

## 울산공업단지 주변 주거지역의 대기 중 Pb, Cd 및 As 분석

정기호<sup>†</sup> · 이정미\* · 홍성란\* · 이은화\*\*

부산대학교 대학원 화학과, \*부산대학교 환경대학원 환경과학과, \*\*부산대학교 대학원 환경시스템협동과정

### Analysis of Pb, Cd and As in the Ambient Air of Residential Areas in the Vicinity of the Ulsan Industrial Complex

Gi Ho Jeong<sup>†</sup>, Jung-Mi Lee\*, Sung-Ran Hong\*, and Eun-Hwa Lee\*\*

Department of Chemistry, Graduate School, Pusan National University, Busan 609-735, Korea

\*Department of Environmental Sciences, Graduate School of Environment, Pusan National University, Busan 609-735, Korea

\*\*Interdisciplinary Program of Environmental System, Graduate School, Pusan National University, Busan 609-735, Korea

The three toxic heavy metals such as Pb, Cd, and As in the airborne particles collected from the heavily industrialized site in Ulsan Metropolitan City were determined. The average concentrations and range of concentrations were as follows: Pb  $65 \pm 63$  (5.2-250)  $\text{ng/m}^3$ , As  $33 \pm 21$  (2.8-77)  $\text{ng/m}^3$ , Cd  $2.5 \pm 3.3$  (<DL-9.6)  $\text{ng/m}^3$ . The concentrations determined from two other cities were compared, and the levels from Ulsan were comparable with those from them. The concentrations between  $\text{PM}_{10}$  and heavy metals did not show any significant correlation.

**Key words :** Heavy metals,  $\text{PM}_{10}$ , Pb, Cd, As

## 1. 서 론

대기오염 물질은 가스상 물질과 입자상 물질로 분류해 볼 수 있는데, 가스상 물질은 물질의 연소 및 합성, 분해 등으로 인해서 생성되고 입자상 물질은 물질의 파쇄, 이송 및 기타 기계적인 처리 또는 연료의 연소 및 합성 등에 의해서 발생된다. 도시 지역 주민들은 인위적인 발생원으로 방출된 미세 입자에 포함된 여러 가지 중금속에 노출되어 있다.<sup>1,2)</sup>  $\text{PM}_{10}$ 으로 알려진 미세 입자는 지름 10  $\mu\text{m}$  이하의 입자상 물질로서 인간의 폐포 조직 속으로 흡수될 수 있다.<sup>3)</sup>

우리나라는 1995년 1월부터 지름 10  $\mu\text{m}$  이하 입자( $\text{PM}_{10}$ )의 환경기준을 연평균 70  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  이하, 24시간 평균치는 150  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  이하로 규정하고 있다.<sup>4)</sup> 한편 동시행령에서 납에 대한 기준치는 연평균 0.5  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 정하여 규제하고 있다.

울산지역의 오염은 1960년대 초 대규모 공단이 설립되면서부터 시작되었고 비철금속 공장과 석유화학 공

장, 도금 및 합금 공장 등 중금속을 많이 사용하는 산업체가 집중되어 있으며 1986년에 이르러 우리나라에서는 처음으로 대기보전 특별대책지구로 지정되었다.

납, 카드뮴 및 비소는 수은과 함께 널리 사용되고, 독성이 있고 광범위하게 분포되어 있기 때문에 환경에서 위험성이 매우 큰 것으로 인식되고 있다.<sup>5)</sup> 이를 근거로 본 연구에서는 온산 공업단지 인근 주거지 1개 지점과 석유화학 공업단지 인근 2개 지점에서 대기 중 납(Pb), 카드뮴(Cd), 비소(As)에 대한 오염도를 조사하였다. 대조지점으로는 울산광역시 중심부로부터 약 30 km 서쪽에 위치하고 산으로 둘러싸인 울산광역시 울주군 상북면 이천리 배내골을 선정하였다.

## 2. 재료 및 방법

### 2.1. 분석항목

본 연구에서 분석항목으로 Pb, Cd, As 등의 3가지 중금속을 선택하였다. 납은 대기환경 기준 항목으로 규

<sup>†</sup>To whom correspondence should be addressed.  
ghieonag@pusan.ac.kr

제 물질이며, 비소는 발암 물질로 알려져 있고, 다른 금속들은 입자상 물질의 배출 허용기준이 적용되는 중금속이다. 우리나라에서는 납은 대기환경보전법상 3개월 평균을  $1.5 \mu\text{g}/\text{m}^3$  이하로, 비소는 특정대기유해물질 배출 허용기준을 가스상 물질에 대해서만 3 ppm으로 설정하고, 카드뮴은 대기환경 기준치는 없고 대기환경보전법상 배출허용기준을  $1.0 \text{ mg}/\text{Sm}^3$ 로 정하여 관리하고 있다.<sup>6)</sup>

## 2.2. 시료 채취 지점 및 채취 일정

시료채취 지점으로서 온산공업단지 주변의 산성마을(울주군 온산읍 화성리)과 석유화학 공업단지 주변의 신촌마을(울주군 청량면 신촌리) 및 남구 선암동 등 3개 지점에서 시료를 채취하였다. 온산공업단지 시료 채취 지점 북동쪽과 남동쪽에 걸쳐 온산공업단지가 위치해 있으며, 쌍용정유, LG화학, 고려아연, 코스모화학 등이 위치해 있다. 선암동 주변 동쪽에는 화학단지 남서쪽에는 삼성석유화학 등이 위치해 있고 신촌마을 동쪽에 삼성석유화학, 동남쪽에 대한유화, 쌍용정유 등이 위치하고 있다.

시료 채취 기간은 2001년 3월부터 10월까지 총 8개월로 대체로 3주마다 1회씩 조사하여 총 10회 시료를 채취하였다. 시료채취는 주중에 24시간 채취를 원칙으로 하였다. 시료채취 일정과 기상자료는 Table 1과 같다.

## 2.3. 분석방법

시료채취는 High Volume Air Sampler (Kimoto Electric Co.)를 이용하여 여과지(borosilicate glass microfiber filter; Whaman EPM 2000,  $20.3 \times 25.4 \text{ cm}^2$ )에 포집하였으며, 유속  $1.3 \text{ m}^3/\text{min}$ 으로 공기를

흡인하여 24시간 동안 지름  $10 \mu\text{m}$  이하의 미세먼지를 채취하였다. 여과지는 온도  $20 \pm 2^\circ\text{C}$ , 상대습도  $50 \pm 10\%$ 로 조절된 데시케이터(Auto Desiccator, SK-CO15A)에서 향량이 될 때까지 보관하였다가 분석용 저울(A200S, Sartorius)을 사용하여  $0.1 \text{ mg}$ 까지 칭량한 후 사용하였다. 시료를 채취한 여과지는 데시케이트에서 건조시켜 평량하고 무게를 잰 후 시료 분석 전까지 다시 데시케이터에 보관하였다.

고온, 고압 하에서 여과지의 분해가 가능하고 전처리 시간을 단축할 수 있는 마이크로파(Anton Paar)를 이용한 전처리 방법을 사용하였다. 데시케이터에 보관해 둔 여과지를 적당한 크기로 잘라서 세척한 마이크로파 용기에 넣고 65%  $\text{HNO}_3$  4 ml와 96%  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1 ml를 가한 다음 250 W에서 6분, 450 W에서 6분, 600 W에서 6분 가열한다. 가열이 완료되면 냉각시키고 산분해액을 직경 47 mm의 막 여과지를 이용하여 여과시킨 다음 일정량의 용량 플라스크에 시료를 옮긴 후 5%  $\text{HNO}_3$ 으로 채우고 이를 시험 용액으로 하였다.

정량분석은 유도결합 플라즈마 질량분석기(ICP/MS)를 사용하였다. 각 분석 항목에 대한 분석 질량, 기기 검출한계, 내부 표준물질은 Table 2에, ICP-MS 작동 조건은 Table 3에 정리하였다.

**Table 2.** Analytical mass, instrumental detection limit (IDL) and internal standards(IS) for analysis of elements

Elements	Analytical Mass	IDL* (ng/m <sup>3</sup> )	Recommended Internal Standard
Pb	208	0.005	Th
Cd	111	0.006	In
	114	0.003	In
As	75	0.025	Ge

**Table 1.** Meteorological data corresponding to the sampling sequence in Ulsan

Sampling date	Average temp. (°C)	Relative humidity (%)	Precipitation (mm)	Prevailing wind direction	Wind speed (m/s)
1st. 27 Mar.	7.4	28	0	NE	2.8
2nd. 17 Apr.	16.6	47	0	NW	1.7
3rd. 08 May	17.1	85	2.9	NNE	1.7
4th. 28 May	22.0	52	0	S	1.6
5th. 20 June	20.3	80	0	E	1.7
6th. 10 July	26.5	57	0	WSW	2.2
7th. 30 July	29.0	69	0	WSW	2.4
8th. 20 Aug.	26.5	73	0	NNE	2.3
9th. 26 Sep.	20.0	64	0	N	1.4
10th. 16 Oct.	19.4	59	0	N	1.1

Table 3. Operational conditions of ICP-MS

Description	Conditions
RF forward power	1000 W
Argon gas flow rate	
Coolant	14.8 L/min
Auxiliary	0.84 L/min
Nebulizer	0.90 L/min
Sample uptake flow	1.0 ml/min
Nebulizer	Concentration type
Quadruple chamber	$2 \times 10^{-6}$ torr
Sample introduction	

#### 2.4. 검량선, 검출한계 및 회수율

시료 중 분석물질의 농도와 유사한 범위를 갖는 다섯 가지 서로 다른 농도의 표준용액을 사용하여 검량선을 작성하였다. 시료 중 분석물질의 농도가 검량선 범위를 벗어난 경우에는 시료를 희석하거나 농축하여 검량선 범위 내에 들도록 하였다. 검량선 작성에 사용한 표준물질은 AccuTrace™ Reference Standard로 ICP-MS 분석용 금속이 5%-HNO<sub>3</sub>에 10 µg/ml 들어있는 용액이었다. 표준 용액 제조에는 만도체용 질산과 정제수를 사용하였다.

검출한계는 공필터를 산 처리한 후 5개의 바탕시료를 분석한 결과로부터 구하였다. 각 분석항목에 대한 측정값의 표준편차(stdv)를 구한 후 검출한계(IDL)는 표준편차의 3배수로 정하였다.<sup>7)</sup> 회수율은 공필터에 각 원소의 표준용액을 첨가하고 3회 측정하여 구한 평균값으로 정하였으며, Pb 91.5±0.7%, Cd 105±3%, As 105±2%로 나타났다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1. 미세먼지 농도

여과지의 무게를 칭량하여 포집 전과 포집 후의 무게 차이와 흡인 공기량으로부터 아래 식을 적용하여 미세 먼지의 농도를 계산하였고 그 결과는 Table 4에 나타내었다.

$$S.P = \frac{W_f - W_i}{V} \times 106 \mu\text{g}/\text{m}^3$$

S.P : 미세 먼지 농도(µg/m<sup>3</sup>)

W<sub>f</sub> : 포집 후 여과지의 무게(g)

W<sub>i</sub> : 포집 전 여과지의 무게(g)

V : 흡인 공기 유량

미세먼지의 평균 농도는 산성마을 35.8 µg/m<sup>3</sup>, 신촌마을 47.7 µg/m<sup>3</sup>, 선암동 56.2 µg/m<sup>3</sup>으로 나타났으며, 대조지점으로 선정된 배내골에서는 12.6 µg/m<sup>3</sup>로 나타났는데 이는 울산공단지역 세 지점 평균의 약 1/4 정도이다. 우리나라는 1977년에 환경보전법을 제정하고 이어서 1994년에 미세먼지 기준을 추가하였는데 PM<sub>10</sub>의 대기환경 기준치는 연평균 70 µg/m<sup>3</sup>, 24시간 평균 150 µg/m<sup>3</sup>로 정해져 있다.<sup>4)</sup> 측정기간 전체 평균치는 연평균 기준치를 초과하지는 않았지만, 3월과 4월에 다른 시기에 비하여 높은 농도를 보였고, 특히 4월에는 현저히 높은 농도가 관찰되었으며, 선암동에서는 24시간 평균 기준치를 초과하였다. 이는 외부에서 유입되는 먼지의 영향을 받은 것으로 보인다. 5월부터 10월까지의 PM<sub>10</sub> 농도는 11.4-64.7 µg/m<sup>3</sup>의 범위에서 평균 33.6±7.6 µg/m<sup>3</sup>를 나타내었다.

Table 4. PM<sub>10</sub> levels at the three sampling sites (µg/m<sup>3</sup>)

Sites	Sansung	Sinchon	Sunam	Mean
	Reference site: 12.6 on 25th June and 30th July			
1st. 27 Mar.	52.0	58.1	72.7	60.9
2nd. 17 Apr.	107.7	110.3	189.2	135.7
3rd. 08 May	19.4	13.4	31.7	21.5
4th. 28 May	34.2	34.9	64.7	44.6
5th. 20 June	18.5	34.5	25.5	26.2
6th. 10 July	36.2	37.0	30.3	34.5
7th. 30 July	11.7	37.8	40.4	30.0
8th. 20 Aug	16.7	37.5	48.8	34.3
9th. 26 Sept.	30.3	53.9	38.3	40.8
10th. 16 Oct.	31.5	59.1	20.7	37.1
Mean	35.8±27.9	47.7±25.9	56.2±49.6	46.6±33.2

### 3.2. 월별 농도 분포

측정기간 동안 관찰된 농도를 Table 5에 월별로 정리하였다. 측정기간 동안 전체 평균 농도는 Pb  $65 \pm 63$  ng/m<sup>3</sup>, As  $33 \pm 21$  ng/m<sup>3</sup>, Cd  $2.5 \pm 3.3$  ng/m<sup>3</sup>의 순으로 나타났다. 측정 농도는 미세입자 포집시기에 따라 큰 폭으로 변화하였다. 중앙값(농도 범위)는 Pb 41 (5.2-250) ng/m<sup>3</sup>, Cd 1.3 (<DL-9.6) ng/m<sup>3</sup>, As 33 (2.8-77) ng/m<sup>3</sup>로 나타났다.

세 항목 모두 7월의 측정값이 모든 지점에서 높게 나타난 경향이 있다. 7월의 측정시기 기상 특징은 평균 기온이 8월과 더불어 가장 높고, 주 풍향이 다른 측정시기와 달리 서남서(WSW)인 것이다. 그러나 대규모 공업단지들은 측정 지점의 북동쪽에서 남쪽에 걸쳐 위치해 있고 측정 지점들이 공업단지에 매우 가까운 곳에 선정되었기 때문에 풍향이 큰 영향을 미친 것으로 보이지 않는다.

측정한 세 금속 중 Pb의 농도가 가장 높기 때문에 가장 유해한 것으로 보이며 다음으로 As와 Cd이 유해한 영향을 미칠 것으로 보인다. 세계보건기구(WHO) 지

침<sup>8)</sup>에는 Pb의 농도를 500 ng/m<sup>3</sup>로 설정하고 있는데, 이 기준을 초과하는 경우는 관찰되지 않았다. Pb과 As의 농도가 5.2-250 및 2.8-77 ng/m<sup>3</sup>로 큰 변화를 보이는 것은 이들의 대기 중 농도가 다양한 환경 요인에 의해 결정되는 것임을 보여주고 있다. Cd의 농도는 낮은 값으로 관찰되었지만 WHO 지침<sup>8)</sup>인 5 ng/m<sup>3</sup>를 다섯 차례 초과하는 것이 관찰되었다.

세 개의 측정항목 모두 측정 지점별 평균 농도와 농도 범위가 큰 차이 없이 고르게 분포된 것으로 나타났다. 이는 세 지점 인근에 대규모 공업단지가 위치해 있는 등 주변 환경이 유사하기 때문인 것으로 추정된다. 대조 지점으로 선정된 배내골에서의 평균 농도는 Pb 2.2 ng/m<sup>3</sup>, Cd <DL(검출한계), As 4.7 ng/m<sup>3</sup>로 나타났다. 이 값들은 울산 공업단지 측정 지점에서 구한 값의 최저값과 비슷한 수준을 보이는 것이다.

Table 6은 대전과 서울에서 측정된 자료와 비교한 것이다. 본 연구의 울산 자료는 PM<sub>10</sub>으로부터 구하였고, 대전 자료는 TSP 1년 및 PM<sub>10</sub> 2년 자료를 평균하여 구한 것이고, 서울 자료는 TSP 자료이다. 자료를 구한

**Table 5.** Concentration of Pb, Cd and As at three sampling sites from Mar. to Oct. 2001 (unit: ng/m<sup>3</sup>)

Items	Sites	Mar. 27th	Apr. 17th	May 8, 28th	June 20th	July 10,30th	Aug. 20th	Sept. 26th	Oct. 16th	Mean ± stdv
Pb	Sansung	32	64	28	88	180	6.1	75	45	65±54
	Sinchon	120	97	22	37	250	30	14	39	76±80
	Sunam	45	29	34	31	190	85	5.2	20	55±59
Cd	Sansung	1.3	1.3	4.6	9.2	8.8	ND	2.9	ND	3.5±3.7
	Sinchon	6.6	1.3	3.6	0.3	9.6	ND	ND	ND	2.7±3.6
	Sunam	ND	5.0	0.9	0.5	5.2	ND	ND	ND	1.4±2.3
As	Sansung	39	8.5	48	38	57	30	49	35	38±15
	Sinchon	8.5	25	44	16	65	16	12	21	26±19
	Sunam	73	25	36	18	77	2.8	37	8.9	35±28

ND : none detected

**Table 6.** Comparison of the airborne trace metal concentrations measured from other cities in Korea [average ± stdv, (median), range (unit: ng/m<sup>3</sup>)]

Metals	Ulsan/PM <sub>10</sub> (This study)	Daejon/TSP, PM <sub>10</sub> (Ref. No. 10) <sup>a</sup>	Seoul(I)*/TSP (Ref. No. 1)	Seoul(G)*/TSP (Ref. No. 1)
Pb	65 ± 63 (41) 5.2-250	243 ± 135 (227) 41.7-593	87.7 ± 65.1 (73.9) 7.0-246	74.1 ± 53.9 (64.0) <DL*-237
Cd	2.5 ± 3.3 (1.3) <DL-9.6	3.24 ± 2.46 (2.34) 0.26-8.55	3.04 ± 3.17 (2.23) <DL-15.7	3.24 ± 2.55 (3.20) <DL-11.1
As	33 ± 21 (33) 2.8-77	6.06 ± 4.58 (4.88) 0.33-20.5	(No data)	(No data)

\*I: Industrial site, Guro; G: Grassland site, Bangi; DL: Detection limit

a: TSP data for 1 year and PM<sub>10</sub> data for 2 years

방식에 차이가 있지만 대기 중 중금속의 대부분은 PM<sub>10</sub>에 흡착되어 있는 것으로 알려져 있으므로<sup>9)</sup> 일 반적인 경향은 비교할 수 있을 것으로 보인다. Pb 농도는 대전에서 현저히 높게 나타났고, 울산과 서울은 비슷한 수준으로 관찰되었다. Cd 농도는 세 지역에서 모두 비슷하게 나타났다. As는 울산이 대전보다 훨씬 높게 나타났다. 울산에는 해안지역을 따라 대규모 공업단지가 위치해 있으므로 중금속 오염도가 다른 도시에 비해 상당히 높을 것으로 인식되고 있지만 As만 높게 나타나고 Pb와 Cd은 그렇지 않은 것으로 관찰되었다.

### 3.3. 미세 먼지 및 중금속 농도의 상관관계

Table 7은 각 측정 지점에서의 미세먼지 농도와 중금속 농도 사이의 상관관계를 계산한 값이다. 미세먼지 농도와 중금속의 농도 사이에 유의한 상관관계는 거의 보이지 않는다. 이는 미세 먼지와 중금속의 발생원이 서로 독립적임을 나타내는 것으로 보인다. 대기 오염물질의 배출원이 매우 다양하고 배출시설의 규모가 서로 다르며 계절적인 요인과 지형 및 기상 조건 등 여러 가지 변수요인이 복합적으로 작용하기 때문에 하나의 요인이 대기 중 중금속의 농도를 지배적으로 결정하지 못하고 있는 것으로 보인다.

Table 8은 중금속의 농도 사이의 상관관계를 정리한 것이다. Cd와 Pb의 상관계수가 0.76으로 측정 지점에 상관없이 유의한 관계를 보이고 있다. Cd와 As는 산성마을과 신촌마을에서 유의한 관계를 보이고 있다. 이것은 발생시킨 배출원과 대기 중 배출경로에 관련되어 있으며 상관계수가 높은 금속들은 서로 비슷한 발생경로를 가지는 것으로 보인다.

**Table 7.** Correlation coefficient between PM<sub>10</sub> levels and heavy metal concentrations.

	Sansung	Sinchon	Sunam
Pb	-0.01	0.09	-0.34
Cd	-0.13	0.09	0.26
As	-0.29	-0.06	0.08

**Table 8.** Correlation coefficient between concentrations of heavy metals.

	Sansung	Sinchon	Sunam
Pb:Cd	0.78	0.74	0.76
Pb:As	0.60	0.64	0.32
Cd:As	0.81	0.81	0.32

## 4. 결 론

본 연구에서는 울산 공업단지 인근 3개 지점에서 미세 먼지 PM<sub>10</sub>을 포집하여 독성이 높은 것으로 알려진 Pb, Cd, As의 대기 중 농도를 측정하였다. 측정 지점에서의 측정기간 중 평균 농도는 Pb 65±63 ng/m<sup>3</sup>, As 33±21 ng/m<sup>3</sup>, Cd 2.5±3.3 ng/m<sup>3</sup>의 순으로 나타났으며, 대조 지점인 배내골에서 관찰된 평균 농도는 Pb 2.2 ng/m<sup>3</sup>, Cd ND, As 4.7 ng/m<sup>3</sup>로 나타났다. 미세 먼지의 농도도 대조 지점이 약 1/4 정도 낮게 관찰되었다.

PM<sub>10</sub>의 측정기간 전체 평균 농도는 연평균 대기 환경 기준치를 초과하지는 않았지만, 3월과 4월에 다른 시기에 비하여 높은 농도를 보였고, 특히 4월에는 현저히 높은 농도가 관찰되었다. 미세 먼지의 농도와 중금속 농도 사이에는 유의한 상관관계가 관찰되지 않았다.

울산 공업단지 인근 대기에서 측정된 Pb, Cd, As의 농도는 대전과 서울에서 측정된 다른 연구결과와 비교하여 As는 높게 나타났지만 Pb와 Cd은 비슷한 수준으로 나타났다. Pb의 경우에는 WHO 지침에 의한 기준치를 초과하는 경우는 없었지만 Cd의 경우에는 이 기준을 초과하는 경우가 관찰되었다.

## 참고문헌

1. K. H. Kim, B. J. Choi, S. T. Yun and S. J. Hwang, *Environmental Pollution*, **2004**, 127, 323-333.
2. E. Manoli, D. Voutsas and C. Samara, *Atmospheric Environment*, **2002**, 36, 949-961.
3. B. Hileman, *Environ. Sci. & Tech.*, **1981**, 15, 983-986.
4. 환경정책기본법 시행령(대통령령 제 19497호) 제 2조(환경기준) 별표 1.
5. C. Baird, *Environmental Chemistry*, **1995**, 347-349, Freeman and Company, New York.
6. 대기환경보전법 시행규칙(행정자치부령 제 329호) 제 12조(배출허용기준) 별표 8.
7. R. M. Harrison and S. J. de Mora, "Introductory Chemistry of the Environmental Sciences" 2nd ed. **1996**, 210-214, Cambridge University Press, Cambridge.
8. WHO, **2000**, World Health Organization, "Guide-lines for Air Quality" 2nd ed., Chapter 3. WHO Regional Office for Europe, Copenhagen, p. 2.
9. E. Beceiro-Gonzalez, J. M. Andrade-Garda, E. Serrano-Velasco and Lopez-Mahia, *The Sci. of Total Environ.*, **1997**, 196, 131-139.
10. K. H. Kim, J. H. Lee and M. S. Jang, *Environ. Pollution*, **2002**, 118, 41-51.