

Research Paper

## 대전 도로변 먼지내 Platinum Group Elements의 분포 특성

임종명\* · 정진희\*\* · 이진홍\*\*

한국원자력연구원 원자력환경실\*, 충남대학교 환경공학과\*\*

### Distribution Characteristics of Platinum Group Elements in Roadside Dust from Daejeon, Korea

Jong-Myoung Lim\* · Jin-Hee Jeong\*\* · Jin-Hong Lee\*\*

Environmental Radioactivity Assessment Team, Korea Atomic Energy Research Institute\*  
Department of Environmental Engineering, Chungnam National University\*\*

**요약:** 대기 중 입자상 물질에 대한 자동차 오염원의 지표원소로서 백금족 원소 (Platinum Group Elements, PGEs)에 대한 분석법의 유효성을 검증하고, 도로변 먼지 중 PGEs의 분포 특성을 평가하였다. 인증표준물질을 이용한 유효성 평가 결과, Pt, Pd, Rh의 상대오차는 각각 -0.7%, -10.0%, -20.4%이고 상대표준편차는 Pt, Pd, Rh 모두 10% 미만으로 반복 분석에 따른 재현성이 우수한 것으로 나타났다. 연구대상지역에서 채취한 도로변 먼지 시료 중 Pt, Pd, Rh의 농도는 각각  $17.4 \pm 9.2 \mu\text{g}/\text{kg}$ ,  $283.6 \pm 20.5 \mu\text{g}/\text{kg}$ ,  $7.3 \pm 2.8 \mu\text{g}/\text{kg}$ 로 Pd의 농도가 가장 높았다. Pt와 Rh의 농도는 배경지역이나 일반 도시지역의 토양 내 농도에 비해 지하주차장과 도로변 지역의 먼지에서 평균 농도가 상당히 높았고, 이러한 평균 농도의 차이는 통계적으로 유의한 것으로 나타났다. 또한, 도로변 먼지에서의 PGEs의 농도 간 상관분석 결과, Pd 보다는 Pt와 Rh가 자동차 오염원의 영향을 민감하게 반영하는 것으로 나타났다.

**주요어:** 백금족 원소, 도로변 먼지, 자동차오염원, 분석 유효성 평가, 유도결합플라즈마 질량분석법

**Abstract:** In this research, the distribution of Platinum Group Elements (PGEs) at roadside dust in Daejeon, Korea was examined using an ICP-MS (Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry) technique. For the quality assurance of the determination, method validation based on its accuracy and precision was conducted using SRM (Standard Reference Material). It was found that the relative errors of Pt, Pd, and Rh against each SRM value were -0.7%, -10.0%, and -20.4%, respectively, while relative standard deviations for three elements were less than 10%. The concentrations of Pt, Pd and Rh in roadside dust averaged as  $17.4 \pm 9.2 \mu\text{g}/\text{kg}$ ,  $283.6 \pm 20.5 \mu\text{g}/\text{kg}$ , and  $7.3 \pm 2.8 \mu\text{g}/\text{kg}$ , respectively.

First Author: Jong-Myoung Lim, Environmental Radioactivity Assessment Team, Korea Atomic Energy Research Institute, Daejeon 34507, Korea, Tel: +82-42-868-8961, E-mail: jmlim@kaeri.re.kr

Co-Author: Jin-Hee Jeong, Department of Environmental Engineering, Chungnam National University, Daejeon 34134, Korea, Tel: +82-42-821-7755, E-mail: depthofb@cnu.ac.kr

Corresponding Author: Jin-Hong Lee, Department of Environmental Engineering, Chungnam National University, Daejeon 34134, Korea, Tel: +82-42-823-7546, E-mail: jinlee@cnu.ac.kr

Received: 29 May, 2018. Revised: 7 August, 2018. Accepted: 8 August, 2018.

The concentrations of Pt and Rh have significantly higher distribution patterns in the dust at roadside and underground parking lot than those in soil of the background or other urban area. The correlation analysis between concentrations of PGEs in roadside dust indicates that the distribution of Pt and Rh concentration were strongly affected by automobile sources.

**Keywords :** Platinum Group Elements, Roadside Dust, Automobile Sources, Method Validation, ICP-MS

## I. 서론

급속한 산업화, 도시화로 인해 배출된 먼지, 중금속, VOCs(Volatile Organic Compounds) 등의 유해 대기오염물질(Hazardous Air Pollutants, HAPs)이 인체에 미치는 악영향은 매우 크다. 이들이 생태계에 잔류할 경우, 보다 더 심각한 문제를 야기할 수 있다. 특히, 도시 대기 중 호흡성 먼지인 PM10(Aerodynamic Equivalent Diameter, less than 10  $\mu\text{m}$ )은 다양한 오염원에서 배출된 독성 미량 원소 성분들(As, Cd, Cr, Cu, Mn, Pb, Se, Zn)과 동반 작용하여 인체 호흡기 계통에 미치는 영향이 매우 크다(Natusch et al, 1974; Dockery & Pope 1994). 역학 연구들에 따르면 PM10 농도가 10  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  증가할 경우, 1일 전체 사망률이 약 1% 증가하였고, 호흡기 계통의 질병에 의한 사망률은 3~6% 증가하였다(Lippmann 1998; Ostro et al, 1999).

미세먼지의 발생원 중 차량 운행에 의한 이동 오염원은 국내의 모든 도시에서 높은 비중을 차지하고 있으며, 환경부에서 추진 중인 수도권 미세먼지 저감 대책(2차 수도권 대기환경관리 기본계획 2013)의 대부분은 이동 오염원의 배출을 억제하는 것에 초점이 맞추어져 있다. 이동 오염원에 의하여 발생하는 미세먼지는 크게 차량의 이동으로 인하여 재비산되거나 연료의 연소에 의하여 배출되는 가스상 물질들이 대기 중에서 물리화학적 반응을 거치며 생성되는 2차상 먼지(secondary aerosol)와 차량의 타이어 및 브레이크의 마모와 연소에 의해 생성되어 직접 배출되는 1차상 먼지(primary aerosol)들로 구분할 수 있다. 자동차 배기가스의 3원 촉매변환장치(3-way catalytic converter)와 밀접한 관련이 있는 백금족 원소(Platinum Group Elements, PGEs)는

Pt(Platinum), Pd(Palladium), Rh(Rhodium) 인데, 자연 환경에서 PGEs는 암석과 토양 중에 1  $\mu\text{g}/\text{kg}$  이하의 범위로 분포하고 있고, 배경 대기 중에서는 2  $\text{pg}/\text{m}^3$  이하, 도시 대기 중에서는 약 40  $\text{pg}/\text{m}^3$  이하의 범위에서 존재하고 있다(Gomez et al, 2002). 환경 시료 중 PGEs는  $\mu\text{g}/\text{kg}$ ~sub- $\mu\text{g}/\text{kg}$  이하의 수준에서 분포하는 극미량 원소이기 때문에 분석의 어려움으로 많은 연구 사례가 있지는 않으며, 대부분의 분석 방법은 resin이나 분리 기법을 사용하여 농축 또는 분리 후 분석하는 방법을 이용하고 있다(Rauch et al, 2000; Gomez et al, 2003). 최근에는 PGEs 분석 결과의 유용한 활용 가능성 때문에 해외에서는 PGEs 분석방법 확립 및 모니터링 연구 사례가 증가하고 있다(Wiseman et al, 2016; Sen et al, 2016; Leopold et al, 2017).

PGEs의 분석을 위한 전처리 방법에는 chlorination, alkali fusion, fire assay, acid dissolution 등의 방법이 있다. Chlorination 방법은 PGEs의 손실이 많이 유발되며, alkali fusion 방법은 다량의 용제를 가하기 때문에 분석 시 spectral interference의 영향을 크게 하는 단점이 있다. Fire assay는 시료와 용제의 혼합물을 1,000  $^{\circ}\text{C}$ 에서 용해하여 분리하는 방법으로, 함량이 극히 적은 PGEs를 분리 농축할 수 있는 장점이 있다. Microwave digestion과 같은 closed system에서의 acid digestion 방법은 PGEs의 손실과 오염을 최소화할 수 있어 효과적이나 고가의 장비를 필요로 한다(Kim et al, 2001). 한편, ICP-MS의 분석 능력 향상을 위하여 사용되는 Collision Cell Technology(CCT)는 collision cell에서 polyatomic 이온들을 충돌로 제거한 후 질량분석기로 유입 시킴으로써 polyatomic spectral

interference를 대부분 제거하여 검출한계와 바탕값 (Background Equivalent Concentration, BEC)을 크게 낮추는 기술이다. Collision cell을 활용하여 이온 간섭을 제거하는 방법으로 분석 감도와 검출한계를 향상시킨 결과는 여러 문헌에서 찾아 볼 수 있다 (Tanner et al. 2000; Bandura et al. 2000; Du & Houk 2000; Thomas 2002).

자연 환경 중 PGEs의 유입은 1990년대 이후 전 세계적으로 사용된 자동차 배기가스의 3원 촉매변환장치 때문인 것으로 보고되고 있다. Gomez et al. (2002)는 유럽의 대표 도시지역에서 미세먼지와 도로변 먼지 중 PGEs를 분석한 결과, 자동차의 통행량과 깊은 관련이 있는 것으로 결론지었다. 독일의 도시지역에서 보고된 Wichmann et al.(2007)의 결과를 보면 1999년 조사 결과와 비교하여 2005년에 최고 15배 이상 증가하여 PGEs의 환경 중 축적이 매우 빠른 속도로 진행되고 있는 것을 알 수 있다. 배기가스의 촉매변환장치에서 PGEs는 HC, CO, NO<sub>x</sub>를 H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>로 변화시키는 역할을 하고, PGEs는 배기가스 중에 입자상 물질로 배출됨으로써 대기 중 농도가 증가하게 된다. 그러므로 대기 중 자동차 오염원의 지표원소로서 PGEs의 분석법 개발 및 적용에 관한 연구는 오염원의 정량 평가 결과를 명확하게 도출할 수 있는 방법을 제시할 수 있다. 또한 PGEs 분석 방법의 표준화 결과를 토대로 현재 정량분석의 한계에 따른 문제를 겪고 있는 미량 유해금속들의 인체 위해성 평가 분야에서도 활발하게 활용할 수 있을

것이다.

따라서 본 연구는 대기 중 입자상 물질에 대한 자동차 오염원의 지표원소로서 PGEs의 분석법을 개발하고자 인증표준물질(Certified Reference Material, CRM)을 대상으로 분석법의 정확도와 정밀도를 평가하여 분석법의 유효성을 검증하고, 도로변과 지하주차장에 축적된 먼지 시료와 배경지역과 일반 도시지역에서 채취한 토양 시료에 적용하여 PGEs의 농도 준위 및 특성을 평가하고자 하였다.

## II. 연구방법

### 1. 시료채취

환경 중 분포하는 PGEs는 자동차 오염원에서 주로 기인하기 때문에 본 연구에서는 차량 운행의 영향을 반영할 수 있도록 운행 특성에 따라 상습 정체구간과 지하주차장, 배경지역과 일반 도시지역을 포함하는 연구대상지역을 Figure 1과 같이 선정하였다. Figure 1에 나타난 바와 같이 연구지역의 중심으로 충남대학교 정문은 상습정체구간이며 후문 인근 지역은 일반 거주지와 농경지로 구성되어 있다. 또한 배경지역은 충남대학교 내 울창하게 조성된 수목지역으로 선정하였고 차량배기가스의 영향을 받을 수 있는 지하주차장은 인근의 백화점을 선정하였다. 시료채취는 선행연구에서 제시된 도로변 먼지 및 토양 시료의 채취 및 보관 등의 전처리방법을 이용하여 수행되었다(Wiseman et al. 2016; Leopold et al.

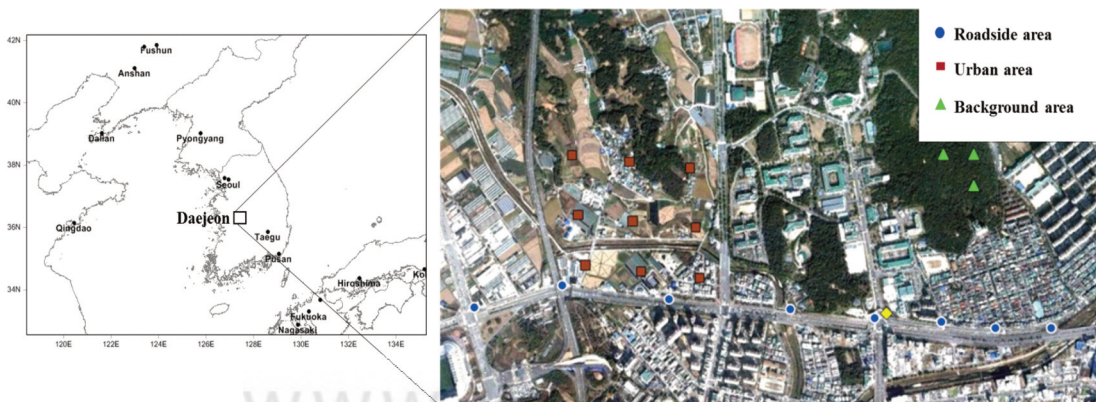


Figure 1. Areal maps for both study area and sampling points.

2017). 도로변 먼지 시료(roadside dust)는 충남대학교 정문을 중심으로 해당 지역의 상습정체구간 도로를 따라 300 m 간격으로 총 8개 지점을 선정하였다. 선정된 각각의 지점을 중심으로 약 30 m 전후의 도로와 인도의 경계 상에 축적된 먼지 시료를 플라스틱 빗자루를 이용하여 비닐 sample bag에 담아 곧바로 밀봉하였고, 분석 전까지 보관하였다. 일반 도시지역의 토양 시료(urban area soil)는 주요 도로변에서 약 500 m 이상 떨어진 600×600 m 범위의 국소 구역으로 선정하였으며 다양한 토지이용 형태를 갖는다. 즉, 구역 내 토지용도가 균일하지 않기 때문에 이를 반영하여 200 m 간격으로 구역을 구획하여 격자 내에서 총 9개의 토양 시료를 채취하였다. 또한 연구지역 인근의 수림지역인 충남대학교 내 산 속을 배경지역으로 선정하고 3개의 토양 시료(background area soil)를 채취하였다. 토양시료의 경우 해당 격자에서 3개 이상의 지점을 선정하고, 이물질과 함께 표토층의 5 cm 가량을 제거한 후 약 1 kg의 토양 시료를 채취하였다. 지하 주차장의 경우 차량 운행 및 공회전이 빈번할 뿐만 아니라, 공기의 순환이나 청소 관리가 상대적으로 미흡하여 자동차의 오일, 타이어 마모 등을 포함하는 입자상 오염물질이 축적되기 쉬운 곳이다. 차량의 출입이 잦은 백화점 지하주차장을 선정하였다. 지하주차장 및 도로변 시료 축적된 바닥 먼지를 플라스틱 빗자루를 이용하여 비닐 sample bag에 담아 2개의 시료(underground parking lot dust)를 채취하였다.

## 2. 시료 전처리

PGEs의 경우, 개별 원소마다 시약에 대한 용해성의 차이가 나타나므로 분석을 위한 전처리 방법을 확립할 필요가 있다(Lee et al, 1993). 본 연구에서 사용된 시료의 전처리 방법은 토양 및 침적토의 산분해 방법인 EPA 3050B(Acid digestion of sediments, sludges, and soils)를 준용하였다. 가열판 시료용해법은 분해용기에 시료와 일정량의 산을 넣고 가열판에 올려놓아 적정 수준의 열을 가하여 산분해하는 방법이다. 다양한 형태의 분해용기(pressure vessel, open vessel)를 선택적으로 사용할 수 있으며, 비교

적 저가의 장비로 운용이 가능하다. 본 연구에서는 bomb 형태의 흑연블럭 시료 전처리 장비(ODLAB, Korea)를 이용하여 분해용 산을 환류시키며 시료를 분해하였다. 실험에 사용한 시약은 모두 분석등급(analytical grade)의 65% nitric acid, 32% hydrochloric acid(Merck EMSURE® KGaA, Germany)이고 초순수(milliQ-plus 18 MΩ)를 사용하여 각 시약을 희석하였다. 세척된 분해 용기에 토양 시료 약 3.0 g를 넣고 왕수(HCl : HNO<sub>3</sub> = 3 : 1) 30 mL를 이용하여 hume hood 에서 2시간 동안 정치하여 유기물을 분해하였다. 시료의 분해를 위하여 분해용기의 상단부에 1% HNO<sub>3</sub> 5 mL를 포집액으로 넣어주고, 흑연블럭 가열판에서 180 °C, 5시간 동안 가열하여 산분해 하였다. 분해된 시료는 완전건조한 후 HNO<sub>3</sub> 3 mL를 이용하여 다시 용해시키고 5B filter paper(Φ 110 mm, Advantec, Japan)를 이용

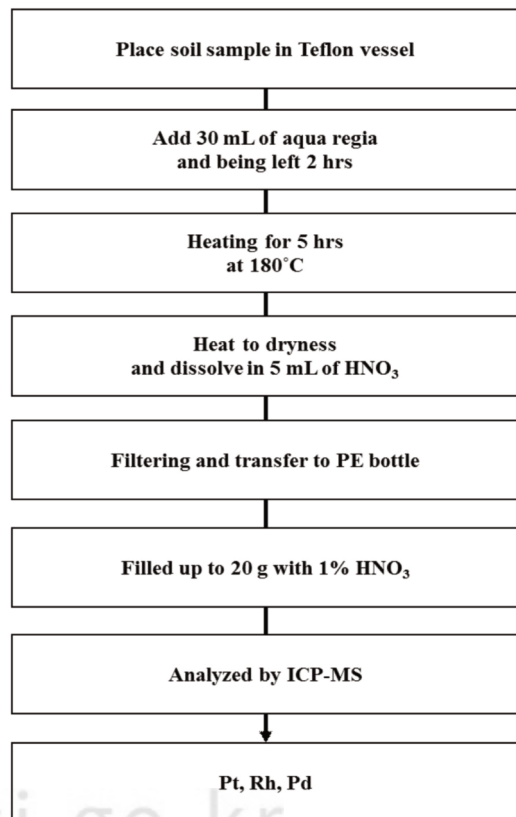


Figure 2. Procedure for PGEs analysis by ICP-MS.

하여 입자상 물질을 제거하고 1% HNO<sub>3</sub> 용액으로 용기 내부를 수차례 세척하여 최종 용액이 20 g이 되도록 표충하였다. 다음의 Figure 2에 본 연구에서 PGEs 분석을 위하여 사용된 전처리 방법이 요약되어 있다.

### 3. ICP-MS 분석

ICP-MS는 대부분의 원소에 대하여 ppt~ppq 수준의 낮은 검출한계를 가지고, 동시 다원소 분석이 가능하며, 분석 정확도와 정밀도가 우수하다. 또한, 화학적 간섭으로부터 자유롭고, 이에 동반하는 시료를 용해한 산의 종류나 양, 용매 등의 영향에 대하여 자유롭다는 장점을 가진다(Kim et al, 1999). 그러나 ICP-MS 분석법은 질량분석기를 사용하는 원리상 큰 단점을 지니고 있는데, 2가 이온과 Polyatomic 이

온에 의한 spectral interference를 제어할 수 없다는 점이다. 이러한 polyatomic spectral interference는 plasma gas(Ar), matrix components, 전처리 과정 중의 solvent acid에 의해 발생하고, 검출한계와 바탕값을 크게 높이는 역할을 한다(Tanner & Baranov 1999). 따라서 정확한 분석결과를 도출하기 위해서는 다음의 Table 1에 나타나 있는 바와 같이, ICP-MS를 이용하여 PGEs 분석할 때 발생할 수 있는 동중원소에 의한 간섭 및 polyatomic spectral interference의 제거가 요구된다. 본 연구에서는 collision cell을 이용하여 이를 제거하고자 하였다. ICP-MS는 Hexapole Collision Cell이 장착된 미국의 Thermo Elemental 사의 X-7 Series Model을 사용하였다. 시료는 PFA-Microflow Nebulizer (Elemental Scientific, USA)를 사용하여 전 과정에

Table 1. Detection limit and possible interferences in ICP-MS determination of PGEs

	Detection limit*	Natural abundance	Possible interfering species
Pt	0.002 µg/L	<sup>194</sup> Pt -32.8%, no isobaric interference	<sup>179</sup> Hf <sup>16</sup> O
		<sup>195</sup> Pt -33.7%, no isobaric interference	
		<sup>196</sup> Pt -25.4%, no isobaric interference	
Pd	0.0005 µg/L	<sup>105</sup> Pd -22.6%, no isobaric interference	<sup>40</sup> Ar <sup>65</sup> Cu, <sup>68</sup> Zn <sup>37</sup> Cl, <sup>89</sup> Y <sup>16</sup> O, <sup>88</sup> Sr <sup>17</sup> O, <sup>87</sup> Rb <sup>18</sup> O
		<sup>106</sup> Pd -27.1%, isobaric interference from <sup>106</sup> Cd	
		<sup>108</sup> Pd -26.7%, isobaric interference from <sup>108</sup> Cd	
		<sup>110</sup> Pd -13.5%, isobaric interference from <sup>110</sup> Cd	
Rh	0.0002 µg/L	<sup>103</sup> Rh-100%, no isobaric interference	<sup>40</sup> Ar <sup>63</sup> Cu, <sup>66</sup> Zn <sup>37</sup> Cl, <sup>68</sup> Zn <sup>35</sup> Cl, <sup>87</sup> Rb <sup>16</sup> O, <sup>206</sup> Pb <sup>2+</sup>

\*Detection limit of ICP-MS for each element

Table 2. Analytical condition of ICP-MS

Part	Item (unit)	Value
ICP	Sample uptake (µL/min)	400
	RF power (W)	1247
	Nebulizer flow rate (L/min)	1.0
	Auxiliar flow rate (L/min)	0.8
	Plasma flow rate (L/min)	13.1
Analyzer/Collision cell	Cone lens (V)	1000
	Hexapole exit lens (V)	320
	Hexapole bias potential (V)	-3.0
	Ion energy (V)	2.4
	Multiplier voltage (V)	500
	H <sub>2</sub> gas flow (mL/min)	6
	He gas flow (mL/min)	6

서 동일하게 1.0 mL/min의 속도로 주입하고 분석 감도를 증가시키기 위하여 APEX-E(Elemental Scientific, USA)를 이용하였다. 일반 ICP-MS 모드에서 분석할 때는 반응가스의 유속을 0 mL/min으로 고정하고, CCT-ICP-MS 모드에서는 99.999% 순도의 He과 H<sub>2</sub> 가스를 6 mL/min의 속도로 collision cell에 연속적으로 주입하였다. 다음의 Table 2에 분석조건을 요약하였다.

### III. 결과 및 고찰

#### 1. PGEs 분석 유효성 검증

본 연구의 분석정도관리를 위해 NIST(the National Institute of Standards and Technology, USA) SRM(Standard Reference Material) 2557(used auto catalyst)를 분석하고 유효성을 검증하였다. 측

정치의 참값에 대한 접근도를 나타내는 정확도, 즉 상대오차(Relative Error, RE)는 인증표준물질의 인증값에 대한 측정치의 상대차이[(Experimental Value-Certified Value)/Certified Value, %]로써 결정되고, 측정값들의 상대표준편차(Relative Standard Deviation, RSD)는 분석값들의 정밀도(Standard Deviation/Mean of Experimental Value, %)를 나타내는데, 두 가지 모두 분석방법과 과정의 유효성 척도로 사용된다. 다음의 Table 3에 ICP-MS를 이용하여 NIST SRM 2557을 6개의 복제시료로 제작하고 반복 분석하여 계산한 상대오차와 상대표준편차가 나타나 있다. Table 3에서 보듯이 상대오차는 Pt가 -0.7%로 가장 작게 나타났고, Pd와 Rh의 상대오차는 각각 -10.0%, -20.4%로 나타났다. 상대표준편차는 Pt, Pd, Rh 모두 10% 미만으로 반복 분석에 따른 재현성이 우수한 것으로 판단

Table 3. Analytical accuracy and precision evaluated using NIST SRM 2557

	Certified values (mg/kg)	Experimental value (mg/kg)								RE (%)	RSD (%)
		#1	#2	#3	#4	#5	#6	Mean	SD		
Pt	1131±11	1001	1115	1115	1164	1075	1269	1123	66	-0.7	5.8
Pd	233.2±1.9	185	201	206	216	215	237	210	11.0	-10.0	5.3
Rh	135.1±1.9	98.7	106.8	106.4	111.4	100.9	121	107.5	4.6	-20.4	4.2

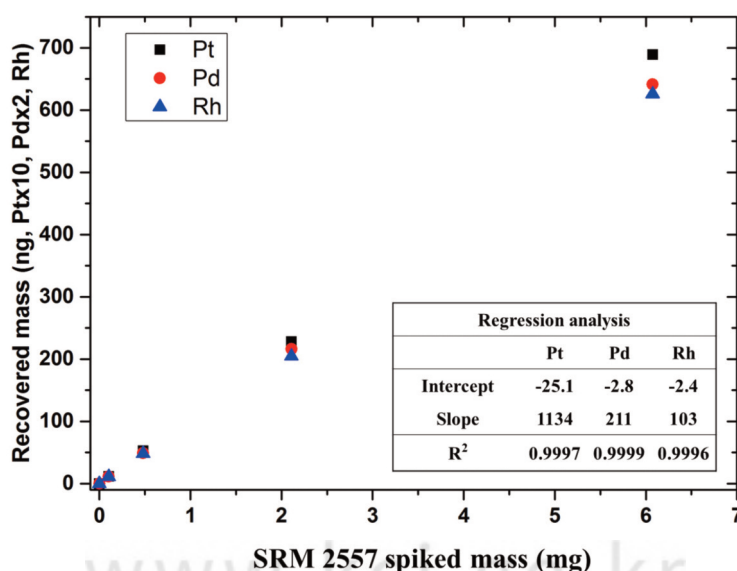


Figure 3. Linearity test for PGE recovery using NIST SRM 2557.

된다. Rh의 경우 상대오차는 -20.4%로 높은 반면 상대표준편차는 4.2%로 작은 것을 확인할 수 있다. 이는 본 연구에서 고체상 매질의 NIST SRM 2557을 산분해하여 전처리할 때 사용한 왕수에 대한 용해성이 Pt와 Pd에 비해 상대적으로 낮기 때문인 것으로 판단되며, Rh의 농도가 과소평가될 수 있음을 보여 준다.

한편, PGEs 원소 농도의 dynamic range에 따른 분석값의 안정성과 매질의 변화에 따른 영향을 평가하기 위하여 표준물첨가법을 이용하였다. 대기 중 PGEs 농도가 매우 낮을 것으로 예상되는 배경지역에서 채취된 대기먼지 필터 시료를 5개로 복제하고 NIST SRM 2557 표준시료를 단계적으로 0.1, 0.5, 2.0, 6.0 mg을 첨가하여 용해한 후 ICP-MS를 이용하여 분석하고 PGEs의 회수량을 측정하여 직선성을 검증하였다. 표준시료 중 PGEs의 농도는 일반 토양 시료보다 상대적으로 매우 높기 때문에 1000배 이상 희석하여 ICP-MS 측정용 시료를 제작하였다. 이 결과는 다음의 Figure 3에 나타나 있는데, Pt, Pd, Rh의 표준물질 첨가량에 따른 분석농도가 매우 안정적인 직선성을 보였다. 따라서 분석농도의 범위와 시료 매질의 변화에 따른 분석 오차는 크지 않은 것으로

판단된다. 또한 분석 방법의 유효성 검증의 목적으로 분석 결과에 대한 불확도 평가를 수행하였다. ICP-MS를 이용한 PGEs 분석 결과의 불확도 요인은 산분해 과정에서의 회수율, ICP-MS 측정변동, 검량선 작성용 표준용액과 시료용액의 매질차이, 검량선에 따른 오차가 주요 표준불확도 요인으로 평가되었다. NIST SRM 2557의 Pt 농도 분석 결과에 대한 불확도 평가 결과, 95% 신뢰수준에서  $1163 \pm 96.0 \mu\text{g/g}$ 으로 상대확장불확도는 8.2%인 것으로 나타났다. 불확도 추정값에 대한 표준불확도의 기여도를 산출한 결과, 산분해 과정에서의 회수율 변동(65.9%), ICP-MS 측정변동(27.3%), 검량선 작성용 표준용액과 시료용액의 매질차이(5.8%), 검량선 사용(0.9%)의 순으로 크게 나타났다.

## 2. PGEs의 농도분포 특성

연구대상지역에서 시료 채취 지점별 PGEs 농도의 분석 결과는 다음의 Table 4에 나타나 있고, PGEs 농도의 평균과 표준편차는 채취지점별로 Figure 4에 도시하였다. 총 22개의 시료 중 Pt, Pd, Rh는 각각 20, 20, 21개의 시료에서 검출되었다. Pt와 Rh의 최대 농도는 각각  $42.7 \mu\text{g/kg}$ ,  $27.8 \mu\text{g/kg}$ 로 지하주

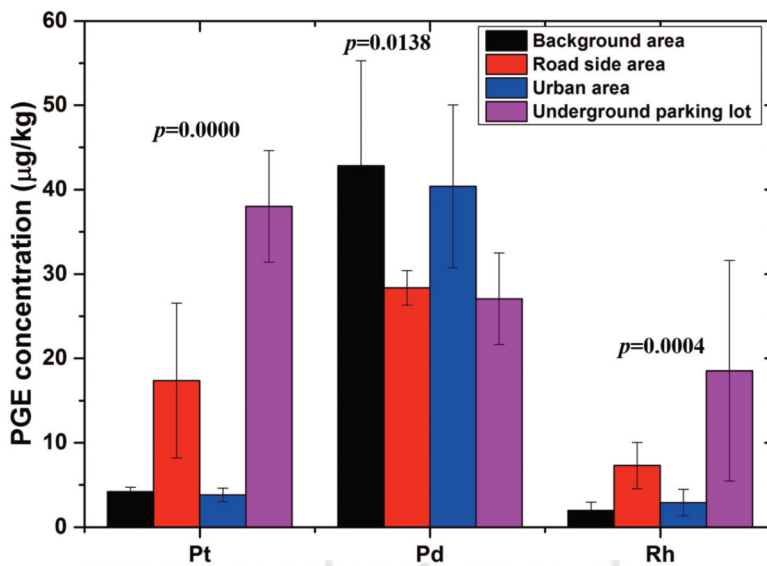


Figure 4. Distribution of platinum group elemental concentration (Pt, 10xPd, Rh) in the dust or soil samples. The p value of ANOVA test is expressed for each element.

Table 4. Analytical results of PGEs in dust or soil samples ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )

	Sample ID	Pt	Pd	Rh
Roadside dust	1	36.4	268	13.0
	2	10.8	316	7.17
	3	12.1	282	7.01
	4	16.7	248	3.10
	5	25.2	279	8.23
	6	16.7	293	6.67
	7	9.35	299	7.35
	8	11.7	283	5.95
Underground parking lot dust	1	42.7	309	27.8
	2	33.3	232	9.29
Urban area soil	1	4.04	399	6.47
	2	ND	461	2.38
	3	3.24	394	1.73
	4	ND	ND	ND
	5	5.11	ND	3.04
	6	4.21	310	2.55
	7	3.29	299	3.42
	8	3.39	380	1.90
	9	2.95	583	1.76
Background area soil	1	3.79	491	2.99
	2	3.97	284	1.88
	3	4.82	509	1.08

Table 5. Pt, Pd and Rh concentration in roadside dust in other cities

Locations		Concentration range ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )			References
Country	City	Pt	Pd	Rh	
Canada	Toronto	26-69	88-121	7.8-15	Wiseman et al.(2016)
China	Beijing	7.9-84.6	10.1-131	3.5-30.6	Pan et al. (2013)
Greece	Ioannina	3.2-306.4	-	6.1-64.6	Tsogas et al. (2009)
Poland	Białystok	110.7	37.5	19.6	Leśniewska et al. (2004)
Australia	Perth	53.8-419.4	58.1-440.4	8.8-91.4	Whiteley and Murray (2003)
Spain	Madrid	317	-	74	Gomez et al. (2001)
Italy	Rome	14.4-62.2	102-504	1.9-11.1	Petrucci et al. (2000)
Korea	Daejeon	9.35-36.4	247.8-315.8	3.10-12.96	This work

차장의 바닥 먼지 시료에서 검출되었으나 Pd의 경우 일반 도시지역이나 배경지역의 토양 시료에서 높은 농도가 검출되었다. 또한 Pt와 Rh의 농도가 94% 이상의 변동계수(Coefficient of Variation) 값을 보이는 반면, Pd의 농도는 28%의 변동계수 값을 보여 Pt와 Rh의 농도가 상대적으로 비슷한 공간분포를 보이고 있다. Pt와 Rh의 농도는 지점 특성별로 각각 지하

주차장( $38.0 \pm 6.6 \mu\text{g}/\text{kg}$ ,  $18.5 \pm 13.1 \mu\text{g}/\text{kg}$ )과 도로변 지역( $17.4 \pm 9.2 \mu\text{g}/\text{kg}$ ,  $7.3 \pm 2.7 \mu\text{g}/\text{kg}$ )이 배경지역( $4.2 \pm 0.5 \mu\text{g}/\text{kg}$ ,  $2.0 \pm 1.0 \mu\text{g}/\text{kg}$ )이나 일반 도시지역( $3.8 \pm 0.8 \mu\text{g}/\text{kg}$ ,  $2.9 \pm 1.6 \mu\text{g}/\text{kg}$ ) 보다 높은 것으로 나타나 도로변 지역의 먼지 중 Pt와 Rh의 농도는 배경지역의 토양 내 농도보다 각각 4.1배와 3.7배 높은 수준이었고 지하주차장의 경우, 배경지

역의 토양보다 각각 9.0배와 9.3배 높은 수준이었다. 그러나 Pd의 농도는 반대로 배경지역(428±12.5 µg/kg)과 일반 도시지역(404±96.6 µg/kg)이 도로변 지역(284±20.5 µg/kg)과 상대적으로 매우 큰 영향을 받을 것으로 판단되는 지하주차장(271±54.3 µg/kg) 보다도 높게 나타나, Pt와 Rh와는 상이한 경향을 보였다. 이는 PGEs는 극미량의 지각구성 원소이기 때문에 지역적으로 농도 분포가 다양하게 나타날 수 있으며, 도로변 지역과 지하주차장의 경우 먼지 시료이고 배경지역과 일반 도시지역은 토양 시료라는 차이가 있어 추가 연구가 필수적인 것으로 판단된다.

선행연구들에서 보고한 도로변 먼지 중 PGEs 농도의 분포는 다음의 Table 5에 요약되어 있다. Table 5에 나타낸 바와 같이 도로변 먼지 중 Pt, Pd, Rh의 농도는 세계적으로 각각 3.2~419.4 µg/kg, 58.1~504 µg/kg, 1.9~91.4 µg/kg의 범위에서 분포하고 있는데, 본 연구대상지역에서의 Pt (9.35~36.4 µg/kg), Pd (247.8~315.8 µg/kg), Rh (3.10~12.96 µg/kg)의 농도 역시 이러한 분포 내에 있는 것을 알 수 있다. 그러나 선행연구들 모두 본 연구와 같이 도로변의 침적 먼지 또는 토양 중 PGEs 농도의 분포를 제시하고 있지만, PGEs는 극미량의 지각구성 원소이기 때문에 지역적으로 농도 분포가 다양하게 나타날 수 있어 국외 자료와의 농도 비교를 통한 유의한

지역적 차이를 유추하기에는 어려움이 있다. 따라서 자동차 오염원의 영향을 평가하기 위한 PGEs의 특성 평가는 장기적인 모니터링을 통하여 오염 특성의 변동을 평가할 수 있는 방향으로 진행되어야 할 것으로 판단된다.

자동차 배기가스에서 배출되어 주변 환경으로 이동되는 것으로 장기간의 농도 변화 추적 결과 나타난 PGEs에 대하여 오염패턴, 경로 등의 정밀평가를 수행한 연구는 극히 드물다. PGEs 오염 축적을 평가하기 위해서는 매우 많은 시료의 채취와 분석이 필요한 장기간의 연구결과가 바탕이 되어야 하지만, 본 연구는 환경시료 중 PGEs의 분석법 확립을 목적으로 매우 제한적인 환경 시료에 대한 분석이 수행되었기 때문에 자동차 오염원의 영향 평가에 대한 한계점이 존재한다. 따라서 본 연구에서는 일원배치분산분석(Analysis of Variance, ANOVA)과 같은 전체적인 통계분석을 이용하여 그 특성을 평가하고자 하였다. 연구대상지역에서 PGEs의 농도 분포에 대한 일원배치분산분석 결과, Pt와 Rh는 배경지역이나 일반 도시 지역의 토양 보다는 지하주차장 및 도로변 먼지에서 평균 농도의 차이가 통계적으로 유의한 것(p<0.05, 95% 신뢰수준)으로 평가되었다(Figure 4). 또한 도로변 먼지 시료의 PGEs 원소 간 상관성을 나타낸 Figure 5를 보면, Pt와 Rh의 상관성은 15 µg/kg 이상의 Pt 농도에서 강한 양의 상관관계를 보였으나 Pt

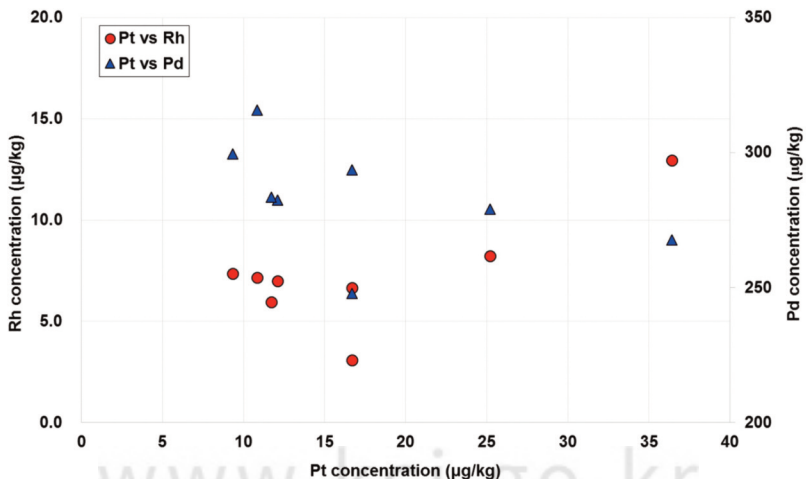


Figure 5. Relationship between platinum group elements in roadside dust.

와 Pd의 경우 전체 영역에서 유의한 상관관계를 나타내지 않았다. 따라서 본 연구대상지역에서는 Pd 보다는 Pt와 Rh가 자동차 오염원의 영향을 민감하게 반영하는 것으로 판단된다.

본 연구에서 분석된 환경 시료는 시료채취 지점의 특성 상 도로변, 지하주차장의 경우 침적먼지를 대상으로 하고 일반 도시지역 및 배경지역의 경우 토양을 대상으로 하고 있기 때문에 직접적인 비교평가가 어렵다는 한계점을 갖고 있다. 또한 본 연구는 한정된 지역에서의 한정된 시료의 분석결과를 바탕으로 하기 때문에 장기적인 PGEs의 분포 특성 및 오염지역에서의 깊이 분포 특성(depth profile)을 평가하고 본 연구에서 분석하지 않은 자동차 배기가스에 의해 발생하는 지시 금속들과의 상관성을 종합적으로 분석하여 대기 중 미세먼지 오염원의 정량, 정성분석에 활용할 수 있는 추가연구가 필요한 것으로 판단된다.

#### IV. 결론

대기 중 입자상 물질에 대한 자동차 오염원의 지표원소로서 활용 가능한 극미량의 PGEs의 정량분석과 그 결과의 활용은 PMF(Positive Matrix Factorization)과 같은 수용모델링을 이용하여 오염원 평가(Source apportionment)시 그 결과의 정확도와 신뢰성을 향상 시킬 수 있다. 이에 본 연구는 첫 번째로 PGEs의 분석법을 개발하고자 인증표준물질을 대상으로 분석법의 정확도와 정밀도를 평가하여 분석법의 유효성을 검증하였다. 인증표준물질을 이용한 유효성 평가 결과, Pt, Pd, Rh의 상대오차는 각각 -0.7%, -10.0%, -20.4%이고 상대표준편차는 Pt, Pd, Rh 모두 10% 미만으로 반복 분석에 따른 재현성이 우수한 것으로 나타났다. 두 번째로는 검증된 분석법을 적용하여 도로변 지역과 지하주차장의 먼지 시료와 배경지역과 일반 도시지역의 토양 시료를 대상으로 PGEs의 농도 순위 및 분포특성을 평가하였다. 연구대상지역에서 채취한 도로변 먼지 시료 중 Pt, Pd, Rh의 농도는 각각  $17.4 \pm 9.2 \mu\text{g}/\text{kg}$ ,  $283.6 \pm 20.5 \mu\text{g}/\text{kg}$ ,  $7.3 \pm 2.8 \mu\text{g}/\text{kg}$ 으로 Pd의 농도가 가장 높았다. Pt와 Rh의 농도는 배경지역이나

일반 도시지역의 토양 내 농도에 비해 지하주차장과 도로변 지역의 먼지에서 평균 농도가 상당히 높았고, 이러한 평균 농도의 차이는 통계적으로 유의한 것으로 나타났다. 또한, 도로변 먼지에서의 PGEs의 농도 간 상관분석 결과, Pd 보다는 Pt와 Rh가 자동차 오염원의 영향을 민감하게 반영하는 것으로 나타났다.

#### 사 사

본 연구는 충남대학교 연구기금의 지원으로 수행되었습니다.

#### References

- Bandura DR, Baranov VI, Tanner SD. 2000. Effect of collisional damping and reactions in a dynamic reaction cell on the precision of isotope ratio measurements Presented at the 26th Annual Conference of the Federation of Analytical Chemistry and Spectroscopy Societies (FACSS), Vancouver, October 24-29, 1999. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*. 15(8): 921-928.
- Dockery DW, Pope CA. 1994. Acute respiratory effects of particulate air pollution. *Annual review of public health*. 15(1): 107-132.
- Du Z, Houk RS. 2000. Attenuation of metal oxide ions in inductively coupled plasma mass spectrometry with hydrogen in a hexapole collision cell. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*. 15(4): 383-388.
- Gomez B, Gomez M, Sanchez JL, Fernandez R, Palacios MA. 2001. Platinum and rhodium distribution in airborne particulate matter and road dust. *Science of the Total Environment*. 269(1-3): 131-144.
- Gomez B, Palacios MA, Gomez M, Sanchez JL,

- Morrison G, Rauch S, McLeod C, Ma R, Caroli S, Alimonti A, Petrucci F, Bocca B, Schramel P, Zischka M, Petterson C, Wass U. 2002. Levels and risk assessment for humans and ecosystems of platinum-group elements in the airborne particles and road dust of some European cities. *Science of the Total Environment* 299(1-3): 1-19.
- Gomez MB, Gomez MM, Palacios MA. 2003. ICP-MS determination of Pt, Pd and Rh in airborne and road dust after tellurium coprecipitation. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*. 18(1): 80-83.
- Kim BH, Kim YS, Kim ST. 2001. Pretreatment method for the analysis of platinum group metals. *Analytical Science & Technology*. 14(6): 449-464.
- Kim CH, Woo SI, Jeon SH. 1999. Application of Microwave Digestion Pretreatment Techniques for ICP-AES Analysis of Used Monolithic Automobile Catalysts Having Platinum Group-Metals and Silicates. *Journal of the Korean Industrial and Engineering Chemistry*. 10(4): 568-575.
- Lee DW, Kim KS, Park YH, Czea MZ, Chung KS. 1993. Development of separation and trace analysis methods for platinum group elements-separation and retention behavior of platinoid metal acetylacetonates in reversed-phase liquid chromatography. *Analytical Science & Technology*. 6(1): 107-119.
- Leopold K., Worle K, Schindl R, Huber L, Maier M, Schuster M. 2017. Determination of traffic-related palladium in tunnel dust and roadside soil. *Science of the Total Environment*. 583: 169-175.
- Leśniewska BA, Godlewska-Żyłkiewicz B, Bocca B, Caimi S, Caroli S, Hulanicki A. 2004. Platinum, palladium and rhodium content in road dust, tunnel dust and common grass in Białystok area (Poland): a pilot study. *Science of the Total Environment*. 321(1-3): 93-104.
- Lippmann M. 1998. The 1997 US EPA standards for particulate matter and ozone. *Issues in environmental science and technology* 10(1): 75-100.
- Natusch DFS, Wallace JR, Evans CA. 1974. Toxic trace elements: preferential concentration in respirable particles. *Science*. 183(4121): 202-204.
- Ostro BD, Hurley S, Lipsett MJ. 1999. Air pollution and daily mortality in the Coachella Valley, California: a study of PM10 dominated by coarse particles. *Environmental research* 81(3): 231-238.
- Pan S, Sun Y, Zhang G, Chakraborty P. 2013. Spatial distributions and characteristics of platinum group elements (PGEs) in urban dusts from China and India. *Journal of Geochemical Exploration*. 128: 153-157.
- Petrucci F, Bocca B, Alimonti A, Caroli S. 2000. Determination of Pd, Pt and Rh in airborne particulate and road dust by high-resolution ICP-MS: a preliminary investigation of the emission from automotive catalysts in the urban area of Rome Presented at the 2000 Winter Conference on Plasma Spectrochemistry, Fort Lauderdale, FL, USA, January 10-15, 2000. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*. 15(5): 525-528.
- Rauch S, Motelica-Heino M, Morrison GM, Donard OF. 2000. Critical assessment of platinum group element determination in road and urban river sediments using ultrasonic nebulisation and high resolution

- ICP-MS. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*. 15(4): 329-334.
- Sen IS, Mitra A, Peucker-Ehrenbrink B, Rothenberg SE, Tripathi SN, Bizimis M. 2016. Emerging airborne contaminants in India: Platinum Group Elements from catalytic converters in motor vehicles. *Applied Geochemistry*. 75: 100-106.
- Tanner SD, Baranov VI, Vollkopf U. 2000. A dynamic reaction cell for inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-DRC-MS). Part III. For Part II see ref. 11. Optimization and analytical performance Presented at the 2000 Winter Conference on Plasma Spectrochemistry, Fort Lauderdale, FL, USA, January 10-15, 2000. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*. 15(9): 1261-1269.
- Tanner SD, Baranov VI. 1999. A dynamic reaction cell for inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-DRC-MS). II. Reduction of interferences produced within the cell. *Journal of the American Society for Mass Spectrometry*. 10(11): 1083-1094.
- Thomas R. 2002. A beginner's guide to ICP-MS- Part IX-Mass analyzers: Collision/reaction cell technology. *Spectroscopy*. 17(2): 42-48.
- Tsogas GZ, Giokas DL, Vlessidis AG, Aloupi M, Angelidis MO. 2009. Survey of the distribution and time-dependent increase of platinum-group element accumulation along urban roads in Ioannina (NW Greece). *Water, air, and soil pollution*. 201(1-4): 265-281.
- Whiteley JD, Murray F. 2003. Anthropogenic platinum group element (Pt, Pd and Rh) concentrations in road dusts and roadside soils from Perth, Western Australia. *Science of the Total Environment*. 317(1-3): 121-135.
- Wichmann H, Anquandah GA, Schmidt C, Zachmann D, Bahadir MA. 2007. Increase of platinum group element concentrations in soils and airborne dust in an urban area in Germany. *Science of the Total Environment*. 388(1-3): 121-127.
- Wiseman CL, Pour ZH, Zereini F. 2016. Platinum group element and cerium concentrations in roadside environments in Toronto, Canada. *Chemosphere*. 145: 61-67.