

X-선 형광분광법을 이용한 대기부유분진중 중금속의 농도분포에 관한 연구

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

이 태 정 · 김 동 술

경희대학교 환경학과 대기오염연구실

(원고접수 : 1992. 1. 6)

Tae-Jung Lee, Dong-Sool Kim

Air Pollution Lab., Department of Environmental Science

Kyung Hee University-Suwon Campus

(Received : 6 January 1992)

Abstract

The x-ray fluorescence(XRF) is one of the most convenient and widely used techniques for analyzing trace elements in ambient particulate matters. The objects of the study were to estimate the optimum exposure time using the XRF, to investigate the distributions of heavy metal levels in particulate matters, and finally to study seasonal variation for the concentrations of total suspended particulate matters(TSP) and size fractionated particulate matters.

The suspended particulate matters had been collected by a cascade impactor having 9 size fragnated stages for 3 years(Dec. 1988 to Nov. 1991) in Kyung Hee University-Suwon Campus. The particulate matters were then collected on each stage by membrane filters. The weight concentration on each stage was estimated by a microbalance and further heavy metal concentrations were determined by the XRF system. Thus, seasonal variations and relationship between concentration and particle size could be investigated. Resulting distribution was bimodal with the coarse and the fine particle groups minimum occurring around 2.1 to 3.3 μm as an aerodynamic diameter.

To determine optimum exposure time of the XRF for various trace inorganic elements, membrane filters and the NIST standard filters were extensively studied. Using a statistical technique, optimum exposure time was estimated for each trace element and overall elements. The time was then determined as 20 seconds for the XRF system.

The concentration of TSP was 123.9 $\mu\text{m}/\text{m}^3$ on an arithmetic average. The levels of each inorganic metal were Si 2420.0 ng/m^3 , Fe 977.1 ng/m^3 , and so on. The Pb, Zn, and Cu abounded in the fine mode group, while Ca, Fe, Si, Al, and K in the coarse group. Marked seasonal variation of TSP and metal concentrations was observed. The concentration of heavy metals in the fine mode was highest in winter : on the other hand, that in the coarse mode was highest in spring.

1. 서 론

입자상 오염물질(particulate matter)은 6개 주요 대기오염물질(criteria pollutants) 중의 하나로서 지난 수십년 동안 이들의 물리적·화학적 특성에 관한 많은 연구가 이루어져 왔다. 특히 입자상 오염물질은 공기역학적 직경(aerodynamic diameter)을 기준으로 2.5~5 μm 에서 미세입자(fine particles)와 거대입자(coarse particles)의 두 개 그룹으로 나누어지는 쌍극분포(bimodal distribution)의 형태(Whitby et al., 1972)를 나타내며, 분진이 인체에 미치는 영향에 관한 많은 연구를 통해 10 μm 이하의 입자가 호흡성 분진으로 인체에 더 유해한 영향을 미치고 있음이 밝혀졌다(Emison, 1988).

분진에 관한 초기연구단계에서는 총부유분진(total suspended particulate matters : TSP)의 중량농도의 분포와 이화학적 특성에 중점을 두었으며, 대기오염 저감정책 역시 TSP의 중량농도에 초점을 맞추었다. 그러나 TSP의 저감정책에서 성공을 거둔 선진국의 경우 새로운 어려움을 겪게 되었다. 즉, TSP의 농도가 감소하더라도 대기의 질이 향상되거나 건강상의 피해가 감소되지는 않았다(Ferris, 1978). 이는 동일 질량의 분진을 가정할 때 입자의 직경이 작아질수록 저감효율이 떨어지며, 분진의 표면적이 커져 중금속이나 가스상 오염물질의 흡착이 상대적으로 용이하기 때문이다(Saffioti et al., 1965).

또한 이와 같은 유해성 분진은 호흡기를 통해 폐에 침착되어 폐암 등의 질병을 유발하기도 한다(Fennely, 1976; Linton et al., 1976). 미국의 경우 1987년 주요 대기오염물질의 항목으로 TSP 대신 공기역학적 직경으로 10 μm 이하인 "PM-10"을 새로운 기준항목으로 채택하여 분진의 입경별 농도를 중요시하였다. 동시에 입경에 따른 분진의 화학성분에 관한 연구를 통해 분진오염의 합리적인 통제를 하고 있다. 그러나 우리 나라의 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. 경기도 용인군에 위치한 경희대학교 수원캠퍼스는 경부고속도로 신갈지점에서 서측으로 2km, 수원시에서 동측으로 10km에 위치해 있다. 주변 현황은 학교인접지역에 면적 231ha의 신갈호가 있으며, 크고 작은 공장들이 신갈호 및 각 지천유역에 위치해 있다. 공기역학적 직경에 따라 분진을 일정한 크기로 손쉽게 포집할 수 있는 cascade impactor는 low-volume air sampler(LVAS)로서 유속은 28.3L/min으로 고정되었으며 통과된 공기량은 매일 유속변화를 측정하여 경희대학교 대기오염 연구실에서 개발된 프로그램을 이용하여 산출하였다. 여지의 교체는 7일에서 30일 간격으로 대기분진의 부하량에 의해 25L/min 이하로 유속이 급격히 떨어질 때 교체하였다. 포집기 각 단의 기공(pore) 크기는 1단부터 8단까지 점진적으로 커지며 backup 필터에는 0.43 μm 보다 작은 입자가 포집되었다. 본 실험에 사용된 여지는 바탕 오염도가 낮아 미량원소의 분석에 적절한 직경 80mm, pore 크기 0.45 μm 의 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 함량이 되게 한 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·정량하는 분석법이다. 이와 같은 형광 x-선은 x-선 발생 장치에서 발생한 강력한 1차 x-선이 분석시료에 흡수되어 목표원소의 내부 전자가 여기상태의 이온화가 되고 높은 에너지의 전자가 기저상태로 전이될 때, 2차 특성의 형광 x-선이 방출된다(Lawes, 1987). XRF는 시료의 전처리가 필요없는 비파괴 분석법으로 액체 및 고체시료의 원소분석이 가능하며, 습식분석법 이상의 정확도로 분석할 수 있다(Frechette et al., 1977). 반면에 형광 x-선 강도(intensity)는 시료에 공존하는 타 원소의 영향으로

목표 원소의 강도보다 높거나 낮아지는 흡수효과(absorption effect) 및 증강효과(enhancement effect)와 같은 매트릭스효과(matrix effect)를 일으킨다(Sturges and Harrison: 1985, Van Dyck and Van Grleken: 1980). 흡수효과는 입사광과 시료 내부에서 발생된 형광 x-선의 일부가 두꺼운 시료층을 통과할 때 흡수와 산란이 일어나 x-선의 강도가 변화되는 현상이며, 증강효과는 분석 대상원소의 고유방출선이 시료중에 공존하는 다른 원소를 이차적으로 여기시켜 목표원소의 형광 x-선 강도가 증가하는 현상이다(松本和子 外: 1987). 이러한 영향은 분석시료와 물리적·화학적 조성이 비슷한 표준시료를 사용하거나 특정한 원소를 내부표준물로 표준시료와 분석시료에 일정량씩 첨가하여 분석원소와 내부 표준원소의 강도 사이의 비(rate)를 사용하여 오차를 상쇄시킨다. 또한 시료의 두께를 얇게 하여 분석오차를 줄일 수 있다. 일반적으로 대기 부유분진은 매우 얇은 층으로 포집되므로 매트릭스 효과에 크게 영향을 받지 않는다(Billiet et al.: 1980). 이와 같은 XRF는 합금, 토양, 수질분석에 널리 이용되며, 또한, 대기중 입자상 오염물질의 원소분석에 매우 유용한 분석법이다(Dzubay and Stevens, 1975: Dzubay, 1977: Sturges, 1985).

본 연구는 3년 동안 포집된 전체 시료 70개 set 중 30개 set만을 대상으로 하였다. x-선 형광분광기는 일본 Rigaku사의 x-ray fluorescence spectrometer (Model 3063)이며, 에너지를 공급하는 동력장치와 냉각장치로 구성되어 있다. 입경별로 9장의 여지로 구성된 30개 set의 시료중 backup filter($0.43\mu\text{m}$)는 중금속 분석에서 제외시켰다. 이는 1단에서 8단까지의 여지와는 다른 종류인 유리섬유여지(glass fiber filter)를 사용하였기 때문이다. 시료를 포집한 membrane filter는 일정한 크기로 절취하여 시료 holder에 넣고 포집된 분진의 비산을 막기 위해 투명한 mylar막으로 덮어 Pb, Zn, Ca, Cu, Fe, Mn, Si, Al, K, Na, Co, V, Ti 등의 13개 원소를 표 1과 같은 작동조건으로 측정하였다. 표준시료는 미국의 NIST사의 표준시료물질 SRM 1832(일련번호 195)와 SMR 1833(일련번호 1207)을 사용하였다. 이 표준시료는 XRF를 위해 제조되었으며, 특히, 여지에 포집된 입자상 오염물질의 표준시료물질로서 매우 유용하다. 두 개의 표준시료는 $0.55\mu\text{m}$ 의 균일한 얇은 막으로서 여러 가지 기지농도(known concentration)의 원소를 포함하고 있다. 즉, SRM 1832는 1.65mg의 시료중 Si 22.2%, Ca 12.1%, Al 9.4%, V 2.7%, Mn 2.8%, Cu 1.5% 등을 함유하고 있으며, SRM 1833은 1.62mg의 시료중 Si 21.6%, K 11.2%, Ti 8.4%, Fe 9.3%, Pb 9.8%,

Table 1. Operating conditions for the x-ray fluorescence analysis.

| | |
|--------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Spectrometer | : Rigaku Model 3063 |
| Anode | : Rh-target |
| Voltage | : 50kV-50mA |
| Beam path | : Vacuum |
| Analytical Crystal | : LiF(200) for Sn, Pb, Zn, Cu, Fe, Ni, Mn, Co, V, Ti EDDT for Ca, K, Al RX-4 for Si TAP for Na |
| Detector | : Scintillation counter for Sn, Pb, Zn, Cu, Fe, Ni, Mn, Co, Ti Gas flow proportional counter for Ca, K, Al, Si, Na |

Zn 2.6% 등을 함유하고 있다. 두 개의 표준시료에서 기지 농도 Si는 중복되어, 농도 결정을 결정할 때 이중점검을 가능하게 하였다. 각 원소의 농도는 시료의 x-선 강도에서 바탕시료(filter)의 x-선 강도를 빼준 값을 이용하여 산출하였다.

3. 결과 및 고찰

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 시료 포집에 사용된 막여지(membrane filter)에 대해 1sec에서 100sec까지 9단계로 노출시간에 변화를 주어 8가지 원소 Sn, Pb, Zn, Ca, Cu, Fe, Ni, Mn에 대한 검출한계를 비교하여 x-선의 최적 노출시간을 추정하였다. 각 측정원소에 대한 분석선(analytical line)의 파장(wavelength) 및 결정(crystal)의 회절각(2θ)은 표 2에 나타내었다. 분석여지는 100장들이 4개의 여지상자에서 여지 1장씩 무작위로 추출하여 1, 2, 4, 8, 10, 20, 40, 80 및 100sec의 변화된 노출시간으로 8개 원소를 3회 반복실험하였다. 최적노출시간 계산 방법은 다음과 같다. 우선 X_{ijk} 를 i 번째 membrane filter, j 번째 노출시간, k 번째 원소의 x-선 count라고 한다면, 각 filter, i 에 대한 단위시간당 평균 x-선 count, X_{jk} 와 단위시간당 count의 표준편차, S_{jk} 는 다음과 같다.

$$X_{jk} = 1/\ell \cdot \sum_i X_{ijk}/t_j \quad (1)$$

$$S_{jk} = [1/\ell \cdot \sum_i (X_{ijk}/t_j - X_{jk})^2]^{1/2} \quad (2)$$

Table 2. Analytical conditions for the x-ray fluorescence spectroscopy.

| Element | Analytical Line | | |
|---------|-----------------|---------------|----------|
| | Line | Wavelength(Å) | Peak(2θ) |
| Sn | Kα | 0.4920 | 14.03 |
| Fe | Kα | 1.9360 | 57.49 |
| Pb | Kα | 0.1654 | 33.94 |
| Zn | Kα | 1.4351 | 41.83 |
| Ca | Kα | 3.3583 | 44.87 |
| Cu | Kα | 1.5404 | 45.04 |
| Ni | Kα | 1.6594 | 48.64 |
| Mn | Kα | 2.1028 | 61.98 |

여기에서,

- { i=No. of membrane filter, i = 1, ..., ℓ. (ℓ=4)
- { j=No. of time interval, j = 1, ..., m. (m=9)
- { k=No. of trace element, k = 1, ..., n. (n=8)

각 원소 변수에 대해 동등한 weight를 주기 위해, S_{jk} 를 원소에 대해 scaling 한다면,

$$Q_{jk} = S_{jk} / \sum_{j=1}^m S_{jk} \quad (3)$$

따라서 시간 간격 j를 기준으로 m개 원소에 대한 x-선 count 표준편차의 평균치, \bar{Q}_j 가 된다.

$$\bar{Q}_j = 1/m \cdot \sum_{k=1}^n Q_{jk} \quad (4)$$

표 3은 식 (3), (4)에 의해 계산된 각 원소에 대한 통계분석 결과로서 각 원소의 검출한계에 대한 불확실도(degree of uncertainty)이다. 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 20sec, Ni는 100 sec에서 가장 낮은 불확실도를 보였다. 그러나 최적 노출시간은 8개의 원소에 대한 표

준편차 평균값(\bar{Q}_j)으로 그림 1에서 보는 바와 같이 20 sec 부근에서 최소치를 나타내었다. 특히 노출시간이 10 sec까지는 불확실도가 급격히 감소하여 20 sec 지점에서 최소점을 보이다가 40 sec 부근에서 일시적으로 증가하는 현상을 보였다. 이 같은 현상은 Zn이 노출시간에 대해 불확실도의 기복이 극심하였기 때문이다. 또한, 실험과정을 통해 관찰된 특이사항 중의 하나는 얇은 막으로 구성된 필터가 강한 에너지인 x-선에 장시간 노출되어 표면의 일부가 구워져서(partly burned), 조사시간이 길어질 때, 가시적으로 오그라지는 현상이었다. 따라서 통계적으로는 시료가 x-선에 노출되는 시간이 길어질수록 불확실도는 당연히 감소하게 되지만 x-선의 장기 노출은 시료 및 여지에 물리적 변화를 가져오며 검출한계에 대한 불확실도에 변화를 가져온다. 이런 결과는 초기실험 당시 시료를 넣는 holder와 시료 supporter 사이에 공간을 두고 시료를 넣었을 때 좀 더 심한 오그라짐 현상이 관찰되었으며 장기간 x-선 노출은 표준시료를 파괴하기도 하였다. 하지만 간격을 띄우지 않고 시료를 넣었을 때 역시 변화 정도는 약하나 변색과 약간의 오그라짐 현상이 관찰되었다. 따라서 최적 노출시간의 추정은 여지 위의 분진 중 미량원소 검출에 매우 중요하다.

3.2. 대기중 부유부진 중 중금속의 입경별 농도 분포

입경별 시료포집기인 cascade impator로 70개 set에 대한 분진의 농도를 입경별로 계산하였다. 포집된 분진의 각 단별 평균농도는 70개 set 시료에 각각의 포집일수를 곱하여 모두 더한 후 전체 포집일수로 나눈 가중평균치로서 그림 2와 같이 2.1~3.3μm를 중심으로 쌍극분포(bimodal distribution)를 보였으며, 이러한 결과는 대기 부유분진의 공기역학적 직경 약

Table 3. Detection statistics Q_j , Q_{jk} and \bar{Q}_j for each element estimate with increasing exposure time as seconds.

| sec element | t _i | | | | | | | | | |
|-------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|--|
| | t ₁ | t ₂ | t ₃ | t ₄ | t ₅ | t ₆ | t ₇ | t ₈ | t ₉ | |
| | 1 | 2 | 4 | 8 | 10 | 20 | 40 | 80 | 100 | |
| Sn | 0.134 | 0.210 | 0.074 | 0.121 | 0.102 | 0.100 | 0.106 | 0.078 | 0.100 | |
| Pb | 0.114 | 0.320 | 0.076 | 0.061 | 0.081 | 0.086 | 0.116 | 0.072 | 0.075 | |
| Zn | 0.214 | 0.130 | 0.065 | 0.079 | 0.121 | 0.057 | 0.123 | 0.109 | 0.104 | |
| Cu | 0.141 | 0.142 | 0.089 | 0.109 | 0.118 | 0.119 | 0.105 | 0.107 | 0.100 | |
| Ca | 0.210 | 0.072 | 0.128 | 0.063 | 0.096 | 0.092 | 0.104 | 0.105 | 0.131 | |
| Fe | 0.125 | 0.104 | 0.138 | 0.146 | 0.085 | 0.099 | 0.090 | 0.107 | 0.106 | |
| Ni | 0.136 | 0.153 | 0.113 | 0.135 | 0.103 | 0.095 | 0.090 | 0.098 | 0.076 | |
| Mn | 0.184 | 0.102 | 0.214 | 0.117 | 0.069 | 0.091 | 0.080 | 0.088 | 0.070 | |
| \bar{Q}_j | 0.157 | 0.154 | 0.112 | 0.104 | 0.097 | 0.091 | 0.102 | 0.093 | 0.095 | |

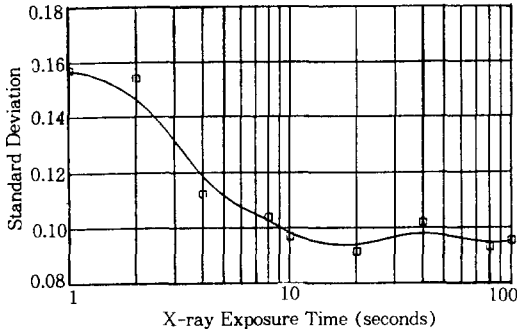


Fig. 1. Optimum x-ray exposure time calculated by an uncertainty analysis.

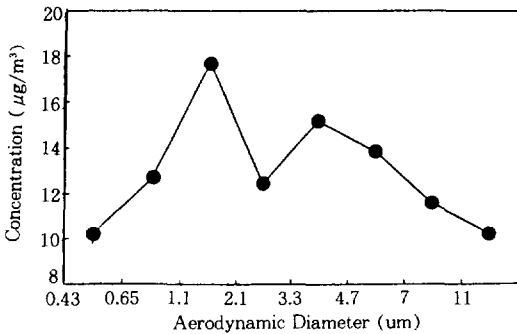


Fig. 2. The distribution of suspended particulate concentration collected by a cascade impactor in Kyung Hee University Suwon Campus.

2.5~5µm를 중심으로 미세입자와 거대입자로 나누어진다는 보고와 일치하였다(Whitby et al., 1972). 수원 외곽지역, 경부고속도로 인접에 위치한 경희대학교 캠퍼스에서의 TSP 농도는 123.9 µg/m³로 우리나라 분진의 환경기준인 연평균 농도 150 µg/m³를 초과하지는 않았지만, 3.3 µm 미만의 미세입자 농도는 72.8 µg/m³로서 미국의 환경기준인 PM-10의 연평균 농도 50 µg/m³과 비교하여 매우 높은 수치였다. 인체에 유해도가 큰 호흡성분진(respirable particulate)인 미세입자는 TSP 농도의 58.8%의 차지하였으며, 이같은 농도 비율은 도심지역의 대기부유분진중 미세입자의 질량비율이 높다는 결과와도 일치하였다(손동현등, 1991). 주로 녹지대인 경희대학교 수원캠퍼스에서 총부유분진중 미세입자의 농도가 높은 것은 주변지역에 미세입자의 발생원이 되는 경부고속도로 및 크고 작은 산업시설들에 의한 것으로 추정되며 발생원의 양적인 기여도 추정연구가 수용모델(Creceptor model)의 개발과 더불어 진행되

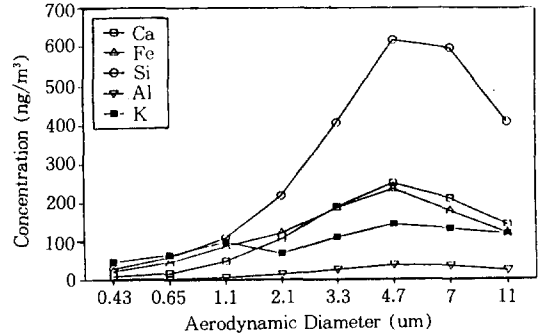
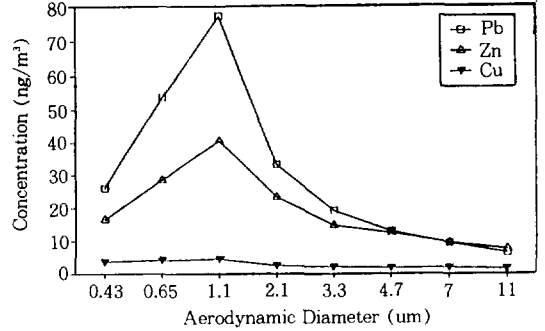


Fig. 3. The concentration of various inorganic elements based on size segregation.

고 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 1.7ng/m³순으로 표 4와 같으며, 그림 3은 중금속의 입경별 농도분포를 가시적으로 보여주고 있다. 구체적으로 살펴본다면 Pb, Zn, Cu는 1.1~2.1µm의 범위에서 76.9, 40.3, 4.4ng/m³으로 가장 높은 농도를 나타냈으며, 총부유분진중 미세입자의 비율을 나타낸 F/T값은 Pb 0.80, Zn 0.71, Cu 0.68로서 미세입자쪽에 높게 분포하였다. 이와 같은 중금속은 자동차의 배기가스 및 화석연료의 연소 등 인위적 발생원에 의한 것으로 입경별 농도분포는 그림 3과 같은 추세를 보였다. 반면, Ca, Fe, Si, Al, K, Na은 입경 4.7~7.0µm의 범위에서 고농도를 보였으며, F/T값은 Al 0.16, Si 0.17, Ca 0.18, Fe 0.27, K 0.35 및 Na 0.45로서 거대입자쪽에 치우쳐 있음을 알 수 있다. 이들 원소들은 주로 해염 및 토양과 같은 자연적 발생원에 의한 것으로 추정된다. 그러나 Mn, Co, V 및 Ti의 입경별 농도분포 경향은 일정하지 않았다. XRF로 분석된 30개 set시료의 자세한 무기금속의 입경별 농도결과는 참고문헌에 나타나 있다(이태정, 1992).

Table 4. Mean concentration of inorganic elements in particulate matters collected on each stage of a cascade impactor during Dec 1988 to Nov. 1991.

| (Unit : ng/m ³) | | | | | | | | | | | | |
|-----------------------------|---------------|--------------|-------------|-------------|-------------|-------------|--------------|-------|-------|--------|--------|------|
| Stage | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | Fine | Coarse | TSP | F/T |
| Size (μm) | 0.43 ~0.65 | 0.65 ~1.1 | 1.1 ~2.1 | 2.1 ~3.3 | 3.3 ~4.7 | 4.7 ~7.0 | 7.0 ~11.0 | >11.0 | <3.3 | >3.3 | | |
| Pb | 26.0 | 53.6 | 76.9 | 32.98 | 19.0 | 12.8 | 9.3 | 6.2 | 189.4 | 47.2 | 236.6 | 0.80 |
| Zn | 16.5 | 28.4 | 40.3 | 23.1 | 14.6 | 12.2 | 9.4 | 7.4 | 108.3 | 43.6 | 151.6 | 0.71 |
| Ca | 8.8 | 15.4 | 45.4 | 102.9 | 187.5 | 249.2 | 208.8 | 139.9 | 172.5 | 785.4 | 957.9 | 0.18 |
| Cu | 3.6 | 4.1 | 4.4 | 2.3 | 2.0 | 1.7 | 1.8 | 1.4 | 14.4 | 6.9 | 21.3 | 0.68 |
| Fe | 21.2 | 43.1 | 83.8 | 118.3 | 184.2 | 233.5 | 176.1 | 116.9 | 266.4 | 710.7 | 977.1 | 0.27 |
| Mn | 3.6 | 5.1 | 3.3 | 4.8 | 2.3 | 3.7 | 2.1 | 5.1 | 16.8 | 13.2 | 30.0 | 0.56 |
| Si | 27.8 | 55.5 | 106.5 | 216.4 | 405.0 | 612.0 | 590.4 | 406.4 | 406.2 | 2013.8 | 2420.0 | 0.17 |
| Al | 1.7 | 2.0 | 4.8 | 12.2 | 23.5 | 35.0 | 32.8 | 20.9 | 20.7 | 112.2 | 132.9 | 0.16 |
| K | 44.4 | 61.9 | 94.8 | 65.3 | 107.4 | 141.1 | 129.3 | 115.5 | 266.4 | 493.3 | 759.7 | 0.35 |
| Na | 36.3 | 40.6 | 51.0 | 47.5 | 54.3 | 55.6 | 53.0 | 52.2 | 175.4 | 215.1 | 390.5 | 0.45 |
| Co | 0.1 | 0.1 | 0.2 | 0.1 | 0.5 | 0.3 | 0.3 | 0.1 | 0.5 | 1.2 | 1.7 | 0.29 |
| V | 4.7 | 4.8 | 3.2 | 2.5 | 3.6 | 2.9 | 2.4 | 2.1 | 15.2 | 11.0 | 26.2 | 0.50 |
| Ti | 11.7 | 27.9 | 11.8 | 22.5 | 21.0 | 25.9 | 15.5 | 28.1 | 73.9 | 90.5 | 164.4 | 0.45 |

Table 5. Seasonal variation of particulate matters based on size fragmentation.

| (Unit : μg/m ³) | | | | | | | | | | | | | | |
|-----------------------------|--------|---------------|--------------|-------------|-------------|-------------|-------------|--------------|-------|------|--------|------|-------|------|
| Stage | BACKUP | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | Fine | Coarse | TSP | F/T | |
| Size(μm) | <0.43 | 0.43 ~0.64 | 0.65 ~1.1 | 1.1 ~2.1 | 2.1 ~3.3 | 3.3 ~4.7 | 4.7 ~7.0 | 7.0 ~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. | 26.5 | 13.9 | 15.3 | 23.3 | 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 | 34.8 | 85.9 | 0.59 |

3.3. 대기중 부유분진 중 중금속의 계절별 농도 분포

부유분진중 계절별 무기금속의 농도분포는 1988년 12월에서 1991년 11월까지 3년 동안의 결과를 12, 1, 2월을 겨울, 3, 4, 5월을 봄, 6, 7, 8월을 여름, 9, 10, 11월을 가을로 정의하고 분류하여 가중평균값을 표 5에 나타내었다. 대기 부유분진의 농도는 89년에 매우 높았으며, 계절별로 오염도는 겨울>봄>가을>여름의 순이었다. 특히 겨울철의 TSP 농도는 221.9 μg/m³으로 분진의 연평균기준 150 μg/m³을 크게 초과하였다. 90년의 부유분진의 농도는 89년보다 낮았으

며, 계절동향은 89년과 같게 나타났다. 봄철의 거대입자의 농도는 62.4 μg/m³로서 미세입자보다 높은 비율을 차지하였다. 이는 3~5월에 발생하는 황사현상에 의한 것으로 사료된다(이민회 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 wash out 효과 때문인 것으로 추정된다(이용근 등, 1988; 손동현 등, 1991). 90년 및 91년의 계절별 중금속의 동향은 표 6에 입

Table 6. Seasonal variation of heavy metals based on size segregation.

(Unit : ng/m³)

| Stage | | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | Fine | Coarse | TSP | F/T | | |
|----------------|------|---------------|--------------|-------------|-------------|-------------|-------------|--------------|-------|-------|--------|---------|---------|---------|-----|
| Size(μ m) | | 0.43 ~0.65 | 0.65 ~1.1 | 1.1 ~2.1 | 2.1 ~3.1 | 3.1 ~4.7 | 4.7 ~7.0 | 7.0 ~11.0 | <11.0 | <3.3 | >3.3 | | | | |
| Pb | 1990 | WIN | 27.3 | 32.5 | 125.1 | 42.3 | 13.7 | 6.9 | 2.2 | 0.6 | 227.2 | 23.4 | 250.6 | .91 | |
| | | SPR | 10.0 | 38.4 | 62.1 | 19.0 | 6.5 | 4.9 | 1.7 | 1.3 | 129.4 | 14.4 | 143.8 | .90 | |
| | | SUM | 19.5 | 20.2 | 32.0 | 13.2 | 6.2 | 3.6 | 2.2 | 1.9 | 84.9 | 13.8 | 98.7 | .86 | |
| | | FAL | 9.6 | 13.5 | 7.3 | 3.5 | 0.4 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 33.9 | 0.4 | 34.3 | .99 | |
| | 1991 | WIN | 48.7 | 79.1 | 176.3 | 86.4 | 74.8 | 43.9 | 50.9 | 30.1 | 390.5 | 199.7 | 590.2 | .99 | |
| | | SPR | 35.3 | 69.9 | 78.3 | 46.9 | 29.5 | 24.4 | 16.5 | 11.4 | 230.4 | 81.7 | 312.1 | .74 | |
| | | SUM | 37.3 | 51.5 | 45.8 | 25.3 | 16.0 | 12.7 | 4.4 | 7.3 | 159.9 | 40.4 | 200.3 | .80 | |
| | | FAL | 19.9 | 61.7 | 63.8 | 41.3 | 26.2 | 19.5 | 7.4 | 3.4 | 186.7 | 56.5 | 243.2 | .77 | |
| | Zn | 1990 | WIN | 22.8 | 23.3 | 64.4 | 29.6 | 16.5 | 12.8 | 9.2 | 6.5 | 140.1 | 45.0 | 185.1 | .76 |
| | | | SPR | 7.0 | 20.8 | 36.0 | 17.9 | 9.1 | 6.3 | 4.1 | 2.5 | 81.9 | 22.0 | 103.9 | .79 |
| | | | SUM | 15.0 | 17.9 | 25.4 | 13.3 | 7.4 | 5.5 | 4.1 | 3.0 | 71.6 | 20.1 | 91.7 | .78 |
| | | | FAL | 5.6 | 8.1 | 4.4 | 1.5 | 0.1 | 0.6 | 0.0 | 0.5 | 19.6 | 1.2 | 20.8 | .94 |
| 1991 | | WIN | 29.3 | 46.3 | 62.8 | 42.7 | 31.7 | 25.9 | 20.6 | 16.5 | 181.1 | 94.6 | 275.7 | .66 | |
| | | SPR | 21.6 | 42.0 | 42.9 | 30.9 | 19.0 | 17.9 | 14.1 | 11.0 | 137.4 | 61.9 | 1,159.8 | .22 | |
| | | SUM | 12.4 | 28.3 | 23.9 | 20.4 | 16.7 | 15.0 | 13.9 | 12.7 | 84.9 | 58.4 | 434.5 | .27 | |
| | | FAL | 12.5 | 41.4 | 31.0 | 19.5 | 11.5 | 9.6 | 4.6 | 2.8 | 104.4 | 28.5 | 267.5 | .27 | |
| Ca | | 1990 | WIN | 6.9 | 10.0 | 47.2 | 101.2 | 180.1 | 276.2 | 222.0 | 127.3 | 165.2 | 805.7 | 1,336.3 | .15 |
| | | | SPR | 7.4 | 35.5 | 85.8 | 132.1 | 254.3 | 247.0 | 222.8 | 174.9 | 260.8 | 899.0 | 1,478.7 | .16 |
| | | | SUM | 29.0 | 22.6 | 16.6 | 48.5 | 67.2 | 87.3 | 85.7 | 77.6 | 116.7 | 317.8 | 768.1 | .12 |
| | | | FAL | 1.5 | 4.1 | 25.0 | 42.3 | 64.3 | 64.7 | 39.7 | 25.9 | 72.9 | 194.6 | 834.5 | .11 |
| | 1991 | WIN | 4.6 | 11.7 | 56.4 | 133.7 | 260.5 | 406.7 | 317.6 | 145.2 | 206.4 | 1,129.9 | 1,336.3 | .15 | |
| | | SPR | 1.3 | 8.5 | 54.9 | 176.2 | 298.5 | 376.1 | 347.6 | 215.7 | 240.9 | 1,237.8 | 1,478.7 | .16 | |
| | | SUM | 2.9 | 8.1 | 21.4 | 59.8 | 136.5 | 226.4 | 161.9 | 151.1 | 92.2 | 675.8 | 768.1 | .12 | |
| | | FAL | 4.0 | 7.3 | 24.8 | 59.7 | 138.0 | 249.5 | 218.9 | 132.2 | 95.8 | 738.1 | 834.5 | .11 | |
| | Fe | 1990 | WIN | 21.1 | 18.3 | 74.3 | 120.2 | 173.6 | 242.1 | 181.2 | 80.6 | 234.0 | 677.4 | 911.4 | .26 |
| | | | SPR | 6.0 | 38.2 | 95.5 | 137.3 | 208.9 | 251.0 | 194.4 | 159.6 | 277.0 | 814.0 | 1,091.0 | .25 |
| | | | SUM | 32.0 | 27.5 | 21.4 | 51.5 | 66.1 | 83.7 | 76.3 | 58.3 | 132.3 | 284.4 | 416.7 | .32 |
| | | | FAL | 12.3 | 20.9 | 30.6 | 35.7 | 56.9 | 47.7 | 29.6 | 22.1 | 99.5 | 156.3 | 255.8 | .39 |
| 1991 | | WIN | 40.4 | 60.8 | 116.2 | 174.3 | 273.9 | 376.7 | 260.5 | 161.1 | 391.7 | 1,072.2 | 1,463.9 | .27 | |
| | | SPR | 28.3 | 48.5 | 179.7 | 194.7 | 302.1 | 360.8 | 311.7 | 186.6 | 451.2 | 1,161.1 | 1,612.4 | .28 | |
| | | SUM | 12.9 | 29.1 | 44.0 | 94.0 | 157.8 | 230.0 | 142.3 | 134.8 | 180.0 | 665.0 | 845.0 | .21 | |
| | | FAL | 13.6 | 43.4 | 43.4 | 95.5 | 177.5 | 256.9 | 177.0 | 102.7 | 195.9 | 714.1 | 910.0 | .22 | |
| Si | | 1990 | WIN | 25.2 | 45.9 | 117.9 | 228.6 | 444.4 | 753.7 | 734.2 | 441.5 | 417.6 | 2,373.8 | 2,791.3 | .15 |
| | | | SPR | 17.1 | 101.5 | 173.3 | 252.7 | 478.5 | 527.7 | 604.9 | 553.5 | 544.8 | 2,164.6 | 2,709.4 | .20 |
| | | | SUM | 60.2 | 66.6 | 47.6 | 107.5 | 159.1 | 214.8 | 256.0 | 200.5 | 282.0 | 830.4 | 1,112.3 | .25 |
| | | | FAL | 10.6 | 20.0 | 48.5 | 102.7 | 172.4 | 193.0 | 119.4 | 70.5 | 181.8 | 555.3 | 737.1 | .25 |
| | 1991 | WIN | 39.4 | 58.3 | 134.5 | 265.2 | 584.1 | 1,058.5 | 979.1 | 503.9 | 497.5 | 3,125.7 | 3,623.1 | .14 | |
| | | SPR | 21.2 | 45.6 | 126.6 | 330.9 | 609.0 | 876.4 | 881.2 | 564.4 | 524.4 | 2,931.0 | 3,455.4 | .15 | |
| | | SUM | 14.9 | 31.0 | 67.6 | 155.8 | 312.2 | 628.0 | 465.5 | 409.1 | 269.3 | 1,814.8 | 2,084.2 | .13 | |
| | | FAL | 10.3 | 31.1 | 51.9 | 199.3 | 290.9 | 482.0 | 565.8 | 321.8 | 292.6 | 1,660.5 | 1,953.1 | .15 | |
| | Al | 1990 | WIN | 0.8 | 1.4 | 4.8 | 13.9 | 24.8 | 41.1 | 38.3 | 21.9 | 21.0 | 126.1 | 147.1 | .14 |
| | | | SPR | 0.6 | 4.5 | 8.9 | 13.6 | 25.7 | 28.2 | 31.2 | 26.8 | 27.6 | 111.9 | 139.5 | .20 |
| | | | SUM | 3.0 | 3.0 | 2.2 | 5.9 | 9.2 | 12.6 | 14.6 | 10.1 | 14.1 | 46.5 | 60.7 | .23 |
| | | | FAL | 0.7 | 1.2 | 2.9 | 6.2 | 10.8 | 11.1 | 6.2 | 3.8 | 11.0 | 31.9 | 42.9 | .26 |
| 1991 | | WIN | 0.8 | 1.9 | 6.4 | 15.9 | 38.9 | 61.3 | 53.4 | 26.0 | 25.1 | 179.6 | 204.7 | .12 | |
| | | SPR | 0.6 | 1.1 | 6.1 | 18.5 | 35.0 | 49.5 | 50.2 | 30.8 | 26.1 | 165.6 | 191.7 | .14 | |
| | | SUM | 0.5 | 0.7 | 3.0 | 9.1 | 18.8 | 36.8 | 27.6 | 22.1 | 13.1 | 105.3 | 118.4 | .11 | |
| | | FAL | 0.5 | 1.2 | 3.0 | 11.7 | 25.4 | 43.0 | 50.3 | 17.3 | 16.4 | 136.0 | 152.4 | .11 | |
| K | | 1990 | WIN | 46.3 | 57.5 | 33.4 | 78.4 | 112.2 | 170.5 | 168.3 | 155.3 | 315.6 | 606.2 | 921.8 | .34 |
| | | | SPR | 2.3 | 97.6 | 105.8 | 77.2 | 123.3 | 137.6 | 139.7 | 122.9 | 312.8 | 523.6 | 836.4 | .37 |
| | | | SUM | 30.7 | 44.9 | 73.1 | 40.0 | 52.3 | 39.3 | 62.5 | 147.5 | 188.7 | 301.6 | 490.2 | .38 |
| | | | FAL | 21.4 | 28.1 | 18.1 | 22.6 | 39.3 | 39.9 | 21.4 | 12.9 | 90.2 | 113.5 | 203.7 | .44 |
| | 1991 | WIN | 38.1 | 37.5 | 87.4 | 76.8 | 148.7 | 233.1 | 193.6 | 101.3 | 239.9 | 676.6 | 916.4 | .26 | |
| | | SPR | 35.0 | 72.7 | 66.1 | 88.2 | 153.2 | 191.4 | 183.1 | 118.4 | 262.0 | 646.1 | 908.0 | .29 | |
| | | SUM | 22.4 | 50.4 | 33.9 | 48.7 | 95.8 | 155.3 | 101.4 | 96.4 | 255.3 | 448.9 | 704.2 | .36 | |
| | | FAL | 30.1 | 62.3 | 39.1 | 61.5 | 101.4 | 156.7 | 138.4 | 76.2 | 193.0 | 472.7 | 665.7 | .29 | |

경별로 나타내었다. 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 0.65~2.1 μm 범위에 편중되어 있었으며, 이들 금속들은 계절별 거동이 유사하여 서로 밀접한 관계가 있음을 알 수 있다. 거대입자쪽에 속한 무기금속 Ca, Fe, Si, Al, K는 입경 4.7~11.0 μm 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 기간 중 중국대륙으로부터 불어오는 편서풍에 의한 황사현상에 의한 것으로 추정된다(이민희 외, 1990). Mn, Co, V, Ti와 같은 인위적 중금속은 입경별·계절별 변화는 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 발생원 사이에 밀접한 관계가 있음을 알 수 있으며, 이에 관한 연구가 진행중이다.

4. 결 론

경희대학교 수원캠퍼스에서 1988년 12월에서 1991년 11월까지 3년 동안 대기 부유분진을 cascade impactor로 포집하여 Pb, Zn, Ca, Cu, Fe, Mn, Si, Al, K, Na, Co, V 및 Ti 등의 13가지 무기금속을 비파괴 분석법인 XRF로 분석한 후 분진농도 및 중금속농도의 입경별, 계절별 분포를 알아보았다. 또한, 효율적인 XRF 사용을 위해 x-선의 최저 노출시간을 선행하여 추정하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

1. x-선 형광분광법의 x-선 노출시간은 각 원소의 검출한계에 대한 불확실도로 추정하였으며, Sn, Pb, Cu, Ca은 4sec 및 8sec, Fe, Zn, Mn은 10sec 및 20sec, Ni은 100sec에서 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 2.1~3.3 μm 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 1.7ng/m³으로 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 wash out 현상으로 대기 부유분진의 농도가 낮았다.

5. Pb, Zn, Cu 등의 미세입자군에 속하는 중금속 농도는 인위적 발생원에 의한 원소로 겨울철에 높았으며, Ca, Fe, K, Si, Al 등의 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.

<감 사>

본 연구에 아낌없는 제의를 해주신 경희대 화학과 최법석 교수, 환경학과 차영일, 황규대 교수에게 감사드립니다. 이 연구는 1990년도 한국과학재단 연구비(KOSEF 901-1304-007-2)의 일부지원에 의하여 수행되었다.

참 고 문 헌

- 손동현, 권창호, 정인태, 허문영 (1991) 대기부유분진중 다환방향족탄화수소 및 중금속의 농도. 대기보전학회지, 7, 1, 17-22.
- 이민희, 황규호, 김은식, 平井英二, 丁子哲治, 官崎元一 (1990) 황사현상시의 대기오염물질 동태에 관한 연구, 대기보전학회지, 6, 2, 183-191.
- 이용근, 김남춘, 명노승, 황규자 (1988) 이단 필터 샘플러에 의한 대기 부유분진의 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. and R. K. Stevens (1975) Ambient Air Analysis with Dichotomous Sampler and X-ray fluorescence Spectrometer, *ES & T*, 9, 7, 663-668.
- 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.
- Fennelly, P. F. (1976) The Origin and Influence of Airborne Particulates, *American Scientist*, 64, 46pp.
- 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. Thinh (1977) X-ray Fluorescence Analysis of Cements. *Anal. Chem.*, 51, 7, 957-961.
- Lawes, G. (1987), Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalysis. John Wiley & Sons, New York, 54-65pp.
- 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.
- Sturges, W. T. and R. M. Harrison (1985) Development of a Technique for the Determination of Lead and Bromine in Atmospheric Particles by X-ray Fluorescence. *Atmos. Environ.*, 19, 9, 1495-1502.
- Van Dyck, P. M. and R. E. Van Grleken (1980) Absortion Correction Via Scattered Radiation in Energy-Dispersive X-ray Fluorescence Analysis for Sample of Variable Composition and Thickness. *Anal. Chem.*, 52, 1859-1864.
- Whitby, K. T., R. B. Husar and B. Y. H. Liu (1972) The Aeroaol Size Distribution of Los Angeles Smog, *J. Col. & Inter. Sci.*, 39, 203pp.