

Seasonal Changes of the Heavy Metals and Ionic Components and Size Distributions in the Ambient air in Seoul.

김민영¹⁾, 유영식²⁾, 김광진¹⁾, 이규남¹⁾, 박성배¹⁾

- 1) 서울특별시 보건환경연구원
- 2) 서울보건전문대학 환경관리과

I. 서 론

대기 부유분진의 화학조성을 안다는 것은 그의 발생원이나 동태를 파악할 수 있다는 면에서 매우 중요하며 또한 부유입자상물질의 보다 합리적인 발생원 대책을 행하기 위하여는 그의 발생원과 환경농도와의 관계를 밝힐 필요가 있다. 대기중에 존재하는 염화물(Cl^-)이나 질산염(NO_3^-)의 대기농도와 입경분포는 계절적으로 변동하고, 하절기에는 큰입자측에 동절기에는 미세입자측에 많이 존재하고 있다는 것이 지금까지의 연구에서 보고되고 있다. 이들 이온성분중 NH_4^+ , NH_3^+ , SO_4^{2-} 등은 산성우의 원인물질로서 매우 밀접한 관계가 있음이 보고되고 있고, 또한 이것이 질소나 유황의 대기중에서의 순환에서 중요한 부분임이 입증되고 있다. 이때문에 농도나 그의 질량에 대한 입경분포에 관한 연구는 매우 중요하다고 사료된다. 환경대기중 입자상물질의 포집은 Andersen High Volume Particle Sizing Sampler를 사용하였고 시료의 분석은 총부유분진 및 중금속류, 그리고 염화물, 질산염, 황산염, 암모늄이온등에 대하여 입경분포와 대기농도를 측정하였다. 얻어진 자료로서 입경분포 곡선을 작성하였고 이것을 바탕으로 입경분포의 계절적 변동에 대하여 검토하였다.

II. 실험 방법

1. 입자상물질의 포집 : 1991년 6월부터 1992년 5월까지 한남대기오염 측정소에서 Andersen High Volume Particle Sizing Sampler로서 $7\mu m$ 이상(1단), $3.3 \sim 7\mu m$ (2단), $2.0 \sim 3.3\mu m$ (3단), $1.1 \sim 2.0\mu m$ (4단)과 $1.1\mu m$ 이하의 back up filter 등 모두 5단으로 분리 quartz fiber filter 상에 (pallflex AHQ - 630) 5일간(120시간)을 1회 가동 시간으로 월 2회씩 포집하여 각각을 하나의 시료로 하였다.
2. 포집전후의 필터의 무게측정 : 온도 $20^\circ C$, 상대습도 50%의 다단형 데시케이터(Shinei, R700c)에서 48시간 항량으로 한 다음 $0.1mg$ 의 감도를 갖고 있는 저울로 $1mg$ 까지 정밀측정 하였다.
3. 중금속의 분석 : 1단에서 4단까지의 원형여지는 $1/4$ 을 절취하여, back up filter는 belt punch로서 전체의 22%를 편치한 후 세라믹가위로 적당한 크기로 자른 후 질산용액(1→2) $30ml$ 및 과산화수소 $5ml$ 를 가하여 1시간 온화하게 가열 후 No. 5B 여지로 여과하여 여액을 증발 건조 직전까지 가열농축하고 질산용액(1→50)을 가하여 정확히 $25ml$ 하여 polarized Zeeman Atomic Absorption Spectrophotometer(Hitachi Z - 8100)로서 분석 하였다.
4. 이온류 분석 : 위의 원형여지(1단~4단)는 $1/8$ 을, Back up filter는 전체의 11%를 절취 세라믹가위로 적당한 크기로 자른 후 $250ml$ round bottom flask 에 넣어 $100ml$ 의 순수를 가하고 환류냉각관을 붙인 상태로 Hot plate 상에서 3시간 환류 가열 후 No. 5B 여지로 여과하여 전체를 $100ml$ 로 한 다음 Ion chromatography(Dionex 4000i)를 이용하여 분석하였다.

III. 결 론

1. 입자상물질의 입경분포 및 계절변동

총부유입자상물질농도 $185.4\mu\text{g}/\text{m}^3$ 의 35.7%에 달하는 $66.2\mu\text{g}/\text{m}^3$ air가 $7\mu\text{m}$ 이상의 입자이고, 34.8%에 달하는 $64.4\mu\text{g}/\text{m}^3$ 가 $1.1\mu\text{m}$ 이하의 미세입자였다. $1.1\sim 7.0\mu\text{m}$ 의 입자는 전체의 29.5%로 분포되어 전형적인 Bi-modal 분포를 나타내었다. 11~2월에 이르는 겨울철은 $200\mu\text{g}/\text{m}^3$ 전후를 나타내었고, 7~10월의 하절기는 $150\mu\text{g}/\text{m}^3$ 이하로 환경기준 단기기준치를 하회하였다. 황사현상 때문으로 사료되는 4월에는 $337.7\mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 최고치를 나타내었고, 서울지역에서의 입자상물질은 미세입자에서 뚜렷한 계절변동을 보였으며 조대입자는 연간을 통하여 커다란 변화가 없었다.

2. 동(Cu), 망간(Mn), 철(Fe), 코발트(Co)농도의 입도분포.

동, 망간, 철은 채취위치와 계절에 관계없이 연간을 통하여 조대입자측에 집중되어 있고, 코발트는 공업지역인 구로에서 봄, 여름에 비하여 가을, 겨울이 특이하게 높았고, 방이동은 봄철이 특이하게 높은 등 계절변동이 비교적 큰 성분으로 나타났다.

3. 납(Pb), 카드뮴(Cd)농도의 입도분포.

납과 카드뮴은 입도분포가 전지역에서 계절에 관계없이 미세입자측에 집중되어 연소에 의한 요인임을 짐작케 한다. 납은 미세입자측에 전입자의 50.3~71.4% 분포를 나타내었고 카드뮴은 전지역에서 봄 여름이 낮고($2.9\sim 4.3\mu\text{g}/\text{m}^3$), 가을 겨울이 높은($5.4\sim 7.7\mu\text{g}/\text{m}^3$) 특징을 나타내었다.

4. 아연(Zn), 니켈(Ni), 바나듐(V)의 입도분포.

아연은 대체로 여름철이 낮고, 가을 겨울철이 높은 계절변동을 나타내었으며 미세입자와 조대입자에 거의 균등히 함유되어 있었다. 니켈은 모든지점에서 여름 가을이 낮고 봄 겨울이 높은 계절변동을 나타내었으며 방이와 한남은 미세입자중의 함유율이 50%를 넘는 반면 구로는 47.6%를 나타내어 조대입자측에 더 많이 함유되어 있었다. 바나듐은 대체로 미세입자중에 함유량이 컸으며 봄철에는 조대입자중에 집중되어 있었다. 구로지역의 바나듐 월평균농도는 $41\mu\text{g}/\text{m}^3$ 으로 22.4(여름)~75.2($\mu\text{g}/\text{m}^3$) (봄)으로 비교적 계절변동이 컸다.

5. 이온성분의 계절별 입도분포.

NH_4^+ 과 K^+ 성분의 입도분포는 미세입자측에 집중되어 있는 반면 Na^+ 는 조대입자측에 집중되어 있고 Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} 등의 성분은 계절에 따라 다르게 나타나고 있다. Cl^- 과 NO_3^- 의 경우 겨울철에는 미세입자측에 집중되고 그 이외의 계절에는 같거나 조대입자에 치우친 것은 Uchiyama가 행한 결과와도 일치하는 것이다.

6. 이상의 결과에서 중금속 및 이온류성분의 입경분포는 다음의 3가지 형태로 구분할 수 있음을 확인하였다.

- 첫째. $1.1\sim 3.3\mu\text{m}$ 을 최소로하여 이보다 입경이 작거나, 큰입자쪽에 다량 함유한 성분.
 - TSP, Cu, Na^+
- 둘째. 분포와 입경이 작은쪽에 편중되어 있는 성분
 - Pb, Cd, SO_4^{2-} , NO_3^- , Cl^- , NH_4^+
- 셋째. 분포가 입경이 큰쪽에 편중되어 있는 성분
 - Fe

이상은 공통적인 사항이나 Ni, V, Mn, Co, K^+ 의 성분은 각지점별로 다소 차이가 있는 지역 변동성을 나타내고 있었다.

< 감 사 >

본 연구는 과학기술처에서 시행한 특정연구개발사업의 연구결과의 일부입니다.

Table 1 Concentrations of airborne particulates by Particle size at a sampling site, Hannam

Unit : $\mu\text{g}/\text{m}^3$ air(%)

Particle size(μm)	1991, Jun.	Jul.	Aug.	Sep.	Oct.	Nov.
> 7.0	89.0(41.0)	55.5(38.7)	33.0(41.8)	39.5(37.1)	60.5(39.0)	75.0(36.0)
3.3~7.0	20.0(9.2)	14.0(9.8)	8.0(10.1)	12.5(11.7)	17.0(11.0)	10.0(4.8)
2.0~3.3	17.0(7.8)	15.0(10.5)	7.0(8.9)	10.0(9.4)	9.5(6.1)	14.5(7.0)
1.1~2.0	18.5(8.5)	13.0(9.1)	6.5(8.2)	14.0(13.1)	10.0(6.4)	22.0(10.6)
< 1.1	72.5(33.4)	46.0(32.1)	24.5(31.0)	30.5(28.6)	58.0(37.4)	87.0(41.7)
Total	217.0(100)	143.5(100)	79.0(100)	106.5(100)	155.0(100)	208.5(100)
Particle size(μm)	Dec.	1992, Jan.	Feb.	Mar.	Apr.	May
> 7.0	95.5(38.6)	93.0(37.6)	52.0(28.8)	53.5(31.5)	100.6(29.8)	55.5(33.3)
3.3~7.0	36.5(14.6)	20.3(9.2)	17.8(9.9)	18.5(10.9)	48.5(14.4)	19.0(11.4)
2.0~3.3	19.0(7.6)	24.8(11.3)	14.0(7.8)	16.0(9.4)	40.5(12.0)	15.5(9.3)
1.1~2.0	17.0(6.8)	18.7(8.5)	17.2(9.5)	16.5(9.7)	40.0(11.8)	15.0(9.0)
< 1.1	81.0(32.4)	73.7(33.4)	79.4(44.0)	65.5(38.5)	108.1(32.0)	61.5(36.9)
Total	250.0(100)	220.5(100)	180.4(100)	170.0(100)	337.7(100)	166.5(100)

Table 2 Seasonal variation of heavy metal concentrations(ng/m^3) of fine, coarse and total particles.(Kuro)

	Size	Spring	Summer	Autumn	Winter	Annual
Cu	Fine	69.7	76.2	88.0	67.5	75.4
	Coarse	145.1	104.8	172.4	117.2	134.9
	Total	214.8	181.0	260.4	184.7	210.3
Mn	Fine	26.3	17.2	23.4	33.6	25.1
	Coarse	72.7	57.4	95.7	99.0	81.2
	Total	99.0	74.6	119.1	132.6	106.3
Zn	Fine	214.3	181.6	481.0	461.6	334.6
	Coarse	339.3	212.0	353.6	355.4	315.1
	Total	553.6	393.6	834.6	817.0	649.7
Fe	Fine	1436.8	432.6	489.3	503.6	715.6
	Coarse	4159.6	1918.4	2384.8	3105.8	2892.2
	Total	5596.4	2351.0	2874.1	3609.4	3607.8
Ni	Fine	19.5	12.6	17.6	22.0	17.9
	Coarse	19.9	10.0	21.5	27.5	19.7
	Total	39.4	22.6	39.1	49.5	37.6
Pb	Fine	175.8	125.0	192.2	277.2	192.6
	Coarse	149.1	75.8	162.2	211.7	149.7
	Total	324.9	200.8	354.4	488.9	342.3
V	Fine	25.7	12.4	20.7	15.7	18.6
	Coarse	49.5	10.0	15.7	15.0	22.6
	Total	75.2	22.4	36.4	30.7	41.2
Cd	Fine	2.1	2.5	4.3	4.5	3.4
	Coarse	1.9	1.5	3.4	2.9	2.4
	Total	4.0	4.0	7.7	7.4	5.8
Co	Fine	1.0	0.4	0.8	1.4	0.9
	Coarse	2.1	2.2	7.9	9.5	5.4
	Total	3.1	2.6	8.7	10.9	6.3

IV. 참고 문헌

- 1) Kadowaki, S.(1976), Size distribution of atmospheric total aerosol, - sulfate, ammonium and nitrate particulates in the Nagoya area, Atmos. Environ, 10:39-43
- 2) Matsushita, H., Hayashi, H., Nagata, M., Otsuka, F.(1980), Distribution of polynuclear aromatic hydrocarbons and heavy metals in various sizes of airborne particulates, J. Japan soc. Air pollut. 15(2) : 45-52
- 3) Central Environmental Control Council, Air Quality Division Party (1977), Environmental Standard Expert Committee on Lead, J. Japan soc. Air pollut. 12(4) : 18-24
- 4) Kowalczyk, G. S, Choguette, C. E., Gordon, G. E.(1978), Chemical Element Balances and Identification of Air Pollution Sources in Washington, D.C., Envir. Sci. Technol., 12, 1143
- 5) Kim, M. Y. et al.(1984), A study on the size distribution of heavy metals concentration in various sizes of airborne particulates in Seoul area, Report of S.I.H.E., 20: 255-274
- 6) Orel, A. E., Seinfeld, J.H.(1977), Nitrate formation in atmospheric aerosols, *ibid.*, 11, 1000-1007
- 7) Spicer, C. W.(1977), Photochemical atmospheric pollutants derived from nitrogen oxides, *ibid.*, 11, 1089-1095
- 8) Vohra, K. G., Nair, P. V. N.(1970), Chemical Formation of aerosols in the air by gas phase reactions, J. Aerosol Sci, 1 : 127-133
- 9) Uchiyama, S(1990), Seasonal variation in size distributions for major ionic species in the atmospheric aerosol, J. Japan Soc. Air pollut. 25(1) : 77-84
- 10) Tanaka, S., Yoshimori, T., Hashimoto, Y.(1984), Seasonal variation of concentration and size distribution of total aerosols, chloride, nitrate, and sulfate in urban air, J. Japan Soc. Air pollut. 19(2) : 104-113
- 11) Whitby, K. T(1978), The physical characteristics of sulfur aerosols, Atmos. Environ., 12 : 135-159
- 12) Hara, H., Honda, K., Nagara, K., Goto, A(1983), Seasonal variation in particle-size distribution of chloride and nitrate in the ambient air, J. Chemical Society of Japan, 8: 1221-1225
- 13) Stelson, A. W., Friedlander, S.k., Seinfeld, J. H(1979), A note on the equilibrium relationship between ammonia and nitric acid and particulate ammonium nitrate, Atmos Environ. 13 : 369-371
- 14) Hara, H.(1983), Particle Size Distribution of Inorganic Ions of the Atmospheric Aerosol, 1st Aerosol Science, Technical Research Forum, Symposium Collection, 281