

봄철 우리나라 대기분진의 화학조성에 관하여 (황사때 더욱 낮아지는 서울대기의 중금속 오염도)

박 현미*, 이 용근, 이 동수 (연세대학교 화학과)

황 규자 (숙명여자대학교 제약학과)

1. 서론

거의 매년 봄철에 중국대륙에서 발생하여 우리나라나 일본은 물론 북태평양 전역까지 영향을 미치는 황사바람은 일사량 저하, 시계저하등을 가져오는 이 지역의 주요기상인자일 뿐만 아니라 지구규모의 물질 순환에도 주요한 역할을 하는 관계로 지금까지 황사에 관련된 연구가 활발히 진행되어 왔다.

특히 대기오염물의 장거리이동이 국제간의 관심사로 대두된 최근에 와서는 편서풍 후면에 위치한 우리나라와 일본은 급속도로 증가하고 있는 중국의 대기오염물 배출을 크게 우려하여 황사를 대기오염물의 이동모델로서나 이동매체로서 역할에 관련한 연구가 다수 이루어 지고 있다. 황사가 발생하는 2-5월은 중국에서 석탄을 최대로 소모하는 시기이므로 석탄연소시 많이 방출되는 SO₂나 중금속의 농도가 황사시에 높아질 가능성을 배제할 수 없다. 최근의 한 연구 결과에 의하면 서울 대기 중 SO₂의 농도는 황사시에 더욱 높은 것으로 밝혀졌다. 황사시 우리나라 대기 중 중금속의 거동을 규명할 목적으로 1989년부터 1991년 5월 까지 서울과 태안반도의 파도리에서 포집한 대기분진의 화학분석 결과를 이논문에서 보고한다.

2. 실험

제 1 절 시약 및 기구

대기분진의 원소분석에는 영국 VG Isotope사의 Plasma Quad 2 Plus Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometer ICP-MS(기초과학지원센터소장)와 일본 Rigaku사의 X-ray Fluorescence Spectrometer XRF를 사용하였다. 시약과 표준용액의 제조, 용기의 최종세척에는 Milli-Q이온교환수를 사용하였다. 용기의 초기 세척에는 분석급 산을 사용하였으나 표준용액제조나 시료분해 및 희석에는 석영이나 테프론 종류장치에서 증류한 고순도 산을 사용하였다. 금속원소의 표준용액은 ICP용 표준용액 1000 μ g/ml이었고, 측정법의 정확도 검증에 사용한 대기분진 표준기준물은 미국 NIST의 표준기준물 1648(Urban particulate matter)과 일본 환경연구소의 표준기준물 NIES No 8 (Vehicle exhaust particulate)이었다.

제 2 절 대기분진시료

이 연구에 사용한 대기분진은 High Volume Aerosol Sampler로 Whatman No. 41셀루로즈여지(8 X 10 inch)에 포집되었다. 파도리에서는 약 800 l/min의 유속으로 약 24시간동안 분진을 포집하였는데 분진채취기는 해발 약 30m높이의 바위벼랑위에 세워진 4m 높이의 절탑위에 설치 되었고, 서울에서는 약 700l/min의 유속으로 약 10시간동안 높이 25m의 이과대학건물의 옥상에 설치된 분진채취기로 포집되었다.

제 3 절 원소 분석

분진중 무기금속의 정량에는 X-선형광분광기(XRF)나 유도결합플라즈마 질량분석기(ICP-MS)를 사용하였다.

XRF를 이용한 원소분석에서는 분진이 포집된 여지를 세라믹가위로 적당량(약 5 X 5 cm²)를 잘라낸 후 분진포집면이 위로 되게 시료홀더에 장착시켜서 X-선 형광강도를 측정하고 이를 표준용액을 여과지에 점적하여 제작한 표준물질의 형광강도와 비교하여 각 원소의 농도를 얻었다. 매트릭스 영향이 커서 상기의 방법으로 검량선 작성이 불가능한 Al, Mg 등과 같은 경금속의 경우에는 농도를 달리하는 일련의 실제시료를 ICP-MS법으로 정량분석한 농도를 사용하여 검량선을 얻었다.

ICP-MS법에 의한 원소분석에서는 분진 일정량을 질산, 과염소산, 플루오르화 수소 혼합산으로 완전용해시킨 후 일정비율로 희석하여 ICP-MS로 정량하였다.

3. 결과 및 고찰

3, 4, 5월 서울과 파도리대기 중 Al, Fe, Mg, Mn, Cu, Zn, Pb, Cd, As, Sb, Bi, Sn 등 12가지 원소의 평균 농도를 황사시와 비황사시로 구분하여 표 1에 표기하였고, 그림 1에는 대표적인 토양기원 원소인 Al과 대표적인 오염기원원소인 Pb의 시간별 농도변화를 나타내었다. 그리고 각 원소의 농도가 평상시에 비해 황사시에 어떻게 달라지는가를 쉽게 비교하기 위하여 평상시와 황사시의 농도비를 그림 2에 나타내었다.

먼저 그림 1의 Al의 년중 농도변화를 보면 평상시보다 90년 4월과 91년 5월에 발생한 황사시에 월등히 높은 것을 알 수 있으며, 파도리보다는 서울에서 황사가 더욱 심하였음을 알 수 있다. 황사시 서울 대기중 Al의 평균 농도는 16.4 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 이고 태안 반도는 6.3 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 인 데 파도리의 평균값이 낮은 것은 조사기간 중 황사가 가장 심하였던 90년 4월 8일과 9일사이에는 관측하지 않은 데에도 원인이 있으나 황사포집 횟수가 8번이나 됨을 감안 할때 높은 값 하나를 포함시키지 않아도 평균값에 큰 영향을 줄 수는 없을 것이므로 90 - 91년에 서울지역에서 황사가 더욱 심하였음이 틀림없다. 황사중에 Al이 8% 함유된 것으로 보고된 문헌으로 추정해 볼때 서울과 파도리대기 중 평균

황사의 농도는 각각 $200\mu\text{g}/\text{m}^3$, $80\mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 계산된다. 서울과 파도리대기 중 Pb의 시간별 농도변화는 Al의 경우와는 반대로 황사시에 오히려 낮은 것을 볼 수 있다. 황사시 서울과 파도리대기 중 Pb의 평균농도는 각각 $226\text{ng}/\text{m}^3$, $53\text{ng}/\text{m}^3$ 으로 평상시의 약 80% 밖에 되지 않는데 이는 황사시 중국에서 배출된 오염물이 유입되어 오염도가 증가하리라는 예측과는 상반되는 결과이다. 평상시보다 황사시에 농도가 낮아지거나 비슷한 원소로는 Pb외에도 As, Sb, Bi, Zn, Cd, Sn 등 대기오염도가 심한 원소들이 모두 이에 속한다.

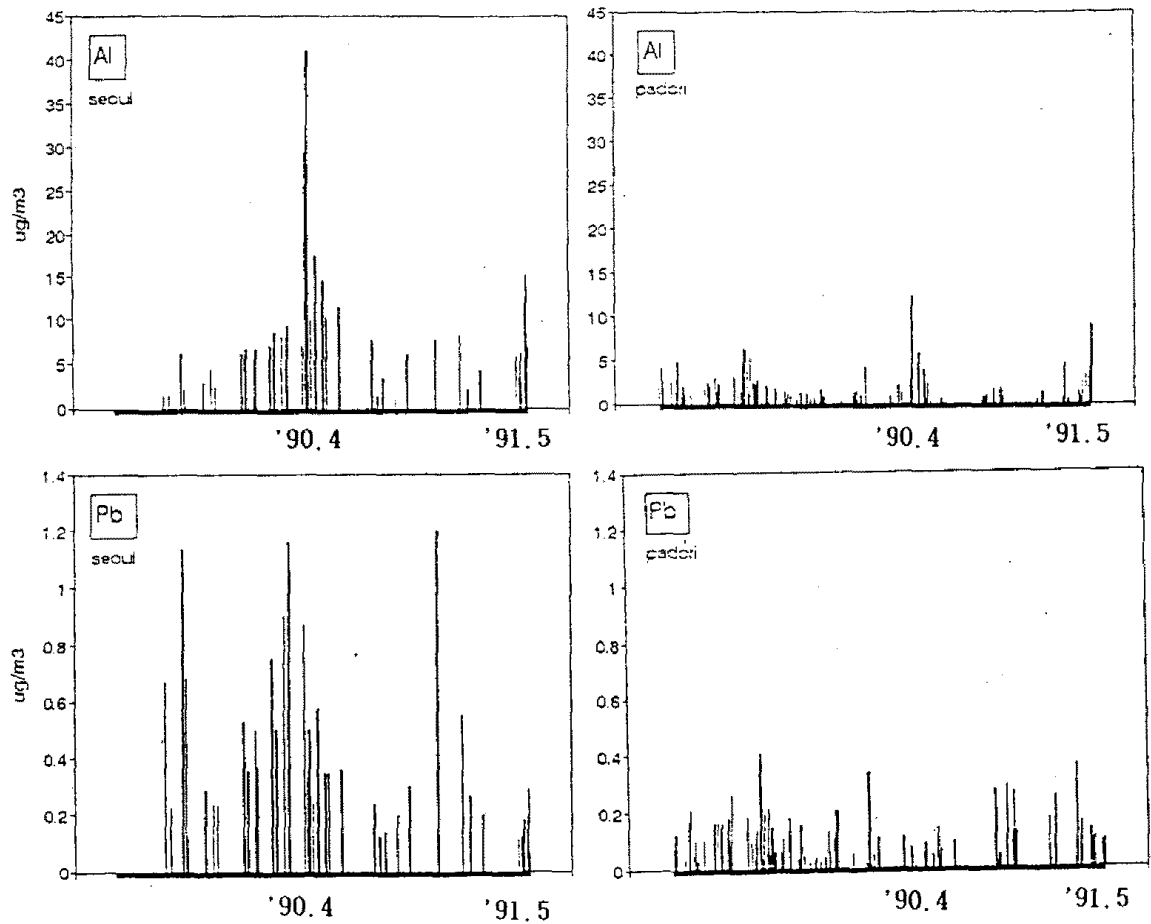


Fig 1. Time variations of Al and Pb in Seoul and Padori Air

Table 1. Arithmetic means of elemental concentrations in Seoul and Padori during Yellow Sand storm being compared with Normal spring time values

ng/m³

원 소	파도리		서울	
	비황사 (33)*	황 사 (7)*	비황사 (10)*	황 사 (8)*
Mg	388	2,308	1,607	5,934
Al	1,374	6,250	6,469	16,382
Fe	979	3,761	4,960	13,820
Mn	24.4	94.3	126	326
Cu	6.2	10.3	208	281
Bi	0.62	0.79	4.1	4.2
Sn	1.72	2.69	17.4	15.5
Cd	0.75	0.77	3.73	2.6
Sb	1.3	1.3	10.4	8.3
Pb	64.3	52.6	282	226
As	5.2	4.1	19.4	9.70
Zn	65.8	68.9	443	506

* Number of samples

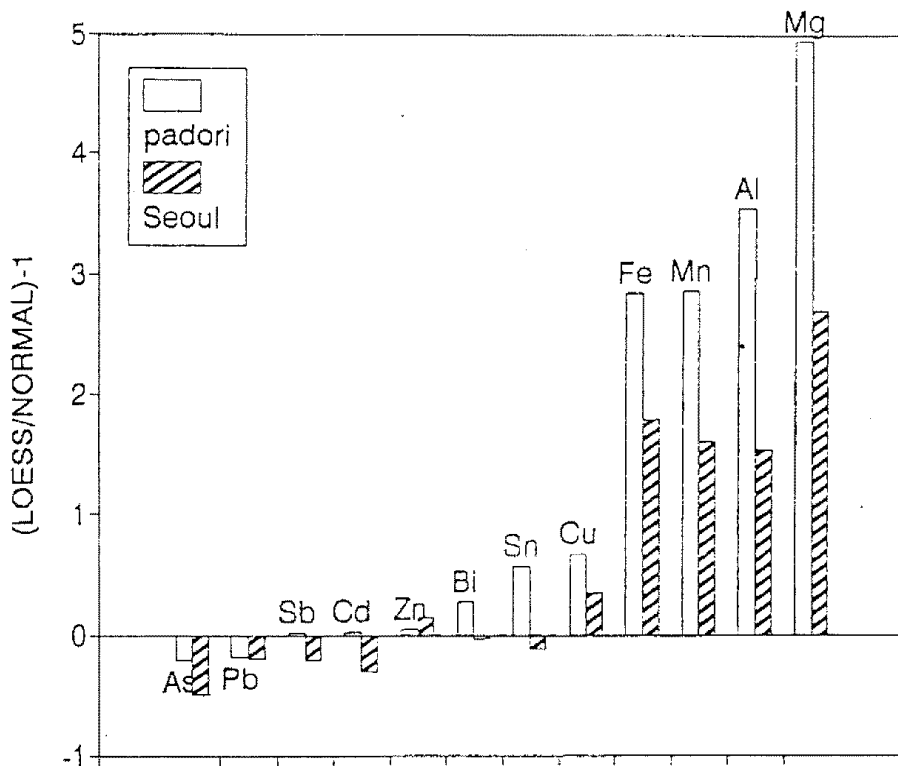


Fig 2. Enrichment or Depletion of the Elements in Seoul and Padori Air during Yellow Sand Storm

황사시에 오염기원원소들의 농도가 오히려 낮아지는 원인으로는 두가지를 생각해 볼 수 있다. 첫째로 황사발생시의 발생하는 특수한 기상요인을 고려해 볼 수 있다. 우리나라에서 1000km이상 떨어진 중국대륙에서 황사가 이동되기 위해서는 비교적 강한 바람이 장시간 한쪽 방향(동쪽)으로 불어야 할 것인데 그럴경우 우리나라에서 주로 배출된 중금속 오염물은 빠른 속도로 희석될 것이다. 이 설명이 유효하기 위해서는 황사를 수반하는 대기의 중금속 오염도는 낮아야 하는데 최근의 보고에 의하면 중국 북경의 중금속 오염도는 우리나라보다 심하지 않다. 각 금속마다 희석되는 정도가 다소 다른 것은 오염 근원지의 차이(대부분 대도시 지역이겠지만)로 돌려야 할 것 같다. 이를 테면 Pb나 Zn는 황사시 줄어들거나 유사하나 Cu는 오히려 높은 데 이는 시료채취 장소의 바람 전면(upward)에 그 근원이 있으면 설명이 가능하다. 서울의 경우에는 Cu의 주 오염배출지역으로 인천이나 부천을 생각해 볼 수 있으나 서해안에 위치한 태안반도의 경우는 설명이 불가능하다. 참고로 황사자체가 함유한 Cu의 량(50ppm)이 매우 적어서 황사철 파도리대기 중 Cu농도 증가를 설명할 수는 없다. 두 번째로는 상층에서 강하하는 황사입자에 의해 중금속들이 흡착 제거되는(scarvenge) 기구(mechanism)를 고려해 볼 수 있다. 대기중 오염중금속들은 미세한 입자로 존재하므로 건조한 상태로 지면으로 하강하여 제거되는 량보다는 빗물에 씻겨서 제거되는 량이 일반적으로 많다. 황사가 강하되어 지면에 도달하는 량은 강수에 비길 수 없을 만큼 많지는 않으나 입자의 크기가 빗방울보다 매우 작은 관계로 단위무게당 제거효율은 더욱 높을 것이다. Pb나 Cu의 제거효율(속도)이 다른것은 이들의 입자 크기가 다른데 연유된 것으로 볼 수 있다. 석탄연소시나 제련공장에서 배출되는 Cu보다는 자동차에서 배출된 Pb의 입자가 더욱 미세한 것으로 알려져 있다.

오염중금속의 농도가 황사시 낮아지는 원인에 대한 상기의 두가지 기구 중 어느것이 더욱 중요한 요인으로 작용하는지는 현재로서는 알 수 없다.