

PM-10 내 중금속의 장기간 평균농도 및 위해도 평가

An Assessment of the Long-Term Concentration of Heavy Metals and Associated Risk in Ambient PM-10

이 혜 문 · 김 동 술¹⁾ · 이 진 홍²⁾

한국기계연구원 시험평가부

¹⁾경희대학교 환경학과 대기오염연구실

²⁾충남대학교 환경공학과

(1996년 8월 29일 접수, 1996년 12월 4일 채택)

Hye-Moon Lee, Dong-Sool Kim¹⁾, Jin-Hong Lee²⁾

Korea Institute of Machinery & Materials

¹⁾*Air Pollution Laboratory, Department of Environmental Science, Kyung Hee University*

²⁾*Department of Environmental Engineering, Chungnam National University*

(Received 29 August 1996; accepted 4 December 1996)

Abstract

In order to assess the long-term airborne concentrations of 6 metals such as Cr, Cd, Pb, Zn, K, and Na and the associated health risk, a great number of PM-10 samples were collected and analyzed in Kyung Hee University-Suwon Campus for three years from 1991 to 1993. The 3-year average concentration of Pb in respirable particulate matters was 142.6 ng/m³ while that of Zn was 1,210.5 ng/m³. The corresponding hazard index from Pb and Zn for the inhalation route was estimated to be 9.5×10^{-2} and 3.5×10^{-2} , respectively. Therefore, it can be said that there was no adverse chronic health effects by airborne Pb and Zn.

However, the 2-year average concentration of Cr(6) was estimated to be 1.3 ng/m³ while the 3-year average concentration of Cd was 3.1 ng/m³. The total cancer risk by these two metals for the inhalation route was estimated to be about 7.2×10^{-6} . This order-of-magnitude risk estimate suggests that the inhalation risk in the study area from all carcinogenic metals including As and Ni (subulfide) might exceed the acceptable risk criteria of $10^{-5} \sim 10^{-6}$ by U.S. EPA. For a better risk assessment in the future, alveolar deposition of PM-10 in the study area were also discussed and an assessment was done.

Key words : toxic metals, PM-10, carcinogenic risk, non-carcinogenic risk, alveolar deposition.

1. 서 론

최근 입자상 오염물질에 대한 입경별 연구, 인체에 미치는 영향 및 가시도 감소 등의 연구가 활발히 진행되고

있다. 도시 대기 중의 분진의 입경별 농도분포는 대략 공기역학적 직경 2.5 μm를 중심으로 쌍극분포(bimodal distribution)를 이루고 있으며, 2.5 μm 이상의 거대입자(coarse particle)들은 도로상, 노천광, 불특정 오염원, 농업활동 등 자연적인 오염원에서 방출된다. 반면,

그 이하의 미세입자(fine particle)들은 자동차, 트럭, 버스와 같은 이동 오염원과 화학적 공정 등과 같은 고정 오염원에 의해 주로 인위적으로 방출된다(Hernandez *et al.*, 1992). 분진의 입경이 10 μm 보다 큰 입자는 호흡시 구강이나 코에서 대부분 걸러지나, 10 μm 보다 작은 입자는 호흡기관을 통해 기관지나 폐의 허파꽂리 부분까지 침투하는 경향이 있다. 또한 분진은 입자의 크기가 작을 수록 상대적으로 표면적이 증가하여 각종 중금속과 유해 대기오염물질과의 흡착이 용이하여 인체에 미치는 악영향을 가중시킨다(Simpson, 1992; John *et al.*, 1990; Hindy, 1982).

본 연구는 수원시 일부 지역에서 호흡성 분진인 PM-10 중 6개 중금속(Cr, Cd, Pb, Zn, K, Na)의 계절별, 연도별 농도변화 추이를 파악하고, 이러한 중금속의 호흡 경로를 통한 인체 위해도를 평가하는 데 그 목적이 있다. 중금속의 농도평가를 위하여 1991년부터 1993년까지 PM-10 high-volume air sampler를 사용하여 분진을 포집하였으며 원자흡광광도기(atomic absorption spectrometer)를 이용하여 농도를 분석하였다.

연구대상 중금속의 발암등급은 두 가지 대표적인 분류체계인 U.S. EPA(U.S. EPA, 1986a) 체계와 IARC(IARC Working Group, 1980) 체계중 EPA 분류체계를 따라 분류하였다. 이 두 분류체계는 상당히 유사한데, 이는 EPA 분류체계가 IARC 분류체계를 거의 채택한 것이기 때문이다. 그러나 EPA 분류체계는 IARC 분류체계보다 인체에 대한 발암성 증거(carcinogenic evidence)에 더 비중을 두고 있다는 점에서 다소 차이가 있다. 인체 위해도 평가시 발암 중금속인 경우 발암 위해도를 평가하고, 비발암 중금속인 경우 일일 노출량을 평가하여 기준 선량(RfD: Reference Dose)과의 비교치인 위해지표(Hazard Index)로 비발암 위해도를 평가한다(Asante-Duah, 1993).

끝으로 향후 위해도 평가의 불확실성을 줄이기 위하여 cascade impactor를 사용하여 입경별 분진의 농도 분포를 구하고 비교적 보수적인 모델인 ACGIH 모델을 이용하여 입경별 분진의 폐포 침적율을 평가하였다.

2. 실험방법

2.1 시료포집장소

분진의 포집은 1991년 1월부터 1993년 12월까지 3년간 경기도 용인시에 위치한 경희대학교 수원캠퍼스에서 이루어졌다. 경희대학교는 경부고속도로 신갈지점에서

서측으로 약 2 km, 수원에서 동측으로 10 km에 위치해 있다. 인근지역에는 231 ha의 신갈호수가 위치해 있으며, 크고 작은 산업체 공장들이 인근지역에 위치해 있다. 본 연구지역은 인근의 자동차에 의한 영향과 산업체에 의한 영향을 고려할 수 있는 성질을 지니고 있으며, 최근에는 영통지구개발 등 위성도시의 개발이 활발히 진행되고 있다.

2.2 시료포집 및 분석방법

환경대기중 유해 중금속의 농도추이를 조사하기 위해 PM-10 high volume air sampler(PM-10 HAVS: 미국 General Metal Works사)를 가동하여 시료를 포집하였으며, 유해중금속의 입경별 폐포 침적율을 평가하기 위해 9단의 cascade impactor(일본 Dylec사: model KA-200)를 사용하였다. 본 연구에 쓰인 PM-10 HAVS의 포집유량은 1.13 m³/min이며, 분진포집을 위해 glass fiber filter(Gelman사: Type A/E)와 quartz fiber filter(Wattman사: QM-A) 여지를 사용하였고 여지는 하루에 한번씩 교체하였다. 또한 본 연구에 사용된 cascade impactor의 각 단별 50% 유효절단직경, d₅₀은 각각 공기역학적직경으로 11, 7.0, 4.7,

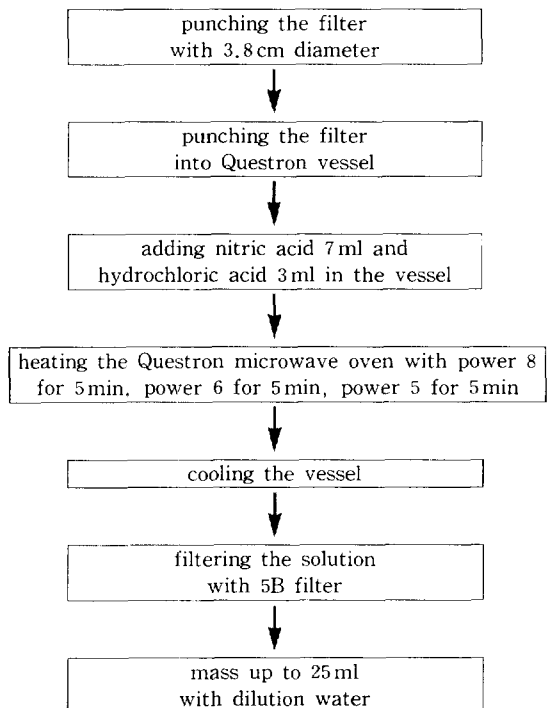


Fig. 1. Procedure for pre-treatment of samples.

3.3, 2.1, 1.1, 0.65, 0.43, 0.08 μm 이다. 각 단계 사용한 여지는 pore size 0.43 μm 이며, 재질이 cellulose ester인 membrane filter (미국 Gelman사: Model GN-6)를 사용하였으며, 유량 28.3 l/min을 유지시키고 화학분석에 필요한 충분한 시료를 얻기 위해 7일에서 30일 간격으로 여지를 교체하였다. 모든 경우 여지는 포집 전후 각각 3일 이상 항온, 항습상태의 데시케이터 내에 보관하였으며 감도 0.1 mg의 전자저울(A & D Co. Ltd.: Model ER-180A)로 칭량하였다. 대기 중 분진의 농도는 포집 전후의 filter 무게 차이를 총 포집유량으로 나누어 산출하였다.

여지상에 포집된 PM-10 시료의 무기원소 분석을 위해 일본 Hitachi사의 AAS (Model Z-6100)를 사용하였다. 각 여지는 직경 3.8 cm 펀치 (puncher)를 이용하여 일정한 크기로 절취되어 질산과 염산으로 전처리된 후 Cr, Cd, Pb, Zn, K, Na가 분석되었다. 시료의 전처리는 미국 Questron사 (Model Q15 microprep)의 전처리 장치를 이용하였다. 시료의 전처리 과정은 그림 1과 같다.

2.3 위해도 평가방법

연구대상 중금속 중 인체에 발암 또는 비발암 만성 영향을 일으키는 것은 Cr(6), Cd, Pb 및 Zn인데, EPA 분류체계에 의한 발암등급은 표 1과 같다. 미 연방고시 (Federal Register)에 의한 EPA 등급 분류체계는 5가지 그룹으로 나뉘는데, 즉 Group A (발암물질: human carcinogen), Group B (유력한 인체 발암물질: probable human carcinogen), Group C (후보 발암물질: possible human carcinogen), Group D (비분류 발암물질 not classifiable human carcinogen) 및 Group E (비발암성물질: evidence of non-carcinogenicity toward humans)이다. Group B는 두 개의 부그룹 즉, B1과 B2로 구분되며, 인체 발암성이 역학적으로 확인된 등급이 B1 그룹이고, 인체 실험자료는 불충분하지만 충분한 동물실험 자료가 있는 등급이 B2 그룹이다. EPA의 분류체계에 따라 Cr(6)는 인체 발암물질, Cd와 Pb는 유력한 인체 발암물질로 결정하였고, Zn은 비발암 독성 물질로 간주하였다. Pb는 유력한 인체 발암물질이지만, 정량적인 발암 위해도 평가 시 필수적인 선량-반응 평가(dose-response assessment)에 의해서 계산된 단위 위해도 값이 없다. 이는 선량-반응 평가를 위한 정량적인 자료의 부족에 주로 기인한다. 따라서 Pb로 인한 발암 위해도는 현재로는 추정하기가 곤란하나, 비발암 위해도는 기준 선량(refe-

Table 1. Carcinogenic group, unit risk or reference dose of toxic metal.

Toxic Metal	Carcinogenic Group ^{a)}	Unit Risk ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) ⁻¹ b)	Inhalation RfD (mg/kg/day) ^{c)}
Cr(6)	A	1.2×10^{-2} d)	NA
Cd	B1	1.8×10^{-3} e)	NA
Pb	B2	NA ^{f)}	4.3×10^{-4} h)
Zn	D	- ^{g)}	1.0×10^{-2} i)

- a) Calabrese and Kenyon, 1991
- b) Excess lifetime cancer risk associated with breathing 1 μg of a chemical per m^3 of air over a 70-year life span for a 70 kg human
- c) The maximum continuous daily exposure of a chemical for the human body without experiencing chronic health effects
- d) U.S. EPA, 1984
- e) U.S. EPA, 1985
- f) Not Available
- g) Not Available
- h) RfD for adults from Health Effects Assessment Document by U.S. EPA, 1986b
- i) RfD from Health Effects Assessment Document by U.S. EPA, 1986b

rence dose)이 주어져 있기 때문에 평가할 수 있다. 그리고 Zn은 비발암 독성물질로 역시 주어진 기준 선량에 근거하여 평가된다.

발암 중금속의 초과 발암 위해도는 아래의 식 (1), 그리고 비발암 중금속의 비발암 위해도는 아래의 식 (2)에 의하여 각각 계산된다. 그리고 위해도 평가시 발암 위해도는 입경별 농도 분포에 관계없이 호흡성 분진인 PM-10 내의 총 농도를 대상으로 평가하는데, 그 이유는 단위 위해도 추정치가 독성물질의 입경별 농도 분포에 따른 역학조사 자료에 근거하지 않았고 따라서, 입경별 농도분포에 따른 폐포 침적율의 고려 하에 평가된 것이 아니기 때문이다. 한편으로, 비발암 위해도의 경우 독성물질의 호흡경로에 대한 인체 흡수율 (inhalation absorption fraction)은 100%로 가정하는데, 이는 역시 기준 선량이 100%의 인체 흡수율에 근거하여 산출되었기 때문이다.

$$\text{LCR} = \text{AC} \times \text{UR} \tag{1}$$

여기서, LCR = 초과발암 위해도;
 AC = 독성 중금속의 농도;
 UR = 단위 위해도.

$$\text{HI} = \frac{\text{E}}{\text{RfD}} \tag{2}$$

여기서, HI = 위해 지표;
E = 노출량;
RfD = 기준 선량.

인체 발암물질인 Cr(6)의 단위 위해도 추정치인 $1.2 \times 10^{-2} (\mu\text{g}/\text{m}^3)^{-1}$ 은 chromate 생산공장내 작업자의 호흡경로를 통한 피폭 선량에 근거한 Mancuso (1975)의 역학조사자료에 선형화된 (linearized) multistage 모델을 적용하여 구한 값이다. 그리고 유력한 인체 발암 물질인 Cd의 단위 위해도 추정치인 $1.8 \times 10^{-3} (\mu\text{g}/\text{m}^3)^{-1}$ 은 Cd 제련공장내 작업자의 호흡 경로를 통한 피폭 선량에 근거한 Thun *et al.* (1985)의 역학조사 자료에 선형 위해도 (linear risk) 모델을 적용하여 구한 값이다. 이와 같이 선형 위해도 모델과 선형화된 multistage 모델을 사용하는 것은 널리 수용되어왔는데, 이는 선량-반응 평가시의 불확실성에 직면하여 잘못 판단하는 우려를 배제하고 보수적인 평가를 하여 인체를 보호한다는 취지이다.

본 연구에서도 역학조사 자료에 선형 위해도 모델과 선형화된 multistage 모델을 각각 적용하여 산출한 Cd 및 Cr(6)의 단위 위해도 추계치를 발암 위해도 평가시 사용하는데, 그 이유는 국내의 적절한 역학조사 자료가 없고, 단위 위해도 추계시 사용되는 모수들인 성인의 일일 호흡량 ($20\text{m}^3/\text{일}$), 기대 수명기간 (70년), 평균 체중 (70 kg) 등에 있어 크게 차이가 나지 않기 때문이다. 이와 같은 이유로, Pb와 Zn에 대한 비발암 위해도 평가시에도 EPA의 기준 선량을 동일하게 적용한다. 기준 선량은 EPA에 의해 민감한 그룹을 포함한 일반인의 독성물질에 대한 만성 피폭 후 어떠한 악영향도 나타나지 않을 것으로 기대되는 최대 독성물질의 양으로 정의된다. 따라서 일생동안 이러한 기준 선량 미만의 만성 피폭이 진행될 경우, 인체는 만성 영향에 대하여 안전한 것으로 평가된다. 즉, 위해 지표가 1 보다 작으면 특정 독성물질에 대한 만성 피폭으로부터 어떠한 인체의 만성적인 악영향도 없을 것이다.

2.4 폐포 침적을 평가방법

향후 위해도 평가의 불확실성을 줄이기 위하여, 본 연구는 호흡성 분진인 PM-10의 입경별 농도분포에 따른 폐포 침적율 (alveolar deposition)을 평가하는데, 이러한 평가는 비교적 보수적인 모델인 ACGIH (American Conference of Governmental Industrial Hygienists) 모델을 이용하여 수행된다 (Hindy, 1982). PM-10의 입경별 폐포 침적율은 이 모델을 이용하여 다

음과 같이 계산된다. 우선, cascade impactor를 이용하여 입경별 분진질량을 구하고, 입경별 분진질량을 분진총량으로 나누어 질량분율을 산출한다. 각 입경에 대한 호흡성 분율 (respirable fraction)은 아래의 식 (3)을 사용하여 계산한다 (Reist, 1993).

$$RF_{i-ACGIH} = 10^{(0.325 - 0.185d_i)} \quad (3)$$

여기서, $RF_{i-ACGIH}$ = 입경 영역 i의 호흡성 분율;
 d_i = 입경 영역 i의 평균 입경.

이러한 질량분율과 호흡성 분율을 곱하면, 이 값이 총 분진질량에 대한 입경별 폐포 침적량인 폐포 침적율이 된다.

3. 결과 및 고찰

3.1 중금속의 농도변화

대기환경중 유해 금속성분의 종류는 다양하며 오염원 또한 다양하다. 본 연구에서는 우선 PM-10을 포집하고 중금속의 농도를 분석하여, 각 원소별로 산술평균, 표준편차, 기하평균, 기하표준편차를 산출하고 비교하였다. 그림 2는 1991년부터 1993년까지 경희대학교 수원 캠퍼스에서 포집한 PM-10 중 Cr, Cd, Pb, Zn, K, Na의 농도를 월별로 도식한 것이다.

Cr의 주요 오염원은 건축자재, 철관련 금속산업, 비철관련 금속산업 등을 들 수 있다. 또한 자동차 브레이크 라이닝 마모 역시 Cr의 오염원으로 볼 수 있다 (Hopke, 1985). 그림 2와 표 2에 의하면 Cr의 연평균 농도는 1991년 $9.2 \text{ ng}/\text{m}^3$, 1993년 $16.8 \text{ ng}/\text{m}^3$ 이었다. 1992년에는 분석된 시료의 숫자가 적고 신뢰성이 낮아 본 연구에서는 제외되었다. 또한 Cr의 계절별 농도는 모두 가을철에 최고치를 보였으며, 겨울, 봄, 여름 순이었다. 본 연구 대상지역이 위치상 고속도로와 인접하고 있어 차량에 의한 영향을 크게 받았을 것으로 사료되며 빠른 속도로 농도가 증가함을 볼 수 있었다.

연구기간 동안, Cd의 최대 연평균 농도는 1993년 $5.8 \text{ ng}/\text{m}^3$ 이었으며, 최저 연평균 농도는 1992년 $1.2 \text{ ng}/\text{m}^3$ 이었다. 또한 표 2에서 보는 바와 같이 동기간 중 연도별 최고치는 1991년 $9.8 \text{ ng}/\text{m}^3$, 1992년 $4.3 \text{ ng}/\text{m}^3$, 1993년 $5.7 \text{ ng}/\text{m}^3$ 이었다. Cd의 농도는 계절별로 기록이 있었으며 봄철과 가을철이 여름철과 겨울철과 비교하여 고농도로 조사되었다. 참고로 과거 유럽도시 대기중 Cd의 평균농도 범위는 $3.6 \sim 20 \text{ ng}/\text{m}^3$ 로 보

고된 바 있다(Hutton, 1982). 수원지역의 대기중 Cd의 평균값, 중간값, 최고값 모두가 이 농도 범위에 속하고 있어, 수원지역의 Cd 농도는 과거 유럽의 일반 도시지역을 대표하는 농도를 보이고 있다. 대기중 Cd 농도에 큰 영향을 미치는 오염원은 비철금속 산업과 철강산업 등을 들 수 있으며, 또한 석탄연료의 사용, 기름연료의 사용, 쓰레기 소각 등도 커다란 영향을 미친다(Hopke, 1985). 그림 2에서 Cd의 농도는 1992년까지 겨울철에 최고치를 보였고, 가을철과 봄철에 다소 높았으며 여름철에 최저치를 보였다. 따라서 본 연구지역에서 Cd의 고농도는 각종 연료사용으로 야기된 것으로 사료되며 여름철의 저농도는 오염활동의 저감 및 세정현상으로 생각할 수 있다. 하지만 1993년 자료에 의하면, 겨울철과 봄, 가을철은 다른 해와 비슷한 농도값을 보였으나 여름철인 93년 7월에 최고치를 보였는데, 이는 상시적으로 지역 대기질에 영향을 주는 오염원보다도 쓰레기 소각이나 노천소각 등과 같은 불특정 오염원으로 야기된 현상으로 사료된다.

Pb는 각종 산업에 이용되며 특히 유연휘발유의 연소는 납의 주요 오염원으로 간주되고 있다. 미국에서는 1920년 이래 대기중 유연휘발유가 납오염에 차지하는 기여율은 약 90%였으나 최근 무연휘발유의 전환정책으로 35%로 감소하였다(Alloway, 1995). 우리나라 역시 무연휘발유로의 전환은 유연휘발유 값과 같은 동일 유가정책 덕분에 급속히 확산되어, 현재 유연휘발유는 사용되고 있지 않다. 그림 2와 표 4에 의하면, 납의 연평균 농도는 1991년 118.4 ng/m³, 1992년 109.1 ng/m³, 1993년에 200.2 ng/m³로 1993년에 최고치를 보였다. 납의 대기환경 기준치 1,500 ng/m³/3 month와 비교할 때 모두 기준치를 초과하지 않는 양호한 수준이었다. 또한 계절별 납의 수준은 겨울철에 최대 농도값을 보이고 있었으며, 봄과 가을철에는 비슷한 수준의 농도를 보였고, 여름철에는 최저 농도값을 보였다. 그러나 무연휘발유로의 전환이 완료되어 가는 시점인 1993년의 농도가 1991년, 1992년 보다 높았던 원인은 1993년 7월에 매우 높은 농도치가 관측되었기 때문이다. 1993년 여름에 있었던 특이사항은 평년보다 강수량이 적었고, Cd를 비롯한 여러 중금속 또한 고농도로 관측되어 불특정오염원의 존재가능성이 높았다.

Zn의 주요 오염원은 석탄 및 기름연료의 사용, 철 및 비철관련 금속산업, 자동차 타이어 마모, 자동차 브레이크 라이닝 마모, 윤활유 등이다(Hopke, 1985). 그림 2와 표 2에서 보는 바와 같이, Zn의 연평균 농도는 1991년 1,586.3 ng/m³, 1992년 1,617.2 ng/m³,

1993년 378.6 ng/m³이었다. 도시지역의 평균 Zn 농도는 100~1,700 ng/m³의 범위를 보인다(ASTDR, 1990). 수원지역의 1991년부터 1993년까지 Zn의 평균 농도는 도시지역을 대표할 수 있는 수준으로, Zn 농도는 산업체에 의한 영향보다는 석탄 및 기름연료의 사용이나 자동차 관련 오염원에 기인하는 것으로 사료된다. 또한 그림 2에 의하면 겨울철에 높은 피크를 나타내어 석탄 및 기름연료의 사용 및 자동차 관련 오염원이 주요 오염원으로 사료되지만, 1992년 여름철의 농도는 매우 높은 농도값을 보이고 있어 불법소각과 같은 불특정 오염원이 존재했던 것으로 파악된다.

K의 주요 오염원으로는 토양, 노천소각, 유리제조업, 석탄의 연소, 알루미늄 생산, 해염 등을 들 수 있다(Hopke, 1985). 그림 2와 표 2에 의하면, K의 연평균 농도값은 1991년 2,857 ng/m³, 1992년 2,038 ng/m³, 1993년 1,178.6 ng/m³이었다. K의 계절별 농도분포는 겨울철에 최대치를 보였으며, 여름, 가을 순으로 높게 나타났고, 봄철에 최저치를 보였다. 따라서 본 연구대상 지역에서는 난방을 위한 석탄 연료의 사용이 주요 오염원으로 사료되며, 해염과 노천소각 등도 커다란 기여를 하는 것으로 사료된다.

Na의 주요 오염원은 해염, 농작물 소각, 유리 제조업 등을 들 수 있다(Hopke, 1985). 그림 2와 표 2에 의하면, Na의 연평균 농도는 1991년 5,461.4 ng/m³, 1993년 3,662.1 ng/m³를 보였다. 1992년은 분석자료의 수가 적어 본 연구에서는 제외하였다. Na의 계절별 농도분포를 살펴본 결과 봄, 여름, 가을, 겨울 순으로 높은 농도값을 보였다. 1991년에는 여름철과 가을철에 높은 농도를 보였으며, 1993년에는 겨울철과 봄철에 높은 농도값을 보였다. 1991년의 농도와 1993년의 Na 농도를 비교할 때 농도는 비교적 감소하는 경향을 보였다. 참고로 1991년과 1993년의 기상인자를 비교하면 서풍계열의 바람이 1993년에 비해 1991년의 풍속과 빈도수가 많았다. Na의 정량적 기여율은 수모형을 통하여 밝혀지겠지만, 본 연구대상지역에서 Na는 해염, 농작물 불법소각, 각종 연료의 연소 및 유리관련 업체 등에서 방출된다고 사료된다.

3.2 위해도 평가

특정 발암물질의 초과 발암 위해도는 대기중 동일 농도의 중금속에 70년간 노출되었을 경우를 가정하여 산출된 위해도인데, 따라서 정확한 위해도 평가를 위해서는 장기간의 대기중 농도 자료가 필수적이다. 더욱이, 측정 지점도 1 지점이 아니라 대상 지역내 평균 농도를 대표

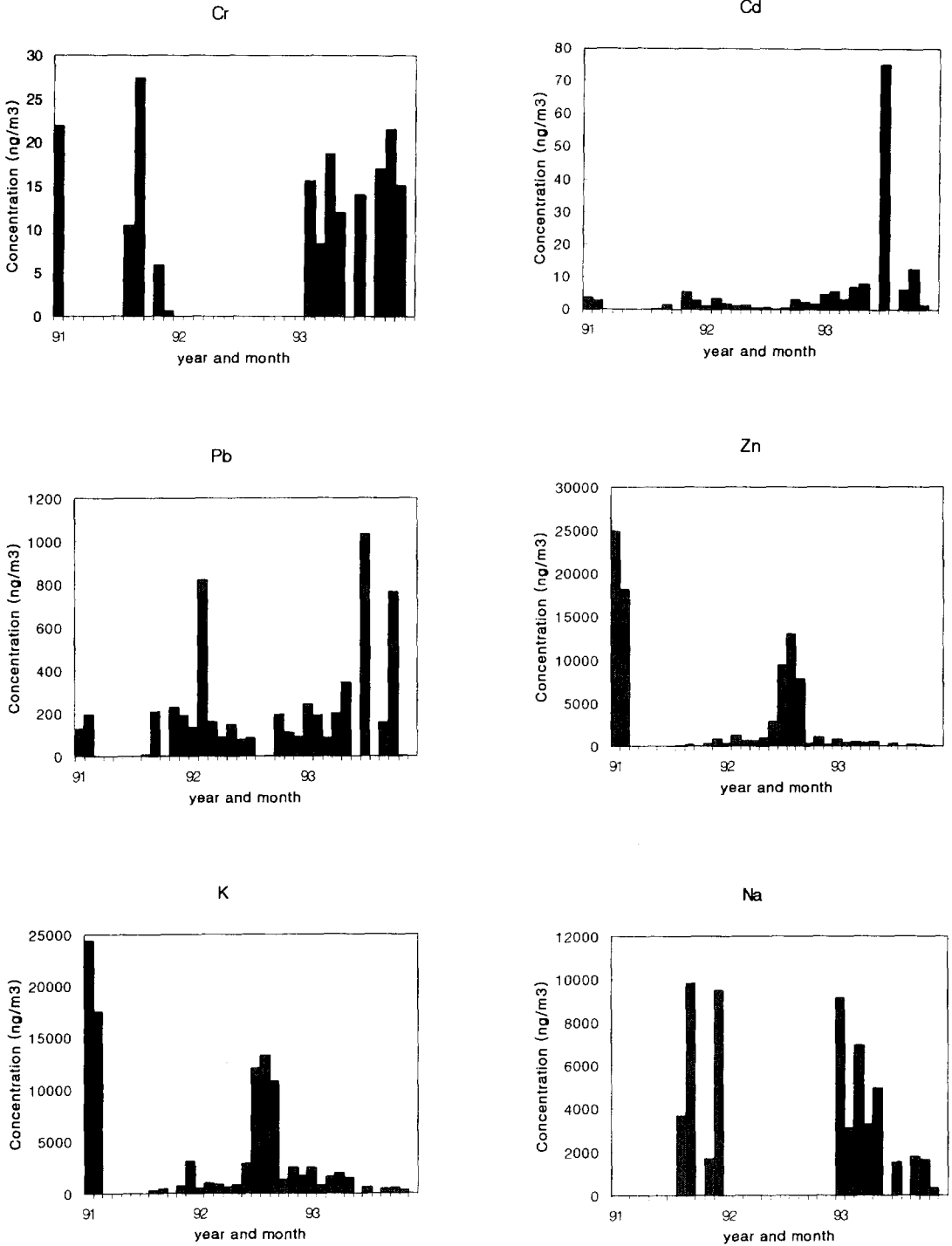


Fig. 2. Monthly variation of the ambient Cr, Cd, Pb, Zn, K, and Na concentration in the study area from 1991 to 1993.

Table 2. Arithmetic mean and geometric mean concentration of heavy metals in study area from 1991 to 1993.

(Concentration Unit: ng/m ³)						
Metal	Year	M	SD	GM	GSD	n
Cr	1991	14.6	10.7	9.2	3.4	14
	1992	-	-	-	-	-
	1993	18.8	7.7	16.8	2.2	18
Cd	1991	3.3	2.4	2.3	13.4	19
	1992	1.7	1.1	1.2	2.7	39
	1993	8.7	13.0	5.8	2.2	30
Pb	1991	205.8	158.3	118.4	4.2	19
	1992	178.5	179.9	109.1	3.2	34
	1993	377.2	478.2	200.2	3.6	19
Zn	1991	9,413.9	158.3	118.4	4.2	19
	1992	3,868.1	179.9	109.1	3.2	34
	1993	540.7	478.2	200.2	3.6	19
K	1991	9,747.1	10,851.0	2,856.8	6.8	20
	1992	4,203.0	4,692.9	2,037.8	3.6	39
	1993	1,539.6	1,092.3	1,178.6	2.2	30
Na	1991	6,802.1	5,142.4	5,461.4	2.0	10
	1992	-	-	-	-	-
	1993	7,750.5	10,205.5	3,662.1	3.4	30

M : arithmetic mean, SD: standard deviation, GM: geometric mean, GSD: geometric standard deviation, n : number of sample

할 수 있도록 여러 지점이어야 할 것이다. 독성물질의 인체 위해도 평가시 필수적인 장기간 대기중 농도의 분석 및 평가는 연구기간 및 비용문제 등의 제약으로 인하여 국내에서는 거의 이루어진 바 없다. 본 연구에서는 이러한 점을 고려하여 국내에서는 비교적 장기간이라 할 수 있는 3년간의 대기중 중금속 농도를 분석하였으나, 대상지역의 대표 농도로 간주하기에는 역시 측정 지점이 1곳밖에 되지 않아 제한적이다. 따라서 위해도 평가는 대략적인 크기 (order of magnitude)를 제시하는 데에 그 의미가 한정된다. 이러한 의미의 한정에는 독성 중금속중 인체 발암물질 (Group A)인 As와 Ni (sulfide)의 농도 분석이 수행되지 않았다는 점도 큰 이유가 된다.

인체 발암물질인 Cr(6)와 유력한 인체 발암물질인 Cd로 인한 대상지역의 초과발암 위해도는 연구기간 동안의 Cr 및 Cd의 평균농도인 13.0 ng/m³과 3.1 ng/m³에 근거하여 각각 1.6×10^{-6} 과 5.6×10^{-6} 으로 평가되었다. Cr(6)로 인한 초과발암 위해도 평가치는 전체 Cr의 약 10%가 Cr(6)라는 가정 하에 평가되었다. 대기내

전체 Cr 중 Cr(6)의 분율에 관한 자료는 거의 없지만, 소각로부터 배출되는 Cr 중 10% 이하가 Cr(6)이고 (Jerry and Mills, 1988; U.S. EPA, 1986c), 단위 위해도 추정치의 바탕이 된 Mancuso (1975)의 역학조사에서도 Cr 중 1/7이 Cr(6)로 가정된 바 있다. 더욱이 환경내에서 Cr의 지배적인 형태는 Cr(3)인데, 그 이유는 가장 안정한 산화물 형태이기 때문이다. Cr(6)는 두 번째로 안정한 형태이지만 유기물이 있다면 즉시 Cr(3)로 전환될 수 있고, Cr(3)는 EPA의 분류 체계에 따르면 Group D에 속해 비발암 독성물질로 분류된다. 따라서 대기중 총 Cr의 약 10%를 Cr(6)라 가정하는 것은 적절하다고 판단된다.

Pb와 Zn으로 인한 비발암 위해도는 기준 선량이 인체에 미치는 만성 영향에 근거하여 평가되었기 때문에 역시 연구기간 동안의 장기간 평균 농도인 142.6 ng/m³와 1,210.5 ng/m³에 근거하여 평가되었다. 평가결과, Pb와 Zn으로 인한 비발암 위해도는 위해지표가 각각 9.5×10^{-2} 과 3.5×10^{-2} 로 인체에 만성영향을 끼치지 못하는 수준이다. Pb에 대한 우리나라의 대기환경 기준치는 3개월 평균치가 1.5 µg/m³ 이하인데, 이 값에 일일 호흡량을 20 m³/일, 성인의 체중을 70 kg으로 가정하여 기준 선량을 계산하면 미국의 성인에 대한 기준 선량인 4.3×10^{-4} mg/kg/day가 된다. 앞에서 본 바와 같이, 조사대상 지역의 대기중 Pb 농도는 3년간에 걸쳐 월평균이 1.1 µg/m³를 초과한 적이 한 번도 없음을 알 수 있다.

3.3 폐포 침적물 평가

전술한 바와 같은 폐포 침적물 평가방법을 이용하여 구한 입경별 폐포 침적물은 그림 3과 같다. 이 그림에서 보듯이 0.5 µm 주변인 0.43~1.10 µm 사이에서 높은 침적율을 보이고 있으며, 정점을 중심으로 입경이 감소 또는 증가할 때 폐포 침적율이 신속하게 감소하는 것을 볼 수 있다. 그리고 연구대상기간 중의 자료를 이용하여 입경별 폐포 침적물에 대한 함수식을 구한 결과, 식 (4)와 같은 근사식을 얻을 수 있었다. 이 함수식은 heat capacity model로 표준오차값이 8.97이었고 상관계수는 0.94로 비교적 양호한 함수근사식이었다. 이 수식에서 얻은 근사치를 그림 3에 실제 폐포침적물과 함께 도시하였다. 이 함수식은 수원지역의 부유분진에 대한 입경별 폐포 침적물의 근사적인 추정에 이용될 수 있을 것이다.

$$Y = 67 - 9.28X - \frac{0.26}{X^2} \quad (4)$$

여기서,
 X = 공기역학적직경 (aerodynamic diameter of par-

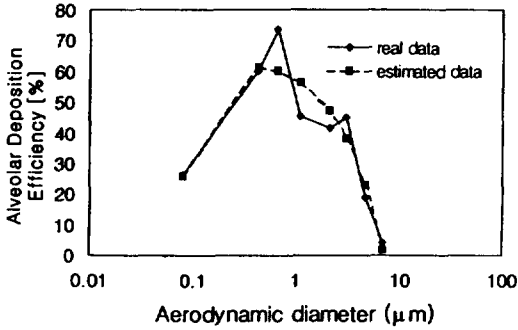


Fig. 3. Alveolar deposition efficiency of particulate matters for each particle size range in the human lung in Suwon area from 1991 to 1993.

Table 3. Annual alveolar deposition of sizable particles.

Year	Size(μm)	Alveolar Deposition(%)	Alveolar Deposition (%/d log d _p)
1991	<0.43	17.4	24.0
	0.43~0.65	10.7	59.8
	0.65~1.10	15.5	69.3
	1.10~2.10	12.5	44.0
	2.10~3.10	8.2	41.1
	3.10~4.70	7.0	45.4
	4.70~7.00	3.8	21.7
	7.00~11.0	1.0	5.0
1992	<0.43	20.8	28.8
	0.43~0.65	11.8	66.8
	0.65~1.10	17.2	73.6
	1.10~2.10	12.4	43.4
	2.10~3.10	8.0	42.8
	3.10~4.70	7.0	45.7
	4.70~7.00	3.0	17.3
	7.00~11.0	0.6	3.0
1993	<0.43	18.5	25.6
	0.43~0.65	9.6	54.3
	0.65~1.10	17.4	77.9
	1.10~2.10	13.6	49.4
	2.10~3.10	8.1	41.5
	3.10~4.70	7.1	44.7
	4.70~7.00	3.2	17.9
	7.00~11.0	0.8	4.2

ticle, μm)

Y = 폐포 침적율 (alveolar deposition)

표 3은 연구기간중 분진의 입경별 폐포 침적율을 연도별로 계산한 결과이다. 이 결과 0.43~1.10 μm의 범위에서 가장 높은 폐포 침적율을 보였다. 각 연도별, 계절별 누적 폐포 침적율은 그림 4와 5에 나타나 있다. 이러한 누적 폐포 침적율은 11 μm 이하의 분진총량 중 폐에

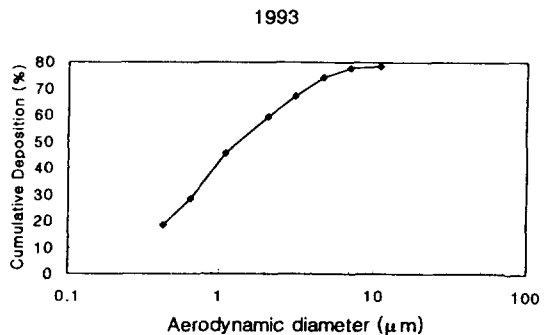
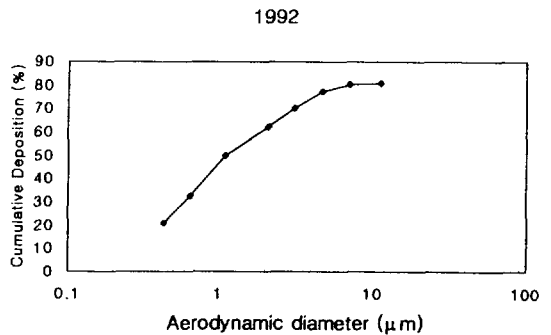
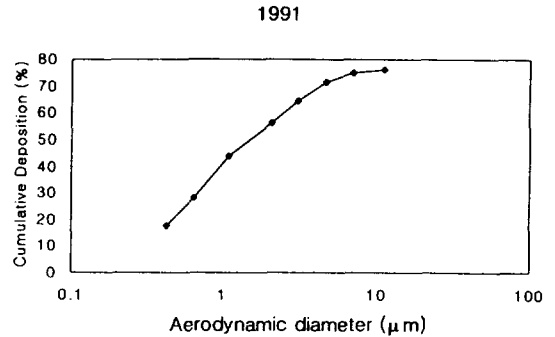
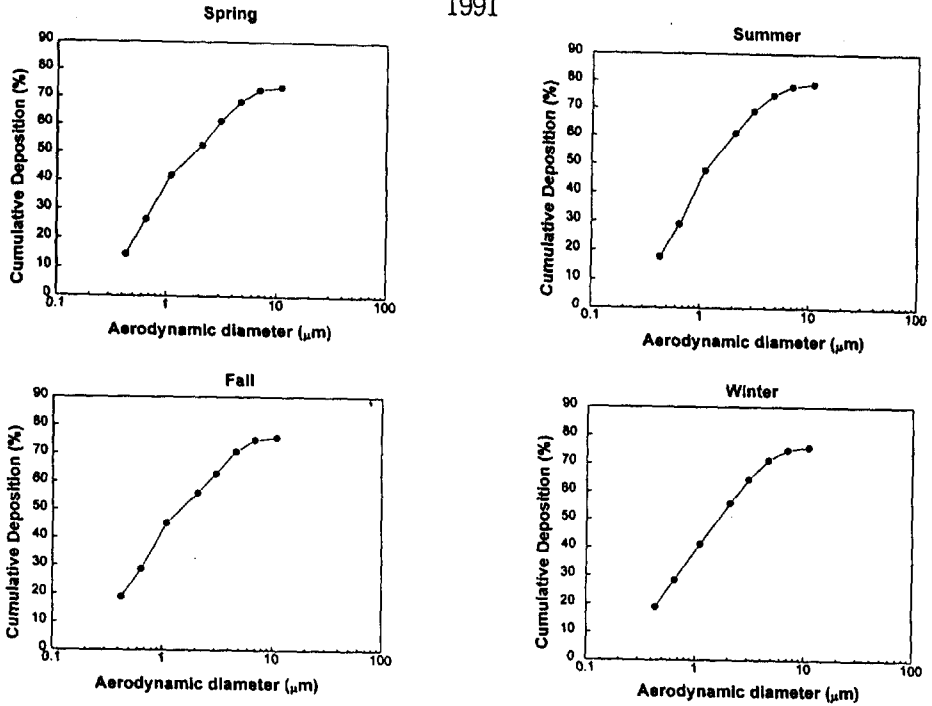


Fig. 4. Annual cumulative alveolar deposition of sizable particles.

1991



1992

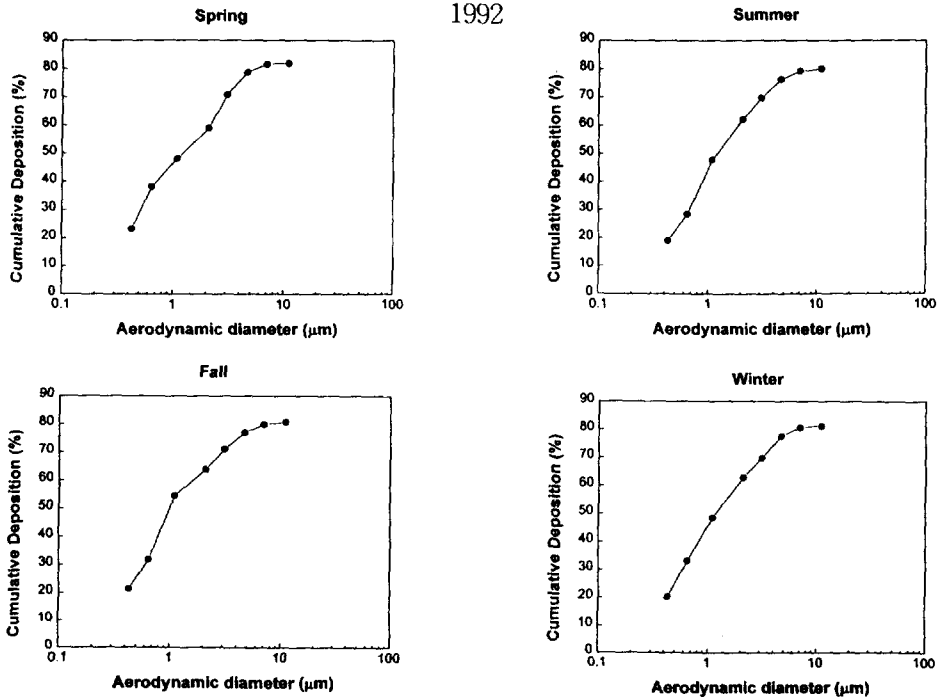


Fig. 5. Seasonal cumulative alveolar deposition of sizable particles.

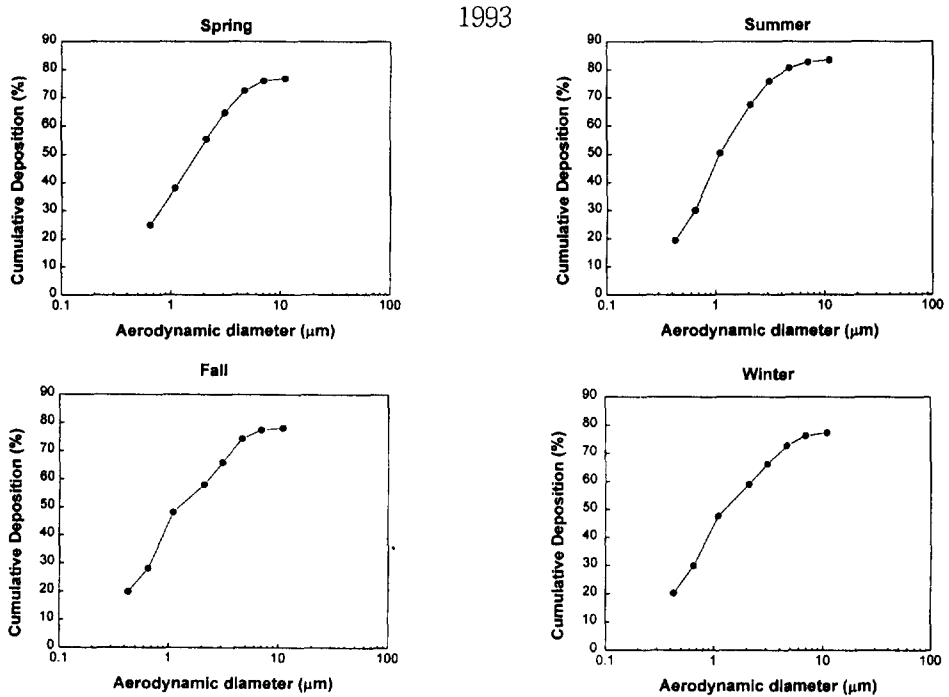


Fig. 5. Continued.

침적되는 양의 비율을 나타낸다. 1992년의 누적 폐포 침적율은 80.8%로 1993년의 78.3%와 1991년의 76.1%에 비해 가장 높았음을 알 수 있다. 각 연도별로 계절별 11 μm 이하의 분진의 누적 폐포 침적율은 1991년에는 여름철에 가장 높은 79.1%를 보였으며, 봄철에 가장 낮은 73.7%를 보였다. 또한 1992년에는 봄철에 82.0%를 보여 가장 높은 폐포 침적율을 보였으며, 나머지 계절은 서로 비슷한 누적 폐포 침적율을 보였다. 1993년에는 역시 여름철에 83.6%로 가장 높은 누적 폐포 침적율을 보였으며, 봄철에 가장 낮은 폐포 침적율을 보였다. 이 결과 여름철에 가장 높은 누적 폐포 침적율을 보이며 가을, 겨울철이 서로 비슷한 수준을 보였으며, 봄철에 가장 낮은 누적 폐포 침적율을 보이는 것을 알 수 있었다. 즉, 연구 대상 지역에서는 여름철에 입자상 오염물질에 대한 노출율이 가장 큰 것으로 나타났다.

4. 결 론

호흡성 분진인 PM-10 내의 중금속의 계절별, 연도별 농도 분포 및 인체에 미치는 위해도를 평가하기 위하여 수원시 일부지역에서 1991년부터 1993년까지 3년간

PM-10을 분석하였다. 대상 지역의 분진은 PM-10 high-volume air sampler를 사용하여 포집하였고 원자흡광광도기로 중금속의 농도를 분석하였다. 그리고 입경별 분진의 폐포 침적율을 평가하기 위해 cascade impactor를 이용하였다.

연구결과 Cr과 Cd의 평균 농도는 각각 13.0 ng/m³과 3.1 ng/m³였는데, 이러한 농도준위에 근거하여 인체 발암물질인 Cr(6)와 유력한 인체 발암물질인 Cd의 호흡 경로를 통한 초과발암 위해도는 각각 1.6×10^{-6} 과 5.6×10^{-6} 으로 평가되었다. 그리고 독성 중금속인 Pb와 Zn으로 인한 비발암 위해도는 각각 평균 농도인 142.6 ng/m³과 1,210.5 ng/m³에 근거하여 평가되었는데, 위해지표가 각각 9.5×10^{-2} 과 3.5×10^{-2} 으로 인체에 만성 영향을 끼치지 못하는 수준이었다. 그러나 발암물질인 Cr(6)와 Cd로 인한 총 초과발암 위해도는, joint effect를 고려하지 않았을 때, 7.2×10^{-6} 으로 본 연구에서 분석되지 못했던 인체 발암물질인 As와 Ni (sulfide)의 추가 위해도를 고려하면 대상지역의 독성 중금속으로 인한 총 초과발암 위해도는 허용 위해도 기준치인 $10^{-5} \sim 10^{-6}$ (U.S. EPA, 1987; U.S. EPA, 1986c)을 초과할 우려가 있는 것으로 사료된다.

본 연구는 국내에서 비교적 장기간이라 할 수 있는 3년간의 대기중 중금속 농도를 분석하였으나 대상지역의 대표 농도로 간주하기에는 측정 지점이 1곳 밖에 되지 않아 위해도 평가는 대략적인 크기를 제시하는데 그 의미가 한정된다. 향후 더 정확한 위해도 평가를 수행하기 위해서는 대상지역내 장기간의 평균농도를 대표할 수 있도록 측정지점을 늘려야 할 것이다. 그리고 중금속은 유기 화합물과 달리 지표에 침적된 후 붕괴되지 않기 때문에 직접 피폭경로인 호흡경로에 간접 피폭경로를 통한 인체 위해도가 작지 않을 것이다(Lee, 1992). 따라서 대기중 중금속에 의한 위해도 평가시 대상지역내 간접 피폭경로가 존재할 경우 복수 피폭경로를 고려하여 위해도 평가가 수행되어야 할 것이다.

감 사

본 연구의 일부는 삼성전자의 연구지원에 의한 SAMP (Suwon Aerosol Monitoring Program) project에 의해 이루어졌으며, 이에 심심한 감사를 드립니다.

참 고 문 헌

- 김오식(1993) 환경화학물질의 위해성평가, 신평문화사.
- 김윤신(1995) 대기오염개론, 동화기술
- 이진홍(1992) 비교 위험도 평가 방법의 대기 오염에 대한 적용 연구, J. KAPRA, 8(2) 100-104.
- Asante-Duah, D.K.(1993) *Hazardous Waste Risk Assessment*, Lewis Publishers, Inc., U.S.A. 384 pp.
- ASTDR(1990) Public Health Statement, 12.
- Calabrese, E.J. and E.M. Kenyon(1991) *Air Toxics and Risk Assessment*, Lewis Publishers, Inc., U.S.A. 662 pp.
- Davis, B.E.(1995) Lead, in *Heavy Metals in Soils*, edited by B.J. Alloway, Blacky Academic & Professional, London.
- Emison, G.A.(1988) Overview of PM-10 policy and regulations, An APCA/EPA international speciality conference, San Francisco.
- Gradon, L. and C.P. Yu(1989) Diffusional particle deposition in the human nose and mouth, *Aerosol Science & Technology*, 11, 213-220.
- Hernandez, E., F. Martin, and F. Valero(1992) Statistical forecast models for daily air particulate iron and lead concentration for Madrid, Spain, *Atmospheric Environment*, 26B, 107-116.
- Hindy, W.C.(1982) *Aerosol Technology: Properties, Behavior, and Measurement of Airborne Particles*, John Wiley & Sons, Inc, U.S.A., 424 pp.
- Hopke, P.K.(1985) *Receptor Modeling in Environmental Chemistry*, John Willy & Sons, New York.
- Hutton(1982) *Cadmium in European Community*, MARC Rep. NO. 2, MAARC, London.
- IARC Working Group(1980) An evaluation of chemicals and industrial processes associated with cancer in humans based on human and animal data:IARC monographs volumes 1 to 20, *Can. Res.*, 40, 1-20.
- John, W., S.M. Wall, J.L. Ondo, and W. Winklmay(1990) Modes in the size distribution of atmospheric inorganic aerosol, *Atmospheric Environment*, 24A(9), 2349-2359.
- Lee, S.D.(1987) Health assessment of noncriteria air pollutants, The 1st Korea-U.S. Cooperative Symposium on Clean Environment, Seoul.
- Lee, J.H.(1992) Risk assessment of indirect exposure from municipal solid waste incinerators, *J. Korean Pub. Health Asso.*, 18(2), 65-74.
- Li, C.S.(1994) Elemental composition of residential indoor PM-10 in the urban atmosphere of Taipei, *Atmospheric Environment*, 28(19), 3139-3144.
- Mancuso, T.F.(1975) Consideration of chromium as an industrial carcinogen, International Conference on Heavy Metals in the Environment, Toronto, Canada, Oct. 27-31.
- Patrick, D.R.(1994) *Toxic Air Pollution Handbook*, Van Nostrand Reinhold, New York.
- Reist, P.C.(1993) *Aerosol Science and Technology*, 2nd ed., Mcgraw Hill International Edition, New York.
- Saffiotti, U.(1965) Experimental studies of the

- conditions of exposure to carcinogens for lung cancer induction, JAPCA., 15, 23.
- Simpson, R.W.(1992) A statistical analysis of particulate data sets in Brisbane, Australia Atmospheric Environment, 26B(1), 99-105.
- Thun, M.J., T.M. Schnorr, A.B. Smith, and W.E. Halperin(1985) Mortality among a cohort of U.S. cadmium production workers:An update, J. Natl. Cancer Inst., 74(2), 325-333.
- U.S. EPA (1984) *Health Assessment Document for Chromium* (Final Report), EPA-6008-83/014F, 357 pp.
- U.S. EPA (1985) *Updated Mutagenicity and Carcinogenicity Assessment of Cadmium: Addendum to the Health Assessment Document for Cadmium* (Final Report), EPA-600/8-83/025F, 206 pp.
- U.S. EPA (1986a) Guidelines for carcinogen risk assessment, Federal Register 51(185), 33992.
- U.S. EPA (1986b) Health effects assessment document, Environmental Criteria and Assessment Office.
- U.S. EPA (1986c) *Hazardous Waste Management System:Standard for Owners and Operators of Boilers and Industrial Furnaces*, 107 pp.
- U.S. EPA (1987) Burning of hazardous waste in boilers and industrial furnaces, Federal Register 52(87), 16982.
- Willeke, K. and P.A. Baron (1993) *Aerosol Measurement Principles, Techniques, and Applications*, edited by W. John, Van Nostrand Reinhold, New York