

서울 대기중 납농도의 연도별 변화(1984-1993)

Annual Variation of Atmospheric Lead Concentration in Seoul(1984-1993)

이동수 · 이용근 · 허주원 · 이상일 · 손동헌* · 김만구**

연세대학교 이과대학 화학과

*중앙대학교 약학대학 제약학과

**강원대학교 자연과학대학 환경학과

(원고접수; 1994. 3. 11)

Dong Soo Lee, Yong-Keun Lee, Ju-Won Huh,
Sang-Il Lee, Dong-Hun Sohn*, Man-Gu Kim**

Department of Chemistry, College of Natural Science, Yonsei University

*College of Pharmacy, Chung Ang University

**Department of Environmental Science, Kangweon University

(Received 11 March 1994)

Abstract

Atmospheric lead concentrations in Seoul were monitored for ten years from January 1984 to June 1993 using X-ray fluorescence Spectrometer. 342 aerosol samples were collected using high volume samplers at two sites: one at Chungang University campus from 1984 to 1988 and the other at Yonsei University campus from 1989 to 1993.

Lead concentration increased steadily from about 300ng/m³ to the maximum of about 600ng/m³ in 1988 and then decreased, and this is similar to the pattern of Korean leaded gasoline sales implying that Korean automobile emission is the main source. However, the emission from nation's coal combustion appeared to be substantial as well, and this emission is the major cause for the secondary feature, strong seasonal variability. Lead concentration varied systematically from season to season, low in summer and high in winter. The region's characteristic climate, frequent and heavy precipitations in summer and dry in winter is considered to be another cause for the seasonal variability.

1. 서 론

가공이 용이하고 부식이 잘 안되는 장점때문에 인간이 가장 먼저 사용하기 시작한 금속중의 하나인 납은 또한 환경을 가장 먼저 오염시킨 원소중의 하나이다. 납의 오염문제는 식기나 수도관을 납의 재질로 사용한 로마시대까지 거슬러 올라가나 대기의 납오염은 산업혁명이 일어난 1600년대 중반부터 시작된 것으로 보고 있다. 특히 4에칠납을 녹킹방지제로 휘발유에 넣기 시작한 1940년대부터는 대기

의 납오염은 급속도로 진전되어 1970년대 북반구 대기중 납농도는 산업혁명이전보다 200여배 높은 것으로 밝혀졌다(Nriagu, 1978). 이와 같이 점차 심화되는 대기의 납오염문제와 내연기관이 배출하는 가스상 오염물 문제를 해결하기 위하여 미국, 일본과 같은 나라들은 70년대부터 무연 휘발유를 공급하기 시작하여 이제는 거의 전부 이로 대체하였다.

우리나라도 급속도로 악화되는 대기오염 저감방안의 일환으로 87년 7월 1일부터 무연휘발유를 공급하기 시작하여 1993년초부터는 유연휘발유 공급

을 전면 중단하였는데 이와 같이 짧은 기간에 무연 휘발유로 완전 대체한 것은 세계적으로도 전례가 없는 획기적인 일로 이에 따른 대기질의 변화가 매우 급급한 일이 아닐 수 없다.

이 논문에서는 1984년 1월부터 1993년 6월까지 9년 5개월동안에 342회 서울대기분진을 포집하여 XRF로 납의 농도를 측정된 결과를 보고한다.

2. 실험방법

2.1 분진의 포집장소와 포집방법

이 연구에 대기분진의 포집방법은 표1과 같다. 1984년 1월부터 1989년 5월까지의 분진은 중앙대학교 약학 대학 건물 옥상(서울 동작구 흑석동)에서 Sibata사의 5단 sampler, AH-600와 같은 회사의 high volume air sampler, HVC-1000를 사용하여 일주일 간격으로 유리섬유나 석영섬유 거름종이에 포집하였다. 시료의 포집기간은 약 24시간이었다. Stage sampler로 포집한 시료는 backup 거름종이에 포집된 것만을 분석하였다. 그리고 1988년 6월 이후의 시료는 연세대학교 이과대학 옥상(서울 서대문구 신촌동)에서 Kimoto사의 High Volume Air Sampler HV-121 FT를 사용하여 Whatman No.41 셀룰로오스 거름종이에 포집하였는데 포집기간은 약 7시간이었다. 포집시간을 7시간으로 줄인 것은 Whatman 거름종이를 사용하여 일정유속으로 포집할 수 있는 최대의 시간이 이것밖에 되지 않았기 때문이다.

Table 1. Aerosol Sampling Methods used in This Study.

위치	포집기간	포집방법	여지종류	유량 (1/min)	포집시간 (hr)
흑석동	84.1-88.3	Stage	Q	600	24
흑석동	88.4-89.5	HV	G	1,200	24
신촌	89.6-93.6	HV	W	900	6

Stage : Cascade Impactor HV : High Volume Sampler
 Q : Quartz Filter G : Glass Fiber Filter
 W : Whatman No.41

2.2 화학분석

분진의 원소분석은 XRF분석법(이용근외, 1989)으로 수행하였다. 즉, 세라믹 가위를 사용하여 시료가 포집된 거름종이를 적당한 크기(25mm×25mm 사각형모양)로 잘라내어 알루미늄 지지체 위에 놓고 시료의 손실을 막기 위하여 얇은 Mylar막을 덮

은 후 시료홀더에 고정시켜서 X선 형광세기를 측정 한 후 점적거름종이에 표준용액을 점적하여 만든 표준물질의 형광세기와 비교하여 각 원소의 농도를 결정하였다. 이때 사용한 XRF의 분석조건은 Table 2와 같다. X-선 분석결정으로는 LiF결정을, 검출에는 섬광계수기를 각각 사용하였다.

Table 2. X-ray Fluorescence Spectrometer Analytical Settings for the Determination of Lead in Atmospheric Particulate.

X-ray fluorescence	Rigaku	3070
X-ray tube	target	Rh
	voltage	50 KV
	current	40 mA
Atmosphere in X-ray path	vacuum	
Filter	out	
diaphragm	20mm	
slit	coarse	
measuring time	peak	160 sec.
	BG.	40 sec.

3. 결과 및 고찰

1984년 1월부터 1993년 6월까지 서울에서 포집한 342분진의 납농도의 측정결과를 그림 1과 같다. 그림 1a는 모든 개별자료에 대한 것이고 그림 1b는 전후의 data를 포함한 3개 data의 기하학적 평균값에 대한 것으로 b의 그림에서 전체적인 경향을 더욱 뚜렷이 볼 수 있다. 이들 자료중 중앙대학교에서 포집한 1984년부터 1989년까지의 시료에 대한 자료는 실측값에 보정계수 1.4를 곱해준 값이다. 실측값

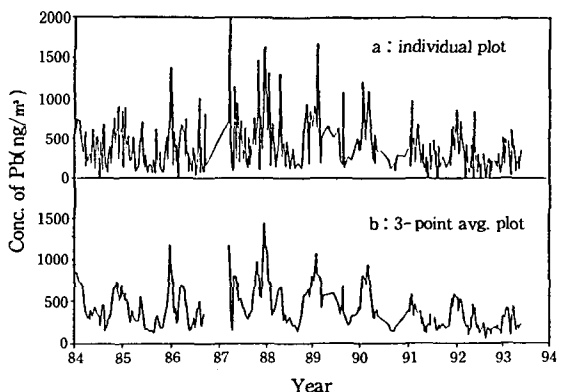


Fig. 1. Temporal Variation of Atmospheric Lead in Seoul : a, individual data; b, three point geometric average plot.

은 입경에 따라 5단으로 분별하여 포집한 분진중 backup 거름종이에 포집된 것만을 분석한 것이어서 총 분진에 대한 값을 얻기 위함이다. 이 보정계수는 이들 분진에 대하여 매단마다 분석한 과거의 결과로부터 구하였다(손동현외, 1991).

두 그림에 나타난 서울대기중 납농도의 분포에서 두 가지 특징을 볼 수 있다. 즉, 납농도는 84년부터 매년 증가하다가 88년에 최대값을 보인후 다시 감소하는 연도별 농도변화와 겨울에 높고 여름에는 낮은 계절적인 변화가 그것이다. 그 원인을 고찰하면 다음과 같다.

3.1 납농도의 연도별 변동추세와 요인

납농도가 계속 증가하다가 88년을 기점으로 빠른 속도로 다시 감소하는 연도별 변화양상은 우리나라의 유연휘발유 소모양상과 매우 유사하다. 그림 2는 우리나라 전역에 대한 휘발유의 연도별 판매량을 나타낸 것이다. 휘발유 총소모량은 매년 10-20%씩 증가하고 있으나 유연휘발유 소모량은 1988년을 기점으로 빠른 속도로 감소하고 있으며 1993년에는 급격히 감소하였다. 1993년부터 유연휘발유 공급을 전면 중단하였음에도 소량의 판매가 있었던 것은 주유소의 재고량 판매와 특수차량에 대한 판매가 있었기 때문으로 판단된다. 그림 2는 우리나라 전역에 대한 것이나 승용차의 30%가량이 서울 지역에 편중되어 있음을 감안할 때 서울지역의 휘발유 소모양상도 이와 매우 유사할 것으로 본다. 이와 같이 서울대기중 납 농도의 연도별 변화 양상이 유연휘발유의 소모 양상과 유사하다는 사실로부터 서울 대기중의 납이 대부분 국내 유연휘발유자동차에서 배출되는 것으로 추정할 수 있다.

반면 구리, 아연과 같은 다른 중금속의 농도는 납의 경우와는 달리 연도별 변화는 거의 없거나 오히려 최근으로 올수록 다소간 높아지는 경향을 보이고 있다(그림 3).

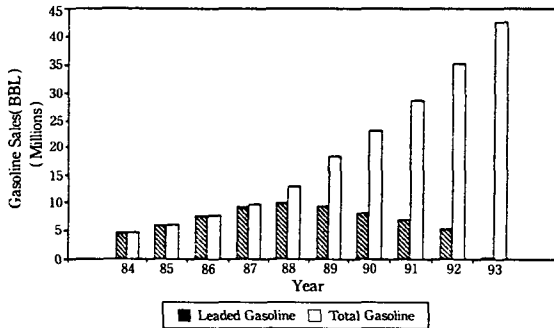


Fig. 2. Annual Total and Regular Gasoline Sales in Korea: unit in British billion Barrel.

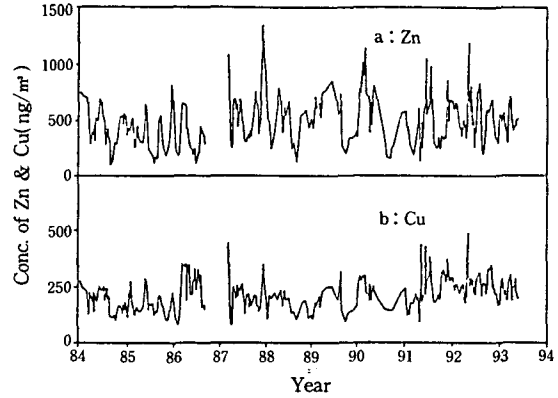


Fig. 3. Temporal Variation of Atmospheric Copper and Zinc in Seoul: each point represents geometric average of the three data, one each for both sides.

대기중 납농도의 연도별 변화양상이 그 지역의 유연휘발유의 소모양상과 유사한 예는 교통량이 많은 미국, 일본, 오스트레일리아 등 여러 주요도시에서도 보고된 바 있다(O'Conner et al, 1990).

3.2 납농도의 계절변동 요인

서울대기중 납농도는 계절에 따라서도 뚜렷한 주기적인 변화를 보이고 있다. 즉 여름철의 농도가 겨울철보다 예외없이 약 2배정도 낮다. 변동요인으로 여러 가지가 있겠으나 계절에 따른 기상변화와 자동차이외의 새로운 배출원의 존재 등 두 가지 요인이 가장 가능성이 높은 것으로 보인다.

대기중 특정성분의 농도는 그 성분의 배출량과 제거속도의 지배를 받는다. 대기로의 유입량이 많을수록 농도는 높아지고 제거가 빠를수록 농도는 낮아진다. 따라서 대기중 납농도는 배출량이 많을수록, 제거속도가 낮을수록 높아지게 된다.

먼저 제거속도를 고려해보면 대기중 입자는 주로 수성침적(Wet Deposition; 비나 눈에 의해 씻겨내림) 과정을 통해 제거된다. 납도 대기중에 입자상태로 존재하므로 대기중 납농도는 강수의 지배를 받을 것이다. 즉 비가 자주 오고 많이 올수록 농도는 낮아진다. 본순으로 특징지워지는 우리나라의 기후는 여름에는 계절풍의 영향으로 비가 자주 내리는 반면에 겨울은 건조한 편이다. 따라서 입자상태로 존재하는 납의 대기중 체류시간은 여름철이 짧아서 대기로의 유입량이 같더라도 농도는 낮아지게 된다. 그러나 이 요인이 가장 크게 작용하는 것 같지는 않다. 왜냐하면 이것이 주된 요인이라면 입자상태로 존재하는 다른 원소들도 비슷한 계절변화를 보여야

할 것인데 실제로 그렇지 못하다. 그림 3에서 보는 바와 같이 입자상태로 존재하는 구리와 아연의 계절변화는 거의 없거나 있어도 납과같이 뚜렷하지가 않다. 뒤에 설명한 납의 안정동위원소비도 이 주장을 뒷받침하고 있다.

자동차 이외의 배출원을 고려해 보면 서울지역에서 가장 가능성이 높은 배출원으로 석탄을 들 수 있다. 특히 우리나라의 석탄소모는 주로 가정에서의 난방용도로 이루어지는 관계로 겨울철에 편중되어 있다. 만일 석탄연소시 배출되는 납의 양이 상당할 경우 겨울에 높고 여름에 낮게 관측된 것과 같은 계절적인 변동양상을 보일 것이 예상된다. 납의 배출원에 대한 최근의 연구에 의하면 세계적으로 볼 때 석탄연소시 배출되는 납의 양이 휘발유 연소시의 배출량에 버금갈 정도로 많은 것으로 밝혀졌다. 세계적으로 석탄소모량이 매우 많고 납은 석탄에 비교적 고농도로 함유되어 있으며 또 휘발성이 높아서 연소시 대기로 다량 방출되기 때문이다.

서울에서의 가정용 연탄사용량은 1986년이 최대로 약 9백만톤이었으며 그후 연 10여% 정도 감소하는 추세에 있다(서울특별시, 1990). 1986년 소모량에 연소시 대기로의 배출인자, 톤당 1-10과 석탄중 납농도 10ppm(Nriagu, 1979; Nriagu and Pacyna, 1988)을 적용하면 연 배출량은 9-90톤에 이르는 것으로 계산된다. 당시 휘발유연소로부터의 배출되는 납의 양은 400톤으로 이보다는 다소 많은 양이다. 1986년 서울의 휘발유 소모량과 리터당 납함량, 0.3g/l 자료로부터 연간배출량, 400톤이 간단히 계산된다. 여기서 석탄연소시 납은 100% 대기로 배출되는 것으로 본다. 실제 국산 석탄의 납함량이 세계 평균값보다 3-4배 높기 때문에(Lee, 1992) 석탄연소로부터의 배출량은 위의 추정값보다 높아질 수 있는 반면, 가정용 연탄의 연소온도는 공장용보다 낮기 때문에 배출인자가 낮아서 추정값이 낮아질 수도 있다. 아무튼 석탄연소에서 배출되는 납도 무시할 수는 없는 양이며 이는 계절변동의 한 요인으로 작용함이 틀림없는 것으로 보인다.

최근에 본 연구실에서 측정된 납의 안정동위원소의 결과도 위의 사실과 일치하고 있다(허주원, 1992). Pb^{207}/Pb^{206} 는 겨울철에 낮고 여름철에 높는데 이는 국산 석탄의 동위원소비 Pb^{207}/Pb^{206} 가 낮고 석유의 비는 높은 사실과도 잘 일치한다.

계절별 변동요인중으로 휘발유 사용량의 계절변화가능성도 생각해 볼 수 있겠으나 지난 10년간의 휘발유 사용량을 보면 계절적인 변동은 5% 미만으로 납농도의 변동정도와는 비교가 안되는 것으로 나타났다.

4. 결 론

1. 서울 대기중 납의 농도는 1984년부터 상승하다가 1988년을 기점으로 다시 감소하는 추세에 있다. 1992년의 평균농도는 $250ng/m^3$ 으로 최대값을 보인 1988년보다 1/2수준이하로 줄어들었다. 1992년의 납농도, $250ng/m^3$ 은 무연휘발유만을 사용하는 일본(오사카, $80ng/m^3$)이나 극히 일부만 사용하는 미국(시카고, $60ng/m^3$)보다는 아직 높으나 무연휘발유를 주로 사용하는 프랑스나 영국과는 같거나 오히려 낮은 값이다. 이와 같은 변동추세는 무연휘발유 도입에 따른 납의 배출량 감소때문이며, 무연휘발유 공급이 전면 중단되는 1993년 이후에는 납농도가 더욱 낮아질 전망이다.

2. 만일 무연휘발유가 도입되지 않고 모두 유연을 사용하였다면 87년보다 휘발유소모량이 5배증가했음에 비추어 1993년 서울의 납농도는 최대로 1,500 ng/m^3 까지 올라가 서울은 납오염도가 가장 심한 도시가 되었을 것으로 예상된다.

3. 지금까지의 서울대기중 납의 주된 배출원은 국내에서 소모되는 유연휘발유이었다. 이 외에 국내 석탄연소시 배출되는 납의 기여도 상당한데 특히 겨울철이 더욱 그러하다. 또한 이는 중국배출 오염물이 우리나라 대기질에 상당히 영향을 줄 것이라는 지금까지의 추측은 서울대기의 납오염에는 적용되지 않는다는 것을 의미한다. 그러나 앞으로 국내 납의 배출량이 줄어들고 또 중국의 배출량이 증가할 경우 상황은 따라 달라질 수 있다.

4. 서울 대기중의 납농도가 여름철에는 낮고 겨울철에는 높은 독특한 계절변동을 보이는데 이는 겨울철에 집중된 석탄연소배출납과 여름철에 우세한 강수에 의한 납의 씻김효과가 복합적으로 작용한 결과로 보인다.

감사의 글

이 연구는 1992년도 교육부 기초과학육성연구비(BSRI-92-331)의 지원에 의한 것이며 이에 감사드리는 바입니다.

참 고 문 헌

- 서울특별시(1990) 서울환경현황, p.257.
 손동현, 권창호, 정원태, 허문영(1991) 한국대기보전학회지 7, pp.17-22.
 이용근, 맹현재, 이보경, 황규자(1989) 형광 X-선에 의한 대기 부유분진 중 미량성분의 측정

- (1), 한국대기보전학회지, 5(2), pp.21-29.
- 허주원(1992) 우리나라 대기중 납 안정동위원소비의 측정과 대기 오염물 추적자로서의 유용성에 관하여, 석사학위논문, 연세대학교 대학원, p.68.
- Lee, Yong-Keun, I.H.Ko, K.J.Whang and D.S.Lee (1992) Elemental Abundance in Coal: Their Determination by ICP-MS, Proc. 9th World Clean Air Congr.,(1991.9, Montreal Canada), 2,IU-15.08, p.9.
- Nriagu, J. O.(1978) Lead in the Atmosphere, In : "The Biogeochemistry of Lead in the Environment", J.O. Nriagu ed., Part A, 137-174
- Nriagu, J.O.(1979) "Global Inventory of Natural and Anthropogenic Emissions of Trace Metals to the Atmosphere, Nature, 279, pp.409-413.
- Nriagu, J.O. and J.M. Pacyna(1988) "Quantitative Assessment of Worldwide Contamination of Air", Nature, 333, pp.134-139.
- O'Conner, B.H, I. Cameron and D.J. Martin. 1990 Atmos. Environ. 24B, 413-417