

“PbO₂ Candle method에 의한釜山市内 大氣 汚染度 調査

環境調査科

劉殷哲 · 曹正九 · 金光洙 · 洪性洙 · 崔圭相

A study on the Sulfation rate by PbO₂ Candle method in Pusan Area.

Environmental Research Division

E. C. YOO, J. G. CHO, K. S. KIM, S. S. HONG, G. S. CHOI

Abstract

This Study was carried out to investigation on the Sulfation rate by PbO₂ Candle method at 20 sites in the Pusan Area, during the period from Jan, 1985 to Dec, 1989.

The results obtained were as followed;

1. It was 0.895 ± 0.11 , 0.697 ± 0.14 , 0.602 ± 0.10 and 0.256 ± 0.04 ng SO₃/day/100cm³ the highest annual average of Sulfation rate in the Industrial, Commercial and Residential, Green Belt, respectively.
2. It showed the highest monthly average of sulfation rate from Dec. to Feb. and the lowest monthly average of sulfation rate from Jul. to Oct. in the each regional.
3. The sulfur oxide concentration is the highest in the winter and the lowest in the summer, while their is similarity between spring and Fall.
4. As the results of 1081 measurement in the investigation showed a Background level of sulfur oxide pollution degree 38.4% of number of samples, while less than heavy 0.8% of number of samples.
5. The sulfur oxide concentration in the winter was found to be 1.4~1.8 times higher than in summer.
6. From cardinal point of Sô-myon, the sulfur oxide concentration was found to be higher for SW direction than others in the range of 3~12km
7. It could be obtained slight 46.0%, Background level 38.4%, Moderate 15.4%, Heavy 0.2% in the whole area.

I. 緒 論

대기중의 汚染物質들은 낮은 成層圈에 존재하다가 地上生物과 作用 또는 水中에 용해되며, 每日 數百萬 pound의 gas상 汚染物質을 放出하는데도 우리는 조금도 不安을 느끼지 않고 있다. 그러나 이들 gas들은 潛行性으로 疾病이나 環境에 損傷을 주게되는데 이러한 gas의 主排出源은 에너지 生産이며, 다음은 石油 및 化學工業이다. 이들 gas중 黃酸化物은 일산화탄소, 탄화수소, 질소산화물, 옥시단트와 함께 대표적인 대기오염 물질이며, 유독성, 침투성때문에 오염 물질중 가장 위험한 물질로 취급되고 있다. 黃酸化物(SO_2)은 대기오염의 중요한 지표이며, 이 gas는 石炭에 含有된 硫黃의 연소에 의하여 生成된 SO_2 가 $\rightarrow SO_3 \rightarrow SO_4$ 로 대기중에서 酸化되는데 이중 地球로 降水될 때 빗물에 녹아 pH가 酸性이 되면서 토양과 수질에, 또한 動·植物에 영향을 준다. SO_2 는 무색, 불연성의 자극취를 갖는 기체로 대기중에서 酸化되어 SO_4 가 되며 이것은 강한 흡습성을 갖기 때문에 대기중에서 쉽게 물을 흡수하여 황산 미스트가 되기도하고 다른 물질과 和合하여 황산염으로 되기도 한다.

독일, 영국등 공업국가에서 發生한 SO_2 가 바람을 타고 스칸디나비아 諸國에 pH4 程度의 酸性雨를 내리게 하였으며, 또한 北美工業地域에서도 Canada와의 사이에 同一한 문제가 발생하고 있다. 이로 인하여 이태리 Venice에 石油像이 損傷되고 대리석 건물이나 조각에 큰 피해를 주고 있고, 人間에게는 酸 그 자체가 肺에 損傷을 주며, acid aerosol이 微粒子에 吸着되어 肺組織에 浸透하여 침투한다. SO_2 는 肺疾患" 환자에게는 매우 重要하며, NAAQS의 SO_2 기준은 0.03ppm(24시간 평균)로 정하고 있다.

한편 대기속에 함유된 黃酸化物(SO_2 , SO_3)의 測定法으로서 대표적인 로자널린法(West-Gaeke 法), 적산적으로 SO_3 汚染度(Sulfation rate)를 구하는 二酸化鉛法, 대기오염의 모니터링을 위해 이용되는 연속측정법(전도율법), 황산 미스트의 측정법등이 있다. 이들 測定方法中 自動測定시스템을 가진 大氣汚染自動測定剛은 高價이며, 유지관리비용이 많이 들며, 최소한의 測定地點에서의 測定剛으로 平均的 汚染을 把握할 수 밖에 없다. 이와같은 관점에서 볼때 적산분석법의 하나인 二酸化鉛法은 여러가지 많은 단점은 있지만 운반및 설치가 간편하며 경비도 저렴한 장점 때문에 世界 여러도시에서 가장 오래동안 사용되었고 자료의 축적도 풍부하며 疫學調査에서의 汚染指標로서 그에 관한 유용성이 公중위생상 확인된 예가 있다.¹⁾ 우리 연구소에서는 부산시 행정구역내 20개소의 測定地點을 設定하여 정기적이고 지속적인 모니터링을 실시하여 체계적인 大氣汚染防止對策樹立에 基礎資料로 活用코자 하였다.

II. 調査對象 및 方法

1. 調査對象

本 調査對象은 釜山市內 一圓에 總 20個 地點이며, 地域別로는 住居地域 7個所, 商業地域 5個所, 工業地域 4個所, 綠地地域 4個所等이다.

西面로터리를 基點으로 3km이내 地域 2個所, 6km이내地域 6個所, 9km이내地域 6個所, 12 km이내地域 5個所로 調査對象地點은 圖1과 같다.



Fig 1. Sites of sampling station

2. 調査期間

1985年 1월부터 1989年 12월까지 5年間 調査期間을 1個月을 測定단위로 每月 測定하였으며 측정단위별 조사기간은 1個月 程度였다.

3. 試料採取

Cylinder(PVC제질)는 외경 10cm, 길이 10cm의 PVC원통으로, tragacanth 고무용액 5ml를 綿布(산호라이드보로도 60번, 10cm X 10cm)에 바르고, 이것을 원통에 감아서 건조시켜, 二酸化鉛 4g 을 적당한 용기에 넣고, tragacanth 고무용액 3ml를 가해서 균일한 페이스트(풀)로 한다. 이 페이스트 전부를 brush로 원통 綿布上의 100cm² 면적에 발라, 실온에서 綿布面을 건조시킨후, 데시케이터에 넣어 적어도 36hr를 방치한다.

二酸化鉛 원통을 쉘터(백엽상 또는 원통루버)를 사용해서 비에 젖지 않도록하고 大氣中에 방치한다.(圖 2 참조) 설치장소는 연돌 기타 국소오염원에 근접되지 않을 것, 수평선보다도 약 45도 이상 장애물이 나와있지 않는 곳을 선정한다."

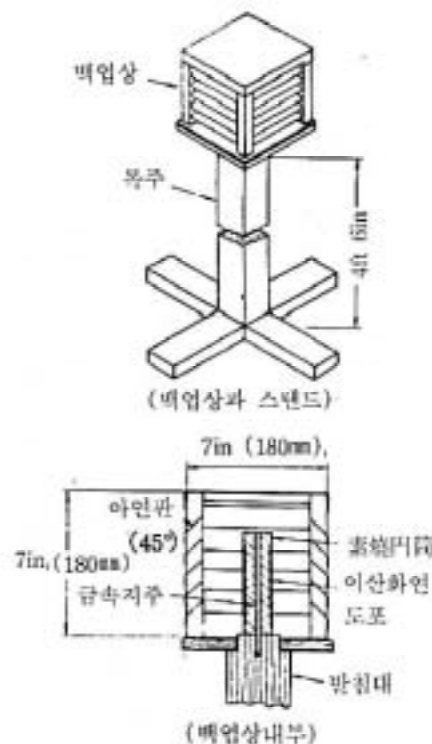


Fig 2. Configuration of shelter

4. 分析方法²⁶⁾

各 地點別로 1개월간 폭로한 Candle을 회수하여 Lab에서 다음과 같이 실험하였다.

PbO₂원통을 대기중에 1개월(필요시에는 10일간) 방치 시킨 후에 綿布마다 PbO₂를 벗겨 PbO₂의 塗布면적을 계산한 후 1% Na₂CO₃용액 50ml를 綿布와 함께 비이커에 넣어 1시간 수욕상에서 가열하고 다음에 물로 전량 100ml되게 한 다음 여과(No.5C)한다. 여과액 40 ml를 눈금있는 시험관에 넣어서 2,5-디니트로페놀을 지시약으로 5% HCl로 중화시킨 후 증류수로서 전량을 정확히 50ml로 하고 그것을 시험용액으로 한다.

표준용액과 시험용액 각 5ml를 취해, 초산완충용액 5ml, 95% 에탄올 10ml, 크로라닐산 바륨 0.1g 을 가하여 10분간 진탕한 다음 여과하여 530nm의 파장에서 흡광도를 구했으며, 대조액은 대기와 차단하여 보존한 PbO₂ Candle을 위와 같이 동시에 조작하여 사용하였다. 구하는 황산화물은 mg SO₂/day/100cm²으로 나타내며 다음식에 의하여 구한다.

$$SO_2(\text{mg/day/100cm}^2) = 0.5 \times A/As \times 50/40 \times 100/n$$

n : PbO₂ Candle의 방치일수

III. 結果 및 考察

1. 月別 Sulfation rate : 工業, 商業, 住居 및 綠地等 地域別로 Sulfation rate의 月別변화를 表 1에 나타내었다.

工業地域은 12월부터 2월까지 1.0mg SO₂/day/100cm² PbO₂를 초과하였으며, 12월에 1.065±0.28 mg SO₂/day/100cm²으로 최고치를 보이며, 8월에 0.765±0.19 mg SO₂/day/100cm² PbO₂로서 최저치를 보였으며, 商業地域 및 住居地域도 또한 12월에 各各 1.086±0.18cm² SO₂/day/100cm², 0.738±0.27mg SO₂/day/100cm²으로 최고치를 보이며, 8월에 各各 0.495±0.12mg SO₂/day/100cm², 0.416±0.17 mg SO₂/day/100cm² PbO₂으로 최소치를 나타내었다. 녹지지역은 다른 지역과 달리 최고치와 최저치사이에 큰 차이를 보이지 않았으며, 2월에 최고치인 0.317 mg SO₂/day/100cm²을 나타내며 7월에 0.214mg SO₂/day/100cm²으로 최소치를 나타내었으며, 각 지역별 년간 최고치와 최저치의 편차가 별로 차이가 없는 것은 釜山이 바다와 접해있는 지리적 특성으로 인해, 해풍에 의한 황산으로 汚染物質의 濃度가 희석된 것으로 사료된다.

Table 1. Monthly variation of sulfation rate according as regional group. (1985~1989)

	Industrial	commercial	Residential	Rural
Jan	1.064 ± 0.26	0.735 ± 0.27	0.733 ± 0.18	0.298 ± 0.08
Feb	1.047 ± 0.34	0.745 ± 0.34	0.731 ± 0.19	0.317 ± 0.08
Mar	0.814 ± 0.28	0.600 ± 0.24	0.585 ± 0.17	0.295 ± 0.11
Apr	0.815 ± 0.33	0.620 ± 0.27	0.543 ± 0.22	0.236 ± 0.09
May	0.854 ± 0.24	0.722 ± 0.20	0.615 ± 0.21	0.268 ± 0.11
Jun	0.935 ± 0.27	0.721 ± 0.17	0.622 ± 0.19	0.272 ± 0.14
Jul	0.824 ± 0.25	0.623 ± 0.14	0.549 ± 0.16	0.214 ± 0.08
Aug	0.765 ± 0.19	0.495 ± 0.12	0.416 ± 0.17	0.297 ± 0.19
Sep	0.853 ± 0.23	0.647 ± 0.26	0.530 ± 0.23	0.229 ± 0.13
Oct	0.836 ± 0.20	0.682 ± 0.22	0.547 ± 0.20	0.210 ± 0.08
Nov	0.862 ± 0.35	0.692 ± 0.24	0.612 ± 0.23	0.241 ± 0.17
Dec	1.065 ± 0.28	1.086 ± 0.18	0.738 ± 0.27	0.298 ± 0.12

*Unit : S_o mg/day/100cm³. The value is average from 1985 to 1989.

2. 季節別 黃酸化物濃度 : 黃酸化物의 季節別 濃度는 圖 3과 같으며, 汚染度는 겨울철이 높고 봄, 가을은 거의 비슷하며, 여름철이 낮았다.

地域別로 본 季節別 汚染度는 工業地域에서는 겨울철이 높고 봄, 여름, 가을은 거의 비슷한 수준이며, 商業地域은 겨울, 가을, 봄, 여름순으로 낮으며 住居 地域은 겨울, 봄, 가을, 여름순으로 나타났으며 綠地地域은 계절에 관계없이 거의 비슷한 수준을 나타내고 있다.

겨울철 공업지역에서 최고치 농도는 여름철 최저치 농도의 1.4배, 상업지역은 1.6배, 주거지역은 1.8배, 녹지지역은 1.5배로 거의 비슷한 비율을 보였으며, 그 중에서 상업 및 주거지역이 높은 것은 동절기 난방용에너지의 사용량 증가와 기상조건의 차이 및 강우조건에 따른 washout 효과등 자정작용의 계절적 차이로 보여지며,¹⁾ 地域別, 季節別 黃酸化物質의 汚染度를 살펴볼때 전지역에 걸쳐서 黃酸化物의 汚染度가 별로 큰 차이를 보이지 않는 것은 기상, 기후조건등으로 인한 확산 및 회석작용이 많이 기여한 것으로 사료된다. 따라서 釜山市內의 黃酸化物 濃度는 地域別, 季節別로 뚜렷한 차이를 보이지 않았다.

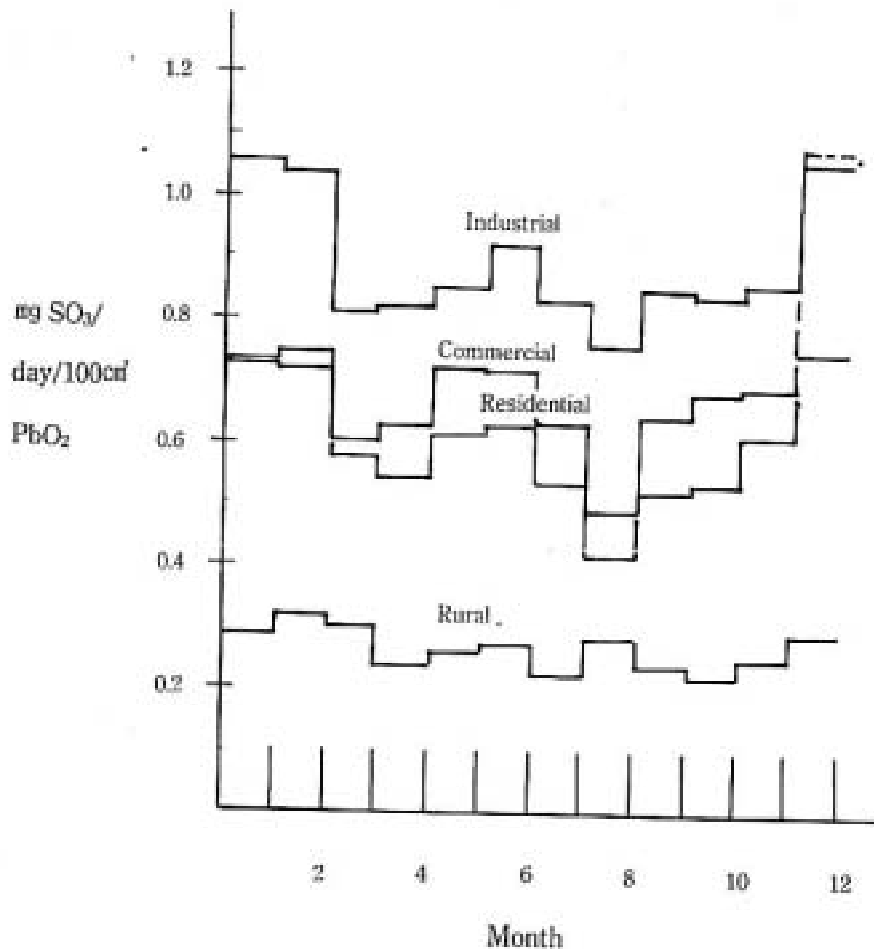


Fig 3. Monthly variation of sulfation rate.

3. Sulfation rate에 따른 公害度 評價

調査된 총 1081개 測定試料로서 본 調査에서는 J.C.Hudson 등의 금속부식의 研究報告에서, "PbO₂법에 의한 SO₂오염도의 判定기준에 적용하여 測定値를 表 2와 같이 評價하였다. 調査된 全地域의 公害度 分布는 表 2와 같이 工業地域에서는 slight가 51.6%로 가장 많으며 Moderate와 Heavy가 各各 35.2%, 0.8%이며 Background level은 12.4%를 나타냈다. 商業地域에서는 slight가 57.0%, Moderate 17.1%, 그리고 Background level이 각 25.9%였으며 住居地域은 slight 55.4%, Moderate 9.8%, Background level이 34.8%를 나타내어 세지역이 유사한 비율을 가지며, 綠地地域의 境遇는 Background level이 85.8%로 월등히 우수하고 slight가 13.8%가, Moderate가 0.4%로 나타났다.

Table 2. Decision standard of sulfur trioxide pollution grade by Lead dioxide method and the frequency rate in Pusan Area.

Pollution value ng/day/ 100cm ³	Numerical SO ₂ Appraisal	Region										
		Industrial		Commercial		Residential		Rural		total		
		No	%	No	%	No	%	No	%	No	%	
None	Below 0.5	Background	21	12.4	68	25.9	117	34.8	199	85.8	415	38.4
First	0.5 to 1.0	Slight	129	51.6	150	57.0	118	55.4	32	13.8	497	46.0
Second	1.0 to 2.0	Moderate	88	35.2	45	17.1	33	9.8	1	0.4	167	15.4
Third	2.0 to 3.0	Heavy	2	0.8	-	-	-	-	-	-	2	0.2
Fourth	3.0 to 4.0	Quarsy severe	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Fifth	4.0 over	Severe	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Total			250	100	263	100	336	100	232	100	1081	100

*No is number of sample.

Table 2를 전체적으로 평가하면, slight 46.0%, Background level 38.4%, Moderate 15.4%, Heavy 0.2% 순으로 나타났으며,釜山市内の 黄酸化物 濃度는 工業地域만 Heavy를 나타내었고, 商業, 住居 및 綠地地域등은 Moderate를 나타내었고, 商業, 住居 및 綠地地域등은 Moderate를 나타내어 서울특별시 보다는 오염도가 낮게 나타났다. 이것은 前述한 바와 같이 釜山의 地理的 特性에 따른 기상·기후 조건에서 기인된다고 사료되는데, PbO₂ 측정법에서 쉘터형상의 차이에서 오는 측정치의 오차와 PbO₂ 시약의 활성도도 문제가 되겠지만, 지리적 특성에 따른 풍속이 확산에 영향을 미치고 있다는 wilson의 연구¹⁰⁾와 기온과 비에 영향에 관한 연구¹¹⁾들이 보고되고 있는바 PbO₂ candle법에 의한 SO₂ 측정법은 이러한 요소들이 가미된 측정법으로서 전국적으로 통일할 필요가 있다고 판단된다.

調査地點別, 年度別 黄酸化物의 汚染現況은 圖 4에서 보여준다.

地點別로 고찰하면 沙上과출소의 경우 85, 86년까지는 環境基準 0.05ppm을 초과하였으나, 87, 88, 89年度는 各各 0.038, 0.035, 0.038ppm*으로 工業地域이지만 그 汚染度가 相當히 낮아졌다.

地域別 各 地點에 對한 黄酸化物의 汚染度를 살펴보면, 工業地域에서는 沙上과출소, 東成産業, 長林洞, 北區廳순으로 낮았으며, 住居地域의 境遇는 特히 沙下區보건소가 他 地點보다 높은 경향을 보이는데 이것은 장림·신평공단 및 사상공단에서 배출되는 오염물질 및 주변 가정에서

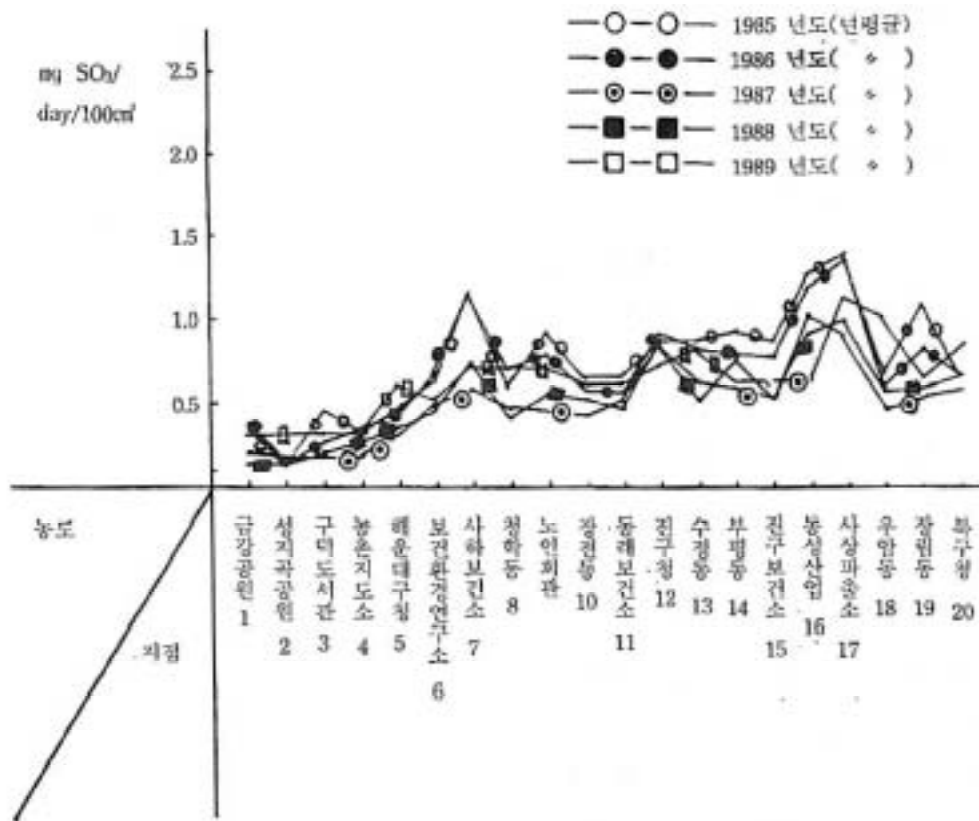


Fig 4. The present situation of each sites. (1985~1989)

사용하는 에너지에 의한 영향인 것으로 사료된다.

*;mg SO₂/day/100cm³ × 0.04 = ppm(SO₂)

IV. 結 論

釜山地域 20個地點에 설치한 PbO₂ candle을 이용해서 1985年 1月부터 1989年 12月까지 5年間 黄酸化物에 의한 Sulfation rate를 測定하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. Sulfation rate에 의한 黄酸化物의 地域別 年平均 濃度는 工業地域이 0.895 ± 0.11mgSO₂/day/100cm³, 商業地域이 0.697 ± 0.14mgSO₂/day/100cm³, 住居 및 綠地地域이 各各 0.602 ± 0.

256±0.04mgSO₂/day/100cm²이었다.

2. 黃酸化物的 月中 最高濃度는 地域에 따라 12月~2月 中에 나타났으며 最低濃度는 7月~10月 中에 나타났다.
3. 季節別 黃酸化物 濃度는 겨울철이 높고 봄, 가을은 거의 비슷하며, 여름철 순으로 낮았다.
4. 黃酸化物の 最高值를 나타낸 겨울철이 最低值를 나타낸 하절기에 비하여 지역별로 1.4~1.8배의 계절변동을 나타냈으나 거의 비슷한 상태였다.
5. 총 1081回 실시한 調査結果에서 Background level이 38.4%, slight가 46.0%가, Moderate 15.4%, Heavy 0.8%로 나타났으며, 工業地域만이 2個 試料에서 Heavy를 나타냈다.
6. 黃酸化物の 濃度를 西面로터리를 基點으로 3~12km 범위지역에서 南西방향에 위치한 地點에서 대개 높은 汚染度을 보였다.

參 考 文 獻

1. 林警澤 編著：環境保健學, 東亞大學校出版部, pp. 153~154.
2. 清水忠彦：大氣汚染研究, 5(1), pp. 9~13 (1970)
3. 朴勝祚 編著：大氣汚染物調査方法, 東和技術, pp. 76
4. APHA Intersociety Committee : Methods of Air Sampling and Analysis, American Public Health Association Washington DC, pp. 685~690(1977)
5. 日本藥學會：衛生試驗法注解, 金原出版(株), 東京 pp. 1128~1138(1983)
6. Arthur, C. S. : Air Pollution
7. 金旻永, 金光振, 崔允燮, 李完鍾:PbO₂ Candle Method 및 Deposit Jar에 의한 서울지역 대기오염도 조사(제21보), 서울특별시 보건환경연구원보, 24 : 272~291(1988)
8. J. C. Hudson, J. F. Stanners : J., Appl. chem., 3, 86, 1954 : Air Pollution in London Mech. Eng. 76, 426
9. B. H. Wildson, F. G. McConnell : J. Soc. Chem. Ind., 53, 385, 1934
10. 寺部本次, 大道貞男：産業環境工學, 30, 17, 1964
11. 寺部本次, 大道貞男：神奈川縣大氣汚染調査研究報告, 5, pp. 31~35