

우리나라 대기중 납의 총농도와 안정동위원소비의 년도별 변동추세

이동수 · 허주원 · 이용근 · 손동헌*
연세대학교 이과대학 화학과 · *중앙대학교 약학대학

I. 서론

1930년대부터 녹킹방지제로 유기납을 휘발유에 첨가하여 사용하였는데, 이로 인해 납의 대기오염문제와 촉매변환기의 기능저하등 두가지 문제가 야기되었다. 현재 대기중 납의 대부분은 유엔휘발유를 사용하는 자동차에서 배출된 것인데, 이때문에 납은 중금속 중에서 자연을 가장 심하게 오염시키고 있는 금속이 되었다. 그리고 1960년대 후반부터 NO_x, SO_x, CO등 가스상 오염물의 배출을 줄이기 위해 촉매 변환기를 자동차에 부착하여 사용하고 있는데, 보통 휘발유를 사용하면 변환기의 성능이 급속도로 저하되기 때문에 무연휘발유 사용이 필수적이 되었다. 이러한 두문제를 해결하기 위하여 현재 많은 선진국에서는 보통휘발유를 무연휘발유로 대체하였다.

우리나라도 대기오염방지책의 일환으로 막대한 예산을 들여 1987년 7월 1일부터 무연휘발유공급을 시작했으며 1995년까지는 보통휘발유 사용을 전면 중지 할 예정이다. 이와같이 짧은 기간에 유연휘발유 사용을 전면 중지하는 것은 아마도 다른나라에 없었던 일로 이로인해 대기중 납오염도도 크게 향상될 것으로 예상된다. 이 연구에서는 납 오염도 향상추세를 정성적으로 평가하기 위하여 1984년부터 1992년까지 9년동안 서울대기중 납농도를 측정하였으며, 아울러 납의 안정동위원소비도 함께 측정하여 우리나라의 납 오염도를 인접국의 것으로부터 구별하는데 사용할 수 있는지를 평가하였다. 납동위원소비는 유럽과 북미에서 대기오염물의 근원지 추적에 매우 유용함이 최근에 밝혀진 바 있다^{1,2}.

II. 실험

시약과 표준용액의 제조 그리고 용기의 최종세척에는 Milli-Q이온교환수통, 용기의 초기세척에는 분석급 산을, 그리고 표준용액제조나 시료분해및 희석에는 석영이나 테프론 증류장치에서 증류한 고순도 산을 사용하였다. 총납의 표준용액으로 Spex사의 표준용액 1mg/ml를 Pb안정동위원소비의 표준물질로 미국 NIST의 SRM 981을 사용하였다.

1984년부터 연세대와 중앙대교정에서 포집한 대기분진을 분석하였었다. 1984-86년의 분진은 중앙대에서 High Volume Cascade Impactor (Dylec, Model AH 600)을 이용하여 석영 여지에 미세입자와 거대입자로 분리 포집한것 중 미세 입자(직경 2 μ m 이하)분진이고, 1986-1988년은 중앙대에서 유리섬유여지에 포집한 총분진이며, 1988-92년의 것은 연세대교정에서 Whatman No.41 Cellulose 여지(8x10 inch)에 포집한 총분진이다. 각 분진시료는 24시간 (1984-88년 시료) 혹은 7 -10 시간 (1988-90년 시료) 포집되었다.

납의 농도와 안정동위원소비의 측정에는 X-ray Fluorescence Spectrometer (일본 Rigaku사) 와 Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometer (ICP-MS, 영국 VG Isotope사의 PoasmaQuad 2 Plus, 기초과학지원센터소장)를 사용하였다. 분진중 납의 농도정량에는 X선 형광 분석법 (XRF)을 이용하였다. 분진이 포집된 석영과 유리섬유는 stainless steel die (직경 30 mm)를, 그리고 cellulose 여지는 세라믹 가위를 각각 사용하여 일정량을 취한다음 X선을 조사하여 방출하는 형광의 세기로부터 납의 농도를 구하였다³. 동위원소비는 시료 일정량을 약 50ml들이 PTFE 고온-고압

Digestion 용기에 넣고, 혼합산 (질산 2ml, 염산 5ml, 불산 1ml)으로 용해한후, 납농도를 200 ppb가 되도록 희석한다음 ICP-MS로 측정하였다.

III. 결과 및 고찰

1. 서울 대기중 총납농도의 년도별 변동추세

년도별 서울 대기중 총 납의 농도변화가 그림 1에 나타나 있다. 1984-1986년의 측정값은 미세입자에 대한 실측값에 1.4를 곱하여 총량을 환산하였는데, 변환인자 1.4는 같은 장소에서 포집한 거대입자에 관한 별도의 분석결과로부터 얻었다. 그림 1a는 시료 각각의 값을 나타내었고 그림 1b는 연속되는 5개 값의 등 평균치를 나타낸다. 각 측정치간에는 변화폭이 크기는 하나, 체계적인 계절적 변화를 볼 수 있다. 즉 겨울에 높고 여름에 낮는데 이것은 납의 유입량 변화에서라기보다는 계절적 기후 조건의 차이에 의한 것으로 보인다. 즉 여름철 잦은 비로 인해 대기중의 납은 빠른 속도로 침적되나 건조한 겨울철에는 대기중에 납의 체류시간이 길어서 높은 농도를 유지하게 된다.

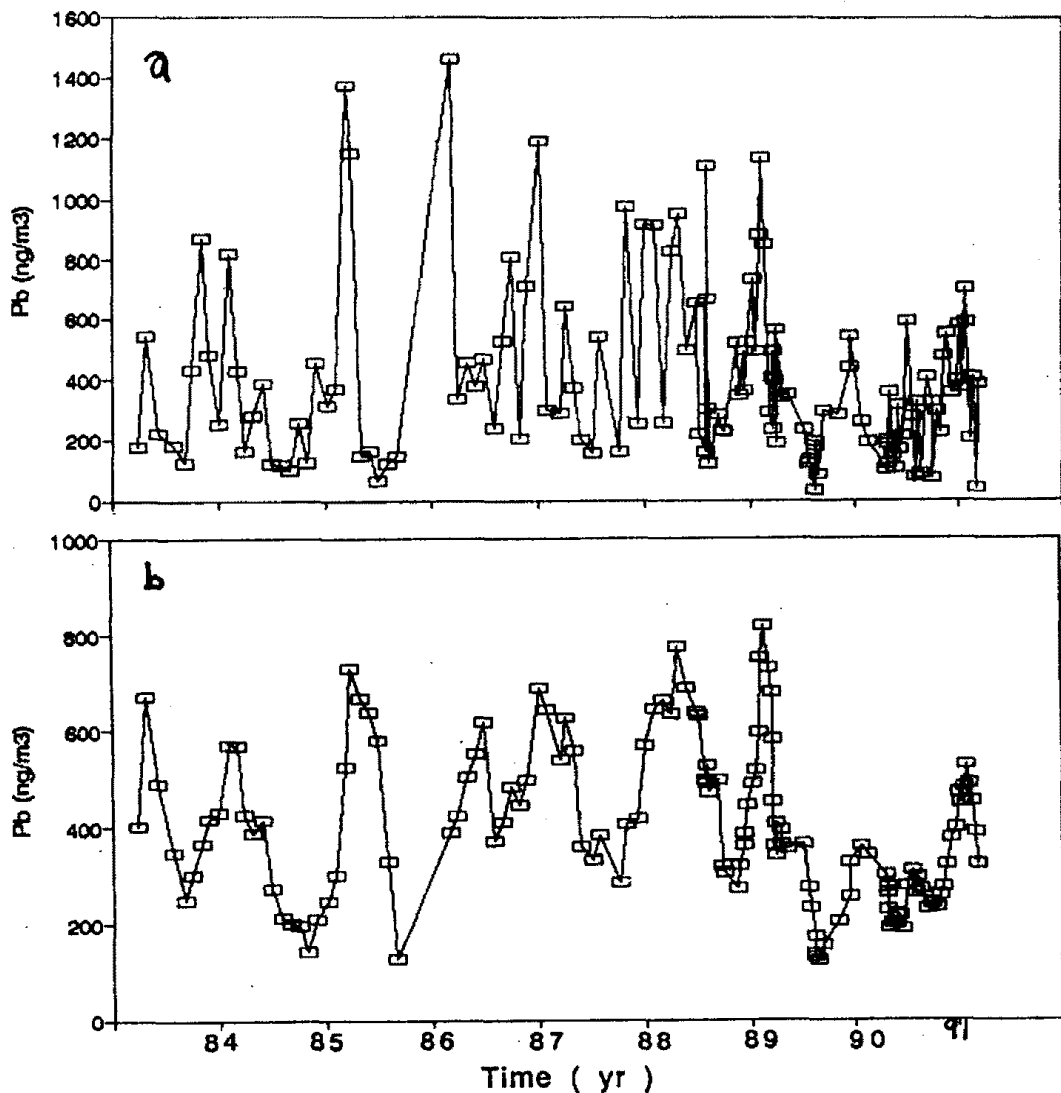


Figure 1 Temporal variation of lead in Seoul air (a:every measurement, b:five point average).

위와 같이 계절별 변화가 비록 크기는 하나 농도변화를 년도별로 볼때, 점차로 증가하다 1989년부터 다시 감소함을 볼 수 있다. 1988년도의 평균치는 약 600 ng/m^3 으로 1984년도의 300 ng/m^3 의 약 2배나 된다. 1991 - 2년에는 현저한 감소를 보이고 있다. 이와같은 납의 년도별 변동양상은 유연 휘발유 소모양상과 유사하다. 총 휘발유 소모량은 계속 빠른 속도로 증가하고 있으나 보통 휘발유의 사용량은 무연 휘발유가 사용되기 시작하고 2년뒤인 1989년부터 점차로 감소하고 있다. 이는 서울대기 중 납의 주된 오염원은 자동차임을 의미하며, 유연휘발유 사용이 금지되는 1995년에는 서울대기의 납오염도는 크게 줄어들 것으로 짐작된다.

2. 우리나라 대기중 납안정동위원소의 비

1984년부터 7년간 서울대기중 납동위원소비는 그림 2와 같다. $\text{Pb}^{206}/\text{Pb}^{207}$ 과 $\text{Pb}^{206}/\text{Pb}^{208}$ 비는 년도가 지남에 따라 야간씩 감소하고 있는데, 특히 1990년도부터는 변화폭도 큰데 그 원인은 아직 알 수 없다. $\text{Pb}^{206}/\text{Pb}^{207}$ 비의 평균값과 표준편차는 각각 1.176과 0.017로 변화폭은 미국이나 캐나다, 불란서, 이태리등 다른나라보다 훨씬 크다. 또 이 값은 일본 동경의 1.157-1.171나 중국 북경의 1.15와 차이가 거의 나지 않는다(6). 따라서 우리나라, 일본, 중국기원의 대기오염물을 구분하는데 납동위원소비를 이용하는 것은 유럽이나 북미에 비해 상대적으로 어려울 것 같다. 그러나 일본의 측정값은 1985년 이전시료에 대한 것이므로 Pb동위원소비가 한 일간의 오염기원추적자로서 적합한지를 보다 정확히 판단하는 데는 최근의 일본 분진자료가 필요하다.

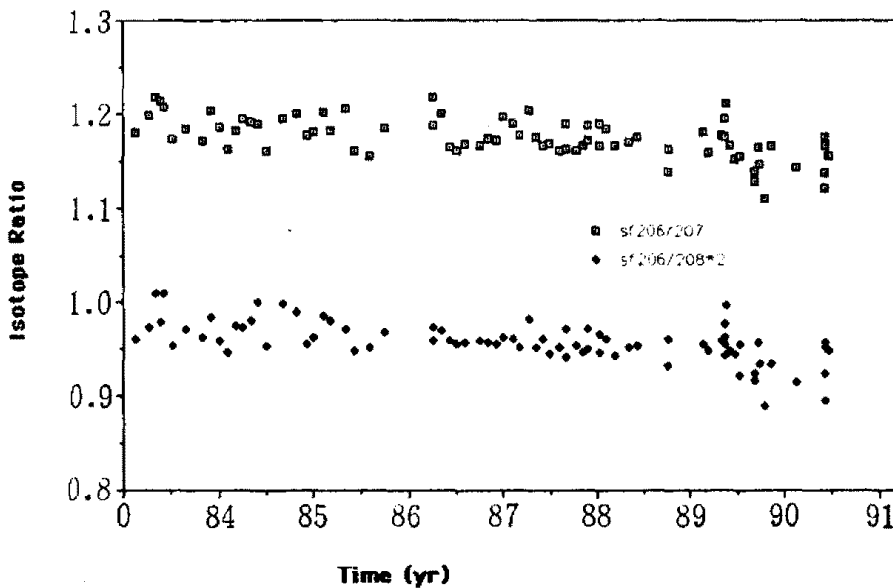


Figure 2. Temporal variation of Pb isotope ratios in Seoul air.

IV 결론

서울대기분진중 납농도는 1984년에 평균 300ng/m³에서 계속 증가하여 1990년에 최대 평균값 약 600ng/m³에 도달한 후 점차 감소추세에 있다. 이것은 우리나라 유연휘발유 사용양상과 유사한데, 이는 자동차가 서울 대기중 납의 주 오염원임을 의미하며, 또 앞으로 유연휘발유 사용이 중단되면 서울 대기의 납오염도는 크게 낮아질 것이 전망된다. 그리고 대기중 납농도의 큰 계절적 변동 (겨울에 높고 여름에 낮은)은 주로 기상요인에 기인된 것으로 간주된다.

서울대기중 납의 안정동위원소비(Pb²⁰⁶/Pb²⁰⁷, Pb²⁰⁶/Pb²⁰⁸)는 지난 7년간에 큰 변동을 보이지 않, 또 평균값이 이웃 일본이나 중국과 큰 차이가 없는 관계로, 납동위원소비를 일본, 중국, 한국기원 오염물을 구별하는 추적자로 이용하는 것은 쉽지 않을 것으로 판단된다.

REFERENCES

1. Sturges, W. T. & L.A. Barrie, Lead 206/207 isotope ratio in the atmosphere of North America as tracers for US and Canadian emissions, *Nature*, 329, 144 - 146 (1987).
2. Maring, H et al., Stable lead isotope tracers of air mass trajectories in the Mediterranean, *Nature*, 330, 154-156 (1987).
3. Lee, Y.K. et al., Determination of trace elements in atmospheric dust by X-ray fluorescence spectrometry, *Jour. Kor. Air Poll. Res. Assoc.*, 5, 21-29 (1989).
4. Sohn, D. H. et al., Atmospheric concentration of polycyclic aromatic hydrocarbon and heavy metals in suspended particulate, *Jour. Kor. Air Poll. Res. Assoc.*, 7, 17-22 (1991).
5. Mukai, H & Y. Ambe, Determination of stable isotope ratio of lead in air-borne particular matter by ICP-MS, *Bunseki Kagaku*, 39, 177-182 (1990).
6. Hirao, Y. et al., Lead isotope ratios in Tokyo Bay sediments and their implications in the lead consumption of Japanese industries, *Geochem. J.*, 20,1 (1986).