

大氣中 重金屬의 粒徑分布에 關한 研究

Studies on Particle Size Distribution of
Heavy Metals in the Atmosphere

孫 東 憲* 姜 春 遠

Dong-Hun Sohn, Choon-Won Kang

Abstract

Atmospheric particulate matter (A.P.M.) was collected on quartz fiber filters from March 1985 to May 1986 according to particle size using Andersen high-volume air sampler, and 6 heavy metals (Fe, Mn, Cu, Ni, Zn, Pb) in these particulates were analyzed by atomic absorption spectrophotometry.

The arithmetic mean concentration of A.P.M. was $195.57 \mu\text{g}/\text{m}^3$. The arithmetic mean concentrations of 6 metals (Fe, Mn, Cu, Ni, Zn and Pb) were 3385.04, 1451.67, 897.94, 159.68, 127.14 and $59.49 \text{ ng}/\text{m}^3$ respectively. The order of heavy metals contributing to A.P.M. was as follows: $\text{Fe} > \text{Zn} > \text{Pb} > \text{Cu} > \text{Mn} > \text{Ni}$.

These heavy metals were divided into 3 groups according to their particle size distribution. The contents of heavy metals belonging to the 1st group (Fe, Mn) were increased with the particle size. On the contrary, the content of Pb belonging to the 2nd group (Pb) was increased with the decrease in the particle size. The heavy metal contents in the 3rd group (Ni, Cu, Zn) were lowest in the particle size range of 2.0-3.3 μm compared with particles larger or smaller than this range.

The seasonal variation of heavy metal concentration were as follows: Fe and Mn contents were highest in spring, but Ni and Pb contents were highest in winter.

Statistical analysis showed that there was a significant correlation between A.P.M. and Fe in coarse particles, meanwhile between A.P.M. and Pb in the case of fine particles.

1. 緒 論

大氣中에 存在하고 있는 浮遊粉塵中에는 여러 가지 有害性 物質, 즉 多環芳香族炭化水素, 重金屬 및 陰이온등이 汚染源에서 放出되어 粉塵中에 吸着, 混在되어 있기때문에 大氣汚染研究에 있어서 많은 研究의 對象이 되어왔다. 多環芳香族炭

化水素나 重金屬은 人體에 發癌物質로서 作用되며, 陰이온과 같은 것은 요즘 問題視되고 있는 酸性雨를 招來한다. 이러한 浮遊粉塵에 의한 大氣汚染의 實態를 把握하는데 있어서 浮遊粉塵의 濃度, 化學組成 뿐만 아니라 粒徑分布에 關해서도 有機的인 考察이 반드시 이루어져야한다. 왜냐하면, 發生源의 차이에 의해서 粒徑도 달라지

* 中央大學校 藥學大學 : College of Pharmacy, Chung-Ang Univ.

며, 그 粒徑에 따라서 人體에 미치는 影響도 다르고, 環境汚染에 미치는 負荷도 달라지기 때문이다. 특히 1.1 μm 이하의 粒子는 肺胞內에까지 沈着하여 人體에 傷害를 일으키게 된다.

大氣中 浮遊粉塵의 一般의 粒徑分布(重量濃度を 基準)는 粒徑 2 μm 를 境界로 해서 그 兩側에 peak 를 갖는 bimodal 한 分布型을 갖는다는 것이 알려져 있다.¹⁾ 2 μm 이상에 많이 分布되어 있는 粗大粒子(coarse particle)는 주로 土壤粒子·海鹽粒子·岩石의 風化등과 같은 自然發生源으로부터 生成되고, 2 μm 이하에 많이 分布되는 微細粒子(fine particle)는 生産工場 化石燃料의 燃燒등 人工發生源에 의한 1次粒子나 大氣中에서 gas 로부터 粒子化된 2次粒子가 있다.

環境大氣中의 이러한 浮遊粉塵의 人體에 대한 影響을 檢索하는 경우, 먼저 浮遊粉塵中에 含有된 有害成分의 粒徑別分布를 알고, 肺內 沈着率 이 높은 微細粒子에 含有된 有害成分의 濃도와 分布를 알 必要가 있다.

이에 本 研究에서는 發生源의 種類를 糾明하고 人體에 대한 影響을 評價하는데 寄與 하고자 大氣浮遊粉塵中의 重金屬의 粒徑分布와 그 季節的 變動을 調査하였다.

2. 實驗方法

2.1. 試料의 捕集

1985年 3月부터 1986年 5月까지 12回에 걸쳐 Andersen high-volume air sampler (D-ylec-柴田製, Model AH-600, Model HVC-1000)를 使用하여 서울市 銅雀區 所在 中央大學校藥學大學 4층 屋上에서 捕集하였다. 捕集濾紙로 石英纖維濾紙(pallflex product corp.製, stage 1~4; type 2,500 QAST, 圓型 ϕ 30 cm, back-up; type AHQ-630, 20 \times 25 cm)를 附着하여 48時間동안 566 ℓ /min의 流量으로 吸引하여 7 μm 以上(S-1), 3.3~7.0 μm (S-2), 2.0~3.3 μm (S-3), 1.1~2.0 μm (S-4), 1.1 μm 以下(back-up)의 5段階別로 捕集하였다.

石英纖維濾紙는 捕集前에 Na_2SO_4 飽和 水溶

液의 恒溫, 恒濕 desiccator에 保管하여 恒量이 되게한 後 秤量하였으며, 捕集後에는 前記 desiccator 內에서 24時間 保管後 秤量하여 重量差에 의하여 粉塵量을 算出하였다.

2.2. 分析方法

stage 1 (S-1)로부터 stage 4(S-4)까지의 濾紙에 捕集된 粉塵은 全體의 1/8 量을, back-up 濾紙에 捕集된 粉塵은 ϕ 40 mm의 belt-punch 로 두점으로 접은 濾紙를 잘라내어 分析에 使用하였다. 試料用 濾紙를 1시간동안 低溫灰化(高周波出力 200 W, 酸素流量 100 ℓ /min)하고 灰分을 10% HNO_3 溶液 100m ℓ 로 1시간 hot plate 上에서 加熱溶解시켰다. 溫時濾過하여 低溫에서 蒸發하여 乾固시킨후 0.5N- HNO_3 溶液으로 溶解하여 試驗溶液으로 하고 이를 原子吸光光度法으로 定量하였다.

3. 結果 및 考察

3.1 浮遊粒子狀物質과 重金屬의 濃度

1985年 3月부터 月1回씩 12回에 걸쳐 捕集된 浮遊粒子狀物質의 濃도와 그중에 含有된 重金屬의 濃도는 표 1과 같다. 捕集期間동안 浮遊粒子狀物質(Atmospheric particulate matter 以下는 A.P.M.로 略함)의 濃도는 47.54~425.64 $\mu\text{g}/\text{m}^3$

Table 1. Concentrations of A.P.M. and heavy metals

Sampling Date	Concentration						
	A.P.M.	Fe	Zn	Pb	Cu	Mn	Ni
850320	216.41	4343.80	1123.33	314.46	** -	170.44	58.25
850515	189.62	4320.86	1816.11	289.42	190.23	154.25	86.34
850619	146.80	1620.35	707.21	593.09	143.78	80.78	27.91
850717	96.74	1724.55	1278.71	886.63	194.35	30.64	64.31
850918	47.54	1943.26	1323.52	571.97	29.38	62.40	50.88
851016	233.05	6751.55	1880.50	758.46	270.61	144.12	71.89
851120	98.11	1936.02	983.05	577.54	21.15	52.91	48.29
851221	222.56	3651.52	1366.50	1136.47	102.85	109.26	88.10
860122	195.81	2257.95	1499.23	1749.57	54.70	163.11	63.40
860319	277.24	3124.70	2259.53	622.62	284.81	163.45	37.29
860416	426.64	6266.78	2159.97	946.03	111.01	266.60	86.82
860521	196.38	2679.44	1052.41	1186.85	353.45	127.74	30.38
Mean	195.57	3385.04	1451.67	897.94	159.68	127.14	59.49
*C%		1.73	0.74	0.46	0.08	0.07	0.03

$$*C\% : \text{Contribution \%} = \frac{\text{Heavy Metal}}{\text{A.P.M.}} \times 100$$

** - : not determined

의 範圍를 가지며, 平均濃度는 $197.57 \mu g / m^3$ 로서 1982년 國立環境研究所에서 報告²⁾된 서울市 平均濃度 $185 \mu g / m^3$ 와 類似한 값을 나타내었다.

各 重金屬이 A.P.M.에 寄與하는 程度를 比較하면 $Fe > Zn > Pb > Cu > Mn > Ni$ 과 같다. Fe가 1.72%로서 가장 많은 부분을 차지했고, 주로 자동차등과 같은 人工發生源에 起因된다고 알려진 Pb와 Zn이 다른 금속에 비해 상당한 영향을 주고 있었다.

鐵鋼工業 등이 位置한 工業地域에서 比較的 放出量이 높은 것으로 알려진 Cu와 Mn, 주로 병커 C油等 石油類 燃燒에 起因된다고 알려진³⁾ Ni의 寄與率이 적은 것은 試料의 捕集場所가 住宅地域이라는 地域的 特性때문이라고 생각된다.

3.2 粒徑分布

粒徑分布를 나타내는데 있어 Andersen high

-volume air sampler가 大略的인 粒徑分布를 測定할 수 있는⁴⁾ 特性에 着眼하여 各 化學成分의 粒徑分布를 다음의 방법으로 나타내었다. sampler의 各 段階에서 捕集된 A.P.M. 中の 化學分量을 全 段階에서 捕集된 A.P.M. 中の 量으로 나눈 값(WT%)을 縱軸으로 하고, 粒徑을 對數로 취하여 橫軸으로 하고, 粒徑分布를 구하였다. 또한 各 粒徑測定值를 큰 順으로 累積頻度를 對數正規確率紙上에 plot하여 直線을 구하고 50%의 累積%를 갖는 粒徑, 즉 質量中央徑(Mass median diameter)을 구하여 표 2에 표시하였다.

그림 1에서와 같이 A.P.M.의 粒徑分布는 粗大粒子側과 微細粒子側에서 높은 含量을 나타내었다. 이는 다른 地域에서 調査된 都市大氣中의 一般的인 分布型⁵⁾과 잘 一致되었다. 하지만 MMD가 3.86인 것처럼 粗大粒子側에 좀 더 偏重되어 있음을 알 수 있다.

Table 2. Particle size distribution of A.P.M. and heavy metals.

	Particle size	Particle size					μm
		< 1.1	1.1~2	2~3.3	3.3~7	7 <	
A.P.M.	$\mu g / m^3$	50.74	24.65	16.71	36.37	67.11	
	WT%*	25.94	12.60	8.54	18.61	34.31	
	Cum.%**	0	25.94	38.55	47.09	65.69	
	MMD				3.80		
Fe	ng / m^3	470.97	363.01	385.39	679.50	1513.17	
	WT%	13.91	10.72	10.59	20.07	44.70	
	Cum.%	0	13.91	24.64	35.22	55.30	
	MMD				5.80		
Mn	ng / m^3	9.04	21.80	20.53	27.22	48.54	
	WT%	7.11	17.15	16.15	21.41	38.18	
	Cum.%	0	7.11	24.26	40.41	61.82	
	MMD				4.40		
Pb	ng / m^3	472.14	134.80	95.85	72.16	142.40	
	WT%	51.47	14.69	10.45	7.87	15.52	
	Cum.%	0	51.47	66.16	76.61	84.48	
	MMD		1.30				
Cu	ng / m^3	40.23	38.60	23.48	18.29	26.01	
	WT%	27.44	26.33	16.02	12.48	17.74	
	Cum.%	0	27.44	53.77	69.78	82.26	
	MMD			2.71			
Zn	ng / m^3	484.53	350.09	185.18	225.56	206.31	
	WT%	33.38	24.12	12.76	15.54	14.21	
	Cum.%	0	33.38	57.49	70.25	85.79	
	MMD			2.01			
Ni	ng / m^3	24.24	7.90	6.36	8.50	12.48	
	WT%	40.75	13.28	10.69	14.29	20.98	
	Cum.%	0	40.75	54.04	64.73	79.02	
	MMD		1.86				

*WT% : $\frac{\text{Amount collected in each stage}}{\text{Total Collected amount}} \times 100$

**Cum.% : Cumulative %

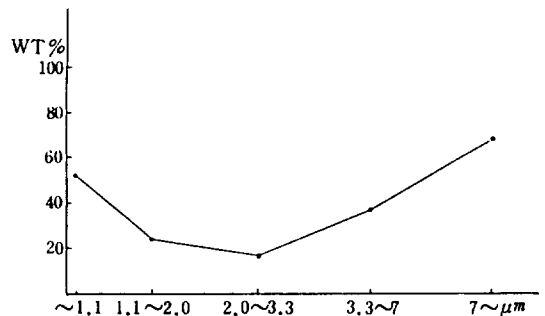


Fig.1 Particle size distribution of A.P.M.

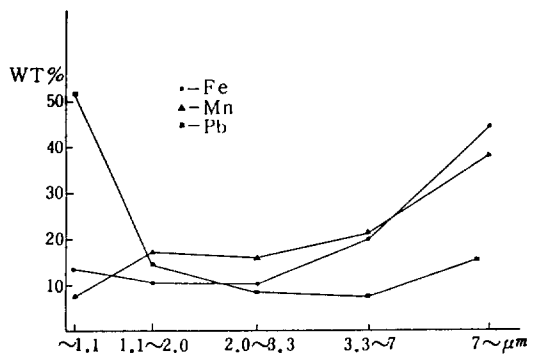


Fig.2 Particle size distribution of Fe, Mn and Pb.

Fe와 Mn은 그림 2에서처럼 粗大粒子側에서 높은 含量을 나타내었다. 주로 自然發生源에 起

인된 粗大粒子에 의한 것으로 생각된다. Mn의 경우, 化石燃料의 添加劑나 鐵鋼工業等 人工發生源에서 放出되는 것과, 土壤粒子等과 같은 自然發生源에서 由來되는 것이 있다.⁶⁾ Mn의 粒徑分布가 日本에서 報告된^{7),8)} 바에 의하면 粗大粒子側과 微細粒子側 兩側에서 높은 含量을 나타낸다고 報告하였지만, 1984년 金 등이 報告한⁹⁾ Mn의 粒徑分布도 本 研究結果와 같이 粗大粒子側에 주로 偏重하는 形態를 이루었다. 이는 日本의 分布型과는 다른 形態의 粒徑分布를 갖는 것으로 생각된다. 또한 1986년 許¹⁰⁾ 등은 Mn이 다른 重金屬에 비하여 人工發生源에 의한 寄與보다 自然發生源에 의한 寄與가 큰 金屬이라고 報告하였다.

반면 Pb는 MMD가 1.30으로 상당히 작았으며 微細粒子側에서 많은 含量을 나타내었다. Pb는 주로 自動車 燃料인 gas line에 添加되는 四에칠鉛이 燃燒되어 放出되는 것에 起因해서 微細粒子側에 많이 分布한다고 생각된다.

Ni, Cu, Zn의 粒徑分布는 그 MMD가 各各 1.86, 2.71, 2.01로서 粗大粒子와 微細粒子를 區分하는 粒徑인 2 μ m内外이었다. 그리고 Zn과 Ni이 3.3~2.0 μ m. Cu는 3.3~7 μ m 사이에서 各各 가장 낮은 含量을 보였다. 위의 結果로부터 粗大粒子側과 微細粒子側에서 含量이 增加하는 形態임을 알 수 있다.

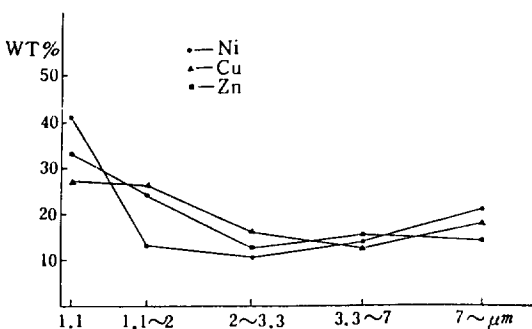


Fig.3 Particle size distribution of Ni, Cu, and Zn.

以上の 結果로부터 粒徑分布는 다음의 3가지 形態로 大別할 수 있다.

- a) 分布가 粒徑이 큰 쪽에 偏重되어 있는 것 ... Fe, Mn

- b) 分布가 粒徑이 작은 쪽에 偏重되어 있는 것 ... Pb
- c) 2 μ m前後를 分岐點으로 兩側에 分布되어 있는 것 ... Cu, Ni, Zn, A.P.M.

3.3 季節的 變動

一般的으로 浮遊粒子의 肺內 沈着率은 粒徑이 작아질수록 增加한다. 2 μ m以下の 微細粒子는 呼吸器의 氣管支以下 肺胞까지 沈着된다. 이러한 微細粒子가 A.P.M.에서 차지하는 含量을 구하는 것이 呼吸器에 대한 影響을 評價하고 大略的인 粒徑分布를 推定하는데 有用하다. 微細粒子가 A.P.M.에 寄與하는 程度를 다음의 F/T ratio로써 定義하였다.

$$F/T \text{ ratio} = \frac{\text{Fine particle}}{\text{Coarse particle} + \text{Fine particle}}$$

3.3.1 A.P.M.의 季節的 變動

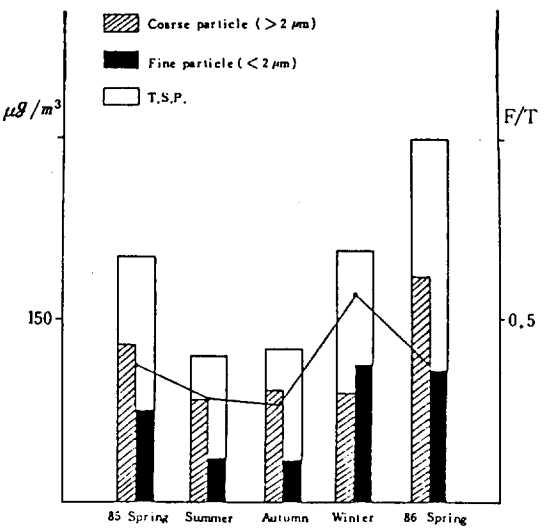


Fig.4 Seasonal variation of A.P.M., coarse, fine and F/T ratio.

그림 4와 같이 봄에 가장 높은 濃度를 나타내었다. 특히 粗大粒子가 다른 季節에 비하여 높은 濃度를 보였다. 이는 溝畑 朗 등이 報告한¹¹⁾ 바와 같이 봄에 中國大陸의 砂漠地帶에서 發生한 모래바람이 移動性 低氣壓에 의해 4~5km의

高層까지 불어올려지게 되고, 上空의 강한 zet 氣流에 의해서 韓國과 日本의 上空까지 移動해 오는 黃砂現狀에 起因한다고 본다.

반면 여름에 가장 낮은 濃度を 나타낸 것은 rain out 等에 의한 除去效果에¹²⁾ 의한다고 생각된다. 粒子狀 物質의 rain out에 의한 除去는 粒徑이 커질수록 쉽게 除去된다는 事實과 잘 一致한다.

微細粒子는 겨울에 가장 높은 濃度を 나타내었다. 이는 주로 暖房等에 使用되는 化石燃料의 燃燒에 起因된다고 생각한다.

3.3.2 重金屬의 季節的 變動

各 重金屬의 季節別 濃度變化와 F/T ratio의 變化는 그림 5와 같다. 주로 自然發生源에 起因된다고 推定되는 Fe와 Mn은 다른 季節에 비해 봄에 높고, 여름에 낮은 濃度を 보였다. 또한 自動車와 排氣가스等에 起因된다고 믿어지는 Pb와 石油類의 燃燒에 起因된다고 推定되는 Ni은 겨울에 가장 높은 濃度を 보였다. 특히 Pb의 경우, 겨울을 除外한 다른 季節의 濃도가 一定한 範圍를 갖는 것으로부터 季節에 관계없이 一定한 發生源이 存在한다는 事實을 推定할 수 있다.

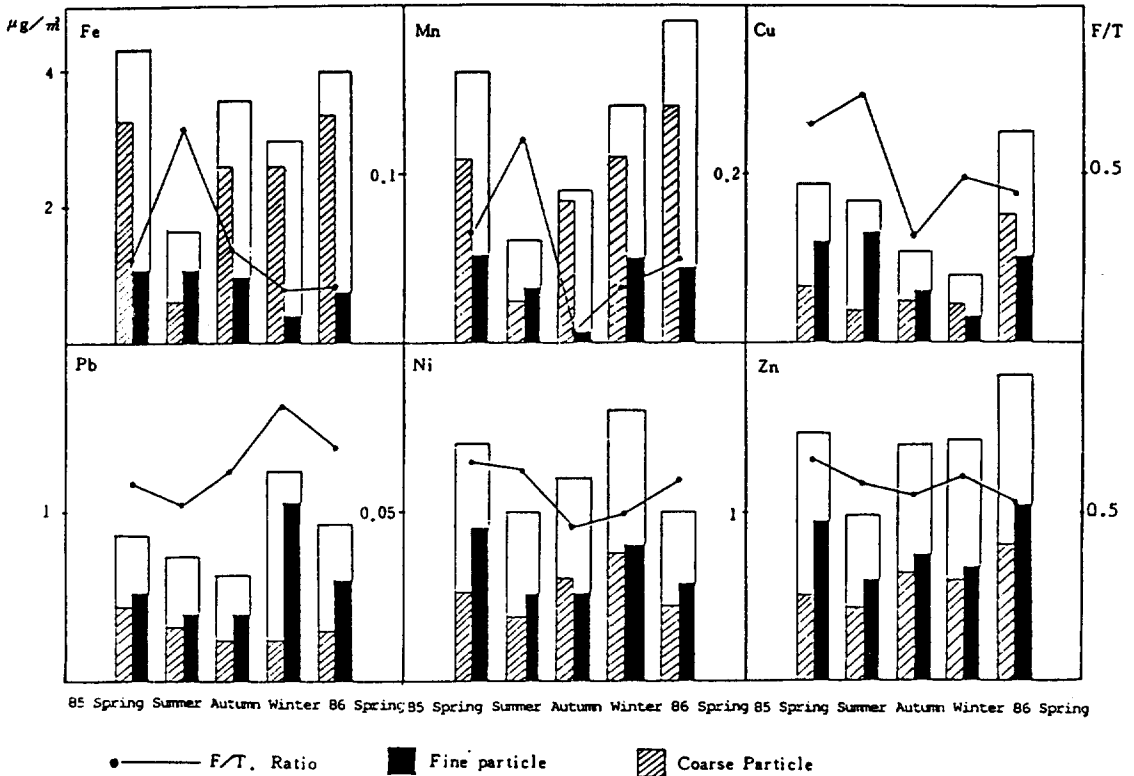


Fig.5 Seasonal variation of heavy metals.

3.4 A.P.M.과 重金屬의 相關性

A.P.M.과 各 重金屬間의 相關性은 표 3과같이 粗大粒子의 경우 Zn, Cu, Mn, Fe에서 相關性을 나타내었다. 특히 Mn과 Fe는 A.P.M.과 各各 0.8, 0.82 또한 두 重金屬 사이에서는 0.9의 큰 相關性을 보였다. 이와같은 결과는 두 金

屬의 發生源이 類似하다는 特性을 立證하는 結果라고 생각된다. 표 4와같이 微細粒子側에서는 A.P.M.과 Ni, Zn, Pb가 相關性을 나타내었다. 各 重金屬의 相關性은 微細粒子側에서는 Pb와 Ni, Zn사이에, 粗大粒子側에서는 Pb와 Cu를 除外한 다른 重金屬과 Fe사이에 相關性을 나타내었다.

Table 3. Correlation coefficients between A.P.M. and heavy metals (coarse particle)

	A.P.M.	Ni	Pb	Zn	Cu	Mn	Fe
A.P.M.		0.10	0.13	*0.58	*0.50	*0.80	*0.82
Ni			0.26	0.18	0.39	0.38	*0.53
Pb				0.23	*0.53	0.00	0.11
Zn					0.36	*0.55	*0.58
Cu						0.30	0.22
Mn							*0.90
Fe							

Table 4. Correlation coefficients between A.P.M. and heavy metals (fine particle)

	A.P.M.	Ni	Pb	Zn	Cu	Mm	Fe
A.P.M.		*0.52	*0.59	*0.76	0.15	0.35	0.20
Ni			*0.66	*0.66	0.16	0.39	0.37
Pb				0.34	0.26	0.48	0.05
Zn					0.12	0.44	0.06
Cu						0.17	*0.63
Mn							0.22
Fe							

4. 結 論

大氣中 浮遊粒子狀物質(A.P.M.)과 重金屬의 濃度, 粒徑分布 및 季節的 變動을 調査하기 위하여 1985년 3월부터 1986년 5월까지 서울市 銅雀區 所在 中央大學校 藥學大學 4층屋上에서 大氣浮遊粒子狀物質을 Andersen high-volume air sampler를 使用하여 粒徑別로 捕集하고 이를 低溫灰化後 HNO₃로 前處理하여 原子吸光度法으로 定量하여 다음과 같은 結果를 얻었다.

1. A.P.M.의 平均値는 195.57 μg/m³ 이었으며 Fe는 3885.04 ng/m³, Zn은 1451.67 ng/m³, Pb는 897.94 ng/m³, Cu는 159.68 ng/m³, Mn은 127.14 ng/m³, Ni은 59.49 ng/m³ 이었다. A.P.M.에 대한 各 重金屬의 寄與率의 順序는 Fe > Zn > Pb > Cu > Mn > Ni 이었다.

2. A.P.M.과 各 重金屬의 粒徑分布를 調査

한 結果 그 分布特性에 따라서 3가지로 大別 할 수 있었다.

3. A.P.M.의 濃度는 봄에 가장 높고, 여름에 가장 낮았다. A.P.M. 중의 粗大粒子의 濃度는 봄에 가장 높고, 微細粒子의 濃度는 겨울에 가장 높았다.

4. Fe와 Mn의 濃度는 A.P.M.의 경우와 같이 봄에 가장 높고 여름에 가장 낮았다. 반면에 Ni과 Pb의 濃度는 겨울에 가장 높고 여름에 가장 낮았다.

5. A.P.M.과 各 重金屬間의 粒徑別 相關性은 Fe가 粗大粒子側에서만 相關性을 보인 반면, Pb는 微細粒子側에서만 相關性을 보였다.

6. 重金屬 相互間의 相關性은 Fe와 Mn이 주로 粗大粒子側에서, Ni과 Pb는 주로 微細粒子側에서 相關性을 보였다. (原稿接受 '86.10.22)

참 고 문 헌

1. 笠原三紀夫・高橋幹二・島田學(1984), 大氣中 粒子狀物質의 發生源의 同定と 寄與率의 推定, 大氣汚染學會誌, 19, 5, 337~358.
2. 國立環境研究所(1982), 大氣中 浮遊粉塵의 成分에 關한 調査研究, 國立環境研究所報, 4, 27~47.
3. 溝烟 朗外 3人, (1980), 堺における 大氣浮遊粒子狀物質中의 諸元素의 發生源의 同定 (I), 大氣汚染學會誌, 15, 5, 198~206.
4. 孫東憲, (1984), 서울市 大氣浮遊粉塵中 Benzo[a] pyrene, 無機陰이온 및 重金屬의 濃度, 中大論文集, 28, 59~76.
5. 角脇 恰, (1980), 浮遊粉じんによる 都市大氣汚染バックグラウンド, 空氣清淨, 18, 1, 1~9.
6. 藤村 滿外 3人, (1978), 粒子狀物質および 微粒元素의 粒徑別學動, 大氣汚染學會誌, 13, 7, 280~288.
7. 佐藤民雄, (1980), 浮遊粉じんおよび金屬의 季節別粒徑分布, 長野縣衛企研報告, 2, 60~36.
8. 松下秀鶴外 3人, (1980), 大氣浮遊粉子に

- 含まれる多環芳香族炭化水素と重金屬の粒徑別組成分布, 大氣汚染學會誌, 15, 2, 45 ~ 52.
9. 金旻永外 3人, (1984), 環境大氣中 粒子狀物質에 含有된 重金屬의 粒徑別組成分布에 關한 研究, 서울特別市 保健環境研究所報, 20, 255 ~ 274.
10. 許文寧, 金滢春, 孫東憲, (1986), 粒子狀物質中 金屬成分의 特性化에 關한 研究, 韓國大氣保全學會誌, 2, 2, 289 ~ 297.
11. 溝烟 朗, 眞室哲雄, (1978), 黄砂エアロゾルに關する二, 三の知見
大氣汚染學會誌, 13, 7, 31 ~ 39.
12. 高芝芳裕外 6人, (1975), 浮遊粉じんに關する研究, 三重縣公害センター年報, 3, 116 ~ 723.