

PB23) 박무현상시와 맑은 날의 대기 중 중금속 농도 특성 비교

Comparison of Characteristics of Heavy Metals in the Ambient TSP on Mist and Clear Days

박기형 · 이병규 · 정수근¹⁾ · 함유식¹⁾

울산대학교 건설환경공학과, ¹⁾울산광역시 보건환경연구원

1. 서 론

대기 중 기체상·입자상 오염물질은 기상조건에 따라 성분 및 농도의 변화특성이 다양하게 변한다. 예를 들어, 기온이나 습도 등은 gas-to-particle conversion이나 particle coagulation 과 같은 메커니즘으로 입자상 물질의 농도 증가에 크게 기여하며 특히, 미세먼지의 자동측정방식에서도 농도의 오차를 가져오는 주요인으로 작용하기도 한다. 자연적·인위적인 발생원의 영향으로 대기 중에 존재하는 중금속 또한 기상인자의 영향을 받게 된다. 이에 본 연구에서는 대기중 습도가 높은 박무현상이 있는 날과 맑은 날의 총 부유분진(Total Suspended Particulate: TSP) 중의 중금속 농도특성에 대해서 비교 분석해 보고자 한다.

2. 연구 방법

본 연구를 위한 시료의 채취는 울산의 도심지역 1개 지점과 공업지역 1개 지점에서 2007년 1월부터 12월까지 24시간 시료 채취를 기본으로 하여 매월 5일간 연속적으로 행해졌다. 시료의 채취에는 고용량 공기채취기(Tisch 社)가 이용되었으며 사용된 여지는 유리섬유여지(20×25cm, Whatman 社)였다. TSP의 농도 측정을 위해서 시료채취 전후에 전기식 테이케이터에 향량으로 1일 이상 방치한 후 무게를 측정하였다. 중금속 성분의 농도 측정을 위해서 채취된 여지의 적당량(1/4)을 절단 후 기기분석을 위해 대기오염공정시험법에 따라 전처리(HCl:HNO₃=1:1, 초음파 추출법) 하였다. 전처리된 용액은 GF/C 여지를 이용하여 여과한 후 여과액을 분석용 시료용액으로 사용하였고, ICP-OES를 이용하여 7가지 중금속 성분(Pb, Cd, Cr, Cu, Mn, Fe, Ni)을 정량하였다.

3. 결 과

그림 1은 채취한 시료를 분석한 결과를 시계열 자료를 나타낸 것이며, 음영으로 표시된 부분은 박무현상이 있었던 날(11일: 기상청 자료 참조)을 나타낸 것으로 해당일의 일부 중금속의 농도수준이 다른 날에 비해 상대적으로 높아졌음을 알 수 있다.

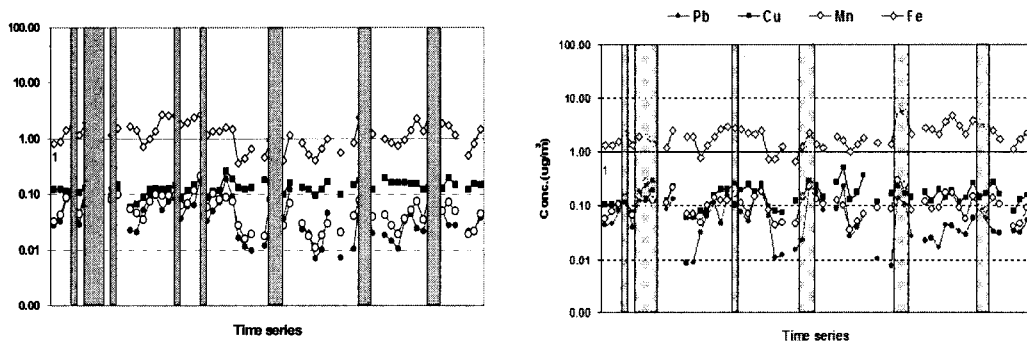


Fig. 1. Concentration variations of 4 heavy metals in downtown and industrial areas on mist and clear days.

표 1 및 그림 2는 도심지역 및 공업지역에서의 맑은 날(31일)과 박무현상이 있었던 날(11일)의 농도를 구분하여 나타낸 것이다. 도심 및 공업지역에서의 맑은 날의 TSP 평균농도(범위)는 각각 62(25~119)

및 73(41~131) $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 이었다. 박무현상이 있는 날은 각각 130(85~184) 및 141(104~179) $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 으로 측정되어, 박무현상이 있는 날의 TSP 평균농도가 맑은 날 농도의 약 2배나 될 정도로 높게 나타났다. 도심 및 공업지역에서 중금속 농도의 비교에서도 TSP 농도 비교와 유사하게, 박무현상이 있는 날의 농도가 맑은 날 농도보다 훨씬 높게 나타났다(표 1). 특히, 납(Pb)의 경우, 박무현상이 있었던 날이 맑은 날에 비해 평균 2.5배 이상 더 높은 결과를 나타냄을 알 수 있었다.

Table 1. Concentration of TSP and heavy metals at clear and mist day at two area(unit : $\mu\text{g}/\text{m}^3$).

| | Stat. | Downtown | | | | | | | | Industrial | | | | | | | |
|-------------------|-------------------|----------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| | | TSP | Pb | Cd | Cr | Cu | Mn | Fe | Ni | TSP | Pb | Cd | Cr | Cu | Mn | Fe | Ni |
| Clear day (n:31) | Avg. | 62 | 0.0462 | 0.0020 | 0.0041 | 0.1395 | 0.0553 | 1.3065 | 0.0044 | 73 | 0.0582 | 0.0024 | 0.0078 | 0.1561 | 0.1019 | 2.0893 | 0.0115 |
| | Max. | 119 | 0.1893 | 0.0105 | 0.0123 | 0.2647 | 0.1182 | 2.9396 | 0.0139 | 131 | 0.2451 | 0.0113 | 0.0196 | 0.3659 | 0.2137 | 4.7953 | 0.0272 |
| | Min. | 25 | 0.0074 | 0.0001 | 0.0010 | 0.0607 | 0.0182 | 0.3579 | 0.0000 | 41 | 0.0073 | 0.0000 | 0.0026 | 0.0604 | 0.0458 | 0.6619 | 0.0017 |
| | H/T ¹⁾ | | 0.074 | 0.003 | 0.007 | 0.225 | 0.089 | 2.107 | 0.007 | | 0.080 | 0.003 | 0.011 | 0.214 | 0.140 | 2.862 | 0.016 |
| Mist day (n:11) | Avg. | 130 | 0.1108 | 0.0035 | 0.0053 | 0.1423 | 0.0975 | 1.9787 | 0.0078 | 141 | 0.1514 | 0.0040 | 0.0083 | 0.1780 | 0.1736 | 2.8634 | 0.0147 |
| | Max. | 184 | 0.1774 | 0.0076 | 0.0171 | 0.2308 | 0.2170 | 3.1425 | 0.0244 | 179 | 0.2916 | 0.0146 | 0.0149 | 0.3018 | 0.2947 | 5.8662 | 0.0303 |
| | Min. | 85 | 0.0504 | 0.0011 | 0.0017 | 0.0922 | 0.0506 | 1.0283 | 0.0030 | 104 | 0.0567 | 0.0012 | 0.0010 | 0.1116 | 0.0839 | 1.2143 | 0.0093 |
| | H/T | | 0.085 | 0.003 | 0.004 | 0.109 | 0.075 | 1.522 | 0.006 | | 0.107 | 0.003 | 0.006 | 0.136 | 0.123 | 2.031 | 0.010 |
| M/C ²⁾ | Avg. | 2.1 | 2.4 | 1.8 | 1.3 | 1.0 | 1.8 | 1.5 | 1.8 | 1.9 | 2.6 | 1.7 | 1.1 | 1.1 | 1.7 | 1.4 | 1.3 |

1) H/T: (Heavy metal / TSP) $\times 100$ (%)

2) M/C: Mist day/Clear day

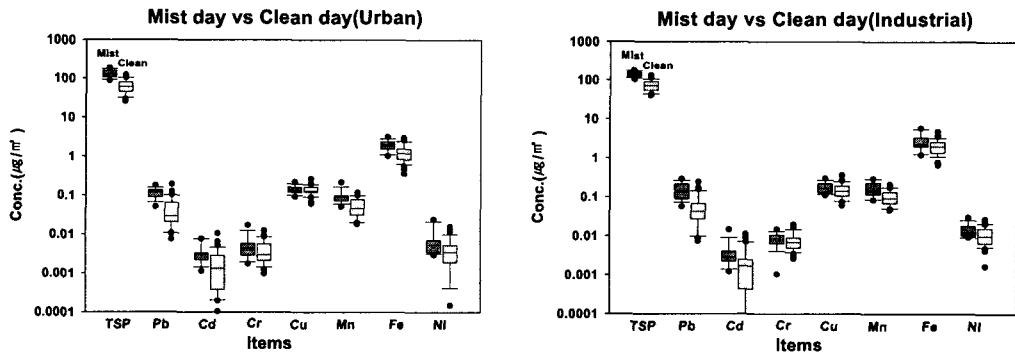


Fig. 2. Difference in concentration distribution in downtown and industrial areas on mist and clear days.

TSP 농도에 대한 중금속 농도의 평균적인 비율(%)을 보면, 납(Pb)의 경우 박무현상이 있었던 날 함유비율이 높아졌음(도심: 0.07 \rightarrow 0.09, 공업: 0.08 \rightarrow 0.11)을 알 수 있었다. 그러나 다른 중금속 항목의 경우 유사하거나 맑은 날에 오히려 더 높은 함유량을 나타내었다. 통계분석결과(t-검정, $p=0.01$) 도심지역의 경우 TSP와 Pb 항목에서, 공업지역의 경우 TSP, Pb, Mn 및 Fe 항목에서 기상 조건에 따라 유의한 차이를 나타내므로, 박무현상시 이들 항목의 농도가 더 높았던 것이 통계적으로도 확인되었다.

표 2 및 3은 도심 및 공업지역에서의 맑은 날과 박무현상이 있었던 날 항목들간 상관성을 알아보기 위해 나타난 상관계수표이다. 도심 및 공업지역 모두 맑은 날에 유의한 상관성을 나타내는 항목들이 더 많았으나 이는 시료개수의 차이에 의한 것으로 보인다. 도심지역에서 유의한 결과($p<0.05$ or 0.01)를 나타내는 항목들 중 박무현상시 상관관계가 높아지는 항목들을 보면 TSP-Cr, Pb-Cr, Pb-Mn, Pb-Ni, Cd-Mn, Cr-Ni, Mn-Ni 등이었다. 한편 공업지역의 경우 TSP-Fe, Cd-Cr(-), Cd-Ni, Cr-Cu(-), Mn-Ni 등으로 도심지역의 결과와는 다소 다르게 나왔다. 공업지역에서 박무현상시의 농도 증가비율이 낮았던 Cr과 Cu의 경우 항목들 간 음의 상관관계가 관측되기도 하였다.

Table 2. Correlation coefficient of TSP and heavy metals at clear and mist day at Downtown area.

| Mist day | | | | | | | | | | Clear day | | | | | | | | | |
|----------|-------|-------|-------|-------|------|------|-------|----|--|-----------|-------|------|------|-------|------|------|------|----|--|
| n=11 | TSP | Pb | Cd | Cr | Cu | Mn | Fe | Ni | | n=31 | TSP | Pb | Cd | Cr | Cu | Mn | Fe | Ni | |
| TSP | 1 | | | | | | | | | TSP | 1 | | | | | | | | |
| Pb | .581 | 1 | | | | | | | | Pb | .595 | 1 | | | | | | | |
| Cd | .295 | .808 | 1 | | | | | | | Cd | .483 | .961 | 1 | | | | | | |
| Cr | .768 | .781 | .585 | 1 | | | | | | Cr | .580 | .561 | .543 | 1 | | | | | |
| Cu | -.072 | .101 | .562 | -.014 | 1 | | | | | Cu | -.105 | .425 | .437 | -.182 | 1 | | | | |
| Mn | .706 | .781 | .704 | .959 | .214 | 1 | | | | Mn | .872 | .716 | .593 | .442 | .179 | 1 | | | |
| Fe | .153 | -.346 | -.157 | -.007 | .377 | .160 | 1 | | | Fe | .733 | .363 | .287 | .091 | .082 | .829 | 1 | | |
| Ni | .359 | .724 | .957 | .661 | .602 | .768 | -.049 | 1 | | Ni | .344 | .510 | .519 | .011 | .652 | .543 | .439 | 1 | |

r : Pearson's coefficient, *, ** : Correlation coefficients are significant in the level of 0.05(*) and 0.01(**).

Table 3. Correlation coefficient of TSP and heavy metals at clear and mist day at Industrial area.

| Mist day | | | | | | | | | | Clear day | | | | | | | | | |
|----------|-------|-------|-------|-------|------|------|------|----|--|-----------|-------|------|------|-------|------|------|------|----|--|
| n=11 | TSP | Pb | Cd | Cr | Cu | Mn | Fe | Ni | | n=31 | TSP | Pb | Cd | Cr | Cu | Mn | Fe | Ni | |
| TSP | 1 | | | | | | | | | TSP | 1 | | | | | | | | |
| Pb | -.118 | 1 | | | | | | | | Pb | .696 | 1 | | | | | | | |
| Cd | -.005 | .363 | 1 | | | | | | | Cd | .616 | .893 | 1 | | | | | | |
| Cr | .026 | .113 | -.625 | 1 | | | | | | Cr | -.051 | .218 | .012 | 1 | | | | | |
| Cu | .049 | .250 | .744 | -.646 | 1 | | | | | Cu | .494 | .401 | .622 | -.159 | 1 | | | | |
| Mn | .395 | .370 | .339 | .317 | .365 | 1 | | | | Mn | .644 | .606 | .497 | .375 | .475 | 1 | | | |
| Fe | .698 | -.399 | -.102 | -.021 | .261 | .462 | 1 | | | Fe | .625 | .182 | .191 | -.140 | .443 | .679 | 1 | | |
| Ni | .302 | .486 | .763 | -.146 | .570 | .700 | .057 | 1 | | Ni | .446 | .444 | .483 | .160 | .593 | .589 | .438 | 1 | |

4. 고찰 및 결론

본 연구에서는 맑은 날과 박무현상이 있었던 날의 TSP 농도와 TSP 중의 중금속 7개 항목의 농도를 비교·분석하여 박무현상시의 중금속 농도 특성에 대해 알아보려 하였다. 박무현상이 있었던 날은 맑은 날에 비해 TSP의 농도수준이 2배 정도 높아질 뿐만 아니라 대부분의 중금속도 농도수준이 높아졌다. 특히, 남의 경우는 박무가 있는 날의 농도는 맑은 날의 2.5배 정도나 높아졌다. 또한 박무현상시 TSP 중 납(Pb)의 함유비율은 증가하나, 그 외의 중금속 항목은 유사하거나 오히려 낮아지는 특징을 나타내었다.

TSP 및 중금속 항목들간의 상관분석에서, 도심 및 공업지역 모두 맑은 날에 유의한 상관성을 나타내는 항목들이 더 많았으나 이는 시료개수의 차이에 의한 것으로 보인다. 유의한 결과를 나타내는 항목들 중 박무현상시 상관관계가 높아지는 항목들은 도심지역이 공업지역보다 더 많았으며 공업지역의 경우에는 다소 다른 양상을 나타내었다. 공업지역에서 일부 항목들 간 음의 상관관계도 확인되었다.

참고 문헌

신문기, 이충대, 하현섭, 최춘석, 김용희 (2007) 기상인자가 미세먼지 농도에 미치는 영향, 한국대기환경학회지, 23(3), 322-331.

Maria Ragosta, Rosa Caggiano et al. (2002) Source origin and parameters influencing levels of heavy metals in TSP in an industrial background area of Southern Italy, Atmospheric Environment, 36, 3071-3087.