

## 대구지역 총 부유분진중 중금속

이 찬형\*

대구광역시 보건환경연구원

## Trace Metals of Ambient TSP in Daegu Area

Chan Hyung Lee\*

Public Health and Environment Institute of Daegu City

(Received November 29, 2002; Accepted February 22, 2003)

### ABSTRACT

This study was carried out to characterize the behavior and sources of particulate trace metal in Daegu city. TSP (Total Suspended Particulate matter) was collected by filters on High Volume Air Sampler from the four areas (reference, residential, commercial, industrial area). The metals were analyzed by AAS after preliminary treatment. The average concentration trend of trace metals contained in TSP was shown as follows : Fe > Cu > Pb > Mn > Ni > Cr > Cd. The trace metals showed the highest concentration in the industrial area. This study showed the seasonal variation of trace metals. Fe and Mn showed high concentration in spring, whereas Cr, Ni, Cd and Pb showed high concentration in winter. Also this study showed the regional variation of trace metals. The order of the average concentration of trace metals was : industrial > commercial > residential > reference area. Using Mn as a reference element, the enrichment factor analysis were used for identifying the trace element contributors. The enrichment factors of Cr, Fe < 10 were considered to have a significant dust and soil source and termed nonenriched. Pb, Cd, Cu >>10 were enriched and had a significant fraction which was contributed by anthropogenic sources.

**Keywords:** Trace metals, Enrichment factor, TSP

### I. 서 론

현대사회는 인구, 산업, 경제활동이 도시에 집중되며, 공장의 가동과 가정의 활동 및 자동차 사용량의 증가로 각종 화학물질을 방출하므로 도시지역의 대기를 오염시키고 있다. 대기 오염물질 중 부유분진은 대기중에 부유하는 미세한 고체상 또는 액체상의 입자이며, 상당기간 대기 중에 체류한다. 부유분진에는 여러 금속성분, 유기물질, 세균 등이 포함되고 금속원소와 방향족 탄화수소 등 발암성물질이 포함되기도 한다. 발생원으로는 토사의 재비산, 해염입자 등과 같은 자연적 발생원과 공장, 난방시설, 자동차 등 인간활동과 관련된 인위적인 배출원이 존재한다. 입경별로는 PM<sub>10</sub>, PM<sub>2.5</sub> 등 미세입자가 총 부유분진에 비해 비표면적이 크고 호흡기에 침착되는 정도가 높아 폐암 등 호흡기의 질병이

발생할 가능성이 높다. 주기율표 원소중 사람에게 독성을 나타내는 중금속은 30여 종이며, 일부는 발암성을 가진다고 알려져 있다. 중금속은 인체내에서 배출되지 않고 축적되는 지속성으로 독성을 크게 나타내지만, 국내 환경기준은 납(Pb)항목만 연간 평균치로 0.5 µg/m<sup>3</sup>으로 설정되어 있다. 대기중 부유분진은 자연적, 인위적 발생원에 의해 발생하며, 발생원에 따라 분진내 화학적 성분의 차이를 보이므로 부유분진의 효과적 관리 및 제어를 위해서는 입자별, 조성성분별 발생원을 파악하는 것이 중요하다. 발생원을 평가하는 방법으로 주로 지각농축계수법이 사용되고 있다. 지각농축계수법은 대기중 부유분진의 오염도에 인위적 배출원이 차지하는 정도를 예측하기 위한 것으로 다수의 연구가 수행되었다.<sup>1,3)</sup> 대기중 부유분진농도와 중금속분포에 대한 연구는 High Volume Air Sampler 등을 이용하여 도시별로 많이 진행되고 있다.<sup>4,6)</sup> 대구지역에서는 최진수<sup>7)</sup>가 1992년에 주거지역을 대상으로, 최성우<sup>8)</sup>가 1999년에 발생원 특성이 다를 것으로 예상되는 지역별로 포함하여 평균한 사례가 있다. 이번 연구에서는 대구시의 지역별

\*Corresponding author : Public Health and Environment Institute of Daegu City, Korea  
Tel: 82-53-760-1264, Fax: 82-53-760-1268  
E-mail : chlee@daegumail.net

로 대기중금속 분포의 월별추이를 조사하고, 지각농축 계수법으로 부유분진의 발생원을 파악하고자 하였다.

## II. 연구방법

### 1. 시료포집

대구시를 성격이 다른 4개 지역으로 나누어 2001년 3월부터 2002년 2월까지 월별로 포집하였다. 채취지점은 주거지역이지만 대구에서 비교적 청정한 지역인 보

건환경연구원 옥상(Site A)을 대조지역으로 하고, 주거 지역으로 성명초등학교 옥상(Site B), 상업지역으로 수창초등학교 옥상(Site C), 공업지역으로 서대구공단내 대원기계공업(주)의 옥상(Site D)을 선정하였다. 포집은 매월 둘째주부터 시작하여 강우일은 제외하고 1일당 20시간이상씩 5일 실시하였다. 분석시 강우에 의한 영향을 줄이기 위해 강우부터 강우 후 2일까지의 자료는 제외하고 분석하여 자료수는 지점별 42개, 총 자료수는 168개이다. 포집장비로는 TSP용 High Volume Air

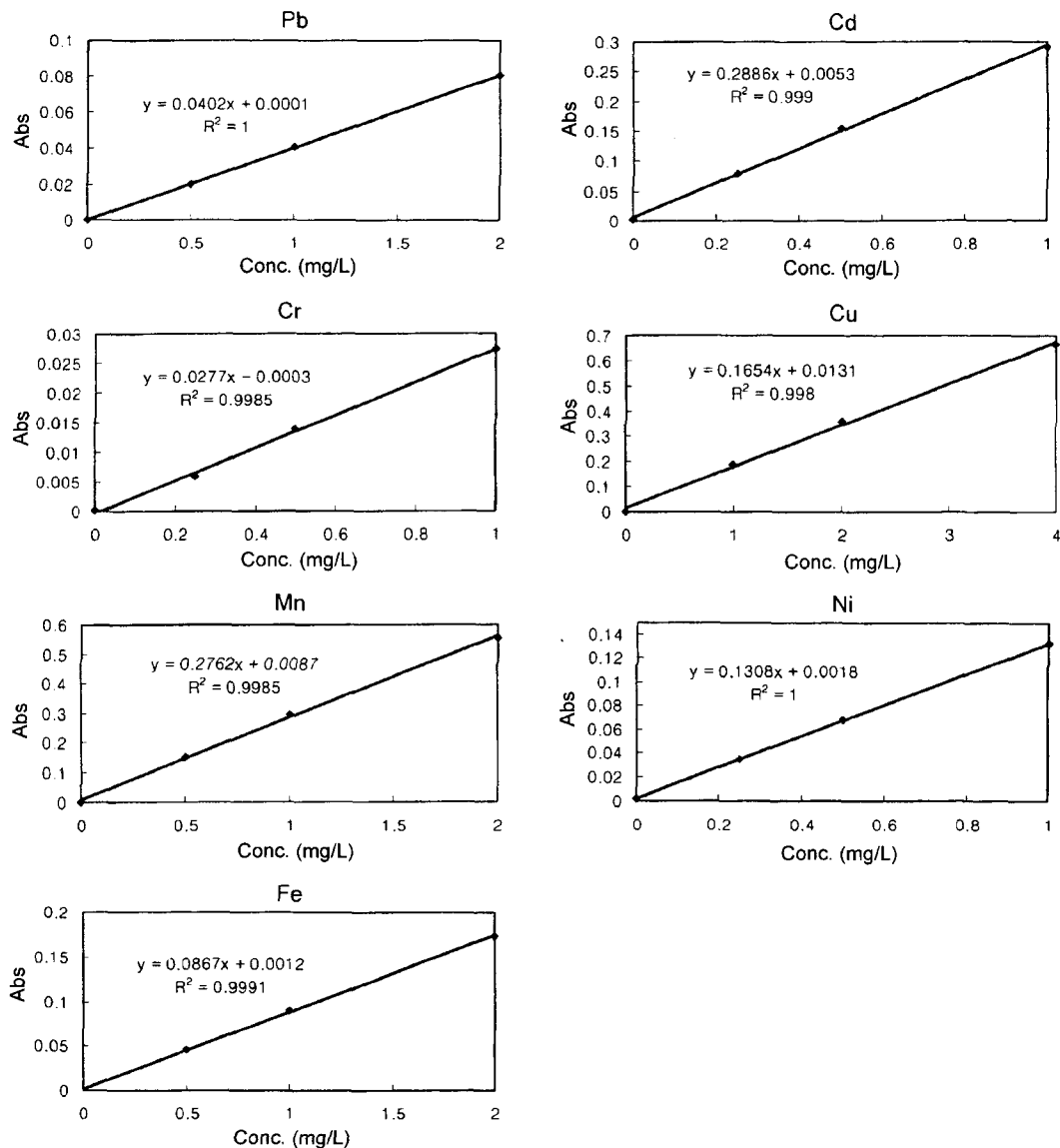


Fig. 1. Calibration curves for trace metals.

**Table 1.** Recovery rate of 5 metals by analysis method used in this study (n = 3)

Element	SRM 1648* (ug/g)	Recovery (%)	R.S.D. (%)
Pb	6,550±80	92	5.2
Cd	75±7	97	7.6
Cu	609±27	150	5.8
Mn	860	83	4.6
Ni	82±3	82	4.6

\*SRM 1648 : Standard Reference Material 1648 urban particulate matter.

Sampler(ThermoAnderson GS 2310 Model)을 사용하였고, 포집유량은 0.8~1.2 m<sup>3</sup>/min로 조정하여 glass fiber filter(Whatman EPM 2000, 8"×10")에 포집하였다.

**2. 분석방법**

분진이 포집된 여지를 적당한 크기로 절단하여 1.03 M 질산과 2.33 M 염산의 혼합액(1:1)을 30 ml 가한 다음 초음파추출기에서 28 KHz로 2시간동안 추출한다. 초음파 처리 후 5종 A여과지로 시료용액을 여과한 후 증류수로 최종액량이 100 ml가 되도록 여과지를 행구어준다. 이렇게 전처리한 시료를 원자흡광광도계(Varian Spectra A 220 Model)로 분석하였다 (Fig. 1). 실험방법의 정확성을 기하기 위해 NIST SRM 1648 Urban Particulate Matter를 표준물질로 하여 실제시료와 동일한 방법으로 회수율 실험을 실시하였다(Table 1). Cr은 NIST의 측정방법이 원자흡광광도계를 사용하지 않으므로, Fe은 lamp의 문제로 회수율이 낮게 나타나 제외하였으나 그외 항목의 경우 본 실험방법의 회수율은 전반적으로 양호한 것으로 나타났다.

**III. 결과 및 고찰**

**1. 지역별 대기 중금속**

대구지역 대기중 중금속성분의 항목별, 월별 농도분포를 Fig. 1에, 지역별 연평균은 Table 2에 나타내었다. 도시평균농도는 Fe > Cu > Pb > Mn > Ni > Cr > Cd 순으로 나타나, 최<sup>9)</sup>가 1999년에 조사한 결과와 일치하는 경향을 보이고 있다. 공업지역인 Site D에서 Fe > Cu > Pb > Mn > Ni > Cr > Cd 순이고 다른 지역에서는 Fe > Cu > Pb > Mn > Cr > Ni > Cd 순이다. 공업지역에서의 Ni농도는 Cr의 2배정도로 높지만 다른 지역에서는 Ni농도가 Cr보다 조금 낮아서 도시 평균순위에

**Table 2.** The average concentration of trace metals in Daegu city unit(ng/m<sup>3</sup>)

	Pb	Cd	Cr	Cu	Mn	Ni	Fe
Site A	45.5	1.5	8.7	305.1	41.6	5.6	1421.0
Site B	57.9	2.3	12.5	316.1	46.1	12.5	1493.2
Site C	69.1	2.3	18.6	328.6	48.1	13.3	1607.8
Site D	67.1	3.0	18.3	363.9	52.0	34.3	1863.0
max/min	1.5	2.0	2.1	1.2	1.3	6.1	1.3
max/Site B	1.2	1.3	1.5	1.2	1.1	2.7	1.2

Site A : Reference area, Site B : Residential area, Site C : Commercial area, Site D : Industrial area.

영향을 미쳤다.

지역별로는 전반적으로 공업지역 > 상업지역 > 주거지역 > 배경지역의 순이며 Cu를 제외하고는 모든 항목에서 일정한 경향을 보인다. Cr과 Pb는 상업지역이 공업지역보다 다소 높게 나타난다. 청주시의 1998년 조사에서도 Pb는 상업지역이 높고, Cr은 상업지역과 공업지역이 비슷하게 나타났다. Cr은 도금 및 합금, 시멘트 제조, 잉크산업 등에서 발생하며<sup>5)</sup> Pb는 가솔린의 연소<sup>9)</sup>와 납관련 공정에서 발생하는데, 상업지역인 Site C지점은 인근에 건축자재 판매점, 공구상과 소규모 도금공장이 밀집하고 인근도로의 통행량도 많은 편이어서 Cr과 Pb의 발생량이 공업지역보다 높은 것으로 사료된다. 항목별 최대농도/최소농도의 비는 Ni의 6.1배를 제외하고는 1.2배에서 2.1배 사이이다. 최대농도/주거지역 농도의 비는 1.1에서 1.5배 사이로 지역별로 큰 차이가 나타나지 않음을 알 수 있다. 지역별로 큰 차이가 나지 않음은 1998년 청주시의 조사<sup>6)</sup>와 1997년, 1998년 울산시의 조사결과<sup>7)</sup>와 비슷한 현상이다. 이번 조사에서는 공업지역의 농도가 주거지역보다 모든 항목에서 높았는데, 청주시<sup>6)</sup>에서는 Pb, Cu, Mn, Fe의 농도가 주거지역이 공업지역보다 높았으며, 울산시<sup>7)</sup>에서도 Cr, Cu, Pb, Cd의 농도가 주거지역이 높게 조사되었다. Ni는 공업지역농도/대조지역농도는 6.1배이고, 상업지역과의 비교에서도 2.6배로 나타나 공업지역에서 농도가 높게 나타났다. Ni는 니켈도금과 전기재료제작에 많이 사용되는 금속으로 섬유공장, 도금공장, 전기재료 제작공장 등이 입주해 있는 서대구공단인 Site D지점의 농도가 높은 것으로 사료된다. 계절별로는 Fe, Mn이 봄철에 가장 높은 농도를 보이며, Cr, Ni, Cd, Pb는 겨울철에 농도가 증가하였다. Cu는 상업지역에서 여름철과 겨울철에 높은 농도를 나타낸다. 봄철 Fe, Mn의 농도증가는 4, 5월 측정기간이 황사도래시기와 중복되어 황사유래의 Fe, Mn 농도가 높아진 것으로 추정된다. 연료별 금속원소의 배출은 가솔린의 연소에서 Pb, Zn, Cu,

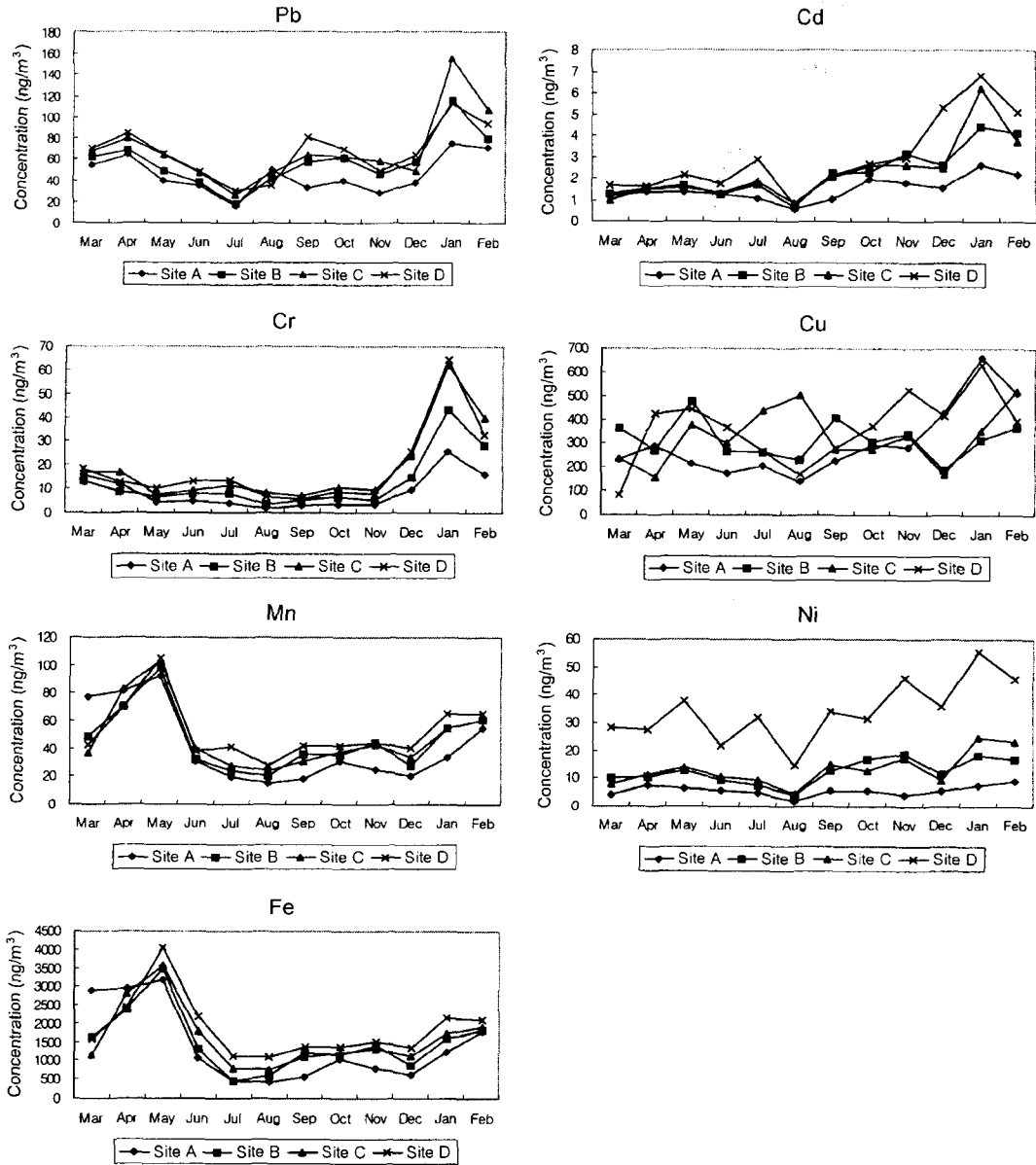


Fig. 2. Monthly variation of trace metals in Daegu city.

Site A : Reference area, Site B : Residential area, Site C : Commercial area, Site D : Industrial area

Fe, Mn, Cd가 배출되고, 석유연료의 연소에서 Ni, V 등이 배출된다고 하였다.<sup>9)</sup> Cr, Ni, Cd, Pb의 겨울철 농도증가는 겨울철 강수량이 적고, 가정에서의 석유연료의 난방연료사용과 차량의 가솔린연소에 의해 배출된 것으로 사료된다. 여름과 가을철의 중금속농도는 봄, 겨울보다 낮는데, 측정기간 중 강수량의 81%가 여름과

가을에 집중되어 대기오염물질이 대기에서 씻겨나간 것으로 보인다. 이런 계절적 변동은 최진수<sup>7)</sup>의 1995년 결과와 비슷하나 최성우<sup>8)</sup>의 1999년에 대구지역 조사 연구와는 다른 양상을 나타낸다. 최성우<sup>8)</sup>의 경우에는 인위적 발생원과 연계된 Zn, Pb, As, Ni, Cr, Cd 등의 금속들은 계절에 관계없이 비슷한 농도로 조사되었

는데, 1999년 1, 2월이 IMF구제금융기간이므로 공장의 가동율이 저하되고 가정에서도 난방을 줄여 겨울철 대기오염물질 발생량이 적었을 것으로 추정된다.

2. 농축계수를 이용한 발생원 조사

대기중 중금속성분의 발생원을 농축계수를 이용하여 조사하였다. 농축계수는 Rahn<sup>10)</sup>등에 의해 제안된 개념으로 대기중 부유분진의 발생원과 원소조성의 특성을 파악하는데 중요하다. 분석방법은 지각물질의 원소조성과 대기중의 원소조성을 비교하여 발생원이 자연적 발생원인지 인위적 발생원인지를 파악하는 방법으로, 지각 중에 비교적 균일하고 다량으로 함유되어있는 Si, Al, Mn을 기준원소로 이용하고 있다. 이번 연구에서는 Mn을 기준원소로 선정하여 Taylor와 McLennan<sup>11)</sup>이 발표한 지표토양권역의 원소성분표에 의해 농축계수를 산

출하였다.

$$\text{Enrichment Factor(E.F)} = (\text{X/Mn})_{\text{aerosol}} / (\text{X/Mn})_{\text{crust}}$$

(X/Mn)<sub>aerosol</sub>의 X는 대기 중 원소성분의 농도이며,

Table 3. Enrichment factors of trace metals in Daegu city

	Site A	Site B	Site C	Site D	Mean
Pb	42.2	41.3	46.5	40.6	41.8
Cd	292.4	332.2	327.2	371.0	333.0
Cr	4.0	4.9	7.0	6.1	5.6
Cu	236.0	185.6	200.0	175.5	192.5
Mn	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
Fe	0.6	0.5	0.6	0.6	0.6
Ni	5.2	8.9	9.0	20.8	11.7

Site A : Reference area, Site B : Residential area, Site C : Commercial area, Site D : Industrial area.

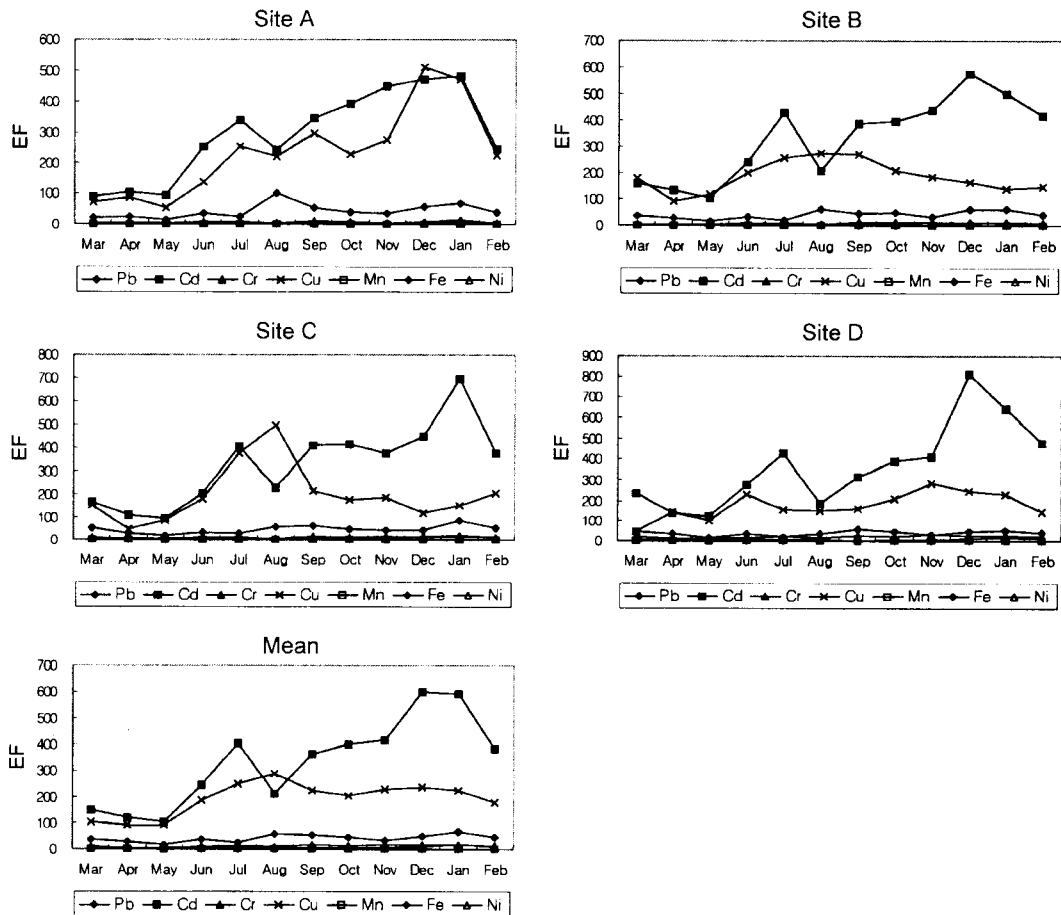


Fig. 3. Monthly variation of enrichment factor of trace metals in Daegu city. Site A : Reference area, Site B : Residential area, Site C : Commercial area, Site D : Industrial area

Mn은 대기 중 Mn의 농도를 나타낸다. (X/Mn)crust는 지각성분중 원소조성을 나타낸다. 농축계수의 평가는 값이 1에 가까우면 그 원소의 기원은 지표원소와 동일함을 의미하며 10 이하가 되면 지각물질의 조성의 변화와 연계지어 설명이 가능하고 10 이상일 경우는 인위적인 오염원에서 배출되어 대기 중에 상당량이 농축되어 있는 것으로 평가하게 된다.<sup>4,12)</sup>

Table 3을 보면 농축계수는 금속성분에 따른 지역별 차이는 거의 없는 편이다. Fe, Mn의 전지역과 Ni의 대조, 주거, 상업지역은 10이하의 낮은 값을 나타내므로 암석의 풍화와 토사의 재비산 등 자연적 발생원에 의해 영향을 받고 있는 것으로 사료된다. 공업지역의 Ni는 농축계수가 21로서 서대구공단 내에 입지한 공장의 작업공정과 석유연료의 연소 등 인위적인 배출원에서 발생하는 것으로 사료된다.

Cd, Cu는 높은 농축계수 값을 나타내므로 인위적 배출원의 발생기여도가 큰 것으로 나타났다. 계절별 변화경향(Fig. 2)은 평균적으로 Cd, Ni, Cr은 겨울철에 농축계수가 높으며 Cu는 여름철, Pb는 8월과 1월에 농축계수가 높은 편이다. Mn, Fe은 계절별로 큰 변화없이 일정한 경향을 나타낸다. 지역별로는 Cu가 대조지역 및 공업지역에서 겨울철에 높은 농축계수를 나타내며, Ni은 대조지역에서 7월, 9월, 겨울철에, 주거지역에서는 가을철에 높은 농축계수를 나타낸다.

Table 4는 이번 연구의 농축계수와 타 연구의 결과를 비교 분석한 것이다. 1999년 대구<sup>8)</sup>와 제주<sup>3)</sup>는 Al을 기준원소로 한 것이며 1995년 대구<sup>7)</sup>는 Mn을 기준원소로

Table 4. Comparison of enrichment factors of trace metals

Location area	This study*	Daegu urban**	Daegu urban**		Cheju urban
Period	2001-2002	1999	1995		1995
Season	Annual	Annual	Annual		Spring
Particulate	TSP	TSP	PM <sub>2.5</sub>	Coarse****	TSP
Pb	41.8	722.3	411.5	155.5	538.5
Cd	333.0	2043.1	438	225.5	677.5
Cr	5.6	3126.6	-	-	-
Cu	192.5	-	22.0	18.5	164.2
Mn	1.0***	5.8	1.0***	1.0***	2.9
Fe	0.6	2.2	0.4	1.0	1.0
Ni	11.7	39	8.8	6.5	4.5
Al	-	1.0***	0.1	0.7	1.0*

\*used elemental composition of the earth's crust by Taylor-McLennan, \*\*used elemental composition of the earth's crust by Ahrens-Taylor, \*\*\*means reference element., \*\*\*\*Coarse means the diameter of particulate was >PM<sub>2.5</sub>.

한 것이다. 그 결과 항목별로 농축계수가 차이가 나지만 발생원 파악에는 큰 무리가 없는 편이다. 대구지역에서의 대기중금속의 항목별 발생원은 1995년 이래로 변화없이 계속 유지되어 오고 있다. Cr은 1999년 자료<sup>8)</sup>에 의하면 농축계수가 3127로서 인위적 발생원으로 인한 기여분이 매우 크다고 보고되었으나 이번 연구에서는 6으로 자연적 발생원에 의해 영향을 받는 것으로 나타났다. 이러한 차이는 농축계수를 산정할 때 사용한 기준원소의 차이보다는 지각성분표의 차이에 근거한 것으로 1999년 연구<sup>8)</sup>의 지각성분표는 Mn이 950 µg/g, Cr이 1 µg/g이지만, 이번 연구의 지각성분표<sup>11)</sup>는 Mn이 600 µg/g, Cr이 35 µg/g으로 나타나 있다. 이번 연구의 Cr도 1999년 연구<sup>8)</sup>의 지각성분표로 농축계수를 산정하면 309로 나타나 인위적 발생원에 의한 영향으로 해석된다. 지각성분표의 원소조성에 따라 해석이 달라질 가능성이 존재하고, 지각성분표가 해당지역의 지각을 나타내는 것은 아니며 지역별로 지각성분이 상이하므로, 해당지역의 지각성분을 조사하고 그 성분표에 의해 농축계수를 산정·해석하는 것이 해당지역의 대기중금속 발생원 파악에 중요하다고 사료된다.

#### IV. 결 론

대구지역 대기중금속을 파악하고자 대조, 주거, 상업, 공업지역의 4개 지역으로 나누어 월별로 부유분진을 포집하고 AAS로 분석하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 도시평균농도는 Fe > Cu > Pb > Mn > Ni > Cr > Cd 순이며, 지역별로는 전반적으로 공업지역 > 상업지역 > 주거지역 > 배경지역의 순서이며, Cr과 Pb는 상업지역이 공업지역보다 다소 높게 나타난다.

2. 계절별로는 Fe, Mn이 봄철에 가장 높은 농도를 보이며, Cr, Ni, Cd, Pb는 겨울철에 농도가 증가하였다. Cu는 상업지역에서 여름철과 겨울철에 높은 농도를 나타낸다.

3. 발생원 파악을 위한 농축계수 분석에서 연평균의 경우 금속성분에 따른 지역별 차이는 거의 없는 편이다. Fe, Mn의 전지역과 Ni의 대조, 주거, 상업지역은 자연적 발생원에 의해 영향을 받고 있으며, Cd, Cu는 인위적 배출원의 발생기여도가 큰 것으로 나타났다. 계절별로는 Cd, Ni, Cr은 겨울철에 농축계수가 높으며 Cu는 여름철, Pb는 8월과 1월에 농축계수가 높은 편이다.

4. 해당지역의 지각성분을 조사하고 그 성분표에 따라 농축계수를 산정·해석하는 것이 대기중금속 발생원 파악에 중요하다고 사료된다.

## 참고문헌

1. Chan, Y. C., Simpson, R. W., Mctainsh, G. H. and Vowles, P. D : Characterization of chemical species in PM-2.5 and PM-10 aerosols in Brisbane. *Australia. Atmos. Environ.*, **31**(22), 3773-3785, 1997.
2. Kewen Liu and Rebecca M. Dickhut : Surface microlayer enrichment of polycyclic aromatic hydrocarbons in southern Chesapeake Bay. *Environ. Sci. Technol.*, **31**, 2777-2781, 1997.
3. 김형철 : 황사시와 평상시에 제주지역 부유분진의 조성 비교. 제주대학교 석사학위논문, 51-52, 1995.
4. 손동현, 신혜숙, 정성윤, 정원태 : ICP법에 의한 도시 대기중 중금속 농도 측정. *한국대기보전학회지*, **9**(3), 222-229, 1993.
5. 나덕재, 이병규 : 산업도시 대기중 PM<sub>10</sub>의 농도 및 금속원소 성분의 특성 연구. *한국대기환경 학회지*, **16**(1), 23-35, 2000.
6. 청주시 지역별 대기중 부유먼지의 농도와 중금속 함량에 관한 연구. <http://www.here.cb21.net/tsp-98.html>.
7. 최진수, 황승만, 백성옥 : 대구지역 대기중 부유먼지에 함유된 화학성분의 입도별 분포특성. *대한환경공학회지*, **17**(12), 1245-1259, 1995.
8. 최성우, 송형도 : 대구지역 부유분진 중 미량금속성분의 발생원 특성연구. *한국대기환경학회지*, **16**(5), 469-476, 2000.
9. Lee, R. E. and Lehmden, D. J. : Trace metal pollution in the environment. *JAPCA*, **23**(10), 853-857, 1973.
10. Rahn, K. A. : Sources of trace elements in aerosols-an approach to clean air. Ph. D Thesis, University of Michigan, Ann Arbor, 324-325, 1971.
11. Taylor, S. R. and McLennan, S. M. : The Continental Crust : Its Composition and Evolution. Blackwell Sci., Cambridge, Mass, 46-47, 1985.
12. Rojas. C. M., Artaxo, P. and VanGrieken, R : Aerosols in Santiago De Chile - a study using receptor modeling with XRF and single particle analysis. *Atmos. Environ.*, **24B**, 227-241, 1990.