

## 대기와 부유분진중 화학 성분의 분석에 대한 비교 연구

박 원 우 · 박 흥 재\*

부산전문대학 공업화학과, \*부산대학교 화학과  
(1993년 8월 12일 접수)

### A Study and Analysis for Chemical Components both Air and Total Suspended Particulates at Industrial Region

Won-Woo Park and Heung-Jai Park\*

*Department of Industrial Chemistry, Pusan Junior College, Pusan*  
*\*Department of Chemistry, Pusan National University, Pusan, Korea*  
(Manuscript received 12 August 1993)

#### Abstract

This study was performed at Sa-Sang Industrial area in Pusan City. To measure the total suspended particulates(T.S.P) and SO<sub>3</sub> following places was selected industrial area, down town, residential area.

T.S.P was collected on glass filters by High-Volume Air Sampler, SO<sub>3</sub> was measured by PbO<sub>2</sub> candle method.

The collected T.S.P was analyzed for various anion(for example, NO<sub>3</sub>, SO<sub>4</sub>, PO<sub>4</sub>, F, Cl) by Ion Chromatography, and Pb by Inductively Coupled Plasma.

#### 1. 서 론

생태계에 환경이 미치는 영향은 복잡 미묘하다. 환경을 자연적인 것과 인위적인 것으로 구분했을 때 인위적 요소에 의한 자연 환경의 심각한 파괴를 무수히 보아왔다. 이러한 현상은 도시화와 공업화로 더욱 가속되었으며 그 결과 과도한 연료의 소모로 인하여 많은 오염 물질들이 배출되었고 급기야 자연은 그의 자정능력을 상실하는 경우까지 생기게 되었다. 산업화의 부산물인 유해 화학물질은 시간이 감에 따라 그 종류를 더해갔고 그에 따른 피해 형태도 다양하게 규명되어 갔다. 일차적으로 이렇게 원인과 결과를 파악함으로써 그에 대한 대책도 더욱 용이하게 마련되리라 본다.

본 실험은 대기중에서 기존 방법보다 그 원인 물질을 보다 더 용이하게, 다양하게 검출함으로써 대기중 유해 화학물질의 현황 파악을 보다 정확히 하여 그 피해를 줄여보고자 하는 것이다.

#### 1.1 황산화물

먼저 황산화물은 일산화탄소 (CO), 탄화수소 (HC), 질소산화물 (NO<sub>x</sub>), 옥시던트, 에어로졸 입자와 함께 대표적인 대기오염 물질의 하나이며 그의 유독성, 침투성 때문에 대기오염 물질 가운데 가장 위험한 물질중의 하나로서 취급되었다. 예를 들면, 여천 및 울산 공단 주변의 소나무들의 기공은 형체를 알아볼 수 없을 만큼 파괴되어 있었다(Fig. 1).



여천공단주변의 소나무기공



울산공단주변의 소나무기공



정상 소나무기공

Fig. 1. Stomata of pine trees.

황산화물 농도는 대기 오염도의 중요 지표로서 자주 인용되곤 한다. 아황산 가스는 대기중에서 삼산화유황 ( $\text{SO}_3$ )과 이들의 산 ( $\text{H}_2\text{SO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) 및 그 염화물과 함께 존재하며 황산화물 중에서 가장 대표적이다.  $\text{SO}_2$ 는 무색 불연성의 자극적인 냄새를 갖는 기체로서 대기중에서 산화되어 흡습성에 강한  $\text{SO}_3$ 가 되며 대기중에서 쉽게 물을 흡수하여 황산 미스트로 되거나 다른 물질과 화합하여 황산염이 되기도 한다.  $\text{SO}_2$ 는 중유나 석탄의 연소시 다량 발생된다. 그 외에도 정유, 제련, 황산 제조시에도 방출된다.

$\text{SO}_2$  측정에는 정확성, 감도, 선택성등이 요구된다. 초기에는 비색 분석법으로서 파라로잘린법 ( $\text{SO}_2$ ), 불리브덴산 바륨법 ( $\text{SO}_x$ ), 알카리 여지법 ( $\text{SO}_x$ )등이 사용되었으나 최근에는 연속 측정이 가능한 분석법으로서 전기전도도법 ( $\text{SO}_x$ ), FPD법 ( $\text{SO}_2$ ), 자외선 흡수법 ( $\text{SO}_2$ )등이 개발되었다. 이들 자동화 장비는 고가품이므로 여러 장소에 설치할 수 없어 제한된 측정 지점을 갖게 되며 순간적인 평균 농도를 확인 하는데 주로 사용된다. 따라서 측정 방법상 전혀 결점이 없지는 않지만 경제적이며 비교할수 있는 데이터가 많은 이산화연법으로 황산화물의 농도를 측정하였다.

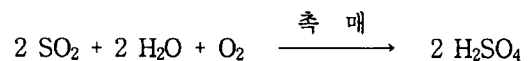
황화합물은 주로  $\text{SO}_2$  형태로 배출되며 대기중으로 배출되는  $\text{SO}_2$ 는 다음과 같은 두가지의 과정을 거쳐  $\text{SO}_3$  또는  $\text{H}_2\text{SO}_4$ 로 된다.

### 1) 촉매에 의한 산화

오염되지 않은 깨끗한 대기중에서는  $\text{SO}_2$ 가  $\text{SO}_3$ 로 쉽게 변화되지 않는다. 그러나 산업배기가스가 대기중에 포함될 경우에는 아주 빠른 속도로 산화가 일어나게 된다.

이는 Mn, Fe 등의 황산염 또는 염산염이 반응의 촉매로 작용하기 때문이다.

이들 금속염이 대기중에서 부유물질로 존재하면서 응축핵 (condensation nuclei)으로 작용하여  $\text{SO}_2$ 의 산화반응 속도를 촉진시킴으로써 황산으로 변화 시킨다고 알려져 있다.



위와 같이 대기중의 SO<sub>2</sub>와 용존산소가 liquid aerosol에 흡수되어 황산으로 변화되는 과정을 촉매적 과정이라 한다.

2) 광학적 산화 과정

SO<sub>2</sub>가 태양광선에 의해 일련의 과정을 거쳐 SO<sub>3</sub>로 서서히 산화되는 과정을 말한다. SO<sub>2</sub>의 흡수 스펙트럼 (absorption spectrum)은 2900Å 이상의 영역에서 두개의 흡수띠를 갖는데 3840Å에서의 약한 띠와 2940Å에서의 강한 흡수띠이다.

1.2 질소산화물

질소산화물(NO<sub>x</sub>)은 질소의 산화정도에 따라 일반적으로 nitrous oxide(N<sub>2</sub>O), nitric oxide(NO), dinitrogen trioxide(N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), nitrogen dioxide(NO<sub>2</sub>), dinitrogen tetraoxide(N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>), dinitrogen pentoxide(N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)로 구분된다. 그 중에서도 NO는 고온의 연소과정에서 생성되며 활성이 강하여 쉽게 NO<sub>2</sub>로 산화된다. 따라서 NO<sub>2</sub>를 질소산화물의 대표물질로 취급하여 규제의 대상이 되고 있다. 내연기관은 고온에서 운전되므로 자동차는 질소산화물의 중요한 배출원이 되고 있다.

1.3 부유분진

대기중에는 대기오염 물질 중량의 9%가 각종 입자상 물질로 부유하고 있다. 이러한 입자상 부유물질이 다량 존재하게 되면, 가시거리가 감소하게 되며, 인체의 호흡기 장애, 시각장애, 피부자극 등 각종 질환을 유발시킬수 있으며 식물의 잎에 부착되면 식물 성장에 변화를 초래하는 등 인간과 동·식물에 여러가지 악영향을 주게 된다.

이와 같이 대기중의 부유분진은 SO<sub>2</sub>와 더불어 오래 전부터 대기오염의 지표로 이용되어 왔다. 특히 부유분진은 인체나 동·식물에 유해한 각종 탄화 수소류 (HC), 무기염 금속성분등이 포함되어 있는 입자로서 중금속이 다량 함유되어 있어 이들의 대기중 농도는 대기오염 연구에 큰 관심을 끌고 있다. 일반적으로 중금속이 인체나 동물을

에 흡입되면 잘 분해가 되지 않거나 배설이 되지 않아 생체내에 축적되어 중독을 유발 시키게 된다. 특히, 납은 신체 장애 및 빈혈등을 유발시키며 크롬은 전신마비 증세의 원인이 된다고 알려져 있다. 이와 같은 부유분진은 대기오염의 중요한 지표물질의 하나로 발생원의 종류와 계절에 따라 구성 성분이 다르며 납의 농도 차이를 보인다.

따라서 대기중 부유분진에 의한 환경오염 실태를 파악하기 위해 부유분진의 양과 중금속을 분석할 필요가 있다.

2. 재료 및 방법

2.1 황산화물

1) 실험지역

부산시 사상공단의 대기오염 실태를 파악하기 위하여 총 7개 장소에 설치하였으며, 부산 공단내에 신평, 학장, 감전, 모라 각 1개소, 주거지역 화명, 만덕 각 1개소, 녹지대에 1개소를 설치하였다. 측정대상지점은 Table 1, Fig. 2와 같다.

2) 실험기간

1993년 3월부터 1993년 7월까지 1개월을 1개 측정 단위로 하여 매월 측정하였으며, 그 내용은 Table 1과 같다.

Table 1. Concentration of SO<sub>3</sub>(mg/100cm<sup>2</sup>/day).

region month	Sinpyong	Hakjang	Kamjeon	Mora	Hwam-yung	Manduck	Green Belt	평 균
3	1.508	2.163	1.126	0.483	0.516	0.463	0.204	0.923
4	1.231	2.400	0.984	0.550	0.373	0.305	0.287	0.875
5	1.280	2.849	0.785	0.615	0.451	0.313	0.231	0.932
6	1.332	2.153	0.736	0.668	0.367	0.326	0.175	0.822
7	0.679	1.912	0.571	0.653	0.313	0.321	0.269	0.674

3) 시료채취

PbO<sub>2</sub> candle을 Shelter에 고정설치하여 1개월 간 방치한다. 실린더 (candle의 PVC pipe)는 외경

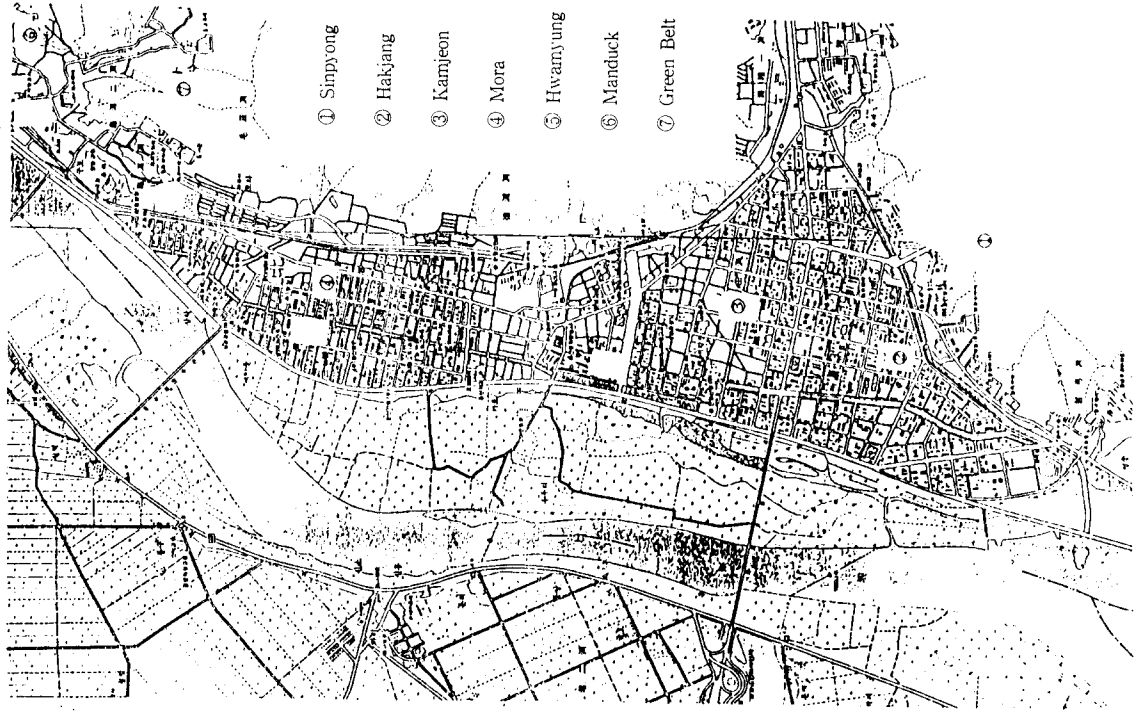


Fig. 2. Sampling site in Pusan.

10 cm 길이 12 cm의 PVC 원통으로 되어 있으며 면포를 입혀 4g의  $PbO_2$  powder를 tragacanth gum을 사용하여 면적이  $100\text{ cm}^2$  되도록 도포하여 24시간 동안 자연 건조시킨 후 desicator에서 2일동안 방치하였다.

#### 4) 분석방법

##### ① 시약

1%  $Na_2CO_3$ , 5% HCl, 95% 에탄올, 지시약 (2,5-Dinitrophenol), 크로라닐산 바륨, 초산 완충 용액(pH=4.26)

##### ② 기기

U.V & Vis. spectrophotometer, Ion Chromatography  
Scanning Electron Micrography, Inductively Coupled Plasma Spectrophotometer

##### ③ 분석과정

$PbO_2$  Candle을 1개월간 노출시킨 후 회수하여

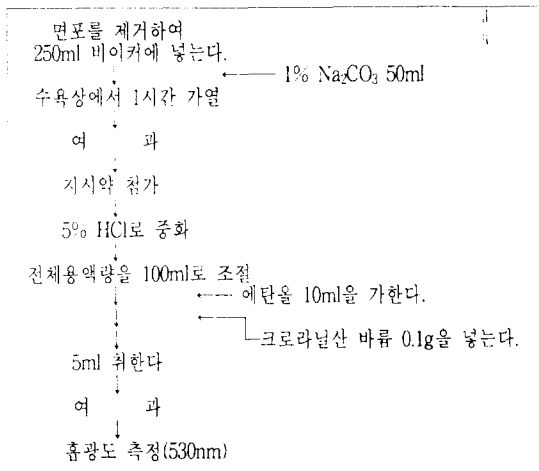
공기의 접촉을 막고 실험실로 가져온다. 250ml beaker에 면포를 벗겨내어 1%  $Na_2CO_3$  용액 50ml를 가한 후 잘 저어준다. 액량이 일정하도록 증류수를 가하면서 1시간동안 수욕상에서 가열한다. 여과후 증류수로 세척하여 여액을 합한다. 용액을 5%염산을 가하여 pH를 4가 되도록 한다. 이 용액에 증류수를 가하여 정확히 100ml가 되도록 한다. 황산 표준용액과 위의 시험용액을 각각 5ml씩 50ml 비이커에 취한 다음 초산 완충용액 5ml, 95% 에탄올 10ml, 크로라닐산 바륨 0.1g을 넣는다. 10분간 혼합가열 시킨 후 여과하여 모액을 530nm파장에서 비색분석을 한다. 대조액(reference)은 대기와 차단시켜 보관된  $PbO_2$  Candle을 위와 같은 방법으로 하여 사용하였다.

$$SO_3\text{mg/day}/100\text{cm}^2PbO_2 = 0.5 \times \frac{A}{A_s} \times \frac{1}{n}$$

$A_s$  : 황산표준용액의 흡광도

A : 시험용액의 흡광도

n :  $PbO_2$  Candle의 방치일수



## 2.2 부유분진(TSP)

1) 대상 지역은 총 6개 지역으로 Table3, Fig.2와 같다.

### 2) 시료 채취 및 분석 방법

미리 평량한 유리 섬유 필터를 하이 볼륨 에어 샘플러에 삽입하고, 1시간 30분 연속해서 공기를 흡인하여 시료를 채취한다. 흡인 공기량은 흡인 개시 5분후의 유량과 최종시 유량의 평균과 시간을 곱해서 산출하였다.

채취한 시료는 필터 그대로 항량으로 한 후, 평량하고 전후의 중량차 및 흡인 공기량에서 부유분진 농도를  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 의 단위로 산출하였다.

## 2.3 Ion Chromatography(I.C)를 이용한 황산화물, 질소산화물, 할로겐화물 및 인산화물의 분석.

1) 대상 지역과 시료 채취법은 TSP 측정법과 같다.

### 2) 분석방법

하이 볼륨 에어 샘플러를 이용하여 포집된 여지를 증류수 일정량을 가한 후, 초음파 추출기에서 출력 28KHz로 약 1시간 초음파 처리한 후 증

류수 25ml를 잘 채워 혼합하여 여지에 통과, 시킨 다음 일정량을 시료로 하여 DX-100 Ion Chromatography로 분석하였다.

## 2.4 Inductively Coupled Plasma(ICP)를 이용한 부유분진중 납 성분의 분석

1) 대상 지역, 시료 채취법은 위 TSP 측정법과 같다.

### 2) 분석방법

포집된 glass filter( $\phi$  20cm)를 질산-과산화수소법으로 시료를 전처리하여 시료용액을 조제한다. 또한 별도로 포집하지 않은 여과지에 대하여 같은 방법으로 바탕용액을 조제하였다. 분석과정은 Fig. 6와 같다.

이와 같이 얻은 용액을 JOBIN YVON JY24 ICP분광기로 중금속을 정량 분석하였다. 표준용액에 대하여 흡광도를 측정하여 얻은 검량선으로부터 시료용액의 농도를 구한 후 중금속의 농도를 다음식에 의해 계산하였다.

$$\text{농도}(\mu\text{g}/\text{m}^3) = (a - a_0) \times 25 \times (S_0/S) \times \frac{1}{V \times \frac{273}{273+T}}$$

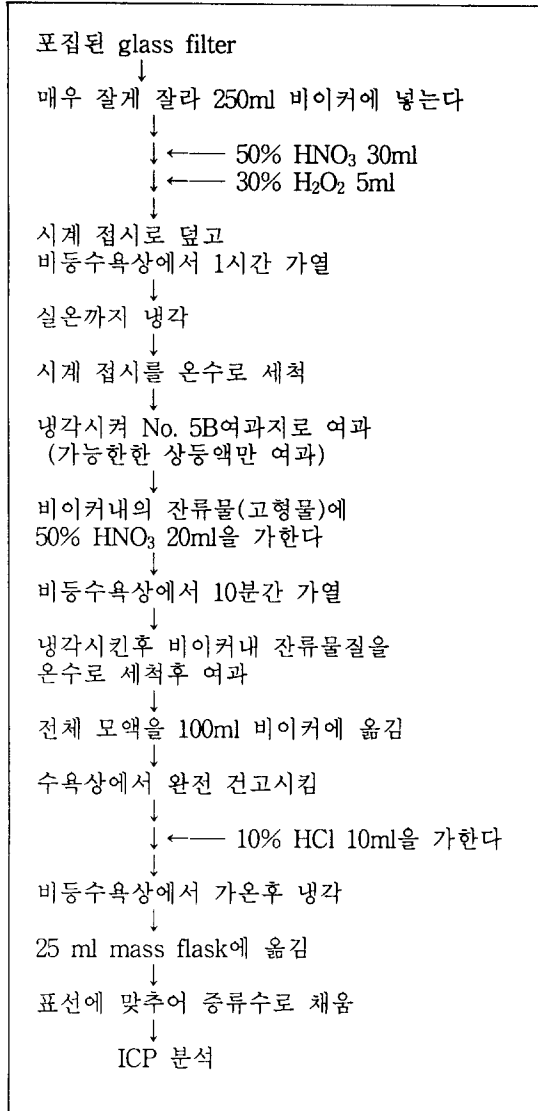
- a : Sample의 흡광도
- a<sub>0</sub> : blank의 흡광도
- S<sub>0</sub> : glass filter의 면적
- S : 등분한 filter의 면적
- V : 흡인 공기량
- T : 온도 (°C)

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1 황산화물

1993년 3월부터 1993년 7월까지의 SO<sub>3</sub> 농도를 Table 1에 나타내었다.

대체로 공업지역 (장림, 감전, 학장)은 구포의 녹지대와 상업지역에 비하여 높게 나타났으며 특히 학장동은 거의 매일  $1\text{mg}/100\text{cm}^2/\text{day}$ 를 초과



하여 오염도가 가장 심각한 것을 알 수 있다. 이는 공업지역에서 연료를 많이 사용하는 것과 무관하지 않다. Fig. 3에는 SO<sub>3</sub>의 월별 농도를 나타내었으며,공단지역이 기타 녹지대 보다 높게 나타났다.

그리고, 월별 pH와 오존치 결과를 Fig. 4, 5에 나타내었고 이를 SO<sub>3</sub> 농도와 비교해 본 결과 pH가 가장 낮은 5월에 SO<sub>3</sub>농도와 오존의 농도가 최대치가 됨을 알 수 있었으며, 이는 pH가 대기중의 오존이나 SO<sub>3</sub> 등의 농도와 상관관계가 큼을 나타낸다(Table 2).

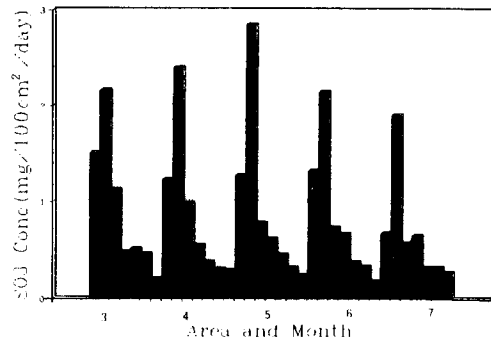


Fig. 3. Concentration of SO<sub>3</sub>.

Table 2. Monthly Concentration of O<sub>3</sub>, SO<sub>3</sub>, pH.

Month	1	2	3	4	5	6	7
O <sub>3</sub>	10	12	13	18	18	16	11
SO <sub>3</sub>	----	----	2.163	2.400	2.849	2.153	1.912
pH	----	----	----	5.5	5.2	5.4	5.4

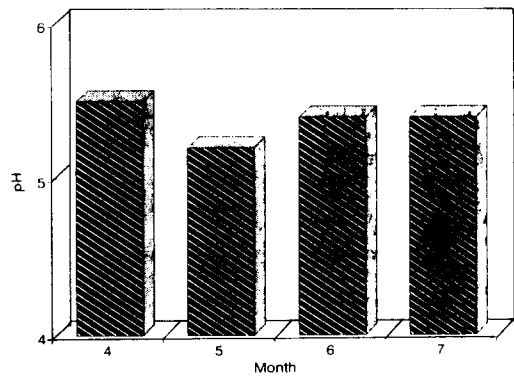


Fig. 4. pH Variation at Sasang.

### 3.2 대기중 부유분진

1993년 5월 사상지역의 부유분진 농도를 Table 2와 그림 6에 나타내었다. 연 평균 허용기준치 150μg/m<sup>3</sup>을 초과하였으며 삼락동과 주거지 지역이 타 지역보다는 낮았고, 공장이 밀집한 학장동과 신평공단은 매우 높은 수치를 보였다(Table 3, Fig. 6).

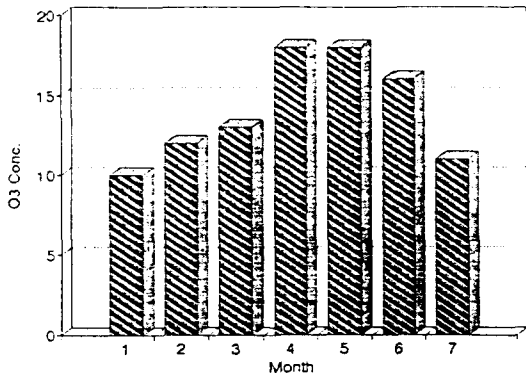


Fig. 5. Concentration of O<sub>3</sub> (Sasang).

Table 3. TSP of Sasang industrial area( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ).

region month	Sinpyong	Hakjang	Kamjeon	Mora	Hwam- yung	Manduck	평 균
5	441	452	403	321	285	297	367

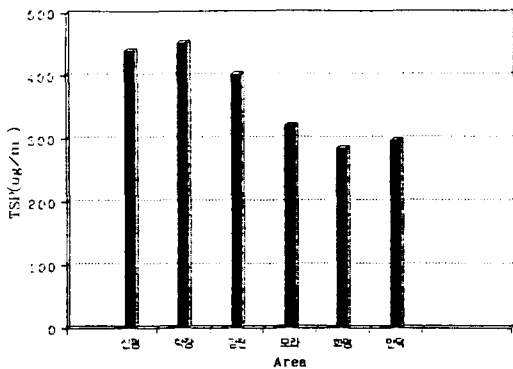


Fig. 6. Concentration of TSP.

### 3.3 부유분진중 중금속 농도

부유분진에 포함된 중금속 중 특히 납 농도가 주거지 및 녹지대에서는 낮았고 주물공장이 많은 학장동에서는 계절에 관계없이 높게 나타났다 (Table 4, Fig. 7).

Table 4. Correlation of Suspended particulate and Lead.

region	Hakjang	Kamjeon	Sinpyong	Mora	Manduck	Hwam- yung	Green Belt
Concen- tration ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	0.991	0.726	0.755	0.3487	0.2156	0.253	0.190

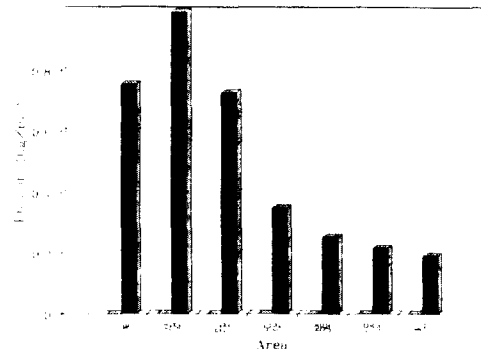


Fig. 7. Pb Conc. at Various Areas.

### 3.4 부유분진중 수용성 음이온(F, Cl, NO<sub>x</sub>, PO<sub>4</sub>, SO<sub>4</sub>)들의 분포

할로젠화물과 인산화물은 특이하게 학장과 감전지역에 분포하였고, 황산화물과 질소산화물은 주로 공업지역에 많이 분포하였으며, 화명지역은 황산화물만이 존재했고, 만덕지역은 질소산화물만이 있었다(Table 5, Fig. 8~13).

Table 5. Corelation of Suspended particulate and anion(F, Cl, NO<sub>x</sub>, PO<sub>4</sub> and SO<sub>4</sub>).

Region Components	Sinpyong	Hakjang	Kamjeon	Mora	Hwam- yung	Manduck
F	0	1.778	0.289	0	0	0
Cl	0	0	3.516	0	0	0
NO <sub>x</sub>	18.722	3.352	2.630	1.669	0	0.077
PO <sub>4</sub>	0	0.707	0	0	0	0
SO <sub>4</sub>	60.122	93.972	57.232	16.455	3.910	0

### 4. 결 론

대기중의 유해 성분인 NO<sub>x</sub>, SO<sub>x</sub> 등을 검출시 각 성분들을 측정하는 기구가 다 달라 일괄적으로 여러 성분을 검출할 수 없으나, 부유분진에서 유해성분을 검출하여 역으로 대기중 유해성분을 확인하는 방법을 쓰면 최근 나온 기기인 IC나 ICP 등을 이용할 경우 아주 다양한 수용성 유해 음이온과 중금속들을 동시에 분석할 수 있음을 알 수 있음을 알 수 있었다.

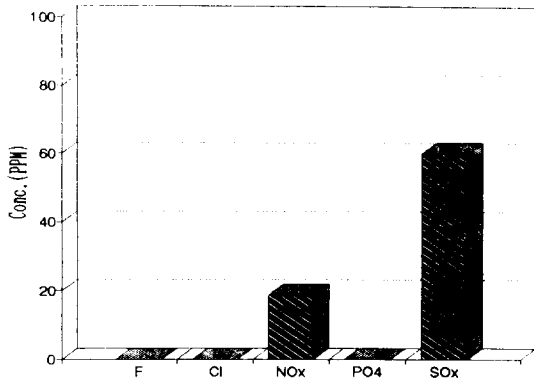


Fig. 8. Anion Distribution of TSP(Sinpyung).

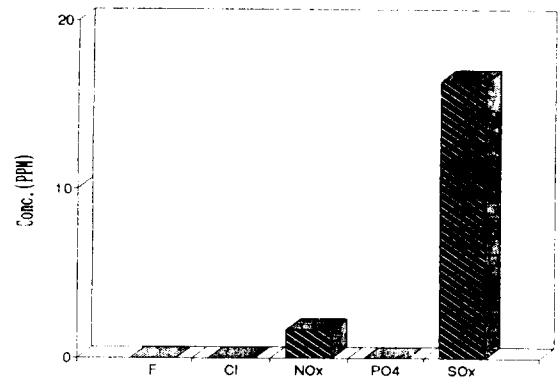


Fig. 11. Anion Distribution of TSP(Mora).

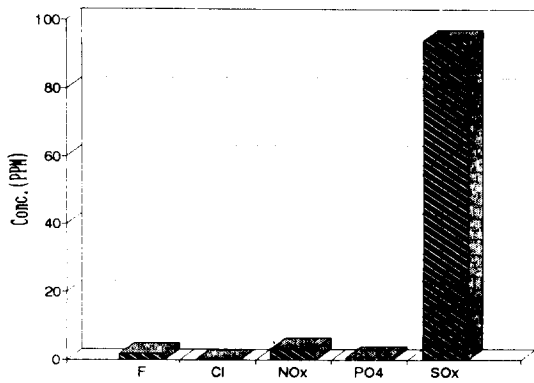


Fig. 9. Anion Distribution of TSP(Hakjang).

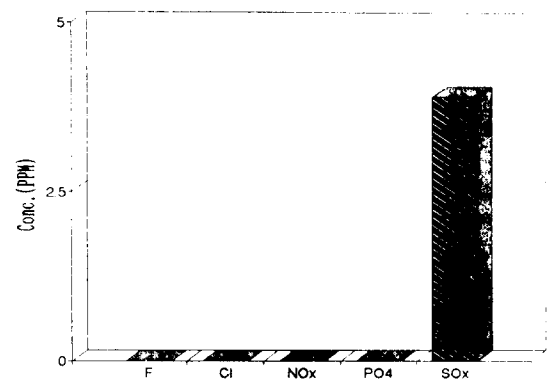


Fig. 12. Anion Distribution of TSP(Hwamyung).

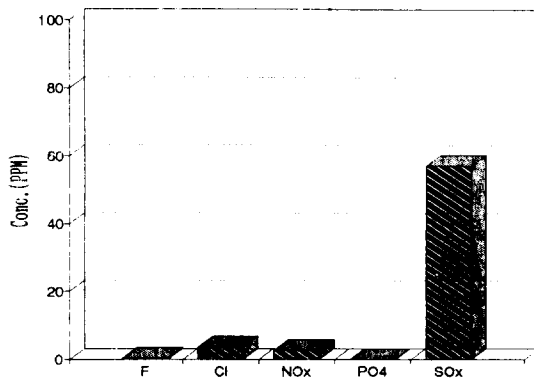


Fig. 10. Anion Distribution of TSP(Kamjeon).

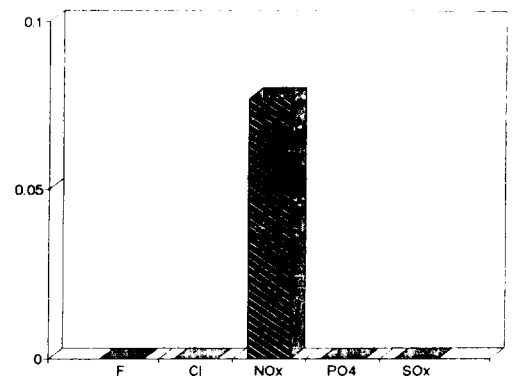


Fig. 13. Anion Distribution of TSP(Manduck).

즉, 간이 sampler로 대기에서 시료를 취하여 분석하는 경우나 일부 지역에 고정 설치하여 측정하는 자동 분석 측정기의 경우 정해진 및 물질만 측정 분석 가능하나, 부유분진에서 유해화합물들을 측정하여 대기중 유해성분에 대한 기준으로

하는 경우 아주 다양한 물질의 측정 분석과 그 물질로부터 야기될 문제점에도 쉽게 접근할 수 있으리라 본다.

그리고, 사상공단의 대기오염 실태는 공단내 4개 지점, 주거지, 녹지대 및 신평공단 1개 지점에



대해 SO<sub>x</sub>, NO<sub>x</sub>, TSP, 부유분진중 중금속을 측정  
한 결과 공단지역이 주거지, 녹지대에 비해 오염  
도가 높았고, 특히 미량이나마 할로젠화물이 공단  
지역에서 검출되었으며 인산화물이 일부 검출되  
었고, 주거지인 만덕지역에서는 질소산화물이 주  
로 검출됨을 알 수 있었다.

### 참고문헌

- U.S. Executive Office of the President, 1970,  
Environmental Quality - The first  
Annual Report of the Council on  
Environmental Quality.
- 서울시 보건환경 연구원 1988, Report of S.I.H.E.,  
24, 272-291.
- Cheng, R.T., M. Corn and J. O. Frohlinger, 1971,  
Atmos. Environ. 5, 987.
- 김희강외, 1987, 대기오염과 제어.  
Report of NEPI, 1985, Korea vol. 7 165-176.  
NEPI No. 85-26-160.
- 김민영, 김광진, 최윤섭, 이완중, 김길식, 김장렬,  
이용기, 이길화, 박상현, 1987, PbO<sub>2</sub>  
candle, method 및 deposit jar에 의한서  
울시의 대기오염도 조사(제 21보), 서울  
특별시 보건환경연구원보 23, 262-282.
- 이민희, 신찬기, 한의정, 한진석, 박태술, 사원희,  
1989, 도시지역 대기질 개선에 관한 연구  
(I), 국립환경연구원보, 제 11권, 65-79.
- A. W. Strlson, et al., 1981, Chemical Mass  
Account of Urban Aersol. Environ.  
Scie. Technol., 15.
- 이민희 외, 1982~1986, 대기중 부유분진의 성분  
에 관한 조사연구(I ~ V), 국립환경연구  
원보, 4~8.