

# X-선 형광분광법을 이용한 대기부유분진중 중금속의 농도분포에 관한 연구

A Study on the Distribution of Heavy Metal Concentrations  
in Ambient Suspended Particulate Matters Using  
the X-ray Fluorescence Spectroscopy

이 태 정, 김 동 슬  
경희대학교 환경학과 대기오염연구실

## 1. 서 론

입자상 오염물질(particulate matter)은 6대 주요 대기오염물질(criteria pollutant)중의 하나로서 지난 십수년 동안 이들의 물리적·화학적 특성에 관한 많은 연구가 이루어져 왔다. 미국의 경우 1987년 주요 대기오염물질의 항목으로 TSP 대신 공기역학적 직경으로 10  $\mu\text{m}$  이하인 "PM-10"을 새로운 기준항목으로 채택하여 분진의 입경별 농도를 중요시 하였다. 그러나, 우리나라의 경우 대기부유분진의 환경기준은 high-volume air sampler (HVAS)에 의한 TSP를 채택하고 있으며, 아직까지 분진의 입경분포에 관한 연구가 미흡하여, 미세입자에 대한 효율적 제어가 어려운 실정이다.

본 논문에서는 대기 부유분진중의 중금속 농도를 효율적으로 분석하기 위하여 X-선 형광분광법 (x-ray fluorescence spectroscopy: XRF)의 최적 노출시간 (optimum exposure time)을 추정하였으며, 9단의 cascade impactor로 포집한 입경별 분진의 농도 및 분진중의 Pb, Zn, Ca, Cu, Fe, Mn, Si, Al, K, Na, Co, V, Ti 등 무기금속의 농도분포를 조사하였다. 또한, 계절별로 분진 및 중금속의 농도변화를 비교 검토하였다.

## 2. 실험 및 방법

### 2.1 시료의 포집방법 및 위치

대기부유분진의 입경별 포집을 위하여 1988년 12월에서 1991년 11월까지 경희대학교 수원캠퍼스 공과대학 옥상에 9단 입경별 포집기인 cascade impactor (일명 Anderson sampler: Model KA-200)를 설치·가동하였다. 공기역학적 직경에 따라 분진을 일정한 크기로 손쉽게 포집할 수 있는 cascade impactor는 low-volume air sampler (LVAS)로서 유속은 28.3 L/min으로 고정되었으며 통과된 공기량은 매일 유속변화를 측정하여 경희대학교 대기오염연구실에서 개발된

프로그램을 이용하여 산출하였다. 여지의 교체는 7일에서 30일 간격으로 대기 분진의 부하량에 의해 25 L/min 이하로 유속이 급격히 떨어질 때 교체하였다.

본 실험에 사용된 여지는 바탕 오염도가 낮아 미량원소의 분석에 적절한 직경 80mm, pore 크기 0.45 $\mu$ m의 membrane filter (미국 Gelman Science사: Model GN-6)를 사용하였다. 이 기간 동안 채취된 총 시료의 수는 70개 set이며, 각 set는 9장의 여지로 이루어져 있다. 여지는 시료 포집전 후 3일간 항온, 항습상태의 데시케이터내에 보관하여 항량이 되게한 후 감도(sensitivity) 0.01mg의 전자저울 (A & D Co.Ltd., : Model ER-180A)로 칭량하여 칭량 전후의 중량차로 분진의 농도를 산출하였다.

## 2.2 시료분석 장치 및 방법

본 연구에서 사용된 XRF는 각 원소에서 방출되는 고유한 형광 x-선의 파장 및 세기를 측정하여 정성·정량 하는 분석법이다. 본 연구는 3년동안 포집된 전체 시료 70개 set중 30개 set만을 대상으로 하였다. 시료를 포집한 membrane filter는 일정한 크기로 절취하여 시료 holder에 넣고 포집된 분진의 비산을 막기위해 투명한 mylar막으로 덮어 Pb, Zn, Ca, Cu, Fe, Mn, Si, Al, K, Na, Co, V, Ti 등의 13개 원소를 측정하였다. 표준시료는 미국의 NIST사의 표준시료물질 SRM 1832 (일련번호 195)와 SRM 1833 (일련번호 1207)을 사용하였다. 이 표준시료는 XRF를 위해 제조되었으며, 특히, 여지에 포집된 입자상 오염물질의 표준시료물질로서 매우 유용하다. 두개의 표준시료는 0.55  $\mu$ m의 균일한 얇은 막으로서 여러가지 기지농도 (known concentration)의 원소를 포함하고 있다. 즉, SRM 1832는 1.65 mg의 시료중 Si 22.2 %, Ca 12.1 %, Al 9.4 %, V 2.7 %, Mn 2.8 %, Cu 1.5 % 등을 함유하고 있으며, SRM 1833은 1.62 mg의 시료중 Si 21.6 %, K 11.2 %, Ti 8.4 %, Fe 9.3 %, Pb 9.8 %, Zn 2.6 % 등을 함유하고 있다. 두개의 표준시료에서 기지 농도 Si는 중복되어, 농도 결정을 결정할 때 이중점검을 가능하게하였다. 각 원소의 농도는 시료의 x-선 강도에서 바탕시료 (filter)의 x-선 강도를 빼준 값을 이용하여 산출하였다.

## 3. 결 과 및 고 찰

### 3.1 X-선 형광분광법의 최적 노출시간의 추정

X-선 형광분광법은 시료의 1차 x-선에 대한 노출시간 (exposure time)을 변화시킴에 따라 각 원소의 형광 x-선의 세기도 변화한다. 본 실험에서는 시료포집에 사용된 막여지 (membrane filter)에 대해 1sec에서 100sec까지 9단계로 노출시간에 변화를 주어 8가지 원소 Sn, Pb, Zn, Ca, Cu, Fe, Ni, Mn 에 대한 검출한계를 비교하여 x-선의 최적 노출시간을 추정하였다. 분석여지는

100장들이 4개의 여지상자에서 여지 1장씩 무작위로 추출하여 1, 2, 4, 8, 10, 20, 40, 80 및 100 sec의 변화된 노출시간으로 8개 원소를 3회 반복실험하였다.

통계분석결과는 원소에 따라 약간의 차이를 보였는데, Sn, Pb, Cu 및 Ca은 4 sec 및 8 sec의 비교적 빠른 시간대에서 낮은 불확실도를 보였고, Fe, Zn 및 Mn은 10 sec 및 20 sec, Ni는 100 sec에서 가장 낮은 불확실도를 보였다. 그러나 최적 노출시간 (optimum exposure time)은 8개의 원소에 대한 표준편차 평균값 ( $Q_j$ ) 으로 그림1 에서 보는 바와 같이 20 sec부근에서 최소치를 나타내었다. 특히, 노출시간이 10 sec까지는 불확실도가 급격히 감소하여 20 sec지점에서 최소점을 보이다가 40 sec 부근에서 일시적으로 증가하는 현상을 보였다. 이 현상은 Zn이 노출시간에 대해 불확실도의 기복이 극심하였기 때문이다. 또한, 실험과정을 통해 관찰된 특이사항 중의 하나는 얇은막으로 구성된 필터가 강한 에너지인 x-선에 장시간 노출되어 표면의 일부가 구워져서, 조사시간이 길어질 때, 가시적으로 오그라지는 현상이었다. 최적 노출시간의 추정은 여지 위의 분진중 미량원소 검출에 매우 중요 하다.

### 3.2 대기중 부유분진 중 중금속의 입경별 농도분포

수원 외곽지역, 경부고속도로 인접에 위치한 경희대학교 캠퍼스에서의 TSP농도는  $123.9 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 우리나라 분진의 환경기준인 연평균농도  $150 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 를 초과하지는 않았지만,  $3.3 \mu\text{m}$  미만의 미세입자 농도는  $72.8 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 로서 미국의 환경기준인 PM-10의 연평균 농도  $50 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 과 비교하여 매우 높은 수치였다. 인체에 유해도가 큰 호흡성분진(respirable particulate)인 미세입자는 TSP농도의 58.8%를 차지하였다. 주로 녹지대인 경희대학교 수원캠퍼스에서 총부유분진중 미세입자의 농도가 높은 것은 주변 지역에 미세입자의 발생원이 되는 경부고속도로 및 크고 작은 산업시설들에 의한 것으로 추정되며, 발생원의 양적인 기여도 추정연구가 수용모델 (receptor model)의 개발과 더불어 현재 진행되고 있다.

각 무기금속의 가중평균농도는 Si 2420, Fe 977.1, Ca 957.9, K 759.7, Na 390.5, Pb 236.6, Ti 164.4, Zn 151.9, Al 132.9, Mn 30, V 26.2, Cu 21.3 및 Co 1.7  $\text{ng}/\text{m}^3$  순으로 표4와 같으며, 그림3은 중금속의 입경별 농도분포를 가시적으로 보여주고 있다. 구체적으로 살펴본다면 Pb, Zn, Cu는  $1.1\sim 2.1 \mu\text{m}$ 의 범위에서 76.9, 40.3, 4.4  $\text{ng}/\text{m}^3$ 으로 가장 높은 농도를 나타냈으며, 총부유분진중 미세입자의 비율을 나타낸 F/T값은 Pb 0.80, Zn 0.71, Cu 0.68로서 미세입자쪽에 높게 분포하였다. 반면, Ca, Fe, Si, Al, K, Na은 입경  $4.7\sim 7.0 \mu\text{m}$ 의 범위에서 고농도를 보였으며, F/T 값은 Al 0.16, Si 0.17, Ca 0.18, Fe 0.27, K 0.35 및 Na 0.45로서 거대입자 쪽에 치우쳐있음을 알 수있다. 이들 원소들은 주로 해염 및 토양과 같은 자연적 발생원에 의한 것으로 추정 된다. 그러나, Mn, Co, V 및 Ti의 입경별 농도 분포경향은 일정하지 않았다.

### 3.3. 대기중 부유분진 중 중금속의 계절별 농도분포

부유분진중 계절별 무기금속의 농도분포는 1988년 12월에서 1991년 11월까지 3년동안의 결과를 12, 1, 2월을 겨울, 3, 4, 5월을 봄, 6, 7, 8월을 여름, 9, 10, 11월을 가을로 정의하고 분류하여 가중평균값을 표 1에 나타내었다. 대기 부유분진의 농도는 89년에 매우 높았으며, 계절별로 오염도는 겨울>봄>가을>여름의 순이었다. 특히 겨울철의 TSP농도는  $221.9 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 으로 분진의 연평균기준  $150 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 을 크게 초과하였다. 90년의 부유분진의 농도는 89년보다 낮았으며, 계절동향은 89년과 같게 나타났다. 봄철의 거대입자의 농도는  $62.4 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 로서 미세입자보다 높은 비율을 차지하였다. 이는 3~5월에 발생하는 황사현상에 의한 것으로 사료된다 (이민희 외, 1990). 또한, 1991년은 1990년 보다 부유분진의 농도가 높았으며 계절동향은 겨울, 봄, 여름, 가을의 순으로 1989~1990년과는 다르게 나타났다. 89년과 90년에 여름철의 분진농도가 가을에 비교하여 낮은 것은 여름에 집중적인 강우로 부유분진의 rain out 효과 때문인 것으로 추정된다 (이용근 등, 1988; 손동헌 등, 1991). 중금속의 오염도는 91년이 90년과 비교하여 크게 증가했으며 Pb, Zn, Cu 등의 인위적 오염원에 의한 중금속의 높은 증가 현상은 경부고속도로의 자동차 통행량이 급증했기 때문으로 사료된다.

미세입자쪽에 높은 농도를 보인 Pb, Zn, Cu는 계절별로 입경  $0.65\sim 2.1 \mu\text{m}$  범위에 편중되어 있었으며, 이들 금속들은 계절별 거동이 유사하여 서로 밀접한 관계가 있음을 알수있다. 거대입자쪽에 속한 무기금속 Ca, Fe, Si, Al, K는 입경  $4.7\sim 11.0 \mu\text{m}$ 의 범위에서 매우 높은 농도를 보였으며 계절별 동향 역시 유사하게 나타났다. 특히, Ca, Fe 및 K의 농도가 겨울철에 비해 봄철에 더 높게 나타난 것은 3, 4, 5월의 기간중 중국대륙으로부터 불어오는 편서풍에 의한 황사현상에 의한 것으로 추정된다 (이민희 외, 1990). Mn, Co, V, Ti와 같은 인위적 중금속은 입경별·계절별변화는 일정하지 않았으며 타 원소농도와 비교하여 낮은 절대농도치를 보였다. 하지만, 90년과 비교하여 91년도에 뚜렷한 증가현상이 관찰되었다. 이와 같이 대기 부유분진중 원소농도의 계절별 거동을 비교할 때, 미세입자군과 거대입자군에 속한 원소들과 발생원사이에 밀접한 관계가 있음을 알수있으며, 이에 관한 연구가 진행중이다.

## 4. 결 론

1. X-선 형광분광법의 x-선 노출시간은 각 원소의 검출한계에 대한 불확실도로 추정하였으며, Sn, Pb, Cu, Ca은 4 sec 및 8 sec, Fe, Zn, Mn은 10 sec 및 20 sec, Ni은 100 sec에서 낮은 불확실도를 보였다. 최적 노출시간은 8개 원소의 표준편차의 평균값으로 산출하여 최저 불확실도를 보인 20sec로 결정하였다.

2. 대기 부유분진의 평균농도는  $123.9 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , 미세입자의 평균농도는  $72.8 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 으로 호흡성분진인 미세입자의 농도가 매우 높았으며, 입경별 평균농도분포는  $2.1 \sim 3.3 \mu\text{m}$ 을 최저점으로 갖는 쌍극분포를 보였다.

3. 중금속의 평균농도는 Si 2420.0, Fe 977.1, Ca 957.9, K 759.7, Na 390.5, Pb 236.6, Ti 164.4, Zn 151.9, Al 132.9, Mn 30, V 26.2, Cu 21.3 및 Co 1.7  $\text{ng}/\text{m}^3$  순으로 Pb, Zn, Cu는 미세입자군에 편중되어 있으며, Ca, Fe, Si, Al, K, Na은 거대입자군에 높게 분포하였다.

4. 부유분진의 계절별 거동은 겨울>봄>가을>여름 순이었다. 특히 봄철에는 황사현상의 영향으로 거대입자가 최고농도를 보였으며, 여름철은 많은 강수에 의한 rain out 현상으로 대기 부유분진의 농도가 낮았다.

5. Pb, Zn, Cu등의 미세입자군에 속하는 중금속 농도는 인위적 발생원에 의한 원소로 겨울철에 높았으며, Ca, Fe, K, Si, Al등의 거대 입자군의 원소는 토양 및 해염과 같은 자연적 발생원에 의한 것으로 봄철에 매우 높은 농도를 보였다.

6. 부유분진 및 중금속의 미세입자군과 거대입자군 사이의 입경별, 계절별 동향은 매우 유사하였으나, Mn, Co, V 및 Ti의 입경별, 계절별 거동변화는 일정하지 않았다.

#### 참 고 문 헌

- 이민희, 황규호, 김은식, 平井英二, 丁子哲治, 官崎元一 (1990) 황사 현상시의 대기오염물질 동태에 관한 연구. 대기보전학회지, 6, 2, 183-191.
- 이용근, 김남춘, 명노승, 황규자 (1988) 이단 필터 샘플러에 의한 대기 부유 분진의 포집 및 금속성분의 계절별 거동에 관한 연구. 대기보전학회지, 4, 2, 20-27.
- 이태정 (1992) X-선 형광분광법을 이용한 대기 부유분진중 중금속의 농도 분포에 관한 연구. 석사학위논문, 경희대학교 환경학과.
- 松本和子 外 6名 (1987) 螢光 X-線分析による大氣粉塵中の重金屬元素の測定法 標準化の検討. 大氣汚染學會誌, 22, 4, 301-309.
- Billiet, J., D. Dams, and J. Hoste (1980) Multi Element Thin Film Standards for XRF Analysis. X-Ray Spect. 9, 4, 206-211.
- Dzubay, T.G. (1977) X-ray Fluorescence Analysis of Environmental Samples. Ann Arbor Science Publishers, 3-7pp.
- Emison, G.A. (1988) Overview of PM-10 policy and regulation. APCA/EPA International Specialty Conference.
- Ferris, B.G. (1978) Health Effect of Exposure to Low Levels of Regulated Air Pollutants, A Critical Review. JAPCA, 28, 482pp.
- Frechette, G., J.C. Hebert, and T.P. Think (1977) X-ray Fluorescence Analysis of Cements. Anal. Chem., 51, 7, 957-961.
- Linton, R.W., A. Loh and D.F.S. Natusch (1976) Surface Predominance of Trace Element in Airborne Particles. Science, 191, 854pp.
- Saffiotti, U. (1965) Experimental Studies of the Conditions of Exposure to Carcinogens for Lung Cancer Induction. JAPCA, 15, 23pp.
- Whitby, K.T., R.B. Husar, and B.Y.H. Liu (1972) The Aerosol Size Distribution of Los Angeles Smog, J. Col. & Inter. Sci., 39, 203pp.

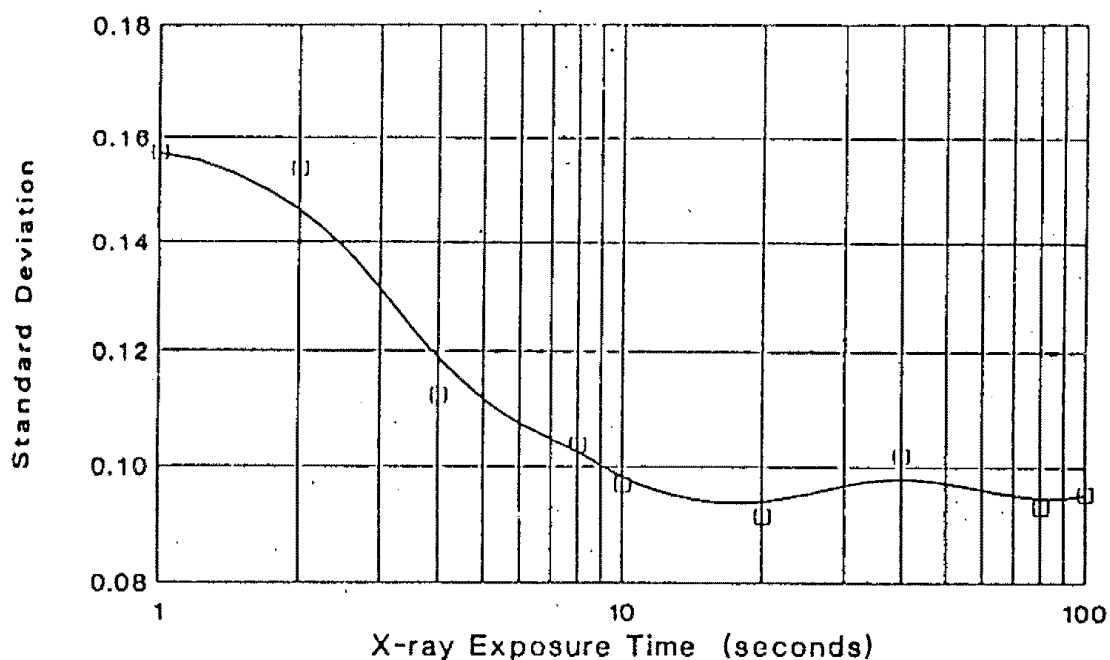


Figure 1. Optimum x-ray exposure time calculated by an uncertainty analysis.

Table 1. Seasonal variation of particulate matters based on size fragmentation. (Unit:  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )

| Stage                 | BACKUP | 1             | 2            | 3           | 4           | 5           | 6           | 7            | 8     | Fine | Coarse | TSP  | F/T   |      |
|-----------------------|--------|---------------|--------------|-------------|-------------|-------------|-------------|--------------|-------|------|--------|------|-------|------|
| Size( $\mu\text{m}$ ) | <0.43  | 0.43<br>~0.65 | 0.65<br>~1.1 | 1.1<br>~2.1 | 2.1<br>~3.3 | 3.3<br>~4.7 | 4.7<br>~7.0 | 7.0<br>~11.0 | >11.0 | <3.3 | >3.3   |      |       |      |
| 1989                  | WIN.   | 30.6          | 15.7         | 22.3        | 28.1        | 26.5        | 27.3        | 26.0         | 23.2  | 22.4 | 123.1  | 98.8 | 221.9 | 0.55 |
|                       | SPR.   | 26.6          | 13.9         | 15.3        | 3.3         | 25.9        | 20.9        | 21.7         | 19.6  | 19.5 | 105.0  | 81.7 | 186.6 | 0.56 |
|                       | SUM.   | 17.8          | 7.5          | 7.3         | 20.1        | 9.1         | 9.7         | 10.5         | 9.0   | 9.0  | 61.8   | 38.0 | 99.8  | 0.62 |
|                       | FAL.   | 11.7          | 6.7          | 13.1        | 13.6        | 5.5         | 14.9        | 8.2          | 13.8  | 15.8 | 50.6   | 52.7 | 103.2 | 0.49 |
| 1990                  | WIN.   | 23.2          | 13.3         | 7.9         | 23.8        | 9.8         | 14.0        | 10.9         | 7.4   | 4.8  | 78.0   | 37.1 | 115.1 | 0.68 |
|                       | SPR.   | 14.2          | 7.1          | 11.2        | 18.2        | 18.6        | 23.8        | 19.4         | 15.4  | 3.8  | 69.2   | 62.4 | 131.6 | 0.53 |
|                       | SUM.   | 12.5          | 7.3          | 6.5         | 12.4        | 9.2         | 9.0         | 6.3          | 3.9   | 1.5  | 48.0   | 20.5 | 68.5  | 0.70 |
|                       | FAL.   | 9.6           | 7.9          | 7.0         | 13.0        | 12.4        | 9.1         | 7.0          | 3.7   | 1.3  | 49.9   | 21.1 | 71.0  | 0.70 |
| 1991                  | WIN.   | 23.7          | 12.0         | 16.0        | 18.3        | 12.5        | 15.3        | 15.6         | 11.7  | 11.0 | 82.5   | 53.5 | 136.0 | 0.61 |
|                       | SPR.   | 16.5          | 13.0         | 17.4        | 12.1        | 11.5        | 14.5        | 16.7         | 11.4  | 11.9 | 71.3   | 54.5 | 125.8 | 0.57 |
|                       | SUM.   | 15.3          | 9.9          | 16.5        | 12.0        | 8.3         | 9.8         | 9.8          | 7.1   | 7.8  | 62.0   | 34.3 | 96.3  | 0.64 |
|                       | FAL.   | 15.0          | 7.9          | 13.1        | 8.5         | 6.5         | 11.3        | 10.9         | 6.4   | 6.4  | 51.1   | 34.9 | 85.9  | 0.59 |