

울산 대기 중 중금속 분포특성

문지용, 김영복, 이지영, 정기호*

부산대학교 화학과
(2001. 7. 24 접수)

Distribution Characteristics of Heavy Metals in the Ambient Air of Ulsan Area

Ji-Yong Moon, Young-Bok Kim, Ji-Young Lee, and Gi Ho Jeong*

Department of Chemistry, Pusan National University, Pusan 609-735, Korea
(Received July 24, 2001)

요 약 : 본 연구에서는 2000년 3월부터 9월까지 울산지역의 대기 중 미세먼지를 포집하여 중금속의 분포 특성을 살펴보고 그 오염 정도를 파악하고자 하였다. 시료는 마이크로파를 이용하여 전처리를 하였으며, 중금속(크롬, 구리, 아연, 카드뮴, 니켈, 비소, 그리고 납)에 대한 분석은 유도결합 플라즈마 질량분석기를 사용하여 정량하였다. 대기 중 미세 먼지의 최대 양은 $85.6 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 나타났으며 평균은 $37.1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 였다. 각 중금속의 최대 농도는 철 $2.5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (여천동), 아연 $0.41 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (남목2동), 카드뮴 $0.061 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (여천동), 납 $0.20 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (여천동), 니켈 $0.037 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (여천동), 구리 $0.88 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (야음동), 크롬 $0.042 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (야음동), 그리고 비소는 $0.015 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (온산)를 나타냈다. 중금속 농도 사이의 상관성을 살펴본 결과 남목2동에서 니켈과 아연이 상관계수 0.87로 가장 높은 상관관계를 나타내었다.

Abstract : In this study, we collected PM10(particulate matter less than $10 \mu\text{m}$) by using a high volume air sampler from March 2000 to September 2000 to investigate the contamination level and the distribution characteristics of heavy metals in the ambient air in Ulsan area. Samples were pretreated by the microwave extraction methods, and heavy metals (Cr, Cu, Zn, Cd, Ni, As, and Pb) were quantified by using an ICP-MS system. The highest PM10 concentrations in the ambient air were $85.6 \mu\text{g}/\text{m}^3$ and the average value was $37.1 \mu\text{g}/\text{m}^3$. The maximum levels of each heavy metal were as follows: $2.5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ for Fe(Yecheon-dong), $0.41 \mu\text{g}/\text{m}^3$ for Zn(Nammok-2-dong), $0.061 \mu\text{g}/\text{m}^3$ for Cd(Yecheon-dong), $0.20 \mu\text{g}/\text{m}^3$ for Pb(Yecheon-dong), $0.037 \mu\text{g}/\text{m}^3$ for Ni(Yeoncheon-dong), $0.88 \mu\text{g}/\text{m}^3$ for Cu(Yaeum-dong), $0.042 \mu\text{g}/\text{m}^3$ for Cr(Yaeum-dong), and $0.015 \mu\text{g}/\text{m}^3$ for As(Onsan). Among concentration of heavy metals, Ni and Zn compounds were highly correlated with a correlation coefficient of 0.87 at Nammok-2-dong.

Key words : heavy metals, ambient air, microwave extraction, ICP-MS

★ Corresponding author

Phone : +82+(0)51-510-2246, Fax : +82+(0)51-510-3294

E-mail : ghjeong@hyowon.pusan.ac.kr

1. 서 론

산업의 발달과 급속한 도시화로 인해 대도시의 대기오염 문제는 인구, 산업시설 그리고 교통량의 증가에 의하여 날로 심각하게 대두되고 있다. 대기오염물질은 크게 가스상 물질 및 입자상 물질로 나누어 볼 수 있는데, 가스상 물질은 물질의 연소, 합성, 분해 등에 의하여 발생하고, 입자상 물질은 물질의 파쇄, 선별, 이송, 기타 기계적인 처리 또는 연소, 합성, 분해시에 발생한다. 생성과정에 따라 분류하면, 공장의 굴뚝이나 자동차 등에서 대기 중으로 직접 방출된 1차 오염물질과 이들이 대기 중에서 광화학 반응 등을 통해 발생하는 2차 오염물질로 나누어진다.¹ 대기환경보전법의 규정에 따르면 “대기오염물질이라 함은 대기오염이 되는 가스상·입자상 물질 또는 악취물질로서 환경부령으로 정하는 것을 말한다”라고 정의하고 있으며, SO₂, CO, NO₂, O₃ 등 가스상 물질과 먼지 등 입자상 물질을 포함하여 총 52종의 물질을 대기오염물질로 정하고 있다.

배출된 대기오염물질은 사람의 건강을 위협할 뿐만 아니라, 각종 건축물의 수명을 단축하고, 태양광선을 반사하거나 산란하여 일조량과 시정을 감소시킨다. 특히, 도시 환경 중에 존재하는 부유분진은 대기오염에 큰 영향을 주는 원인으로 작용하고, 그 자체로도 인체에 유해하며 다른 오염물질들을 흡착·농축하는 성질이 있다. 대기 부유분진 중 중금속은 인체에 흡입되어 급·만성적인 건강장애를 일으킬 수 있고,^{2,6} 식물의 기공이나 토양에 흡착되어 식물의 성장에도 많은 장애를 주는 것으로 알려져 있다.⁷ 부유분진 중의 납화합물은 그 유해성이 널리 알려져 있으며,⁸ 주로 가정 난방연료나 차량의 연료에 anti-knocking제로 사용되는 유기납에 기인한 것으로 조사된 바 있다. 자동차의 타이어 및 부품의 합금 등에 필수적으로 사용되는 구리(Cu), 아연(Zn)은 도로 주행시 마찰 또는 마멸 등으로 인하여 도로 주변에 배출되어 대기환경을 오염시키는 것으로 연구 보고된 바가 있다. 또한 많은 유해 중금속들이 연소되는 연료와 각종 폐기물로부터 배출되어 대기를 오염시키고 있는 실정이다.

대기질 목표를 달성하기 위한 계획을 수립하는 데 있어 대기 중 중금속의 농도 분석이나 오염원 조사는 아주 중요한 역할을 한다.⁹ 최근 몇 십 년간 미량 원

소들에 의한 환경오염에 관한 관심은 점점 증가되고 있다. 미량 중금속의 방출은 여러 경로를 통해서 일어난다. 자연발생적으로는 바람에 날리는 먼지, 화산의 폭발이나 용암의 분출, 삼림 화재, 해양 염분의 방출이나 식물 등에서 발생되기도 한다. 하지만 자연적인 발생원보다는 발전소나 산업 공장에서의 석탄과 석유의 연소, 비철금속 제련소에서의 원광의 제련, 철 주조, 폐기물 소각, 시멘트 공장에서의 가마 등과 같은 여러 가지 고온 공정들에 의한 인위적인 발생원이 환경문제에 더 큰 영향을 미친다.

특히, 울산공단은 1962년부터 개발된 미포 공단과 1968년부터 개발된 석유화학공단으로 출발하였으나, 온산공단에 비철금속 관련 업종이 집중 가동됨으로써 중금속의 오염이 문제시되고 있다. 환경부는 울산·미포 공업단지와 온산 국가공업단지를 특별 대책지역으로 선정하여 설치된 배출시설에 대하여 엄격한 배출허용기준을 적용하고 있다.

현재 울산지역에는 대기질 상태를 항상 측정하고 있는 9개의 일반 대기환경측정망이 있으며, 측정소 9개 중 낙동강환경관리청이 7개, 울산광역시에서 2개를 설치 운영하고 있다. 이 중 납을 비롯한 7개 중금속에 대한 측정망은 주거지역인 야음동과 공업지역인 여천동의 2개 지점에만 설치되어 있다.

본 연구에서는 울산지역의 기준 대기 측정망 자료와 더불어 미포 공업단지(남목2동), 온산 공업단지, 그리고 상업지역(중구 옥교동)에서의 대기 중 유해 중금속 7종(납, 카드뮴, 비소, 아연, 구리, 니켈, 크롬)에 대한 오염도를 조사하고 그 분포 특성을 연구하였다.

2. 실험

2.1. 시료 채취 지역 및 일정

본 연구에서는 울산광역시 내의 미포 공업단지, 온산 공업단지, 그리고 상업지역인 중구 옥교동의 세 지점을 선정하여 시료를 채취하였으며, 대조지점으로는 울주군 상북면 이천리 배내골 주변의 대기를 24시간 포집하여 동일한 전처리와 분석방법으로 측정하였다. Fig. 1에 시료 채취 지점을 나타내었다.

시료 채취 기간은 2000년 3월 1일에서 10월 31일까지 8개월간 대체로 2주마다 1회씩 조사하였으며 주중 24시간 채취를 원칙으로 총 16회 채취하였다.

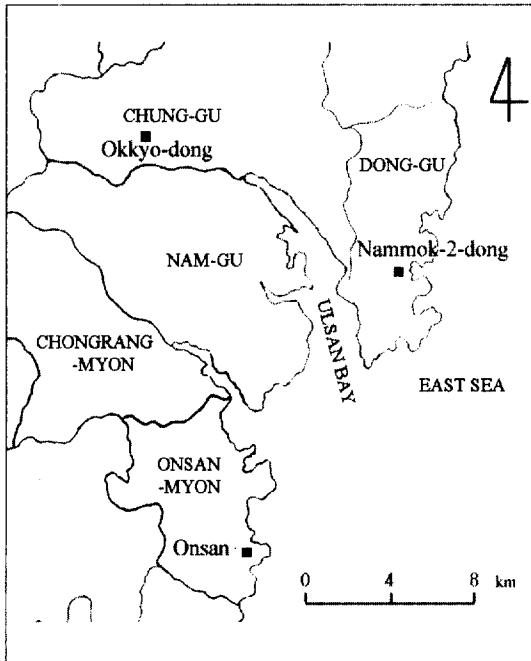


Fig. 1. Sampling sites for the ambient air in Ulsan area.

2.2. 시료 채취 방법 및 보관

미세 먼지의 채취는 high volume air sampler(HVAS, Kimoto Electric Co.)를 이용하여 여과지에 포집하였으며,¹⁰⁻¹⁵ 유속 1.3 m³/min으로 공기를 흡인하여 24시간 동안 미세 먼지를 채취하였다. 여과지(EPM 2000, Whatman)는 온도 20±2℃, 상대습도 50±10%로 조절된 데시케이터(auto desiccator, SK-CO15A, 삼광)에서 항량이 될 때까지 보관하였다가 분석용 저울(A200S, Sartorius)을 사용하여 0.1 mg까지 정확히 칭량한 후 사용하였다. 시료를 채취한 여과지는 데시케이터에서 건조시켜 평량하고 무게를 잰 후 분석 전까지 다시 데시케이터에 보관하였다.

2.3. 시료 전처리

고온, 고압 하에서 여지의 분해가 가능하고 전처리 시간을 단축할 수 있는 마이크로파(Milestone Mega 200)를 이용한 전처리 방법을 사용하였다.

데시케이터에 보관해 둔 여과지를 적당한 크기로 잘라서 세척한 마이크로파 용기에 넣고 65% 질산 4 ml 와 96% 황산 1 ml를 가한 다음 250 W에서 6분, 450 W에서 6분, 600 W에서 6분, 450 W에서 6분씩 연속적으로 가열했다. 가열이 완료되면 방냉시키고 산

분해액을 직경 47 mm의 막 거르개를 이용하여 여과시킨 다음 일정량의 용량 플라스크에 시료를 옮긴 후 5% 질산으로 채우고 이를 시험 용액으로 하였다.

2.4. 분석방법

일반적으로 중금속 분석은 원자 흡수 분광법과 유도 결합 플라즈마 분광법을 사용한다. 본 연구에서는 이들 기기보다 감도가 좋고 검출한계가 낮은 유도결합 플라즈마 질량 분석기(inductively coupled plasma/mass spectrometer, ICP/MS)를 사용하였다. 다른 기기와 비교하여 높은 감도, 깨끗한 바탕 스펙트럼을 제공하고 대부분의 금속 원소에 대하여 ng/L 수준의 낮은 검출한계를 가지므로 환경분석에서 요구되는 극미량 분석에 매우 중요하게 사용된다. 분석에 사용한 ICP/MS는 Hewlett-Packard 4500으로 분석 조건을 Table 1에 나타내었다.

Table 1. Instrument description and operation conditions for analysis of heavy metals using the ICP-MS

Description	Conditions
RF forward power	1250 W
Argon gas flow rate	
Coolant	15.0 L/min
Auxiliary	1.00 L/min
Nebulizer	0.90 L/min
Sample uptake flow	1.0 mL/min
Nebulizer	Concentration type
Quadrupole chamber	2 × 10 ⁻⁶ torr
Sample introduction	peristaltic pump

2.5. 검량선 작성

시료 중 분석물질의 농도와 유사한 범위를 갖는 3 가지 서로 다른 농도의 표준용액을 사용하여 기기 감응과 분석물질 농도 사이의 관계를 나타내어 분석 데이터의 정확성을 확인하였으며, 상대 표준편차는 ±20% 이하가 되도록 하였다. 시료 중 분석물질의 농도가 검량선 범위를 벗어나면 시료를 희석하거나 농축하여 검량선 범위 내에 들도록 하였다.

구리와 니켈을 제외한 다른 중금속들은 표준용액 농도를 50~200 ng/mL로 하였으며, 구리는 100~300 ng/mL, 니켈은 10~100 ng/mL로 하여 혼합 표준용액

을 통제하였다. 각 원소의 농도를 데이터 처리장치에 입력하고 각 혼합 표준용액을 플라즈마에 도입하여 각 원소의 스펙트럼선 세기를 측정하고, 각 원소의 농도와 방출 세기로부터 좋은 직선식을 나타내었다.

2.6. 검출한계 및 회수율 측정

공필터에 산 처리를 한 후 얻은 평균값과 표준편차 값으로부터 검출한계를 산정하였다. 분석방법의 정확성을 평가하기 위해 적당한 농도의 각 대상물질의 혼합 표준용액을 시료채취용 여지에 소량 첨가하여 시료 전처리 및 분석 방법과 동일한 방법으로 회수율 실험을 실시한 결과 4회 반복 실험에 대한 회수율은 74.8%~98.9%로 나타났다. 이 회수율 값은 실제 분석 시료에서의 중금속 농도가 미량 농도 수준이어서 보정 없이 그대로 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 미세 먼지 농도

대기오염 공정시험방법에 따라 미세 먼지를 포집하여 여과지의 무게를 칭량하고 포집 전·후의 무게 차이와 흡인 공기 유량으로부터 아래 식을 적용하여 미세 먼지의 농도를 계산하였다.

$$S.P. = \frac{W_f - W_i}{V} \times 10^6 (\mu g/m^3)$$

- S.P : 미세 먼지 농도($\mu g/m^3$)
- W_f : 포집 후 여지의 무게(g)
- W_i : 포집 전 여지의 무게(g)
- V : 흡인 공기 유량(m^3)

시료채취 지점에서의 미세 먼지 평균 농도는 옥교동 $38.9 \mu g/m^3$, 남목2동 $36.6 \mu g/m^3$, 그리고 온산 $35.7 \mu g/m^3$ 로 유사한 값을 나타내었으며, 시료채취 시기별 변화 추이도 세 지점에서 거의 유사한 것으로 나타났다. 대조 지점인 배내골에서의 미세 먼지 농도는 $12.5 \mu g/m^3$ 로 나타났으며, 이는 울산의 약 1/3 정도이다. 총 16회 시료채취 결과 4, 7, 그리고 9차 시료에서 평균의 약 2배에 가까운 농도로 나타났다. 그러나 우리나라 대기환경 기준치(24시간 평균 $150 \mu g/m^3$, 연평균 $80 \mu g/m^3$)보다 훨씬 낮은 수준이었다. 시료채취 시기별 변화 추이는 Fig. 2에 나타내었다.

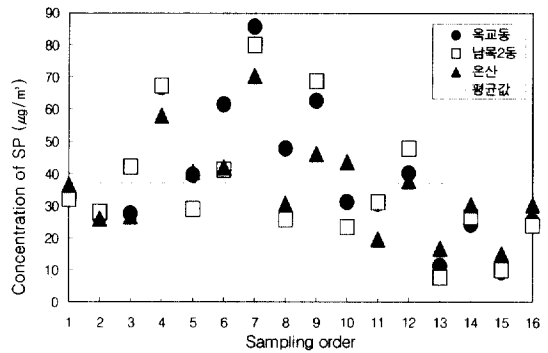


Fig. 2. Variation of PM10 levels during the investigation period.

3.2. 중금속 농도

3.2.1. 환경부 측정망 자료

낙동강 환경관리청에서 관리하는 울산지역에 대한 중금속 측정망인 야음동과 여천동에서의 2000년 1월부터 9월까지 중금속 평균 농도는 Pb 0.068, Cd 0.016, Cr 0.0090, Cu 0.37, Mn 0.046, Fe 1.1, 그리고 Ni 0.013 $\mu g/m^3$ 으로 나타났다.

3.2.2. 본 연구 분석 결과

본 연구에서 측정된 대기 중 중금속의 평균 농도는 Pb 0.027, Cd 0.0016, Cr 0.0095, Cu 0.040, Ni 0.0084, Zn 0.14, 그리고 As 0.0070 $\mu g/m^3$ 으로 나타났다. Pb, Cu, 그리고 Zn의 측정값이 다른 중금속보다 높게 나타났으며, Cd과 As는 비교적 낮은 농도를 나타내었다.

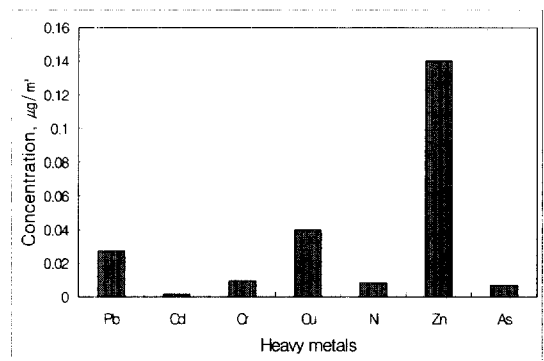


Fig. 3. Maximum values of average levels of heavy metals in the ambient air of Ulsan area from Mar. to Sep. 2000.

각 중금속에 대한 채취지점별 평균 농도의 최대값은 Pb가 온산에서 $0.034 \mu g/m^3$, Cd은 온산과 남목2동

에서 0.0017 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, Cr은 온산에서 0.012 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, Cu는 남목2동에서 0.048 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, Ni은 온산에서 0.012 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, Zn은 남목2동에서 0.26 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, As는 온산에서 0.0077 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 나타났다. 대부분의 중금속은 온산에서 평균적으로 높은 농도로 나타났다.

본 연구에서 측정된 세 지점에 대한 중금속의 채취 지점별 평균 농도의 최대값은 Fig. 3에 나타내었다.

3.2.3. 기존 환경부 측정망 자료와의 비교

기존 환경부 측정망인 야음동, 여천동과 본 연구에서 실시한 세 지점(옥교동, 남목2동, 온산)에서의 비교 가능한 중금속 5개에 대해 2000년 3월에서 9월까지의 월 평균 농도를 비교하면, Pb, Cd, Cr, 그리고 Ni이 여천동에서 각각 0.098, 0.034, 0.013, 그리고 0.022 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 월 평균 농도가 가장 높게 나타났으며, Cu는 야음동에서 0.47 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 으로 가장 높은 평균 농도를 보였다. 세 지점에서 측정된 Zn과 As는 평균 농도가 각각 0.26, 0.0082 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 남목2동에서 가장 높은 농도를 보였다. Cd과 Ni은 여천동을 제외한 다른 지점에서는 비슷한 농도를 나타내었으며, Cu는 야음동과 여천동에서 타 지점의 10 배정도 높은 농도를 나타내었다. Zn은 남목2동에서 다른 지점에 비해 3~4 배 높은 농도로 검출되었다.

대부분의 중금속은 주로 5월에서 8월 사이에 최대 농도로 검출되었다. Pb는 야음동을 제외한 4개 지점에서 6월에 가장 높은 농도로 검출되었으며, 본 조사 지점인 옥교동, 남목2동, 온산에서 Cu와 Zn은 8월에 가장 높은 농도로 검출되었다. 그리고 Cr과 Pb은 6월에 가장 높은 농도를 나타내었다.

3.2.4. 지점별 월별 농도

납(Pb) : 이번 조사를 통해 3월부터 9월까지의 옥교동, 남목2동, 온산 지역의 Pb의 농도는 평균 0.029 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 야음동과 여천동의 평균농도 0.075 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 보다 낮게 나타났다. Fig. 4는 5개 지점에서의 월별 Pb의 농도 변화를 나타낸 것이다. 대체로 여천동, 야음동, 온산, 남목2동, 그리고 옥교동의 순으로 농도가 높게 나타났다. 그러나, 여름철의 우기가 지나면서 이들 5개 지점에서의 Pb의 농도는 거의 유사하게 나타났다. 이것은 월별 미세 먼지의 변화 추이와 유사한 경향을 보이고 있지만 환경기준인 1.5($\mu\text{g}/\text{m}^3$ /3월평균)보다는 훨씬 낮은 수준이다.

카드뮴(Cd) : Fig. 5는 5개 지점에서의 월별 Cd의 농도 변화를 나타낸 것이다. Cd은 평균 0.034 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 의

농도를 보인 여천동을 제외한 나머지 4개 지점에서는 최대 0.0058 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 이하의 낮은 농도로 검출되었다.

크롬(Cr) : Fig. 6은 5개 지점에서의 월별 Cr의 농도 변화를 나타낸 것이다. 5개 지점에서의 Cr의 평균 농도는 0.0079~0.013 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 지점에 상관없이 비슷한 수준으로 검출되었다. 야음동을 제외한 4개 지점에서 6월의 Cr 농도가 가장 높게 나타났다.

구리(Cu) : Fig. 7은 5개 지점에서의 월별 Cu의 농도 변화를 나타낸 것이다. 환경부 측정 지점인 야음동과 여천동에서의 Cu의 농도는 본 연구에서의 세 지점보다 약 10배정도 높은 값을 나타내었다.

니켈(Ni) : Fig. 8은 5개 지점에서의 월별 Ni의 농도 변화를 나타낸 것이다. 전체적으로 여천동에서 최대 0.037 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 높았으며, 다른 4개 지점은 유사한 농도로 검출되었다. 또한 봄보다는 여름에 Ni의 농도가 다소 높게 나타남을 알 수 있었다.

아연(Zn) : Fig. 9는 본 연구에서의 3개 지점에 대해 월별 Zn의 농도 변화를 나타낸 것이다. Zn은 본 연구 조사 대상 중금속 중 가장 높은 농도로 검출되었다. 상업지역인 옥교동에서는 평균 0.061 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, 미포 공업단지인 남목2동에서는 0.26 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, 그리고 온산 공업단지 지역에서는 평균 0.091 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 이 검출되었다. 특히, 남목2동에서 Zn의 농도가 높게 나타난 이유는 인근 중공업 회사에서 철강 등의 자재 부식을 방지하기 위한 도금작업에 사용되는 아연에 의한 영향이라고 판단된다.

비소(As) : Fig. 10은 본 연구에서의 3개 지점에 대해 월별 As의 농도 변화를 나타낸 것이다. 3월에서 9월까지 큰 변화는 보이지 않았다.

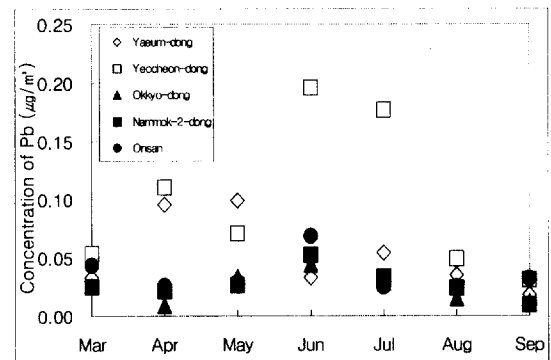


Fig. 4. Monthly variation of Pb levels in the ambient air of Ulsan area.

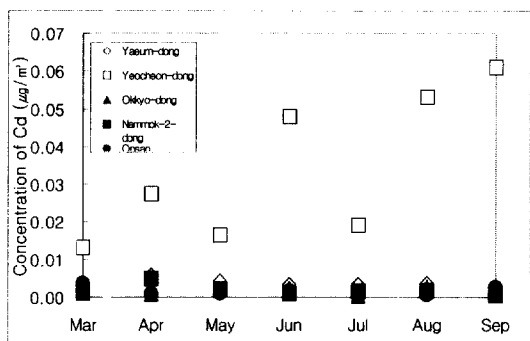


Fig. 5. Monthly variation of Cd levels in the ambient of Ulsan area.

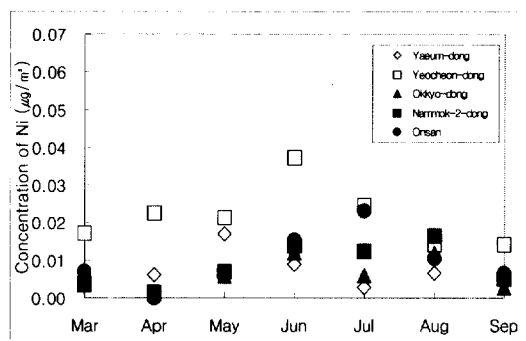


Fig. 8. Monthly variation of Ni levels in the ambient of Ulsan area.

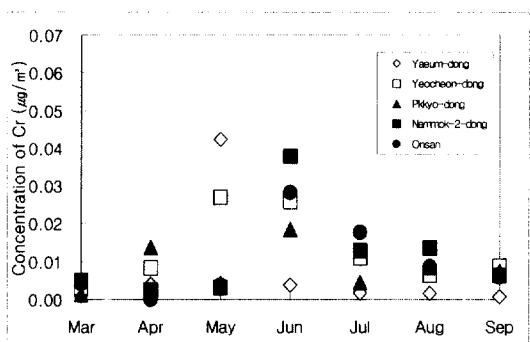


Fig. 6. Monthly variation of Cr levels in the ambient of Ulsan area.

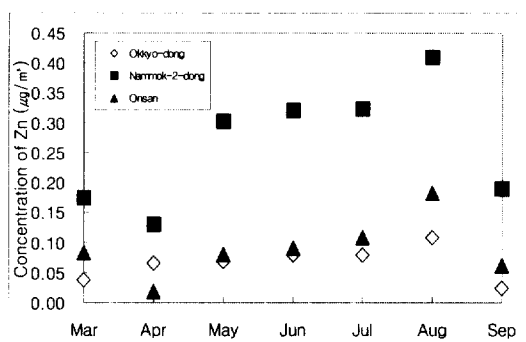


Fig. 9. Monthly variation of Zn levels in the ambient of Ulsan area.

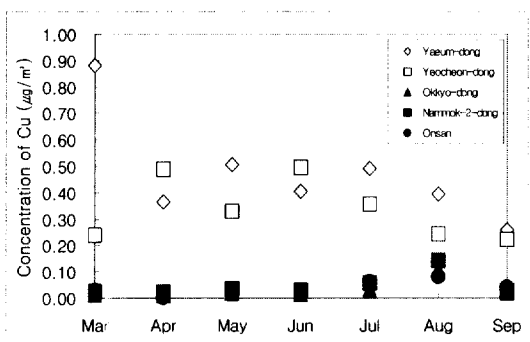


Fig. 7. Monthly variation of Cu levels in the ambient of Ulsan area.

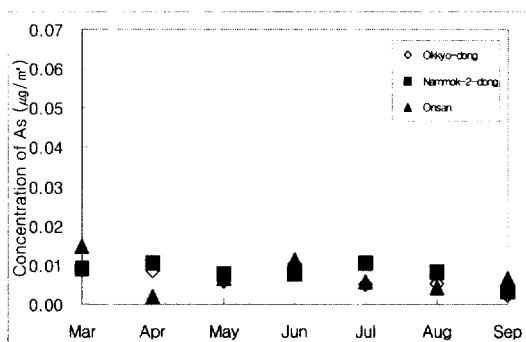


Fig. 10. Monthly variation of As levels in the ambient of Ulsan area.

3.3. 기상조건, 미세 먼지 및 중금속 농도의 상관 관계

조사기간 중 평균 기상 조건과 PM10 농도와와의 상관 관계를 알아보기 위해 상관계수를 Table 2에 나타내었다. 기상간의 상관관계를 보면 평균 풍속과 상대습도와

의 상관계수가 1.0으로 가장 높은 상관관계를 나타내었고, 상대습도 및 온도는 풍속과 가장 큰 음의 상관관계를 나타내었다. 풍속과 미세 먼지와의 상관계수는 세 지점에서 음의 상관관계를 나타내었지만 그 값이 매우 작기 때문에 의미 있는 상관관계는 아닌 것으로 판단된다.

Table 2. Correlation coefficients(r) of PM10 concentrations and weather parameters

	Temp	WS	RH	RT	AV	PM10		
						Okkyo-dong	Nammok-2-dong	Onsan
Temp	1.0							
WS	-0.72	1.0						
RH	0.56	-0.77	1.0					
RT	-0.0080	0.035	-0.35	1.0				
AV	0.56	-0.38	1.00	-0.35	1.0			
PM10 Okkyo-dong	0.14	-0.17	0.11	-0.24	0.11	1.0		
PM10 Nammok-2-dong	0.097	-0.011	-0.17	-0.12	-0.17	0.90	1.0	
PM10 Onsan	0.028	-0.17	0.087	-0.20	0.087	0.90	0.84	1.0

Temp : Temperature(°C) WS : Wind speed(m/s) RH : Relative humidity(%)
 RT : Radiation time(hour) AV : Average wind speed(m/sec)

Table 3. Correlation coefficients(r) among heavy metals in the ambient air at Okkyo-dong

Okkyo-dong	PM10	Pb	Cd	Cr	Cu	Ni	Zn	As
PM10	1.0							
Pb	0.83	1.0						
Cd	0.15	0.065	1.0					
Cr	0.35	0.16	0.30	1.0				
Cu	-0.049	-0.19	0.26	0.22	1.0			
Ni	0.51	0.26	0.43	0.61	0.62	1.0		
Zn	0.60	0.36	0.37	0.40	0.62	0.81	1.0	
As	0.62	0.59	0.32	0.25	-0.14	0.21	0.37	1.0

Table 4. Correlation coefficients(r) among heavy metals in the ambient air at Nammok-2-dong

Nammok-2-dong	PM10	Pb	Cd	Cr	Cu	Ni	Zn	As
PM10	1.0							
Pb	0.58	1.0						
Cd	0.54	0.38	1.0					
Cr	0.075	0.58	-0.29	1.0				
Cu	0.10	0.022	0.074	0.18	1.0			
Ni	0.40	0.47	0.058	0.56	0.78	1.0		
Zn	0.49	0.30	0.13	0.30	0.73	0.87	1.0	
As	0.67	0.58	0.78	-0.17	0.16	0.32	0.32	1.0

Table 5. Correlation coefficients(r) among heavy metals in the ambient air at Onsan

Onsan	PM10	Pb	Cd	Cr	Cu	Ni	Zn	As
PM10	1.0							
Pb	0.48	1.0						
Cd	0.011	0.38	1.0					
Cr	0.074	0.33	-0.28	1.0				
Cu	-0.0058	-0.29	-0.036	-0.050	1.0			
Ni	0.022	-0.010	-0.30	0.84	0.33	1.0		
Zn	0.30	-0.030	-0.063	-0.011	0.63	0.12	1.0	
As	0.43	0.56	0.78	-0.081	-0.18	-0.18	0.12	1.0

지점별 미세 먼지 농도 사이의 상관관계는 옥교동과 온산에서 0.90, 옥교동과 남목2동은 0.90, 그리고 남목2동과 온산은 0.84의 높은 상관계수를 보이는데, 이것은 지점별로 미세 먼지 농도에 큰 차이가 없이 고르게 확산되기 때문인 것으로 보인다.

Table 3, 4, 5는 조사지점인 옥교동, 남목2동, 그리고 온산에서의 미세 먼지와 중금속 농도 사이의 상관 관계를 나타내었다. 미세 먼지 농도와 가장 높은 상관 관계를 나타낸 중금속은 옥교동과 남목2동에서 Pb와 As로서 상관계수가 각각 0.83, 0.67로 나타났다. 그러나 대부분 의미 있는 상관관계가 나타나지 않았다. 이것은 미세 먼지와 중금속의 발생원이 서로 다른 것에 기인된 것으로 판단된다. 중금속들의 농도 사이의 상관관계는 옥교동과 남목2동에서는 Zn과 Ni의 상관계수가 0.81, 0.87이었고, 온산에서는 Cr과 Ni의 상관계수가 0.84로 높은 값을 나타내었다. 이것은 대기 중으로의 배출원과 배출 경로에 관련된 것으로 볼 수 있다. 그러나 대기 중의 중금속과 각종 대기오염물질의 배출원이 매우 다양하고, 그들의 대기 중 농도는 기상, 지형, 계절, 배출시설의 규모와 같은 많은 변수들의 영향을 받기 때문에 단순히 상관관계로만 모든 사실을 규명하기는 어렵다고 하겠다.

4. 결 론

본 연구에서는 국내 공업의 중추적 역할을 수행하고 있는 울산지역에 대한 대기중 중금속의 분포 특성을 살펴보고자 하였다.

대기 중 미세 먼지 양은 옥교동에서 최대 85.6 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 으로 가장 높게 나타났지만, 우리 나라 대기환경 기준치(24시간 평균 150 $\mu\text{g}/\text{m}^3$)보다 낮은 수준이었다.

Fe, Cd, Pb, 그리고 Ni은 여천동에서 각각 최대 2.5, 0.061, 0.20, 그리고 0.037 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 농도로 다른 지점에 비해 높게 검출되었다. Cu와 Cr은 야음동에서 각각 최대 0.88, 0.042 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 이 검출되었다. Cr은 5개 조사지점에서 거의 유사한 농도로 검출되었으며, Cu는 다른 조사지점보다 2~10배 정도 높은 농도였다. Zn은 남목2동에서 0.13~0.41 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 의 농도로 다른 두 지점에 비해 높게 검출되었다. 이는 특정 점오염원에 의한 영향이라고 판단된다. As는 온산에서 최대 0.015 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 이 검출되었지만, 세 조사지점에서의 평균 농도는 비슷하게 나타났다.

측정값이 비교적 높게 관찰된 Zn(남목2동)과 Cu(여천동)에 대해서는 배출원 조사 및 규제를 통해 대기 중 방출량을 감소시키기 위한 조치가 필요한 것으로 판단된다.

기상자료와 중금속과의 상관관계를 살펴본 결과 옥교동에서의 미세먼지와 Pb이 최대 상관계수 0.83을 나타내었고, 중금속과 중금속 농도 사이의 상관관계는 남목2동에서는 Ni과 Zn이 최대 상관계수 0.87을 보였고 Cd과 As(상관계수 0.78), Cu와 Ni(상관계수 0.78)의 순이었다. 온산에서는 Cr과 Ni이 최대 상관계수 0.84를 보였고 Cd와 As가 0.78의 상관계수를 나타내었다. 옥교동에서는 Ni과 Zn이 최대 상관계수 0.81을 나타내었다. 평균 풍속과 중금속과의 상관관계를 살펴보았지만 높은 상관계수를 나타내지는 않았다.

감사의 글

본 연구는 환경부와 울산광역시의 지원에 의해 울산지역환경기술개발센터에서 수행되었으며, 연구비 지원에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. 이용근, 김남훈, 명노승, 황규자, 한국대기보전학회지, 4(2), 20-27(1988).
2. R. A. Goyer, "Toxic Effects of Metals" 4nd ed, Pergamon Press Inc., New York, U.S.A., 623-631 (1991).
3. T. L. Chan and P. S. Lee, *Environ. Sci. Technol.*, 15(1), 89-95(1981).
4. G. R. Hoffman, *Environ. Sci. Technol.*, 16(10), 560-566(1982).
5. R. B. Kurzel and C. L. Cetrulo, *Environ. Sci. Technol.*, 15(16), 626-632(1981).
6. E. Rivedal and T. Samner, *Cancer Research*, 41, 2950-2928(1981).
7. 류순호, 한국생태학회 보고서, 87-96(1990).
8. 권우택, 유영석, 대한위생학회지, 9(1), 53-61(1994).
9. 정용, 장재연, 주의조, 한국대기보전학회지, 3(2), 18-26(1987).
10. 한의정, 정용, 권숙표, 예방의학회지, 19(1), 130-136(1986).

11. 이민희, 국립환경연구소보, **9**, 27-41(1987).
12. 임정규, 환경과 공해, **10(5)**, 331-343(1987).
13. 석태광, 청주시 수개지역의 대기중 부유분진의 농도와 중금속함량에 관한 연구, 청주대학교 산업경영대학원 석사학위 논문, 1990.
14. 황재석, 청주시의 지역별 대기중 부유분진의 농도와 중금속함량에 관한 연구, 청주대학교 산업경영대학원 석사학위 논문, 1991.
15. 황태모, 청주시 지역 대기오염에 관한 연구, 충북대학교 산업대학교 석사학위논문, 1992.