수 있다. 특성 피이크의 계측 방사능은 Covell법에 의해 감마선 스펙트럼상에 나타나는 총피이크 면적에서 백그라운드 면적을 감한 알짜 피이크 면적에 의해 계산할 수 있다. 계측된 피이크의 통계적 오차는 방사선계측 통계에서 이용하는 오차의 파급(error propagation)에 따라 계산되었으며,

{gross area + (background error)<sup>2</sup>}<sup>0.5</sup>의 값을 알짜 피이크 면적으로 나누어 준 값이다. 또한 정량분석 한계값의 계산은 Currie의 정의에 따라 핵데이타, 중성자속, 계측효율 및 통계오차 등에 의해 기인하는 계통오차와 무작위 오차에 의한 불확도의 허용범위가 10% 이내일 때 아래의 식을 사용하였다.

$$\text{Detection Limit of Quantification } (L_q) = (K_q^2/2)[1 + \{1 + (8C_B/K_q)^2\}]^{0.5}$$

여기서  $L_q$ 의 물리학적 의미는 알짜 피이크 면적이 적어도  $L_q$ 와 같을 때, 95% 신뢰수준에서 관련원소를  $1/K_q$ 의 상대표준편차(RSD)로 정량할 수 있다는 것을 의미한다. 즉, 원소의 정량을 위해 요구된 상대표준편차가 10%라고 가정하면,  $L_q = 50\{1 + (1 + 0.08C_B)^{0.5}\}$ 가 되고,  $C_B$ 는 분석하려는 원소의 목적핵종의 피이크 영역에 대한 총 백그라운드 계측수이다.

분진중의 원소농도는 필터의 단위 면적당 원소의 농도( $C_0$ )를 구한 후, 아래식을 이용하여 산출한다.

$$C = (C_0 \times A \times f) / V_{std}$$

여기서  $A$ 는 필터의 총면적,  $f$ 는 표준물질 분석에 의한 보정인자,  $V_{std}$ 는 수집기간 중의 총 공기량이다.

그리고 대상지역의 개략적인 배출원을 규명하기 위해 분석된 각 원소의 농도자료에 바탕하여 인자분석을 이용, 주인자를 추출하였다. 또한 소규모의 금속, 기계, 고무/플라스틱, 화학제품 관련업체를 비롯하여 대규모의 비누, 화장품생산업체 등 100여개 이상의 생산업체가 밀집되어 있는 대전 1·2공단과 중금속의 농도특성을 비교하였다.

Table 2. Quantitative analysis of short-lived nuclides

	Element	Nuclide	Half life	Energy (emission, %)	Detection method
1st detection	Ti	Ti-51	5.76M	320.1(93.1)	500 sec detection after 10 min cooling
	Mg	Mg-27	9.46M	1014.4(28.0)	
	Cu	Cu-66	5.10M	1039.2(7.40)	
	V	V-52	3.75M	1434.1(100)	
	Al	Al-28	2.24M	1779.0(100)	
	Ca	Ca-49	8.72M	3084.4(92.1)	
2nd detection	Ba	Ba-139	1.41H	165.8(56.0)	1,200 sec detection after 40 min cooling
	In	In-116m	54.1M	416.9(0.2)	
	I	I-128	25.0M	442.9(16.9)	
	Mn	Mn-56	2.58H	846.8(98.9)	
		Mn-56	2.58H	1810.7(1.0)	
	Na	Na-24	15.02H	1368.5(100)	
	K	K-42	12.3H	1524.6(18.8)	
	Cl	Cl-38	37.2M	1642.4(31.0)	
		Cl-38	37.2M	2167.6(69.0)	

Table 3. Quantitative analysis of long-lived nuclides

	Element	Nuclide	Half life	Energy (emission, %)	Detection method
1st detection	Sm	Sm-153	46.7H	103.2(28.8)	4,000 sec detection after 5-6 day cooling
	Mo	Mo-99	2.750H	140.5(100)	
	Au	Au-198	2.70D	411.8(95.5)	
	Br	Br-82	35.3H	554.3(70.8)	
		Br-82	35.3H	776.5(83.5)	
	As	As-76	26.32H	559.1(44.6)	
		As-76	26.32H	657.0	
	Sb	Sb-122	2.70D	564.1(69.3)	
	Na	Na-24	15.02H	1368.5(100)	
	K	K-42	12.36H	1524.6(18.8)	
	La	La-140	40.28H	1596.5(95.4)	

(continued)

	Element	Nuclide	Half life	Energy (emission)	Detection method
2nd detection	Sm	Sm-153	242.0D	103.2(28.8)	10,000 sec detection after 10-16 day cooling
	Ce	Ce-141	32.5D	145.4(48.2)	
	Sc	Sc-47	3.422D	159.19	
		Sc-46	83.83D	888.9(100)	
	Yb	Yb-169	32.02D	198.0(34.94)	
	Au	Au-199	3.139D	208.3	
		Au-198	2.70D	411.8(95.5)	
	Se	Se	119.8D	264.5(59.2)	
		Se	119.8D	279.27(40.9)	
	Th	Th	27.0D	311.73(36.0)	
	Cr	Cr	27.7D	319.93(10.1)	
	Yb	Yb	4.190D	396.14(6.50)	
	Hf	Hf	42.4D	481.90(80.6)	
	Ba	Ba	11.8D	496.11(44.0)	
	As	As	26.32H	657.40	
	Cs	Cs	2.06Y	795.38(85.4)	
	Rb	Rb	18.66D	1076.6(8.78)	
	Fe	Fe	44.5D	1098.8(58.5)	
	Zn	Zn	244.0D	1115.5(50.7)	
	Co	Co	5.720Y	1172.8(99.9)	
		Co	5.720Y	1332.1(100)	
	La	La	40.28H	1596.5(95.4)	
	Sb	Sb	60.2D	1690.5(47.3)	

#### 라. 공필터 분석

분진시료 포집에 사용한 cellulose-fiber 여지(Whatman 41)는 화학적 배경농도가 매우 낮아 화학 원소분석에 적절하다. 아래의 Table 4는 이번 실험을 위해 분석된 cellulose-fiber 여지의 바탕농도를 나타낸 것이다. 바탕농도 실험에서 장·단반감기 핵종분석을 위해 각각 시료 10개와 6개를 사용하였고 모든 분석은 대기분진 분석과 동일하게 진행되었고 결과는 Table 4에 나타나 있다. 이 표에서 보면 장반감기 핵종중 Br, Zn가 모든 시료에서

검출되었으며 평균농도는 각각  $2.41 \text{ ng/cm}^2$ ,  $17.64 \text{ ng/cm}^2$ 로 나타났다. Ce, La, Sm은 각각 1회, 2회, 3회만 검출되어 불안정한 바탕농도를 보였고 Fe가 최고치인  $169.51 \text{ ng/cm}^2$ 로 나타났다. 단반감기 핵종의 경우 Al, Cl, I, Na가 6회 모두 검출되었고 Ca, Mn은 3회씩 검출되었으며 Cl은  $919.75 \text{ ng/cm}^2$ 의 최고값을 보였다. 그리고 Ca와 Na도 각각  $349.64 \text{ ng/cm}^2$ ,  $189.81 \text{ ng/cm}^2$ 로 비교적 높은 농도를 보였지만 다른 여지와 비교하면 낮은 수준이고 검출되는 원소의 수도 적음을 알 수 있다.

Table 4. Blank elemental concentration in cellulose-fiber filter

(Unit :  $\text{ng/cm}^2$  )

	Element	No. of samples	Range	Arithmetic mean	Standard Error
Long-lived	Br	10	0.26 ~ 4.72	2.41	0.25
	Ce	1	0.56	0.56	-
	Cr	8	0.03 ~ 33.3	15.49	3.94
	Fe	6	132 ~ 192	169.51	8.05
	La	2	0.33 ~ 0.09	0.21	0.12
	Sb	6	0.08 ~ 0.92	0.23	0.14
	Sm	3	0.01 ~ 0.04	0.02	0.005
	Zn	10	10.7 ~ 26.1	17.64	1.68
Short-lived	Al	6	15.2 ~ 36.9	24.98	3.23
	Ca	3	195 ~ 468	349.64	80.842
	Cl	6	820 ~ 1042	919.75	36.627
	I	6	0.88 ~ 2.90	2.07	0.403
	Mn	3	0.69 ~ 0.94	0.78	0.08
	Na	6	149 ~ 220	189.81	11.082

#### 마. 핵종 보정계수 (Correction Factor)

정확도는 NIST, IAEA 등의 여러 가지 표준 물질의 분석결과와 표준체에 대한 백분율 오차이고 다음의 식으로 나타낸다[13].

$$\% \text{ Error} = [(\text{observed} - \text{known}) / \text{known}] \times 100$$

이를 시료 분석에 적용하기 위해 보정계수(factor = known / observed)를 구하여 분석된 데이터에 곱하여 보정한다. 본 연구에서 사용된 표준물질은 NIST SRM 1648 (Urban particulate matter), 2704 (Buffalo River Sediment), 2709 (San Joaquin Soil)로 Table 5에 보정계수가 나타나 있다. 가장 과대 평가된 원소는 보정계수 값이 0.7인 Lu이고 가장 과소 평가된 원소는 As으로 이 값이 1.67이다. 보정계수 값의 평균은 1.104로써 대체적으로 원소의 농도가 과소평가 되고 있어 보정계수 값을 곱해 보정해야 한다.

Table 5. Correction factor by SRM analysis

	Element	$\gamma$ -Energy(keV)	SRM number	C. F.
Short-lived	A1	1778	1648+2704+2709	1.04
	Ba	165	1648+2704+2709	0.90
	Cl	1642	1648	0.90
	Cu	1039	1648	0.97
	I	443	1648	0.86
	In	416	1648	1.15
	Ca	3084	2704+2709	1.07
	Mg	1014	1648+2704+2709	0.91
	Mn	1810	1648+2704+2709	1.04
	Na	1368	1648+2704+2709	0.96
	Ti	320	1648+2704+2709	1.00
	V	1434	1648+2704+2709	1.02
Long-lived	As	559	2709	1.67
	Br	776	1648	1.24
	Ce	145	1648+2704+2709	1.20
	Co	1173	2709+2704	1.18
	Cr	320	1648	1.06
	Cs	795	1648+2709	0.99
	Fe	1099	1648	1.18
	Hf	482	1648	1.21
	K	1524	1648	1.28
	La	1596	1648+2704+2709	1.32
	Lu	208	2704	0.70
	Rb	1076	1648+2704	1.15
	Sb	1690	1648	1.19
	Sc	889	1648	1.24
	Se	264	1648	1.07
	S <sub>m</sub>	103	1648+2704+2709	1.43
	Th	312	1648	1.10
	Yb	396	2704+2709	1.07
	Zn	1115	2704	1.13

## 바. 인자분석[18]

다면량적 수용모델은 CMB(Chemical Mass Balance)모델과 달리, 대상지역의 오염원에 대한 사전 정보가 충분치 못한 경우에도 측정지점에서 얻어진 일련의 분진시료를 바탕으로 화학성분간의 상관성 혹은 변동성을 통계적으로 분석하여 측정된 분진농도에 영향을 미칠 수 있는 발생원들을 정성적으로 파악하고 나아가 오염원 성분표를 역으로 추정할 수 있는 방법론적인 가능성을 제시해 준다. 그러나 주성분분석(Principal Component Analysis) 혹은 인자분석(Factor Analysis)등을 이용하는 다변량적 수용모델링이 가진 가장 큰 문제점은 추정된 각 오염원으로부터의 분진농도에 대한 기여도를 정량화하기 어렵다는 점이다[15, 16, 17].

다양한 통계학적 방법으로 방대한 자료를 이용하기 위해서는 아래식을 사용하여 표준화 시키는 것이 우선 필요하다.

$$Z_{ij} = \frac{X_{ij} - \bar{X}_i}{\sigma_i}$$

여기서  $Z_{ij}$  는 j번째 시료에 대해 i번째 변수의 표준화 점수이고,  $X_j$  는 j번째 시료의 i번째 변수의 값,  $\bar{X}_i$ 는 모든 시료에 대해 i번째 변수의 산술 평균값,  $\sigma_i$ 는 표준편차이다. 이 표준화 과정을 거쳐 모든 변수의 값은 평균 0, 분산 1인 새로운 변수로 변환된다.

인자분석은 모든 변수들의 값을 n개의 직선식으로 표현하기 위하여 변수들 각각이 몇몇의 지배적인 요인에 직선적으로 관계함을 가정한다.

$$\begin{aligned} Z_{1j} &= a_{11}F_{1j} + a_{12}F_{2j} + \dots + a_{1m}F_{mj} + d_1U_{1j} \\ &\quad \dots \\ Z_{nj} &= a_{n1}F_{1j} + a_{n2}F_{2j} + \dots + a_{nm}F_{mj} + d_nU_{nj} \end{aligned}$$

여기서  $F_{ij}$ 는 변수들 모두에 관계하는 common factor이고,  $U_{ij}$ 는 j번째 시료에 대한 각각의 변수에 대해 unique factor,  $a_{ij}$ 는 인자 부하량으로 불

리우는 가중치이다.

인자분석의 목적이 관측된 자료에서의 분산을 설명할 수 있는 몇몇의 주요 common factor를 결정하는 것이고 그 변수는 각 변수의 분산이 1이 되도록 표준화 되어 있으므로 총 분산은 n이 된다. 변수의 공통성(communality)은 common factor에 의해 설명되는 변수의 분산정도를 설명하고 인자부하량의 제곱합으로부터 구할수 있다.

$$h^2_i = \sum_{j=1}^m a_{ij}^2$$

만약 common factor의 모든 분산을 설명하면 communality가 1 이지만 대부분의 상황에서 communality는 1 보다 작다. 인자분석은 각 변수들의 상관관계를 계산함으로써 구해질 수 있고 본 연구에서 분석된 31개종의 원소는  $31 \times 31$  상관행렬로 나타낼 수 있다. Common factor는 주성분분석을 이용하여 communality값에 의해 교체된 상관행렬로 구하게 된다.

이 communality 행렬을 대각화시켜 인자 부하량 matrix를 생성시키게 된다. 인자분석에서 가장 고려해야 할 사항은 몇 개의 인자를 추출하는가 하는 문제이고 이는 적용지역의 상황을 잘 인지하고 설명되는 분산의 누적 퍼센트가 90% 이상이 되도록 결정하는 방법이 가장 좋을 것이다. 추출된 인자의 더 명확한 해석을 위해 인자 부하량 행렬을 직교 회전시키는 varimax 회전을 거쳐 추출된 인자는 도로변의 원소농도로 그 오염원을 파악할 수 있는 자료로 활용된다[18].

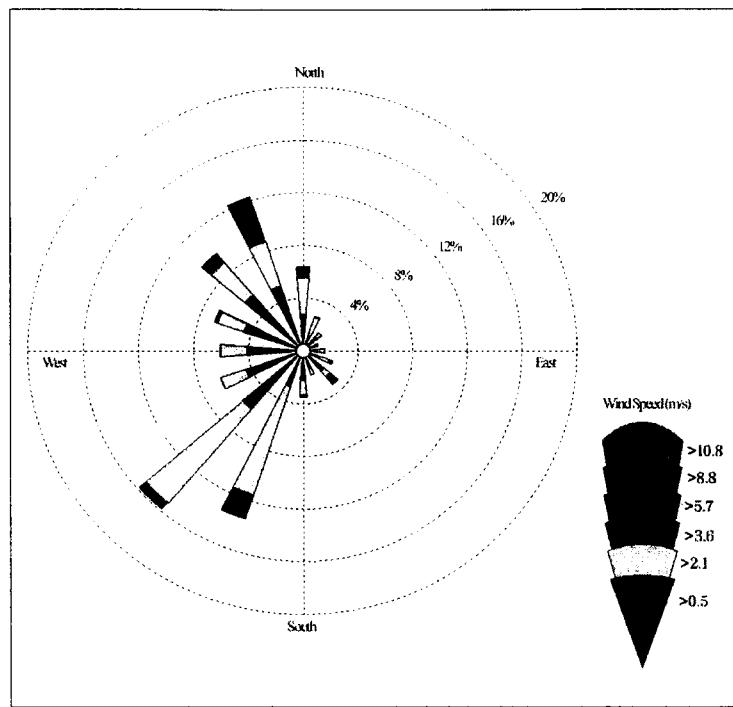
인자분석 전과정은 상용 통계 프로그램인 SPSS와 Excel을 사용하여 진행되었다.

## 제 2 절 연구결과 및 고찰

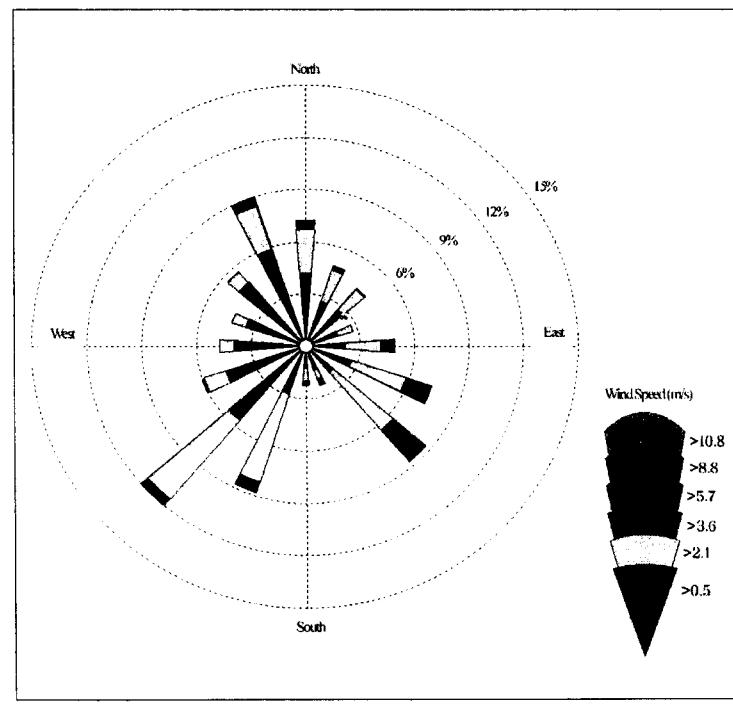
### 1. 기상자료 분석

대전 기상청의 2000년 매시간 실측 자료를 이용하여 분석한 결과, 연구 대상지역의 연구기간 중 계절별 주 풍향은 Fig. 2와 같은데 봄철의 경우 남서풍 및 북서풍, 여름철의 경우 남서풍 및 남동풍이 우세하게 나타나 지난 3년간의 풍향풍속 빈도와는 다소 다르게 나타났으며 풍속도 더 강하고 풍향에 있어서도 남서풍 계열이 많이 나타났다. 따라서 충남대학교 정문에서의 농도는 봄과 여름철 기간동안 정문앞 도로의 영향을 잘 반영하고 있으며 유성의 온천지역과 대전의 신시가지(둔산)보다는 호남고속도로의 영향에 의해 나타난 것으로 사료된다.

2000년 3월~9월 측정기간중 북서풍 계열(서북서, 북서, 북북서풍)은 23.2 %이고 남서풍 계열(남남서, 남서, 서남서풍)은 30.5 %, 무풍은 14.8 %이며 평균 풍속은 3.74 m/sec이다. 반면 Fig. 3은 '97~'99년 3년간의 대전 지역의 봄철과 여름철의 계절별 풍향을 분석한 결과를 보여주는데, 북서풍 계열이 주 풍향이다. 북서풍 계열은 약 18.4 %이고 남동풍 계열은 16 %, 남서풍 계열은 14.7 %, 무풍은 51.2 %이며 평균 풍속은 1.78 m/sec이다. 따라서, 2000년의 대전지역 기상은 풍향 및 풍속이 예년과 상당히 다르게 나타났음을 알 수 있고 풍향 및 풍속을 고려해 볼 때 호남고속도로 및 유성온천 지구의 영향이 다른 해보다 더 강했을 것으로 판단된다.

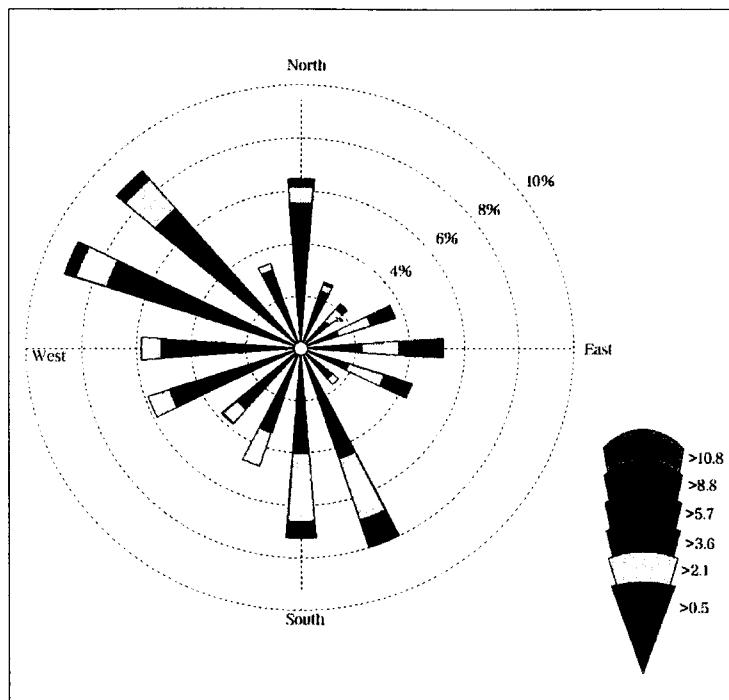


(a) Spring

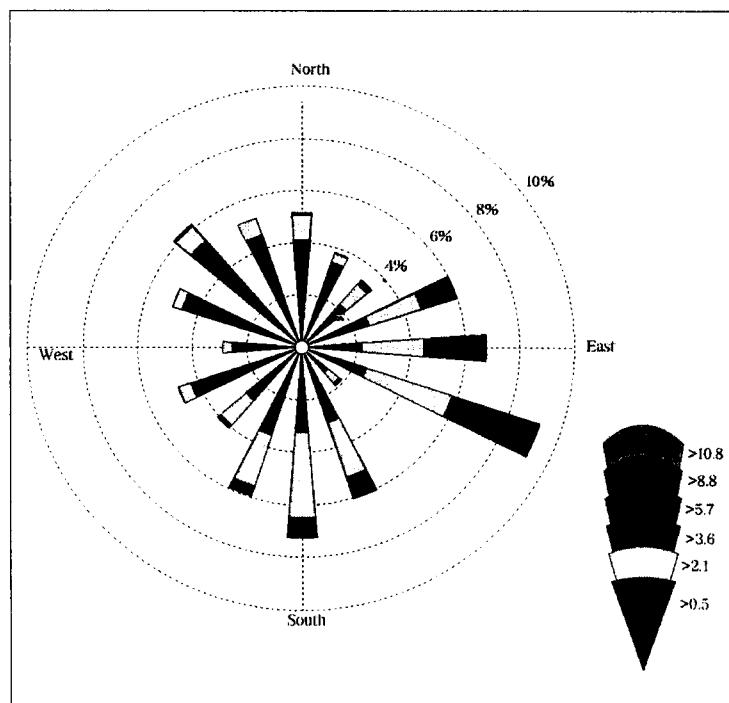


(b) Summer

Fig. 2. Frequency of seasonal average wind direction and speed in 2000



(a) Spring



(b) Summer

Fig. 3. Frequency of seasonal average wind direction and speed in '97~'99

한편, 봄에는 황사의 영향도 예상되는데 대전지역은 2000년 3월 29일과 4월 6~8일에 걸쳐 4일간 황사가 발생하였다. 본 연구에서는 당일~익일 형태로 시료가 포집되었으므로 4월 6, 7, 8일이 포함된 4일의 자료에 대해 황사일로 간주하였다. 3월 29일~3월 30일의 포집시료의 경우 29일 18시부터 포집이 이루어졌으므로 황사일 분석에서 제외하였다.

Table 6은 시료 포집 개시시간부터 종료 시간까지의 강우량이다. 8월의 경우 강우일수가 많기 때문에 PM-10 및 분석원소의 농도가 낮게 나타난 것이고 4월의 경우 황사로 인해 높은 농도가 나타난 것으로 사료된다.

Table 6. Weather during sampling period

Date	Weather	Date	Weather	Date	Weather
<u>3. 29~3. 30</u>	clear	<u>5. 08~5. 09</u>	cloudy	<u>7. 24~7. 25</u>	little cloudy
<u>3. 30~3. 31</u>	little cloudy	<u>5. 09~5. 10</u>	rainy(19.2mm)	<u>7. 25~7. 26</u>	cloudy
<u>3. 31~4. 01</u>	little cloudy	<u>5. 10~5. 11</u>	rainy(0.3mm)	<u>7. 26~7. 27</u>	cloudy
<u>4. 03~4. 04</u>	cloudy	<u>5. 11~5. 12</u>	cloudy	<u>7. 27~7. 28</u>	little cloudy
<u>4. 04~4. 05</u>	cloudy	<u>5. 12~5. 13</u>	little cloudy	<u>7. 28~7. 29</u>	cloudy
<u>4. 05~4. 06</u>	clear	<u>5. 13~5. 14</u>	little cloudy	<u>7. 29~7. 30</u>	rainy(44.8mm)
<u>4. 06~4. 07</u>	little cloudy	<u>5. 14~5. 15</u>	cloudy	<u>7. 30~7. 31</u>	rainy(67.5mm)
<u>4. 07~4. 08</u>	clear	<u>5. 16~5. 17</u>	rainy(0.3mm)	<u>7. 31~8. 01</u>	little cloudy
<u>4. 08~4. 09</u>	much cloudy	<u>5. 17~5. 18</u>	much cloudy	<u>8. 05~8. 06</u>	much cloudy
<u>4. 09~4. 10</u>	rainy(11.8mm)	<u>5. 18~5. 19</u>	little cloudy	<u>8. 06~8. 07</u>	rainy(0.7mm)
<u>4. 10~4. 11</u>	clear	<u>5. 19~5. 20</u>	rainy(11.7mm)	<u>8. 07~8. 08</u>	rainy(1.3mm)
<u>4. 11~4. 12</u>	little cloudy	<u>5. 20~5. 21</u>	little cloudy	<u>8. 08~8. 09</u>	rainy(0.7mm)
<u>4. 12~4. 13</u>	little cloudy	<u>5. 21~5. 22</u>	little cloudy	<u>8. 18~8. 19</u>	rainy(5.4mm)
<u>4. 13~4. 14</u>	much cloudy	<u>5. 22~5. 23</u>	clear	<u>8. 19~8. 20</u>	rainy(67.7mm)
<u>4. 14~4. 15</u>	little cloudy	<u>5. 23~5. 24</u>	cloudy	<u>8. 20~8. 21</u>	rainy(8.7mm)
<u>4. 15~4. 16</u>	clear	<u>6. 16~6. 17</u>	cloudy	<u>8. 21~8. 22</u>	rainy(1.8mm)
<u>4. 16~4. 17</u>	clear	<u>6. 17~6. 18</u>	little cloudy	<u>8. 22~8. 23</u>	cloudy
		<u>6. 18~6. 19</u>	clear	<u>8. 23~8. 24</u>	rainy(89mm)
<u>Yellow sand</u>				<u>8. 24~8. 25</u>	rainy(74.2mm)
				<u>8. 25~8. 26</u>	rainy(74.2mm)
				<u>8. 28~8. 29</u>	rainy(7.8mm)
				<u>8. 29~8. 30</u>	little cloudy
				<u>8. 30~8. 31</u>	rainy(13.5mm)
				<u>8. 31~9. 01</u>	rainy(6.5mm)
				<u>9. 01~9. 02</u>	much cloudy
				<u>9. 02~9. 03</u>	rainy(9.4mm)
				<u>9. 03~9. 04</u>	little cloudy

## 2. PM-10과 독성금속의 농도

Table 7은 62개의 대기분진 시료의 화학성분 자료의 산술평균과 표준오차를 나타내는데, 지각 및 해염입자에 기인한 Al, Ca, Cl, Fe, K, Mg, Na의 농도가 높게 나타났으며 인체 발암금속인 As은  $6.71 \pm 0.85$  ng/m<sup>3</sup>, Cr은  $5.95 \pm 0.41$  ng/m<sup>3</sup>, 비발암 독성금속 Mn은  $34.08 \pm 3.62$  ng/m<sup>3</sup>이다. Table 8은 황사시의 봄과 황사가 나타나지 않은 봄, 그리고 여름으로 분류된 농도를 보여준다. 이 표를 보면 토양에 의해 영향을 받는 Al, Na, Mg, Ca, Fe, K 등은 황사시에 여름철보다 최고 12배까지 높은 농도를 보이고 있고 여름에 비해 봄철의 농도가 높은 것을 알 수 있다.

Fig. 4~6은 분석화학물질을 단수명, 중수명, 장수명으로 분류하여 표준오차와 함께 도표화한 것이다. 우측 y축은 빗금친 원소에 대한 것이다. Fig. 7은 PM-10 농도를 측정기간별로 보여주는데, 황사시기(4.6~4.8)를 포함하는 period 1 (3.29~4.17)의 경우 농도가 가장 높고 period 3 (6.16~8.9)은 강우에 의해 대기로부터 씻겨지는 세정(wash out) 효과로 인해 가장 낮은 농도를 보인다. 또한 측정기간별 PM-10 농도의 표준오차는 시료수의 부족과 황사 및 강우에 기인한 농도의 큰 변화로 인해 다소 크게 나타난다. Fig. 8~12는 인체발암금속, 비발암 독성금속, 지각 및 해염입자에 기인한 금속, 회토류금속과 기타금속들의 측정기간별 변화추이를 보여주고 있는데, PM-10의 경우와 마찬가지로 황사와 강우로 인해 봄철에 다소 높고 여름철에 낮다. 특히 지각에 기인하는 금속들은 황사시기를 포함하는 period 1에 높은 것을 볼 수 있다.

Table 7. Average concentration of PM-10 and metals

(Unit : ng/m<sup>3</sup>)

	No. of samples	Range	Arithmetic mean	Standard error
PM-10(μg/m <sup>3</sup> )	62	24.04~230.26	102.95	4.68
Ag	48	0.04~1.49	0.33	0.04
Al	62	199.20~8207.37	2044.32	240.46
As	62	0.53~32.33	6.71	0.85
Ba	62	4.80~120.55	59.10	3.68
Br	62	1.85~116.37	33.29	3.15
Ca	55	13.22~4089.44	1056.41	129.43
Ce	62	0.19~34.96	5.62	0.85
Cl	62	197.68~4500.63	1652.36	119.20
Co	62	0.12~2.47	0.75	0.08
Cr	62	1.07~15.55	5.95	0.41
Cs	62	0.01~1.48	0.36	0.05
Cu	62	37.61~1096.84	259.27	24.56
Fe	62	126.25~6335.91	1466.72	166.23
Hf	62	0.03~0.64	0.20	0.02
Hg	30	0.04~0.82	0.35	0.04
I	59	0.30~23.84	6.49	0.69
In	61	0.00~0.62	0.11	0.02
K	62	93.85~4188.70	1177.22	125.71
La	62	0.13~7.09	1.75	0.20
Lu	62	0.00~0.07	0.01	0.00
Mg	62	12.10~1947.07	439.52	56.44
Mn	62	2.91~115.56	34.08	3.62
Mo	62	0.02~2.88	1.13	0.08
Na	62	45.99~2552.22	711.62	73.59
Rb	62	0.18~20.01	5.43	0.64
Sb	62	1.30~56.46	15.89	1.31
Sc	62	0.01~2.13	0.40	0.06
Se	62	0.16~9.44	2.37	0.28
Sm	60	0.01~1.17	0.24	0.03
Th	62	0.01~2.12	0.49	0.06
Ti	62	2.76~494.91	118.61	13.41
V	62	0.17~15.84	4.96	0.47
Yb	60	0.00~0.30	0.07	0.01
Zn	62	10.12~273.32	100.62	6.97

Table 8. Seasonal concentration of PM-10 and metals

(Unit : ng/m<sup>3</sup>)

	Spring						Summer		
	Yellow sand			No yellow sand			No. of samples	Arithmetic mean	Standard error
	No. of samples	Arithmetic mean	Standard error	No. of samples	Arithmetic mean	Standard error			
PM-10 ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	4	165.78	23.39	28	106.55	5.72	30	91.21	6.01
Ag	1	0.38		19	0.32	0.07	28	0.33	0.05
Al	4	5472.16	1235.63	28	2902.85	324.45	30	785.97	80.48
As	4	9.89	2.70	28	9.48	1.46	30	3.71	0.78
Ba	4	93.79	8.99	28	74.93	4.63	30	39.70	3.54
Br	4	38.71	9.43	28	43.91	4.83	30	22.66	3.73
Ca	4	2159.62	413.56	28	1478.24	178.00	23	351.01	69.63
Ce	4	8.51	2.15	28	9.79	1.45	30	1.34	0.12
Cl	4	2931.59	222.45	28	2064.25	180.54	30	1097.36	95.69
Co	4	1.76	0.37	28	0.97	0.10	30	0.41	0.06
Cr	4	11.07	1.95	28	7.48	0.56	30	3.84	0.26
Cs	4	0.69	0.21	28	0.53	0.08	30	0.16	0.03
Cu	4	138.09	16.53	28	203.15	30.31	30	327.80	38.61
Fe	4	4066.90	1060.05	28	1980.27	209.46	30	640.72	58.27
Hf	4	0.49	0.09	28	0.26	0.02	30	0.11	0.01
Hg	4	0.31	0.18	16	0.40	0.05	10	0.29	0.05
I	4	11.62	2.92	28	9.15	0.90	27	2.97	0.64
In	4	0.18	0.03	28	0.14	0.03	29	0.07	0.02
K	4	2461.87	500.59	28	1640.87	193.30	30	573.20	75.43
La	4	4.77	1.17	28	2.46	0.26	30	0.68	0.06
Lu	4	0.05	0.01	28	0.02	0.00	30	0.00	0.00
Mg	4	1402.70	260.33	28	595.27	74.87	30	165.72	20.27
Mn	4	81.19	16.29	28	47.33	5.19	30	15.44	1.39
Mo	4	1.47	0.16	28	1.42	0.13	30	0.81	0.08
Na	4	1384.43	199.41	28	955.30	120.51	30	394.49	53.95
Rb	4	11.98	3.01	28	7.49	1.03	30	2.63	0.35
Sb	4	20.84	2.83	28	18.51	2.04	30	12.79	1.76
Sc	4	1.33	0.39	28	0.56	0.08	30	0.12	0.01
Se	4	0.83	0.22	28	3.60	0.47	30	1.43	0.22
S <sub>m</sub>	4	0.75	0.20	28	0.32	0.04	28	0.07	0.01
Th	4	1.41	0.35	28	0.68	0.08	30	0.18	0.02
Ti	4	259.60	96.50	28	170.57	18.45	30	51.31	4.84
V	4	9.14	2.07	28	7.01	0.66	30	2.49	0.32
Yb	4	0.17	0.05	28	0.10	0.01	28	0.02	0.00
Zn	4	84.72	8.64	28	133.18	10.93	30	72.35	6.57

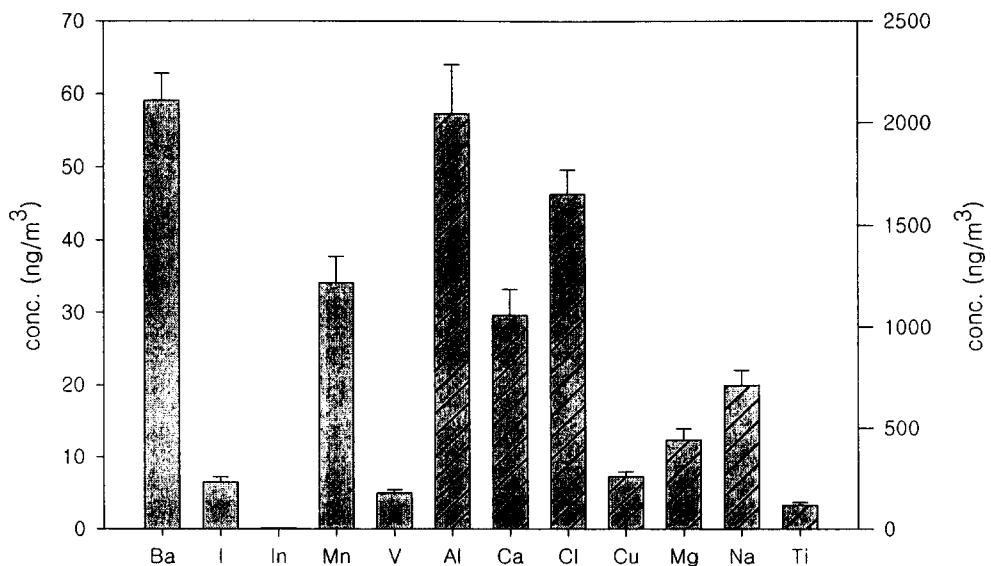


Fig. 4. Average concentration and standard error of short-lived nuclides

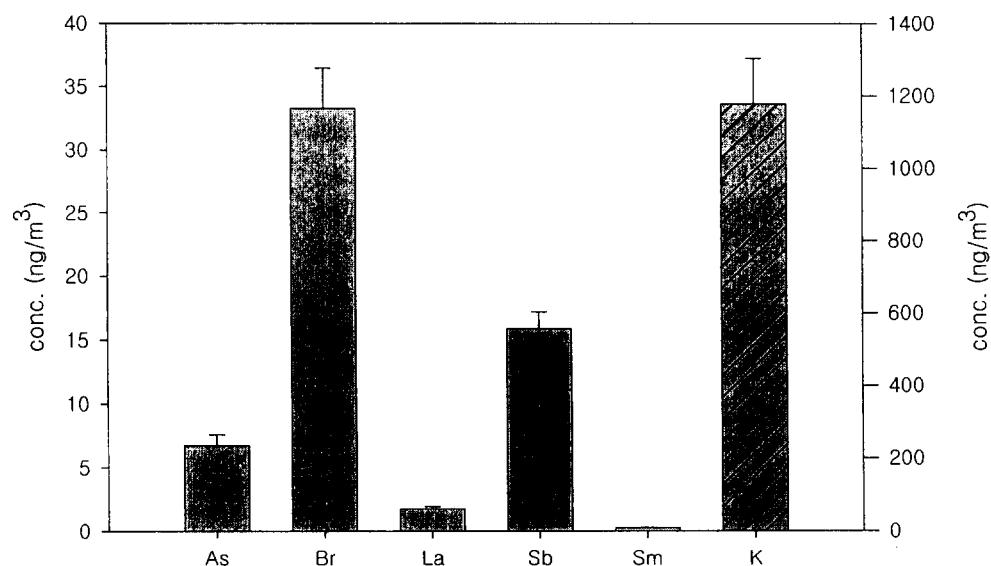


Fig. 5. Average concentration and standard error of medium-lived nuclides

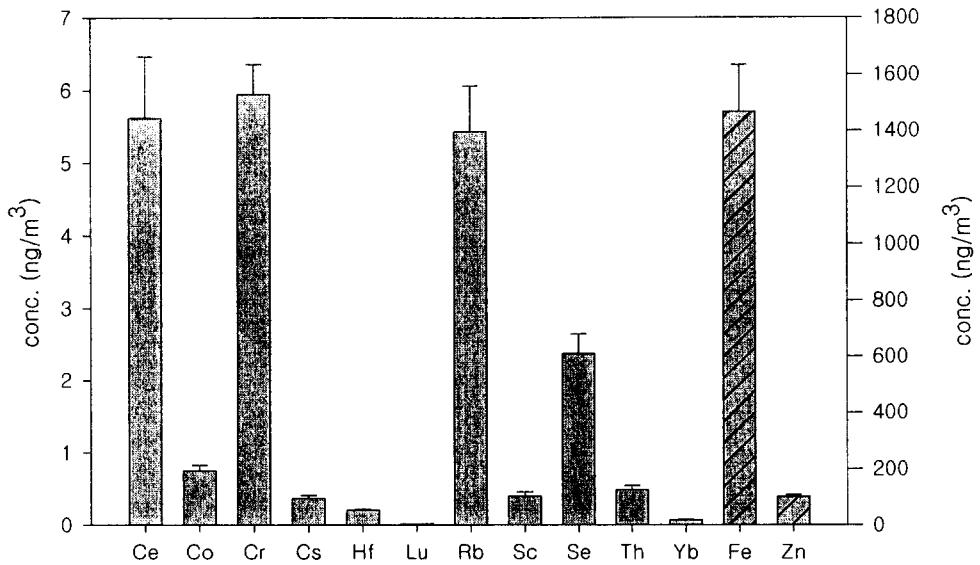


Fig. 6. Average concentration and standard error of long-lived nuclides

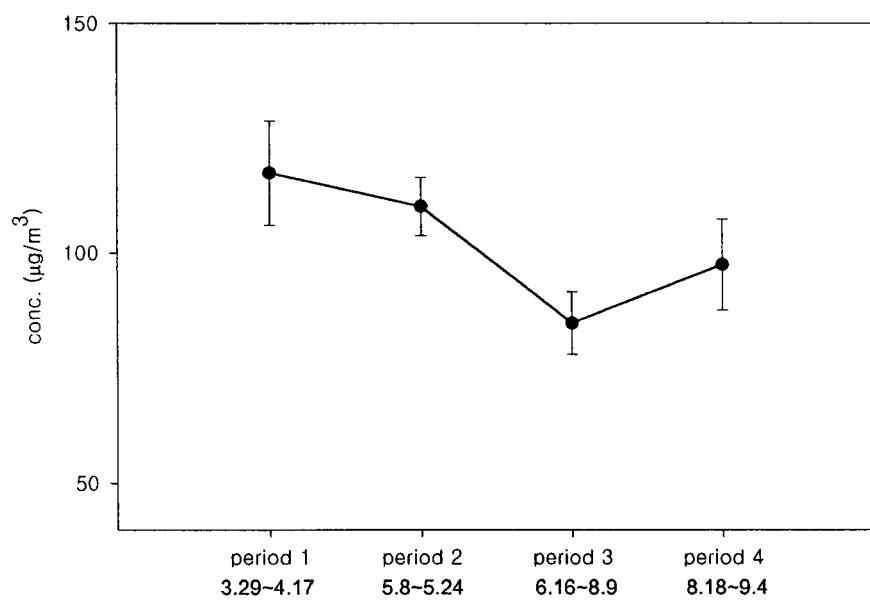


Fig. 7. Periodic variation of PM-10 concentration

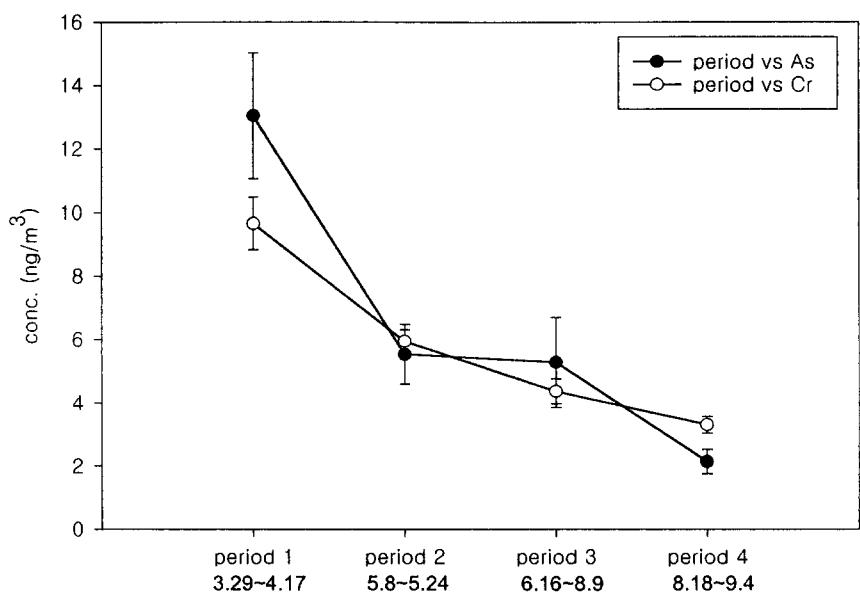


Fig. 8. Periodic concentration variation of human carcinogenic metal

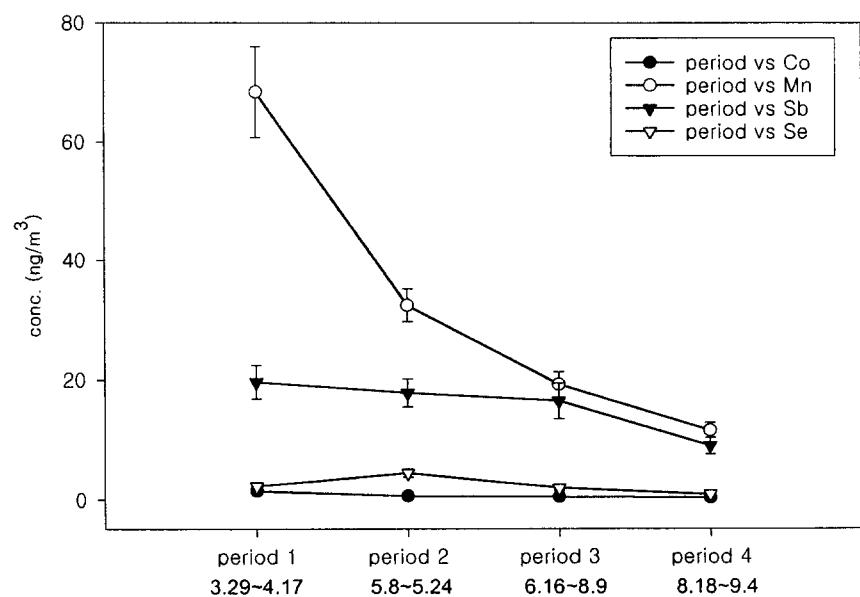


Fig. 9. Periodic concentration variation of non-carcinogenic toxic metals

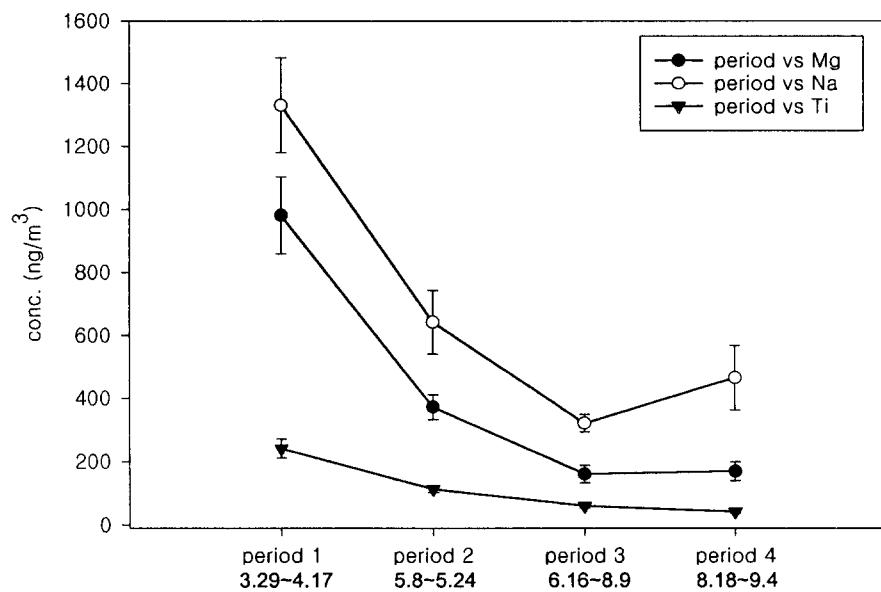
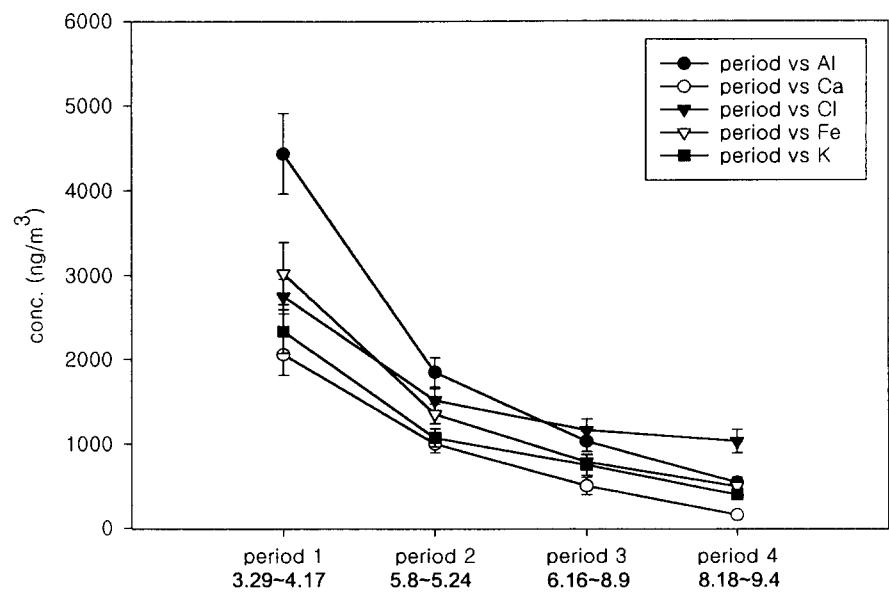


Fig. 10. Periodic concentration variation of metals from crust and marine aerosols

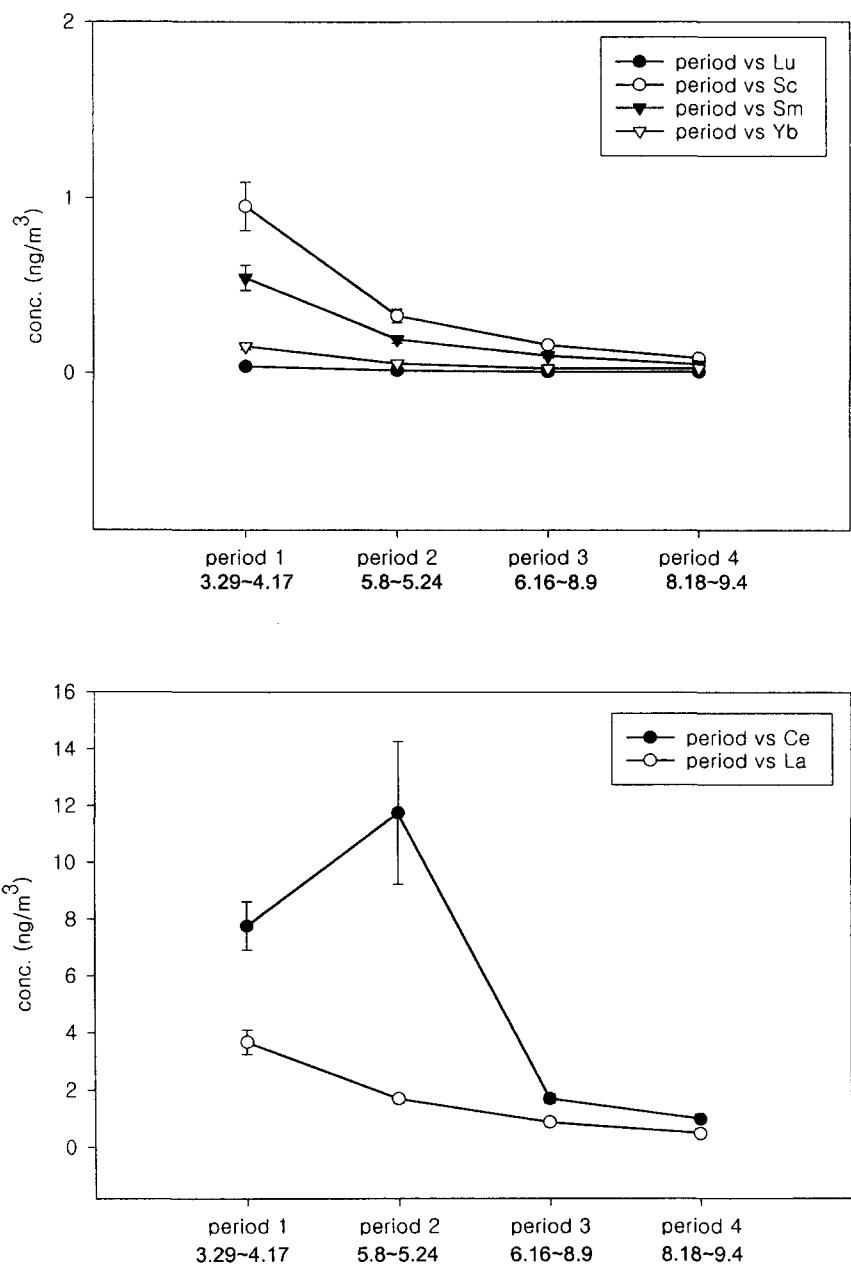


Fig. 11. Periodic concentration variation of rare earth metals

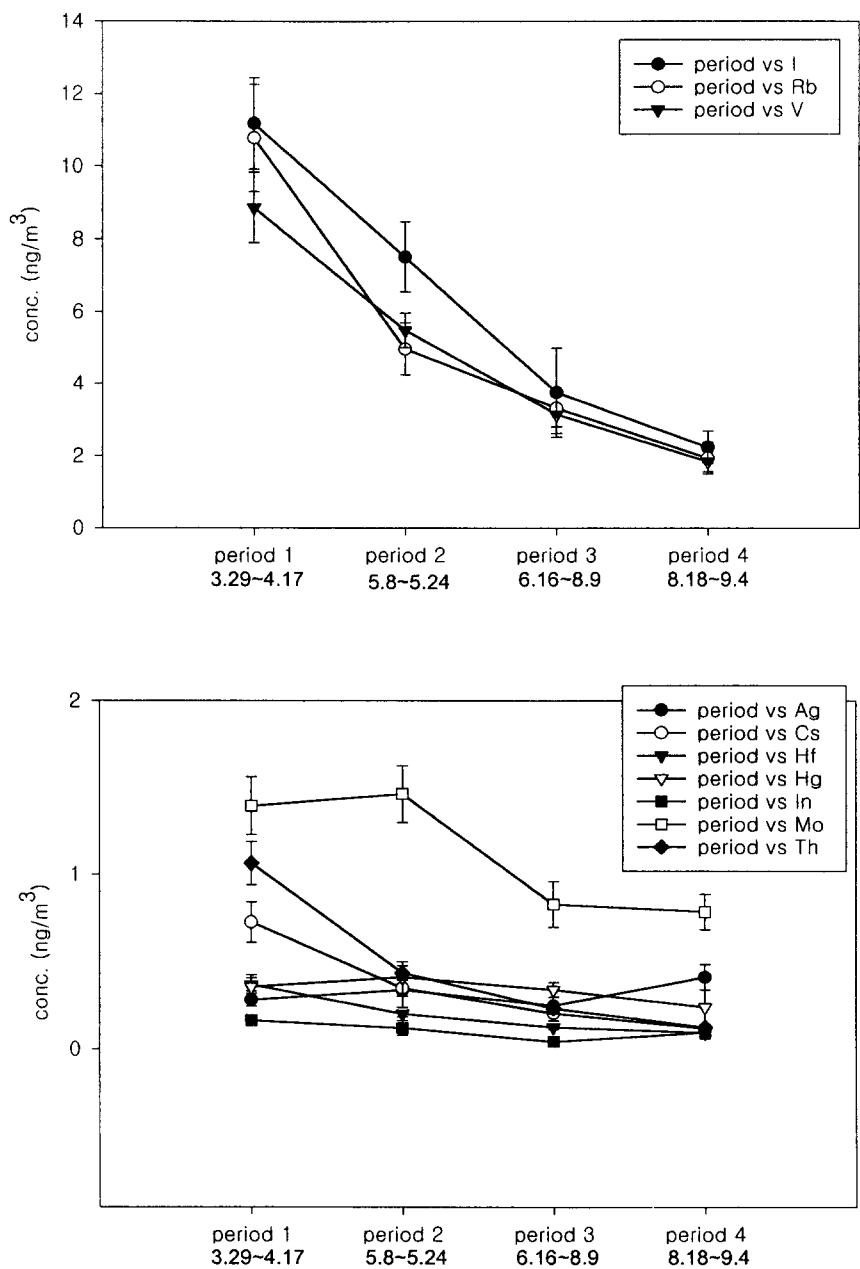


Fig. 12. Periodic concentration variation of other metals

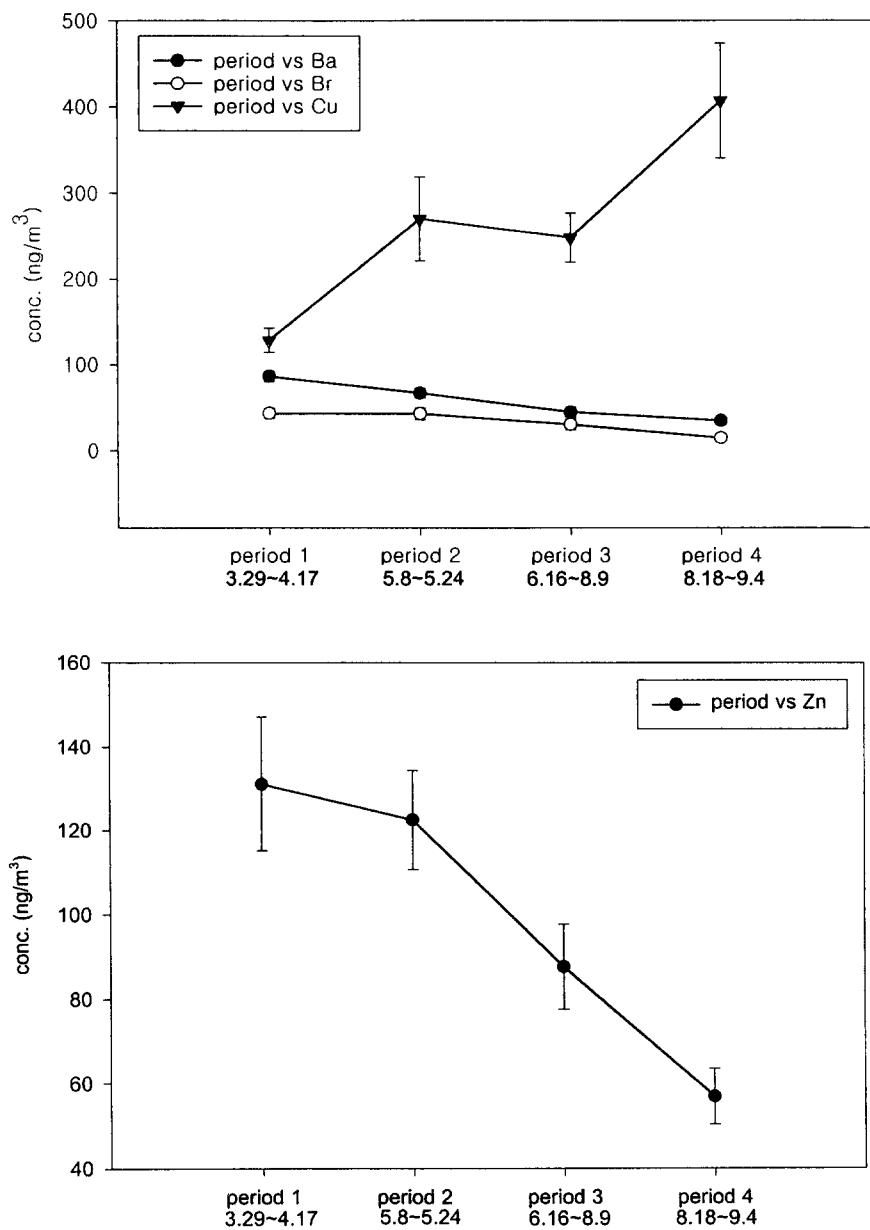


Fig. 12. Periodic concentration variation of other metals (continued)

Table 9~12는 분석 화학종에 대한 확률론적 농도 평가치를 보여준다. 이 평가치는 Crystal Ball (Decisioneering, version 4.0)을 이용하여 Latin Hypercube sampling 방법으로 10,000번의 반복후 산출한 것인데, 대기중 농도는 Lognormal 분포로 가정하였다. 모사후 나온 각 금속의 농도 분포는 Fig. 13~16에 나타나 있다. Table 9에서 보듯이 독성금속의 경우 95th percentile 농도는 산술평균에 비해 2배에서 3배까지 높게 나타나는데 이렇듯 농도의 상위평가치가 산술평균에 비해 높은 이유는 고농도 자료와 시료수에 기인하고 따라서, 확률론적 농도 평가의 정확성을 위해 장기간의 농도 분석과 충분한 시료의 확보가 필요한 것으로 판단된다.

한편, Table 13은 분석화학종의 농도분포에 대한 적합도 검정 결과인데, Lognormal 분포형태는 14개 원소(Cr, Co, Al, Na, Ce, La, Lu, Sc, Yb, Ag, Cu, Hf, Th, V)에 적합하고 Gamma 분포형태는 6개 원소(As, Cl, K, Ti, Ba, Hg), Extreme 분포형태는 5개(Sb, Br, Mo, Rb, Zn), Weibull 분포형태는 4개(Mn, Se, I, In), Exponential 분포형태는 4개(Ca, Mg, Sm, Cs), Beta 분포형태는 Fe에 각각 적합한 것으로 나타났다. 그러나 Se, Fe, Ti, Ba을 제외하고 모든 원소에서 Lognormal 분포의 가정이 유의한 것으로 나타났다. 따라서, 대기중 독성금속의 농도는 비대칭 분포가 타당하고 시료수의 증가에 따라 농도분포는 Lognormal 분포에 가까워질 것이다.

Table 9. Monte Carlo concentration estimates of toxic metals  
(unit : ng/m<sup>3</sup>)

	As	Cr	Mn	Co	Sb	Se
Average	6.91	5.99	34.69	0.75	16.25	2.45
5%	0.85	2.14	6.49	0.17	4.30	0.33
10%	1.22	2.60	8.73	0.23	5.49	0.46
25%	2.21	3.60	14.33	0.35	8.25	0.82
50%	4.27	5.18	24.87	0.57	12.97	1.56
75%	8.26	7.44	43.14	0.94	20.40	2.96
90%	14.96	10.31	70.84	1.46	30.65	5.27
95%	21.35	12.54	95.17	1.90	39.12	7.44

Table 10. Monte Carlo concentration estimates of metals from  
crust and marine aerosols  
(unit : ng/m<sup>3</sup>)

	Al	Ca	Cl	Fe	K	Mg	Na	Ti
Average	2097.61	1413.16	1064.69	1487.37	1225.73	482.65	741.81	132.80
5%	298.31	67.56	487.51	261.48	190.18	45.83	124.43	14.78
10%	417.99	109.38	613.68	354.75	263.81	67.82	170.13	21.42
25%	733.47	243.64	902.75	591.49	452.95	130.34	286.72	39.76
50%	1369.36	592.62	1385.21	1044.78	825.38	269.42	511.88	79.18
75%	2556.89	1442.80	2125.57	1843.19	1505.26	556.71	914.51	157.55
90%	4484.72	3213.63	3124.58	3073.44	2584.15	1069.18	1541.05	292.66
95%	6274.99	5185.29	3933.45	4169.93	3568.11	1581.40	2102.71	423.79

Table 11. Monte Carlo concentration estimates of rare earth metals

(unit : ng/m<sup>3</sup>)

	Ce	La	Lu	Sc	Sm	Yb
Average	5.86	1.80	0.016	0.41	0.26	0.073
5%	0.48	0.27	0.001	0.04	0.02	0.006
10%	0.72	0.38	0.002	0.06	0.03	0.009
25%	1.43	0.65	0.004	0.11	0.06	0.018
50%	3.08	1.20	0.009	0.23	0.13	0.038
75%	6.60	2.20	0.018	0.47	0.29	0.083
90%	13.15	3.80	0.035	0.93	0.58	0.166
95%	19.87	5.27	0.053	1.39	0.88	0.251

Table 12. Monte Carlo concentration estimates of other metals

(unit : ng/m<sup>3</sup>)

	Ag	Ba	Br	Cs	Cu	Hf	Hg	I	In	Mo	Rb	Th	V	Zn
Average	0.33	61.61	35.60	0.40	261.10	0.21	0.37	7.30	0.14	1.23	6.10	0.53	5.33	103.22
5%	0.08	18.09	5.96	0.04	64.66	0.06	0.08	0.77	0.006	0.26	0.58	0.06	0.87	31.43
10%	0.10	22.72	8.15	0.06	83.48	0.07	0.10	1.12	0.01	0.35	0.86	0.08	1.19	39.22
25%	0.15	33.20	13.74	0.11	127.55	0.11	0.16	2.11	0.02	0.55	1.66	0.16	2.02	56.80
50%	0.25	50.62	24.55	0.22	204.40	0.17	0.28	4.26	0.06	0.92	3.43	0.31	3.64	85.67
75%	0.42	77.16	43.82	0.46	327.42	0.26	0.46	8.59	0.14	1.54	7.08	0.62	6.56	129.23
90%	0.65	112.75	73.87	0.89	500.11	0.38	0.74	16.15	0.32	2.44	13.61	1.15	11.12	187.07
95%	0.85	141.46	100.94	1.32	644.95	0.48	0.98	23.55	0.52	3.22	20.02	1.66	15.26	233.44

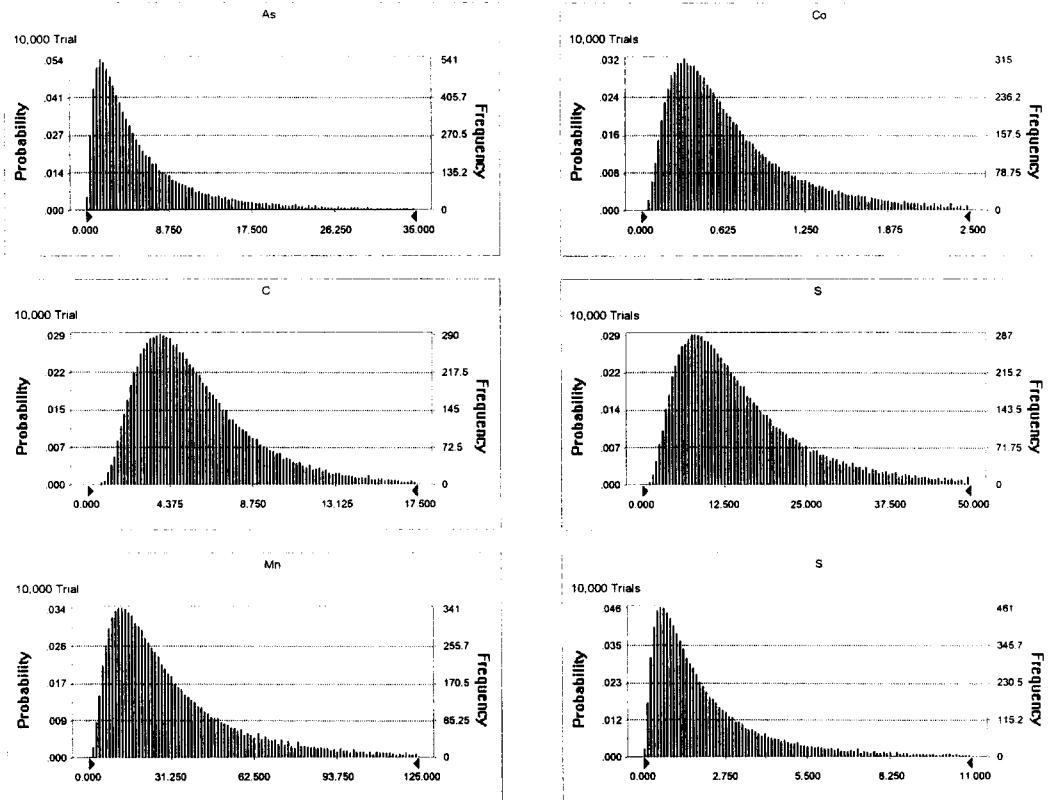


Fig 13. Concentration distribution of toxic metals

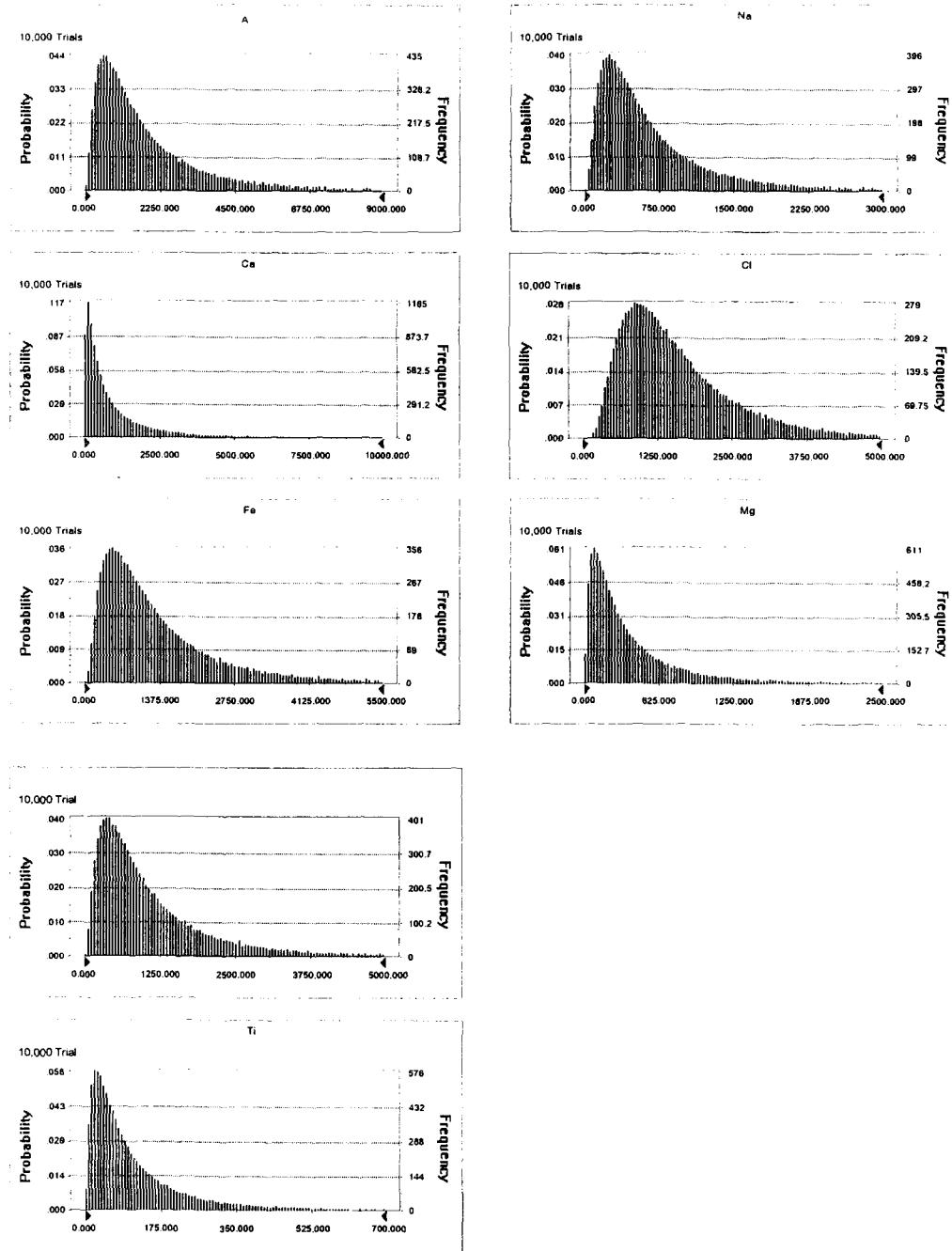


Fig 14. Concentration distribution of metals from crust and marine aerosols

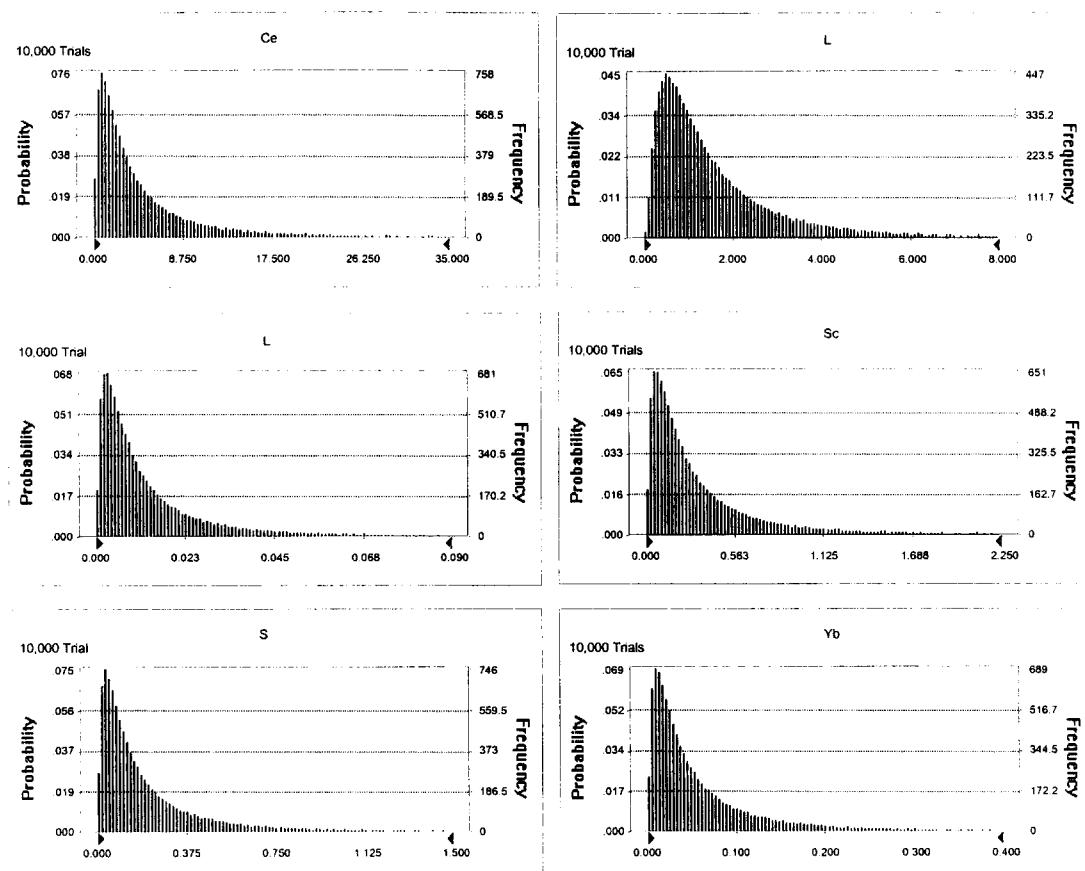


Fig 15. Concentration distribution of rare earth metals

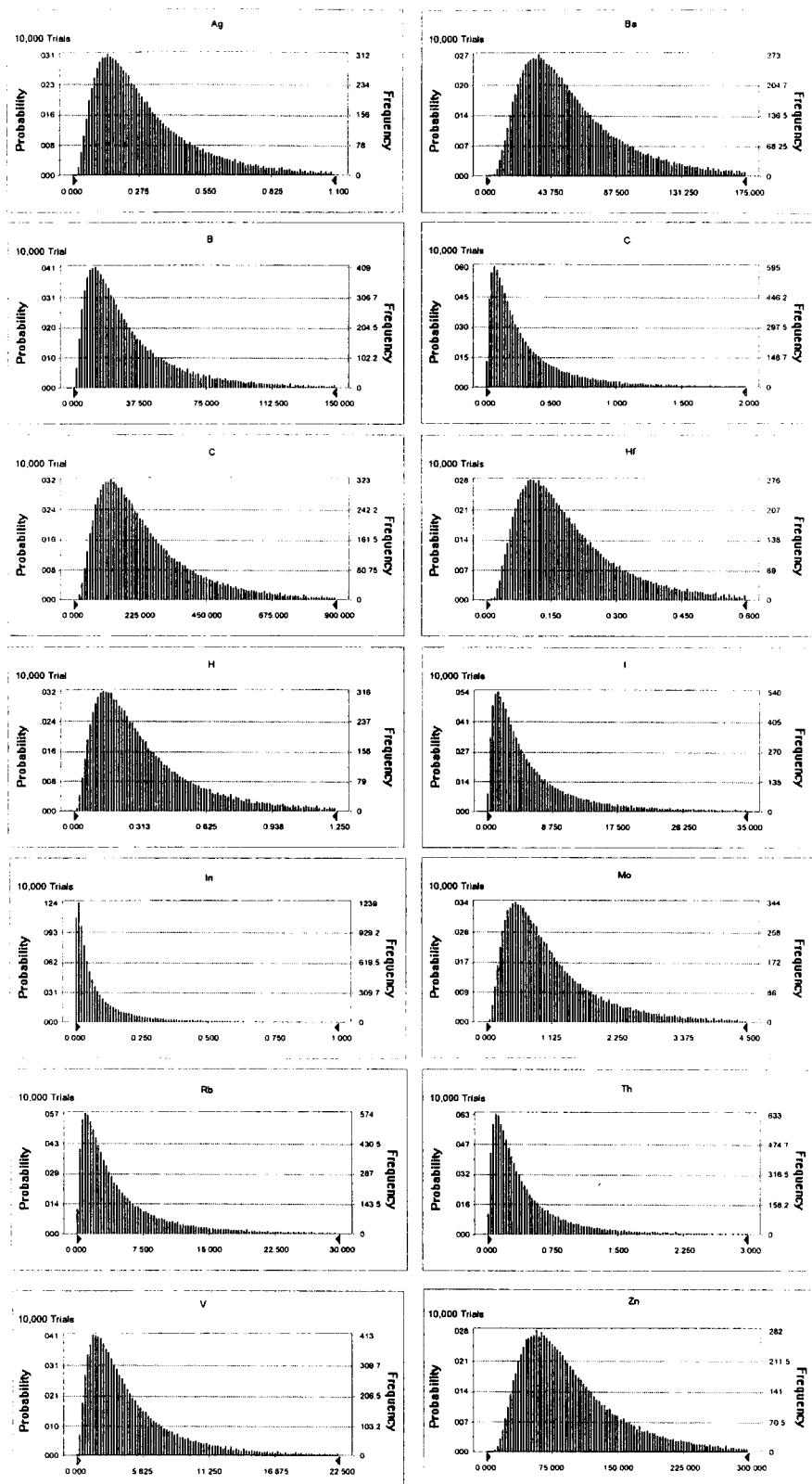


Fig 16. Concentration distribution of other metals

Table 13. Results of goodness-of-fit tests

Element	Arithmetic mean	Geological mean	Chi-square	P-value	Distribution type	No of samples
As	6.71	4.27	9.936 6.710	0.192 0.349	Gamma Lognormal(3) <sup>a)</sup>	62
Cr	5.95	5.18	3.161	0.870	Lognormal	62
Mn	34.08	24.87	4.452 5.742	0.616 0.570	Weibull Lognormal(2)	62
Co	0.75	0.57	8.968	0.255	Lognormal	62
Sb	15.89	12.98	5.097 10.903	0.648 0.143	Extreme Lognormal(5)	62
Se	2.37	1.56	12.839 20.581	0.046 0.004	Weibull Lognormal(5)	62
Al	2044.32	1369.52	2.194	0.948	Lognormal	62
Ca	1056.41	593.02	2.764 8.655	0.906 0.194	Exponential Lognormal(6)	55
Cl	119.2	1385.32	4.129 10.903	0.659 0.143	Gamma Lognormal(6)	62
Fe	1466.72	1044.81	9.613 12.194	0.142 0.094	Beta Lognormal(3)	62
K	1177.22	825.77	3.484 5.097	0.746 0.648	Gamma Lognormal(2)	62
Mg	439.52	269.43	6.065 6.387	0.640 0.495	Exponential Lognormal(2)	62
Na	711.62	512.10	7.355	0.393	Lognormal	62
Ti	118.61	79.19	9.290 24.129	0.158 0.001	Gamma Lognormal(6)	62

a) Chi-square test를 통해 산출된 p-value에 따른 Lognormal 분포의 적합도 순위

Table 13. Results of goodness-of-fit tests (continued)

Element	Arithmetic mean	Geological mean	Chi-square	P-value	Distribution type	No of samples
Ce	5.85	3.06	7.677	0.362	Lognormal	62
La	1.80	1.20	7.355	0.393	Lognormal	62
Lu	0.02	0.01	3.484	0.837	Lognormal	62
Sc	0.41	0.23	4.129	0.765	Lognormal	62
Sm	0.26	0.13	4.667 7.667	0.793 0.363	Exponential Lognormal(2)	60
Yb	0.07	0.04	3.667	0.817	Lognormal	62
Ag	0.33	0.25	8.625	0.196	Lognormal	48
Ba	61.542	50.621	2.194 18.323	0.901 0.011	Gamma Lognormal(9)	62
Br	35.52	24.55	1.548 5.742	0.981 0.570	Extreme Lognormal(5)	62
Cs	0.40	0.22	8.968 8.968	0.345 0.255	Exponential Lognormal(3)	62
Cu	260.91	204.41	3.807	0.802	Lognormal	62
Hf	0.21	0.17	8.968	0.255	Lognormal	62
Hg	0.37	0.28	0.800 2.800	0.670 0.424	Gamma Lognormal(5)	30
I	7.31	4.26	5.576 10.661	0.472 0.154	Weibull Lognormal(6)	59
In	0.14	0.06	2.115 8.672	0.909 0.277	weibull Lognormal(4)	61
Mo	1.23	0.92	2.194 5.742	0.948 0.570	Extreme Lognormal(5)	62
Rb	6.113	3.43	4.774 7.032	0.688 0.426	Extreme Lognormal(3)	62
Th	0.52	0.31	4.452	0.727	Lognormal	62
V	4.96	3.65	8.323	0.305	Lognormal	62
Zn	100.62	85.67	2.194 6.387	0.948 0.495	Extreme Lognormal(3)	62

대전 1, 2 공단의 22개 샘플을 ICP-MS로 분석한 결과, 22개 원소(Al, As, Ba, Be, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Na, Ni, Pb, Sb, Se, Si, Ti, V, Zn)의 농도가 파악되고, 충남대학교 정문에서 채취한 62개의 샘플을 NAA로 분석한 결과 31개의 원소(Al, As, Ba, Br, Ca, Ce, Cl, Co, Cr, Cs, Cu, Fe, Hf, I, In, K, La, Lu, Mg, Mn, Na, Rb, Sb, Sc, Se, Sm, Th, Ti, V, Yb, Zn)의 농도가 파악되었다. ICP-MS의 경우 INAA에서 분석되지 않는 Pb, Be, Cd에 대한 정량이 가능한데 이 금속들은 발암물질로 위해도 평가시 필수적인바, INAA 만의 분석은 미흡하고 파괴분석법중 가장 좋은 분석법으로 인정되고 있는 ICP-MS와의 상호보완이 필수적이다.

두 가지의 분석법에서 17개의 원소들(Al, As, Ba, Ca, Co, Cr, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Na, Sb, Se, Ti, V, Zn)이 공통적으로 분석되었는데, Fig. 17은 두 지역에서의 16개 원소들의 농도를 비교한 것이다. 그림에서 보듯이 As, Sb, Se, Ba, Cu, Ti, Zn, Al, Ca, Fe, K, Mg의 12개 원소에 대해서는 NAA로 분석한 도로변 지역인 충남대학교 정문의 농도가 대전 1, 2 공단의 농도보다 높게 나타났고, Co, Cr, V, Mn, Na의 5개 원소에 대해서는 ICP-MS로 분석한 대전 1, 2 공단의 농도가 충남대학교 정문의 농도보다 높게 나타났다.

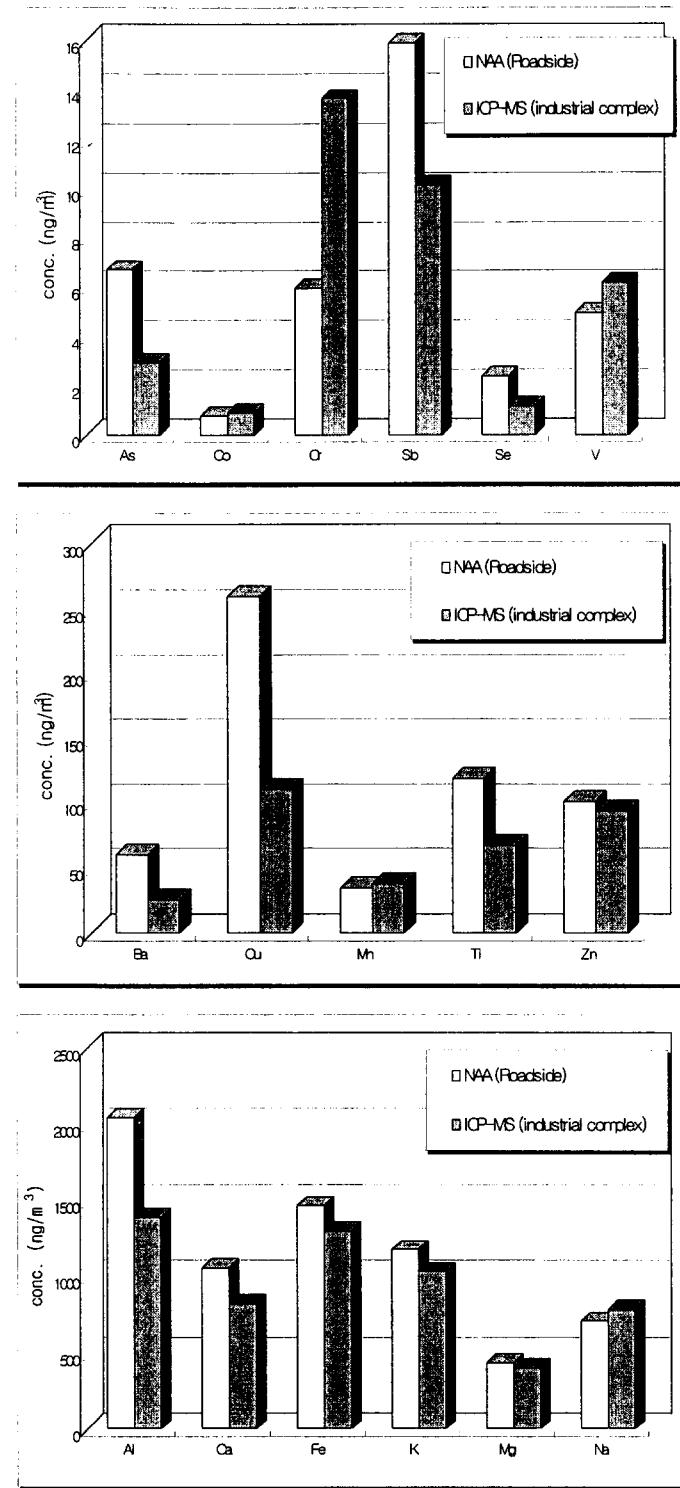


Fig. 17. Comparison of heavy metal concentration between industrial complex and roadside

SPSS로 인자분석을 수행한 결과, 추출된 5개 인자는 총분산의 85.8%를 설명하고 있고 원소들의 communality는 Cu와 Ce를 제외하면 대부분 0.9에 가까워 추출된 인자가 거의 모든 원소의 분산을 잘 설명하고 있다. 첫째 인자는 Al, Fe, Sc, Th, Mn, Na, V 등으로 대표되어 지역내의 soil dust와 road dust에 의한 것으로 판단되며 총 분산의 61.569%를 차지하는 것으로 나타나 이 지역의 최대 오염원으로 판명되었다[19]. 둘째 인자는 Br과 Sb가 강하게 작용하고 Zn의 영향이 조금 있어 차량 배기ガ스에 의해 발생되는 것으로 판단되는데, 전체의 7.953%를 차지한다. 차량에 의해 발생되는 대표적인 원소는 Pb이지만 INAA방법으로 납을 정량하기 어렵기 때문에 Br을 이용하는데, 이는 차량에 의해 초기 발생된 입자 (fresh automobile particle)는 주로  $(PbO)_2 \cdot PbBrCl$ ,  $PbBrCl$ ,  $PbBr_2$ 이고 따라서 Pb, Br에 의해 정량되어 질 수 있기 때문이다[20].

셋째 인자는 Se, Zn, V의 영향으로 남쪽의 유성 온천지역과 동쪽의 대규모 주거단지인 둔산지구에서 발생한, 난방 연료사용에 의한 것으로 판단된다[21]. 넷째 인자는 As이 코크스를 원료로 하는 제련과정에서 발생하는 것으로 주변 공단과 황사시 중국에서의 영향이 작용하는 것으로 나타났고 총 분산의 4.314%를 차지한다. 다섯째 인자는 Na와 Cl이 작용하여 해염입자에 의한 영향으로 판단되고 4.086%를 차지한다. Table 14는 Varimax 회전된 성분행렬이다.

인자분석으로 주요 오염원을 추출하였지만 이 과정에서 보완되어야 하는 점은 오염원 분류에 사용되는 대표 원소중 Si, S, Pb, Ni 등이 INAA의 분석 법으로 정량하기 어려워 다른 분석법을 보완, 사용해야 하고 인위적 오염과 자연적으로 존재하는 원소를 분리하기 위해서는 입자의 크기에 대한 분류 연구(particle size distribution)가 동시에 이루어져야 할 것이다[22].

**Table 14. Varimax rotated factor matrix**

	Factor					communality
	1	2	3	4	5	
Al	.966	.109	.098	.113	.019	.968
Br	.162	.943	.095	.046	.145	.948
Ca	.910	.133	.260	.118	.011	.927
Cl	.783	.222	.100	.007	.315	.772
Cu	-.273	-.028	-.042	-.068	-.032	.083
Fe	.966	.108	.136	.116	.005	.977
Mn	.952	.097	.203	.133	.020	.975
Mg	.856	.037	-.153	.116	.146	.792
Na	.850	-.080	-.013	-.099	.363	.871
V	.855	.089	.402	.200	-.062	.944
Zn	.523	.413	.606	.300	.079	.908
As	.322	.095	.184	.903	.013	.962
Ba	.739	.334	.323	-.027	-.079	.796
Ce	.216	.068	.178	.083	-.078	.096
Co	.898	.132	.159	.123	-.078	.870
Cr	.880	.221	.255	.171	-.071	.901
Cs	.875	.081	.332	.109	.120	.829
Hf	.906	.222	.172	.024	-.024	.910
I	.682	.035	.498	.295	.166	.947
In	.077	.216	.126	.023	.917	.952
K	.916	.063	.309	.086	.026	.909
La	.956	.078	.144	.107	-.003	.911
Lu	.935	.059	.035	.113	.132	.963
Rb	.877	.019	.296	.176	.152	.973
Sb	.072	.969	.099	.046	.085	.890
Sc	.978	.002	.078	.102	.021	.973
Se	.190	.122	.907	.072	.104	.890
Sm	.976	.043	.090	.102	.012	.973
Th	.955	.106	.137	.135	.022	.961
Ti	.942	.061	.095	.048	.110	.915
variance (%)	61.57	7.953	7.948	4.314	4.086	.890

### 3. 결 론

본 연구의 대상지역은 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 대기중 중금속의 농도가 매우 높을 것으로 예상되는 지역중의 하나이다. 이 도로변인 충남대학교 정문 옥상에서 2000년 2월 29일부터 2000년 9월 2일까지 4차로 나누어 각 여지당 24시간씩 집중적으로 62개의 시료를 채취하여 중성자 방사화 분석법을 이용하여 약 30여종의 미량금속을 분석하였다.

대전 기상청의 2000년 매시간 실측 자료를 이용하여 분석한 결과, 연구대상지역의 연구기간 중 계절별 주 풍향은 봄철의 경우 남서풍 및 북서풍, 여름철의 경우 남서풍 및 남동풍이 우세하게 나타나 지난 3년간의 풍향풍속 빈도와는 다소 다르게 나타났으며 풍속도 더 강하고 풍향에 있어서도 남서풍 계열이 많이 나타났다. 따라서 충남대학교 정문에서의 농도는 봄과 여름철 기간동안 정문앞 도로의 영향을 잘 반영하고 있으며 대전의 신시가지(둔산)보다는 호남고속도로 및 유성온천지구의 영향을 받은 것으로 사료된다.

대기분진시료의 INAA 분석결과, 지각 및 해염입자에 기인한 Al, Ca, Cl, Fe, K, Mg, Na의 농도가 높게 나타났으며 인체 발암금속인 As은  $6.71 \pm 0.85$  ng/m<sup>3</sup>, Cr은  $5.95 \pm 0.41$  ng/m<sup>3</sup>, 비발암 독성금속 Mn은  $34.08 \pm 3.62$  ng/m<sup>3</sup>로 나타났다. 또한 토양에 의해 영향을 받는 Al, Na, Mg, Ca, Fe, K 등은 황사시에 여름철보다 최고 12배까지 높은 농도를 나타내고 여름에 비해 봄철의 농도가 높은 것을 알 수 있다.

독성금속의 경우 95th percentile 농도는 산술평균에 비해 2배에서 3배 까지 높게 나타나는데 이렇듯 농도의 상위평가치가 산술평균에 비해 높은 이유는 고농도 자료와 시료수에 기인하고 따라서, 확률론적 농도 분석의 정확성을 위해 장기간의 농도 분석 및 이에 따른 충분한 시료의 확보가 필요 한 것으로 판단된다. 독성금속 및 지각과 해염입자에서 기인한 금속의 농도 분포에 대한 적합도 검정 결과, Lognormal을 포함한 비대칭 분포가 타당하고 시료수의 증가에 따라 농도분포는 Lognormal 분포에 가까워질 것이다.

ICP-MS로 분석한 대전 1,2공단 지역 농도와 본 연구의 도로변지역을 비

교하면 두 가지의 분석법에서 17개의 원소들(Al, As, Ba, Ca, Co, Cr, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Na, Sb, Se, Ti, V, Zn)이 공통적으로 분석되었는데, As, Sb, Se, Ba, Cu, Ti, Zn, Al, Ca, Fe, K, Mg의 12개 원소에 대해서는 INAA로 분석한 도로변 지역인 충남대학교 정문의 농도가 대전 1,2 공단의 농도보다 높게 나타났으며, Co, Cr, V, Mn, Na의 5개 원소에 대해서는 ICP-MS로 분석한 대전 1,2 공단의 농도가 충남대학교 정문의 농도보다 높게 나타났다.

INAA 분석법은 검출한계가 낮고 소량의 시료만으로도 극미량의 원소분석이 가능한 비파괴 분석법으로 대기분진의 정량분석에 탁월하지만 일부 분석되지 않거나 감도가 낮은, 위해도 평가나 수용 모델링에 중요한 원소들(Pb, Ni, Cd, Si 등)에 대한 다른 분석방법의 보완이 필수적이다. INAA의 대기분진 적용에 대한 민감도 분석 결과, 대부분의 미량금속이 분석되지만, Pb와 Si가 분석되지 않고 Cd, Ni의 분석시 감도가 떨어져 ICP-MS 등 기존의 파괴분석법과의 상호보완적인 분석이 이루어져야 할 것이다.

SPSS로 인자분석을 수행한 결과, 추출된 5개 인자는 총분산의 85.8%를 설명해 주고 있고 원소들의 communality는 Cu와 Ce가 각각 0.083, 0.096으로 적합하지 못하지만 대부분의 원소가 0.9에 가까워 추출된 인자가 거의 모든 원소의 분산을 잘 설명하고 있다. 오염인자는 soil dust와 road dust에 의한 원인이 총 분산의 61.57%를 차지하는 것으로 나타나 이 지역의 최대 오염원으로 판명되었으며, 기타 차량 배기가스 7.953%, 난방 연료 7.948%, 주변 공단과 황사의 영향 4.314%, 해염입자에 의한 영향이 4.086%를 차지하는 것으로 분석되었다.

## 제 4 장 연구개발 목표 달성도 및 대외 기여도

국내 환경대기중 중금속의 농도분포 및 오염도 평가분야는 아직도 평가에 필요한 독성 중금속을 포함한 미량금속의 장기간 농도 자료가 미비하고 특히, 중성자 방사화 분석법을 이용한 도로변 환경대기중 미량금속의 농도분포에 관한 연구는 국내에서 아직 수행된 바 없다. 즉, 중성자 방사화 분석법을 이용한 대기시료내 미량금속의 정량분석이 국내에서는 여전히 활성화되어 있지 않은 실정이다. 따라서 본 연구는 도로변 지역을 대상으로 분진시료를 포집하고 중성자 방사화 분석법을 이용하여 독성 중금속을 포함한 약 30여종의 미량금속의 농도를 분석하고 정량분석의 민감도를 평가하고자 하였으며 당초 목표를 충실히 달성한 것으로 판단된다. 중성자 방사화 분석법을 이용한 도로변 환경대기중 미량금속의 농도분포에 관한 연구는 위에서 언급한 바와 같이, 국내에서 진행된 바 없는 실정이고 따라서 본 연구의 중요성은 일차적으로 농도자료의 생산 및 이의 해석에 있다. 본 연구의 또 다른 목표인 INAA의 대기분진 적용에 대한 민감도 분석 결과, 미량금속의 분석에는 좋지만 Pb가 분석되지 않고 Cd, Ni 원소의 분석시 감도가 다소 떨어져 ICP-MS 등 기존의 파괴분석법과의 상호보완적인 분석이 이루어져야 할 것이다. 한편, 중성자 방사화 분석법은 화학적 사전분리, 분해 및 농축 처리 등의 번거롭고 복잡한 과정이 필요하지 않고 정량 가능한 원소들도 가장 많으며 비파괴적으로 신속, 정확하게 분석해내고 대량 분석이 가능하다는 매우 큰 강점이 있어 이의 활성화는 매우 시급하고도 긴요한 일이다.

본 연구를 통해 환경대기중 미량금속분석의 효율성을 높이고 중성자 방사화 분석법의 환경대기분야에의 적용성의 신장 및 하나로 이용의 활성화, 그리고 나아가 원자력 응용 기술에 대한 국민의 호감도가 크게 높아질 것이다.

## 제 5 장 연구개발결과의 활용계획

본 연구의 결과는 중성자 방사화 분석법을 이용한 대기분진분석의 표준화 및 대기분진내 중금속에 대한 오염도 평가시 기본 자료로써 활용될 것이다. 그리고 대기질 분석자료의 정확성 확보 및 중성자 방사화 분석법의 환경분야에의 적용성 제고의 한 실례로 활용된다. 한편, 국내 80여 4년제 대학에 개설되어 있는 환경공학과에서 중성자 방사화 분석분야의 핵심연구 인력의 양성에도 기여할 것이다. 하나로 이용 활성화를 통해 도시대기의 상시적, 대규모 분진시료의 분석에 중성자 방사화 분석법의 정규적인 활용이 가능하게 되면, 저비용의 대기오염관리 및 국내 산업체의 국제 경쟁력 강화, 대기오염물질의 노출에 따른 인체 피해의 최소화 및 삶의 질 향상에 큰 활용이 기대된다.

## 제 6 장 참고문헌

1. 정용삼 등(1997) 방사화분석 이용연구, KEARI/RR/-1745/96.
2. 대기오염연구회(2000) 환경분석을 위한 대기환경시험법, 동화출판.
3. 정용삼 등(1999) INAA · ICP · AAS를 이용한 대기먼지(PM10)의 다원소 분석, 한국대기환경학회지, 15(4), 495-503.
4. Alain, A. and Sansoni, B.(1985) A Review on Activation Analysis of Airborne Particulate Matter, J. Radioanal. Nucl. Chem., 89, 191.
5. Alain, A. and Sansoni, B.(1988) Activation Analysis of Airborne Particulate Matter, Central Department for Chemical Analysis, Rep. JUL-SPEZ-475, ISSN 0343-7639, Kernforschungsanlage Julich GmbH, D-5170 Julich, Federal Republic of Germany, 99.
6. Kolthoff, I.M., Elving, P.J., and Krivan, V.(eds), Treatise on Analytical Chemistry, 2nd Ed., Part 1, vol. 14 Sect. K: Nuclear Activation and Radioisotopic Methods of Analysis, Wiley, New York.
7. De Corte, F., Simonits, A., De Wispelare, Hoste J.(1987), Accuracy and Applicability of the  $K_0$  Standardization Method J. Radioanal. Nucl.Chem., 113, 145.
8. Erdtmann, G., Petri, H., Kolthoff, I.M. et al(1986), Treatise on Analytical Chemistry, 2nd Ed., Part 1, Vol.14, Wiley, New York.
9. Janssens, M., Desmet, B., Dams, R., Hoste, J.(1975), Determination of Uranium, Antimony, Indium, Bromine and Cobalt in Atmospheric Aerosols using Epithermal Neutron Activation and a Low-Energy Photon Detector, J. Radioanal. Nucl.Chem., 26, 303.
10. Y. S. Chung, J. H. Moon, Y. J. Chung, S. Y. Cho, S. H. Kang(1999), Study on Air Pollution Monitoring in Korea using Low Volume Air Sampler by Instrumental Neutron Activation Analysis, J. Radioanal. Nucl. Chem., 240, 1.

11. Glen, R.C.(1983), Source-Receptor Reconciliation of Routine Air Monitoring data for Trace Metal: An Emission Inventory Assisted Approach, Environ. Sci. Tech., 17(3).
12. US EPA(1999) Intergrated Sampling of Suspended Particulate Matter (SPM) in Air, EPA / 625 / R-96 / 010a.
13. US EPA(1999) Determination of Metals in Ambient Particulate Matter using NAA Gammar Spectrometry, EPA / 625 / R-96 / 010a.
14. 하나로이용기술개발팀(2000), 중성자 방사화분석 분야에 관한 전문연구 교육교재, KAERI /NTC/ID/2000-3.
15. Watson, J. G.(1984), Overview of Receptor Model Principles, JAPCA, 34, 619-623.
16. 서영화, 구자공(1992), 대기분진의 무기 화학적 조성분석과 Chemical Mass Balance에 의한 오염원 기여도 산출, 한국대기환경학회지, 8(2), 112-120
17. Hopke, p. k.(1985), Receptor Modeling in Environmental Chemistry, John wily & son, New YORK, 319.
18. Hopke, p. k.(1976), The Use of Multivariate Analysis to Identify Sources of Selected Elements in Boston Urban Aerosol, Atmospheric Environmental, 10(11), 1015-1025.
19. Cooper, J. A. and Watson J. G.(1980), Receptor Oriented Method of Air Particulate Source Apportionment, JAPCA, 30, 1116-1125.
20. Ter Haar G. L. and Bayard M. A.(1971), Composition of Airborne Lead Particulates, Nature, 232, 553-554.
21. Gregory S. Kowalczyk(1982), Identification of Atmospheric Particulate Source in Washington, D.C., Using Chemical Element Balances, Environ. Sci. Technol., 16(2), 79-90.
22. Gladney E. S(1974), Composition and Size Distribution of Atmospheric Particulate Matter Boston Area, Environ. Sci. Technol., 8(6), 551-557

서 지 정 보 양 식					
수행기관보고서번호	위탁기관보고서번호	표준보고서번호		INIS 주제코드	
제목/부제	중성자 방사화분석법에 의한 대기분진시료의 정량분석의 민감도에 관한 연구				
연구책임자 및 부서명	충남대학교 환경공학과 이진홍				
연 구 자 및 부 서 명	충남대학교 환경공학과 장미숙, 임종명, 구부미				
출판지	대전	발행기관	KISTEP		발행년
폐이지	p. 49	도 표	있음( 0 ), 없음( )	크기	Cm.
참고사항					
비밀여부	공개( ), 대외비( ), __ 급비밀		보고서종류		
연구수행기관	충남대학교			계약 번호	해당없음
초록 (15-20줄 내외)					
<p>도로변 대기분진시료의 INAA 분석결과, 지각 및 해염입자에 기인한 Al, Ca, Cl, Fe, K, Mg, Na 농도가 높게 나타났으며 인체 발암금속인 As은 <math>6.71 \pm 0.85 \text{ ng/m}^3</math>, Cr은 <math>5.95 \pm 0.41 \text{ ng/m}^3</math>, 비발암 독성금속 Mn은 <math>34.08 \pm 3.62 \text{ ng/m}^3</math>로 나타났다. 또한 토양에 의해 영향을 받는 Al, Na, Mg, Ca, Fe, K 등은 황사시에 여름철보다 최고 12배까지 높은 농도를 나타내고 여름철보다 봄철의 농도가 높은 것을 알 수 있다.</p> <p>독성금속의 경우 95th percentile 농도는 산술평균에 비해 2배에서 3배까지 높게 나타나는데 이렇듯 농도의 상위평가치가 산술평균에 비해 높은 이유는 고농도 자료와 시료수에 기인하고 따라서, 확률론적 농도 분석의 정확성을 위해 장기간의 농도 분석 및 이에 따른 충분한 시료의 확보가 필요한 것으로 판단된다. 독성금속 및 지각과 해염입자에서 기인한 금속의 농도분포에 대한 적합도 검정 결과, Lognormal을 포함한 비대칭 분포가 타당하고 시료수의 증가에 따라 농도분포는 Lognormal 분포에 가까워질 것이다.</p> <p>INAA 분석법은 검출계가 낮고 소량의 시료만으로도 극미량의 원소분석이 가능하여 대기분진의 화학적 정성·정량분석에 유리하지만 일부 분석되지 않는, 위해도 평가나 수용모델링에 중요한 원소들(Pb, Ni, Cd, Si 등)에 대한 다른 분석방법의 보완이 필수적이다. INAA의 대기분진 적용에 대한 민감도 분석 결과, 미량금속의 분석에는 좋지만 Pb가 분석되지 않고 Cd, Ni 원소의 분석시 감도가 다소 떨어져 ICP-MS 등 기존의 파괴분석법과의 상호보완적인 분석이 이루어져야 할 것이다.</p> <p>SPSS로 인자분석을 수행한 결과, 추출된 5개 인자는 총분산의 85.8%를 설명해 주고 있고 원소들의 communality는 Cu와 Ce가 각각 0.083, 0.096으로 적합하지 못하지만 다른 모든 원소가 0.9 값에 근사되어 추출된 인자가 거의 모든 원소의 분산을 잘 설명하고 있다. 오염인자는 soil dust와 road dust에 의한 원인이 총 분산의 61.57%를 차지하는 것으로 나타나 이 지역의 최대 오염원으로 판명되었으며, 기타 자동차 배기가스 7.953%, 난방 연료 7.948%, 주변 공단과 황사영향 4.314%, 해염입자에 의한 영향 4.086%를 차지하는 것으로 분석되었다.</p>					
주제명키워드 (10단어내외)	중성자방사화분석법, 대기중 미량금속, 농도, 민감도, 인자분석				

BIBLIOGRAPHIC INFORMATION SHEET					
Performing Org. Report No.		Sponsoring Org. Report No.		Standard Report No.	INIS Subject Code
Title/Subtitle	A Study on the Sensitivity of Quantitative Analysis for Airborne Particulate by NAA Method				
Project Manager and Department		Jin-Hong Lee, Dept. of Environ. Eng., Chungnam National University			
Researcher and Department		Mi-Suk Jang, Joung-Myung Lim, Bu-Mi Gu Dept. of Environ. Eng., Chungnam National University			
Publication Place	Taejon, Korea	Publisher	KISTEP		Publication Date January, 2001
Page	49 p.	Ill. & Tab.	Yes( 0 ), No ( )	Size	Cm.
Note					
Classified	Open( ), Restricted( ), Class Document		Report Type		
Performing Organization			Contract No.		
Abstract (15-20 Lines)					
<p>From the results of the quantitative analysis for airborne particulates at the roadside by INAA, it is shown that the concentration of metals such as Al, Ca, Cl, Fe, K, Mg and Na due to crust and marine aerosols is much higher than that of any other metal. The concentration of human carcinogen, arsenic and chromium is <math>6.71 \pm 0.85</math> ng/m<sup>3</sup> and <math>5.95 \pm 0.41</math> ng/m<sup>3</sup> while that of non-carcinogenic toxic metal Mn is <math>34.08 \pm 3.62</math> ng/m<sup>3</sup>, respectively. During yellow sandy season the concentration of metals such as Al, Na, Mg, Ca, Fe and K shows up to 12 times higher than that in summer.</p> <p>The 95th percentile concentration of toxic metals is 2 to 3 times as much as that of their arithmetic mean, which may be caused by high end of skewed distribution and the limited number of data. Therefore, it is necessary to analyze much more samples for the refinement of probabilistic concentration estimates. Results of goodness-of-fit tests show non-symmetrical skewed distribution for concentration of every trace metal. The distribution will be closer to Lognormal while the number of data increases.</p> <p>INAA has very low detection limits and needs very small amount of airborne particulate sample for the analysis. However, it can not analyze the metals such as Pb, Ni, Cd, and Si which are very important ones for risk assessment or receptor modeling. Thus, it is necessary to use other analytical tool like ICP-MS as a complement.</p> <p>The results of factor analysis by SPSS shows that 85.8% of total variance is well explained and that communality of almost every analyzed metal except Cu and Ce has about 0.9. Factor 1 is soil and road dust, which explains 61.57% of total variance. Thus, this is the biggest source to be judged in the study area. Automobile exhausts, combustion of residual fuel oil, nearby industrial complex and yellow sand, and sea salt spray accounts for 7.953%, 7.948%, 4.314%, and 4.086%, respectively.</p>					
Subject Keywords (About 10 words)		INAA, Airborne trace metals, Concentration, Sensitivity, Factor analysis			