大韓環境工學會誌 論文 - Original Paper 174~182, 2011

PM10 내 납의 동위원소와 농도를 활용한 산업도시지역 대기 중 납 오염원 평가

Evaluation of Airborne Pb Sources in an Industrialized City by Applying Pb Isotope Ratios and Concentrations in PM10

조완근† · 이현철 · 김모근
Wan-Kuen Jo† · Heon-Chul Lee · Mo-Keun Kim

경북대학교 환경공학과
Department of Environmental Engineering, Kyungpook National University

(2011년 1월 31일 접수, 2011년 3월 24일 채택)

Abstract : The present study evaluated the major lead sources in a steel metallurgy industrialized city by measuring lead isotopes/lead concentrations of ambient air and potential sources in an industrial area and residential areas according to relative distance. The quality control program obtained during the measurement procedure for lead isotopes and concentrations exhibited 0.5 ng/m^3 for method detection limit, more than 90% for recoveries of standard particulate matters, and lower than 0.2% for reproducibility errors of four lead isotopes (^{204}Pb, ^{206}Pb, ^{207}Pb, ^{208}Pb). For all three lead isotope ratios (^{206}Pb/^{204}Pb, ^{207}Pb/^{206}Pb, ^{208}Pb/^{206}Pb), the ratios were obtained in the industrial area were closer to nearby residential area than those of a residential area far away from the industrial area, thereby suggesting that lead sources were more similar each other in the industrial and nearby residential area. Furthermore, for both summer and winter seasons ambient lead concentrations were more than four times higher in the industrial area than in the residential areas and in turn, they were higher in the nearby residential area compared with the far-away residential area. As a result, it was suggested that lead emitted from the industrial area would influence more the ambient lead in the nearby residential area than the far-away residential area. Both slag and traffic emissions are likely to be major lead sources in the industrial and nearby residential areas, since their three lead isotope ratios (^{206}Pb/^{204}Pb, ^{207}Pb/^{206}Pb, ^{208}Pb/^{206}Pb) were similar to the ratios obtained from ambient air of these two areas. In addition, the lead isotope ratios revealed different pattern between seasons, and the ambient lead concentrations were higher for winter than for summer.
Key Words : *Steel Metallurgy Industrial Area, Residential Area, Lead Isotope Ratio, Lead Concentration, Slag, Traffic Emission*

요약 : 본 연구는 제철 산업지역과 이 지역으로 부터 이격거리가 다른 주거지역들의 대기 및 잠재적 오염원의 납 동위원소/대기 중 납 농도를 측정하여 제철 산업도시 대기 중 납의 주요 오염원을 평가하였다. 대기 중 납 농도와 납 동위원소비 측정과정에서 수행한 자료의 질 관리 프로그램에서 결정된 납의 검출한계는 0.5 ng/m^3 이하, 표준 입자상물질의 회수율은 90% 이상 그리고 4종류 납 동위원소(^{204}Pb, ^{206}Pb, ^{207}Pb, ^{208}Pb) 분석의 재현성 오차가 모두 0.2% 이하이었다. 3종류 동위원소비(^{206}Pb/^{204}Pb, ^{207}Pb/^{206}Pb, ^{208}Pb/^{206}Pb) 모두에 대해서 산업지역에서 측정된 값은 이 지역과 멀리 떨어진 주거지역 측정값보다 인접한 주거지역 측정값과 가까워, 산업지역과 인접 주거지역 납의 오염원이 보다 유사한 것으로 나타났다. 나아가, 여름과 겨울 두 계절에 대하여, 주거지역들보다는 산업지역에서 납 농도가 4배 이상 높게 나타났고, 주거지역 중에서도 인접 주거지역에서 납 농도가 높게 나타났기 때문에, 산업지역에서 배출된 납이 인접 주거지역에 더 많은 영향을 미친 것으로 사료되었다. 산업지역에서 조사된 3종류 납 동위원소비(^{206}Pb/^{204}Pb, ^{207}Pb/^{206}Pb, ^{208}Pb/^{206}Pb)가 8종류 잠재적 오염원 중에서 슬래그와 자동차 배출가스의 값과 유사하게 나타나, 이들 오염원이 산업지역과 인접 주거지역 납의 주요 오염원으로 추정된다. 또한, 산업지역과 주거지역들의 납 동위원소비가 계절적으로 다른 양상을 나타내었고, 납 농도는 여름보다 겨울에 높게 나타났다.
주제어 : 제철산업지역, 주거지역, 납 동위원소, 납 농도, 슬래그, 자동차 배출가스

1. 서 론

대기 중 입자상물질(particular matter, PM)은 도시에서의 높은 농도와 인체 위해성 때문에 도시인들의 보건환경적인 차원에서 지속적인 관심을 받아오고 있다.[1~4] 이러한 관심과 관련하여, 국내에서도 입이나 코를 통하여 인체 내로 유입되어 호흡기관에 침착할 수 있는 PM10(공기역학적 직경 10 μm 이하의 PM)의 도시 대기 특성에 대한 다양한 연구가 수행되어 왔다.[5~8] 도시 대기 중 PM10의 주요 배출원은 자동차 배기가스, 소각 그리고 가스상 오염물질의 대기화학반응 뿐만 아니라 산업공정을 포함하기 때문에,[9,10] PM10은 산업도시의 대기에서 종종 더 높은 농도로 측정되어 산업도시의 대기 중 오염도가 특별한 관심을 받고 있다.[11,12] 나아가, 산업지역에서 측정되는 PM10에는 독성이 강한 중금속화합물도 높은 함량으로 존재하는 것으로 보고되어 PM10 자체 오염도 뿐만 아니라 PM10에 포함된 다양한 중금속화합물의 오염도도 주요 연구 대상으로 주목받아 왔다.[13]

제철산업이 대기 중으로 납을 포함한 다양한 중금속화합물을 배출시키는 주요 산업 활동으로 알려져 있다.[14,15] 국내의 경우에도 제철산업은 대단히 중요한 기반산업 활동의 한 영역이며 특히 포항지역에서는 핵심적인 산업생산 분야로 중추적인 역할을 해오고 있다. 포항지역 남동방향으로

† Corresponding author E-mail: wkjo@knu.ac.kr Tel: 053-950-6584 Fax: 053-950-6579

20,000,000 m^2 면적의 포항철강복합 산업지역(Pohang Steel Industrial Complex: PHSIC)이 위치하고 있고 여기에는 8.9 km^2의 부지면적을 가진 (주)포스코(Pohang iron and steel Co. Ltd: POSCO)를 비롯하여 철강관련 및 비철금속관련 316개 산업체가 입주해 있다. 포항지역 전체인구는 약 52만명이며, PHSIC와 인접지역에 형성된 주거단지에 적지 않은 주민들이 생활하고 있다. 따라서, PHSIC지역으로부터 배출되는 중금속을 포함하는 PM10 그리고 다른 대기오염물질들이 인근 지역으로 이동하여 지역주민들의 건강에 유해한 영향을 줄 가능성이 자주 제기되고 있는 실정이다. 그럼에도 불구하고, 지금까지 PHSIC지역과 인근 주거지역에서의 PM을 포함한 여러 대기오염물질 문제를 포항지역 환경행정 담당자의 경험적인 판단에 의하거나 매우 한정적이고 단편적인 측정결과에만 기초해 왔기 때문에 이 지역을 위한 효율적 대기관리대책이 수립되지는 못한 문제점이 지적되고 있다. 따라서, PHSIC지역과 인근 주거지역의 대기오염을 효율적으로 관리하기 위해서는 주요 대기오염물질들의 오염원에 대한 평가가 우선적으로 수행되어야 할 것으로 제안된다.

동위원소를 가지는 중금속 종류가 많지는 않지만 그 중에서 4종류 동위원소를 가지는 납이, 다른 중금속과 더불어, 납 오염원 또는 다양한 크기를 가진 PM의 오염원을 확인하는 지표로 활용되기도 한다.[16,17] 납은 평균원자량이 207.2이고 반감기가 매우 길어 안정된 원소이다. 납은 원자량이 204, 206, 207, 208의 4종류 동위원소를 가지는데, ^{204}Pb은 가장 안정한 납으로써 지구가 생성될 때부터 존재하였으며, ^{206}Pb은 ^{238}U의 방사성붕괴로부터 생성되고, ^{207}Pb은 ^{235}U의 방사성붕괴로부터 생성되며, ^{208}Pb은 ^{232}Th의 방사성붕괴로부터 생성되었다.[18] ^{206}Pb, ^{207}Pb, ^{208}Pb의 동위원소를 생성하게 하는 원소들의 반감기는 ^{238}U이 45억년, ^{235}U이 7억년, ^{232}Th이 140억년으로 알려져 있으며, 자연상태에서 Pb 동위원소는 ^{204}Pb은 1.4% 이하, ^{206}Pb이 24.1% 이하, ^{207}Pb은 22.1% 이하, ^{208}Pb이 52.4% 이하의 분포비를 가진다.[19] 이들 납 동위원소들의 비가 산업체에서 이용하는 원광석 및 화석연료의 지질화학적 특성과 밀접한 관계를 가지기 때문에,[18,19] 납 동위원소 분석법이 대기 중 납과 오염원 납의 관계를 조사하는데 이용되고 있다.[17,20,21]

따라서, 본 연구는 제철산업지역과 인근 주거지역의 대기 중 납의 주요 오염원을 평가하기 위하여 수행되었다. 이를 위해서 PHSIC 내 1지점, 이와 인접한 주거지역 내 1지점 그리고 상대적으로 멀리 떨어 진 주거지역 내 1지점을 선정하여 이들 지점들에서 PM10 내 납의 동위원소를 측정하였다. 또한, 이들 3지점에서 측정된 호흡성 분진 내 납 농도를 이용하여 주거지역의 납 오염원을 추가적으로 평가하였다. 나아가, 제철산업 또는 일반적인 도시지역에서 예상되는 주요 납 오염원들[14,15,17,22]로 부터 시료를 채취하여 납 동위원소를 조사하고 이들을 대기 중 PM10 내 납 동위원소와 비교하였다.

2. 연구방법

2.1. 실험 고안

본 연구를 위해서 제철 산업단지의 지역적인 특성을 반영할 수 있는 산업지역 1지점과 이로부터 동일방향에 위치하지만 이격거리는 다른 주거지역 2지점(R-1과 R-2)을 선정하였다(Fig. 1). 산업지역 시료 채취지점(IND)은 복합철강산업단지 지역 내에 환경부와 지방자치단체에서 대기오염의 실태를 파악하고 대기질 개선대책 수립에 필요한 기초자료를 확보하기 위하여 설치・운영하고 있는 지역대기측정망이 설치된 장흥동 동일산업(주) 3층 옥상(지상으로부터 약 9 m)이다. 첫 번째 주거지역 채취지점(R-1)은 PHSIC 에 인접한 해도 2동 동사무소의 4층 건물옥상(지상으로부터 약 12 m)으로서, 간선 자동차 도로와 인접하고, 철강공단지역의 채취지점과는 형산강을 사이에 두고 북쪽으로 약 2.5 km 거리에 위치해 있으며, 동쪽방향으로 해안과 약 1.5 km 거리에 위치해 있다. 두 번째 주거지역 채취지점(R-2)은 대단지 아파트가 들어선 대표적인 주거밀집 지역 내 북구 장량동 보건소 4층 옥상(지상으로부터 약 12 m)으로서 PHSIC로부터 북쪽으로 약 8.5 km 거리에 위치하고, 작은 야산이 북쪽에 있으며, 동쪽방향으로는 해안과 약 2 km 정도 떨어져 있다.

이렇게 선정된 산업지역 1개 채취 지점과 주거지역 2개 채취지점 각각에서 동시에 고용량 시료채취기(Andersen Instrument, MFC, USA)를 오전 8시-오전 10시 사이에 시작하여 24시간 동안 일일 대기시료를 채취하였다. 대기시료는 여름과 겨울로 구분하여 채취되었고, 각 계절에 대하여 28~33일 동안 반복채취 되었다. 한편, 조사당일의 기상자료는 조사지역 내에 위치한 포항기상관측소에서 관측된 값을 이용하였다.

나아가, 대기 중 주요 잠재적 납 오염원으로서 포항지역

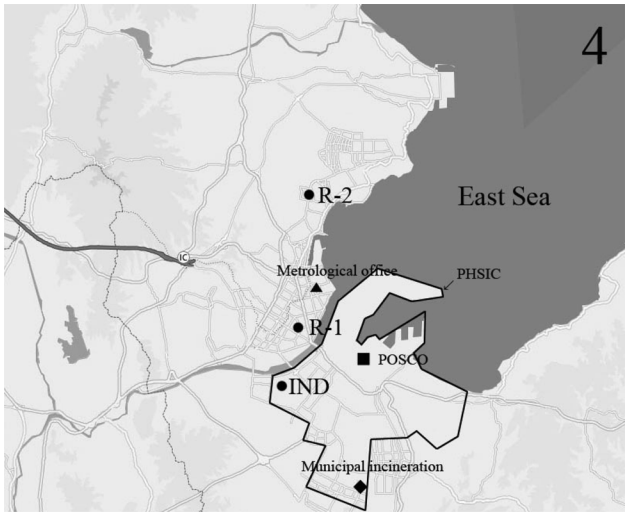


Fig. 1. Map of one industrial (IND) and two residential (R-1 and R-2) sampling sites in study area.

자동차 배출가스, PHSIC내에 위치한 시멘트공정, 제강공정 및 압연 · 압출공정, 자동차 배출가스를 선정하여 이들 오염원들의 납 동위원소를 조사하였다. 포항지역은 휘발유차량 약 116,000 대와 경유차량 약 62,000 대가 산업지역과 인근 지역을 운행하고 있으며, 철강공단의 화물특성상 디젤차량은 배기량이 높은 화물차가 주종을 이루고 있어 산업지역은 물론 주거지역을 운행할 때 이들 차량에 의해서 배출되는 납의 양도 적지 않을 것으로 판단되었다. 따라서, 자동차 배출가스 중 납 오염도를 조사하기 위하여 포항 인근에 위치한 유강터널에서 교통량의 부하가 높은 방향인 포항에서 경주방향의 터널내부에서 고용량 시료채취기를 이용하여 공기시료(tunnel air sample, TAS)를 3회 채취하였다. 시멘트공정에서는 클링커분진과 포틀랜드 시멘트혼합시료(clinker+P/C), 슬래그(slag)원료 그리고 슬래그가 혼합된 시멘트(slag cement)시료를 채취하였다. 제강공정에서는 전기로 제강분진시료(electronic arc furnace dust(EAFD) ferroalloy)를 집진기 하부 분진호퍼(hopper)에서 채취하였으며, 압연 · 압출공정에서는 철 분진(iron dust)과 가열로에 설치된 집진기 하부 분진호퍼에 집진된 분진시료(EAFD iron)를 채취하였다. 석탄연소에 의한 납 배출영향을 조사하기 위하여 제철 및 제강공정에서 연료로 사용하고 있는 코크스탄을 분쇄한 후 석탄 시료(coal)로 이용하였다.

2.2. 대기시료 채취 및 분석

대기시료는 quartz 여지(Whatman QM-A, USA, 8 in × 10 in)가 장착되고 유량이 보정 된 고용량 시료 채취기를 이용하여 채취되었다. 여지는 깨끗한 비닐백에 보관되고 시료채취 장소로 이동 후 여지의 외관상 손상이 없는 것을 확인한 후에 필터고정스크린에 여지를 올려놓고 여지홀더로 고정한 후, 그 위에 PM10 Inlet 장치를 설치하였다. 가동 초기 5분과 종료 전 5분에 읽은 마노미터값의 평균을 미리 작성한 검량선에 대입하여 유량을 결정하였다.

시료가 채취된 8 in × 10 in 크기의 여지를 8등분하여 마이크로파 추출법을 이용하여 납을 포함한 중금속류를 추출하였다. 이를 위하여 polysulfone 튜브에 1개의 strip을 플라트틱 가위로 잘게 잘라서 넣고, 추출용액(5.55% HNO_3/16.75 % HCl) 30 mL를 넣어서 strip이 일정시간 동안 완전히 산에 잠기도록 방치하였다. 동일한 방법으로 최대 12개의 시료튜브를 준비하였다. 공 시료의 경우 공여지 스트립을 넣어 시료여지 처리방법과 동일하게 제조되었다. 마이크로파 추출장치(CEM MDS 2000, USA)는 출력 486 W에서 23 분 동안 가동되었다.

이렇게 전처리 제조된 추출용액 일부는 납 농도 측정을 위해서 사용하고, 나머지는 납 동위원소를 결정하기 위하여 사용하였다. 납 농도는 유도결합플라스마 원자발광광도법(ICP-AES, Inductively-coupled plasma-atomic emission spectroscopy, Perkin Elmer Optima 4300DV, USA)를 사용하여 측정하였다. Table 1에 납 성분 분석에 이용한 ICP-AES 의 측정조건을 나타내었다. 검량선을 작성하기 위하여 표준물질 농도는 최소 4개 이상을 이용하였고, 바탕시료를 제조 · 분석하여 채취시료의 농도에 대하여 바탕시료의 농도를 보정하였다. 표준물질은 질산 1% (V/V)에 희석하여 0.2~2 mg/L 농도범위에서 제조하였다. 한편, ICP-AES를 이용한 납 농도측정결과의 질 관리(quality control)를 위해서 검량선 작성, 공시료여지의 관리, 표준 입자상물질(NIST SRM1648, USA)을 이용한 납의 회수율 평가 및 측정 농도의 검출한계를 결정하였다.

시료의 납 동위원소 분석을 위하여 ICP-mass spectrometer (ICP-MS, Elan DRC-E, Perkin Elmer, USA)를 이용하였다. Table 2에 4종류 납 동위원소(^{204}Pb, ^{206}Pb, ^{207}Pb, ^{208}Pb)를 분석하기 위한 ICP-MS의 측정조건을 나타내었다. 내부표준물질로서 Tl-50 ppb를 이용하였고 동위원소 구성비가 알려진 납 표준시료(NIST SRM981, USA)를 이용하여 검정선을 작성하였다. 원 시료의 동위원소 값은 내부표준물질인 Tl을 이용하여[23] 질량의 편향을 조정하여 SRM981 동위원소 표준시료를 정규화시켰다.[24] ICP-MS를 이용한 납 동위원소 분석결과의 질 관리(quality control)를 위해서 납 동위원소들의 검량선 작성, 공 시료여지의 관리, 표준 동위원소(NIST SRM981, USA)를 이용하여 납 동위원소의 재현성을 결정하였다.

Table 1. Operational conditions for ICP-AES

Parameter	Condition
RF frequency	40 MHz
RF power	1.3 KW
Carrier gas flow (Ar)	0.45 ml/min
Auxiliary gas flow (Ar)	0.2 mL/min
Coolant gas flow (Ar)	15 mL/min
Torch	Quartz
Nubulizer	Concentric nubulizer
Observation height	15 mm (upper coil)
Integration time	15 seconds
Sample flow rate	1.5 mL/min

Table 2. Operational conditions for ICP-MS

Parameter	Condition
Plasma	Ar
Resolution (m/Δm)	125 (0.7)
RF power	1200 W
Gas flow rate	15 L/min
Auxiliary	1.5
Nebuliser	0.8
Solution uptake rate	0.1 L/min
Sampling cone	Ni, 1.1 mm
Skimmer cone	Ni, 0.9 mm
Analyzer vacuum	2×10^{-7} mbar
Measurement mode	Peak hopping
Dwell time	10 ms
Points per peak	20

3. 결 과

3.1. 자료의 질 관리

자료의 질 관리를 위해서 결정된 납의 검출한계 및 회수율, 그리고 4종류 납 동위원소 분석의 재현성만을 Table 3에 나타내었다. 자료의 질 관리항목 중에서 검량선의 상관계수 값이 0.99 이상으로 나타났고, 공시료 여지는 바탕농도로서 보정되었기 때문에, 이 두 항목은 Table 3에 포함시키지 않았다. 납의 검출한계가 0.5 ng/m^3 이하로 나타났고, 표준 입자상물질의 회수율도 90% 이상으로 나타나 미국 환경보호국에서 허용하는 ±20% 이내로 나타났다. 납 동위원소 재현성의 경우, 표준 동위원소의 ^{204}Pb와 ^{207}Pb이 가장 높고, 다음으로 ^{206}Pb와 ^{208}Pb의 순서로 나타났지만 모두 0.2% 이하로 4종류 납 동위원소 모두 재현성이 우수한 것으로 나타났다.

3.2. 산업지역과 주거지역의 납 동위원소

산업지역과 주거지역에서 조사된 동위원소비의 통계값을 Table 4에 나타내었다. 산술평균과 중앙값에 기초할 때 ^{206}Pb/^{204}Pb의 경우 산업지역(IND)에서 가장 높고, 다음으로 산업지역에 인접한 주거지역(R-1)과 다소 떨어져 위치한 주거지역(R-2)의 순서로 나타났다. 최대값도 IND에서 19.5485, R-1에서 18.7551 그리고 R-2에서 18.4113으로서 동일한 지역별순서를 나타내었다. 그러나, ^{207}Pb/^{206}Pb와 ^{208}Pb/^{206}Pb의 경우에는 산술평균, 중앙값 그리고 최대값 모두에서 지역별 순서가 반대 패턴으로 나타났다. 결과적으로, 3종류 동위원소 모두에 대해서 R-1은 IND와 R-2의 중간값을 나타내고, 나아가, IND의 동위원소비가 R-2 보다 R-1의 동위원소비와 보다 가깝다는 것을 의미한다. 한편, IND에서 조사된 ^{206}Pb/^{204}Pb, ^{207}Pb/^{206}Pb 그리고 ^{208}Pb/^{206}Pb의 3종류 동위원소비의 최대값과 최소값 차이가 각각 1.490, 1.7593 및 1.8087로서 두 주거지역에서 계산된 값들 보다 낮게 나타나, 주거지역보다는 산업지역의 납 오염원의 변동이 적은 것으로 나타났다.

Fig. 2에 산업지역과 주거지역에서 계절별로 조사된 ^{208}Pb/^{206}Pb와 ^{207}Pb/^{206}Pb의 상관관계를 나타내었다. IND에서 여름보다 겨울의 분포 범위가 넓고 2종류 동위원소간에 상관성이 통계적으로 더 큰 상관성을 나타내었다. 따라서, IND에서는 겨울보다 여름에 다양한 납 오염원의 영향이 있었던 것으로 사료된다. 그러나, IND에서와는 달리 R-1과 R-2에서는 ^{208}Pb/^{206}Pb와 ^{207}Pb/^{206}Pb의 분포가 겨울보다 여름에 넓고 두 동위원소간에 상관성이 통계적으로 더 큰 것으로 나타났다. 따라서, R-1과 R-2에서는 여름보다 겨울에 보다 다양한 납 오염원의 영향이 있었던 것으로 사료된다. 또한, 겨울의 경우 R-1에서는 ^{208}Pb/^{206}Pb의 경우 2.1200과 2.1450 사이에 집중분포하고 ^{207}Pb/^{206}Pb의 경우에는 0.8670과 0.8800 사이에 집중분포하며, R-2에서는 ^{208}Pb/^{206}Pb의 경우 2.1250과 2.1500 사이에 집중분포하고 ^{207}Pb/^{206}Pb의 경우에는 0.8650과 0.8850 사이에 집중분포하는 것으로 나타나, R-1과 R-2의 겨울의 ^{208}Pb/^{206}Pb와 ^{207}Pb/^{206}Pb 상관성이 다소 다른 것으로 나타났다. 따라서, 겨울에는 R-1과 R-2가 다른 납 오염원의 영향을 받은 것으로 사료된다. 나아가, 겨울과는 달리, 여름에는 R-1과 R-2 모두에서 유사한 상관성을 나타내어, R-1과 R-2가 유사한 납 오염원의 영향을 받은 것으로 사료된다.

Fig. 3에는 산업지역과 주거지역에서 계절별로 조사된 ^{206}Pb/ ^{204}Pb와 ^{207}Pb/^{206}Pb의 상관관계를 나타내었다. 비록 역 상관관계이지만 이 경우에도 상기의 ^{208}Pb/^{206}Pb와 ^{207}Pb/^{206}Pb의 상관관계와 유사한 양상을 나타내었다. 즉, IND에서는 여름보다 겨울의 분포 범위가 넓고 두 동위원소간에 상관성이 통계적으로 더 큰 것으로 나타난 반면에, R-1과 R-2에서는 ^{206}Pb/^{204}Pb와 ^{207}Pb/^{206}Pb의 분포가 겨울보다 여름에 넓고 2종류 동위원소간에 상관성이 통계적으로 더 큰 것으로 나타났다.

3.3. 오염원 별 납 동위원소

제철 산업단지를 보유하는 포항지역 납의 잠재적 주요오염원 8종류(TAS, clinker+P/C, coal, iron dust, EAFD ferro-

Table 3. Method detection limits (MDLs, ng/m^3) and recoveries (%) of Pb and reproducibility (%) of Pb isotopes

Element	MDL	Recovery	Reproducibility*			
			^{204}Pb	^{206}Pb	^{207}Pb	^{208}Pb
Pb	0.3	94	0.11	0.17	0.11	0.18

* Presents the reproducibilities of four Pb isotope ratios.

Table 4. Statistics of Pb isotope ratios in PM10 collected at one industrial and two residential sites

Site	^{206}Pb/^{204}Pb			^{207}Pb/^{206}Pb			^{208}Pb/^{206}Pb		
	Range	Mean (SD)	Median	Range	Mean (SD)	Median	Range	Mean (SD)	Median
IND[a]	17.659~19.149	18.037 (0.201)	18.048	0.8509~0.8906	0.8736 (0.0042)	0.8731	2.0835~2.1608	2.1260 (0.0059)	2.1270
R-1[b]	16.847~18.606	18.259 (0.257)	18.032	0.8499~0.9303	0.8801 (0.0078)	0.8755	2.0655~2.2241	2.1421 (0.0141)	2.1362
R-2[c]	16.442~18.251	17.901 (0.242)	18.014	0.8635~0.9484	0.8827 (0.0056)	0.8757	2.1186~2.2338	2.1554 (0.0092)	2.1503

[a] IND: Industrial ambient samples (Jang Hung-Dong)
[b] R-1: Residential site nearby PHSIC (Hae Do-Dong)
[c] R-2: Residential site far away from PHSIC (Jang Ryang-Dong)

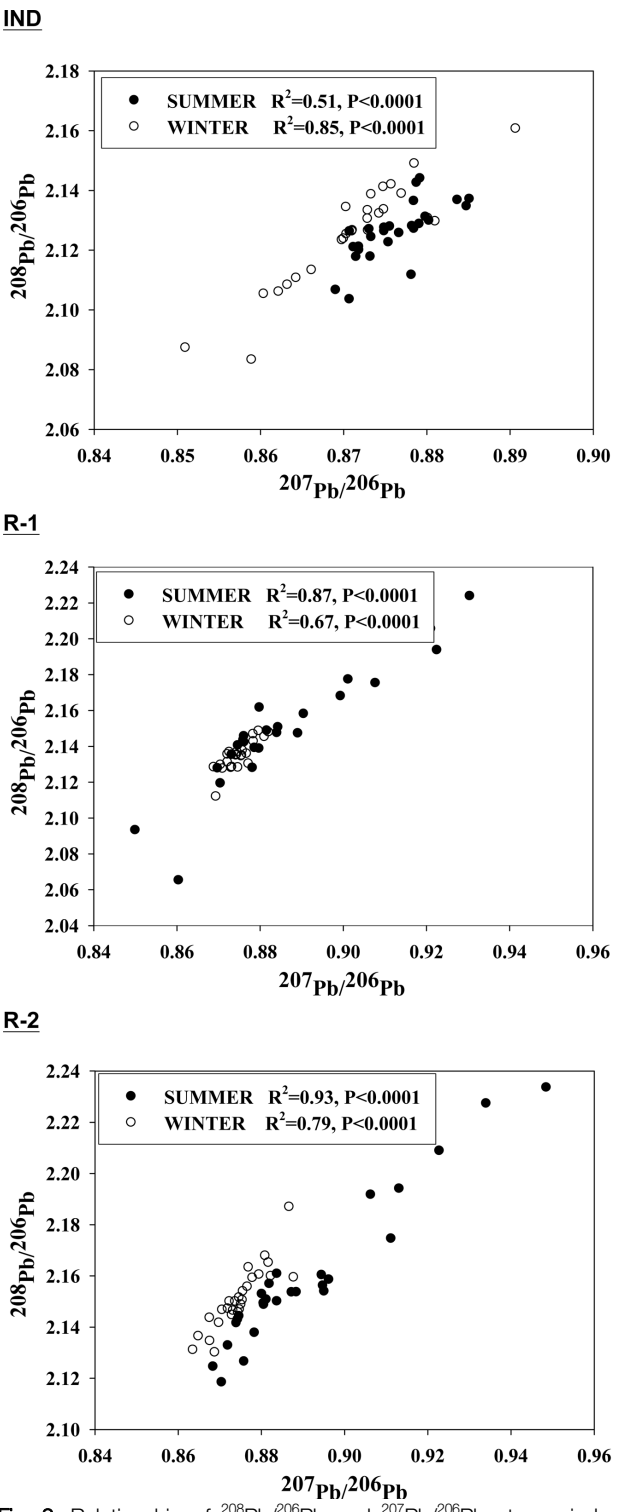


Fig. 2. Relationship of $^{208}Pb/^{206}Pb$ and $^{207}Pb/^{206}Pb$ at one industrial (IND) and two residential (R-1 and R-2) sites by season.

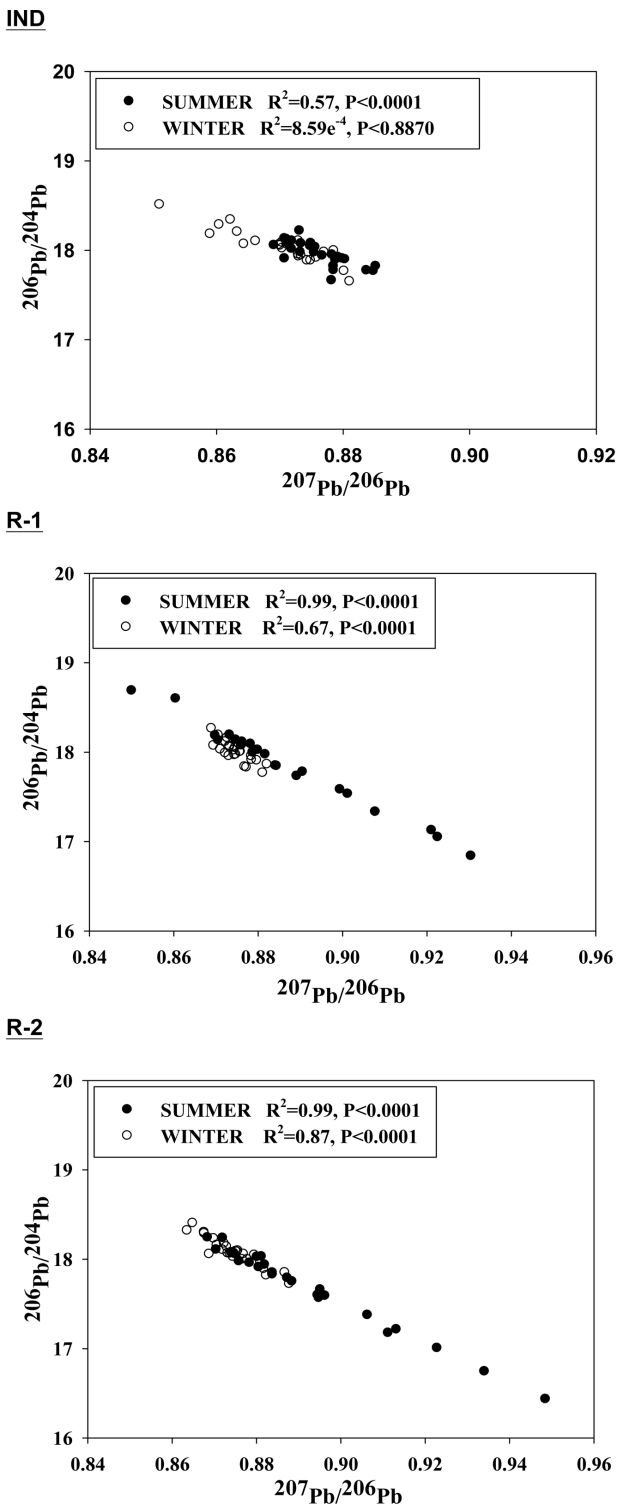


Fig. 3. Relationship of $^{206}Pb/^{204}Pb$ and $^{207}Pb/^{206}Pb$ at one industrial (IND) and two residential (R-1 and R-2) sites by season.

alloy, slag cement, EAFD iron, slag)에 대한 3종류 납 동위원소비($^{206}Pb/^{204}Pb$, $^{207}Pb/^{206}Pb$, $^{208}Pb/^{206}Pb$)에 대한 통계치를 Table 5에 나타내었다. 3종류 동위원소비 모두에 대하여 잠재적 오염원 8종류 중에서 특히 2종류(slag와 TAS)가 Table 3에서 보여준 산업지역(IND)의 값들과 가장 가깝게 나타난 것이 주목된다. 한편, $^{206}Pb/^{204}Pb$ 동위원소비의 경우 산술평균값에 기초할 때 이들 오염원 중에서 coal이 가장 높게 나타났으며 다음으로 clinker+P/C, slag cement, iron dust, slag, TAS, EAFD iron, 그리고 EAFD ferroalloy의 순서로 나타났다. $^{206}Pb/^{204}Pb$ 동위원소비와는 달리 $^{207}Pb/^{206}Pb$와 $^{208}Pb/^{206}Pb$

Table 5. Statistics of Pb isotope ratios of potential Pb sources determined in study area

Sample code	$^{206}Pb/^{204}Pb$			$^{207}Pb/^{206}Pb$			$^{208}Pb/^{206}Pb$		
	Range	Mean (SD)	Median	Range	Mean (SD)	Median	Range	Mean (SD)	Median
TAS[a]	17.388~18.504	17.823 (0.174)	17.900	0.8241~0.8951	0.8752 (0.0027)	0.8701	1.7362~2.5602	2.1352 (0.0072)	2.1381
Clinker+P/C[b]	17.362~18.775	18.543 (0.192)	18.548	0.8262~0.8861	0.8530 (0.0021)	0.8491	1.7581~2.4951	2.0890 (0.0059)	2.0932
Coal	17.375~18.985	18.765 (0.197)	18.770	0.8161~0.8792	0.8471 (0.0025)	0.8430	1.7492~2.5063	2.0921 (0.0095)	2.0890
Iron Dust	17.453~18.536	18.196 (0.169)	18.142	0.8313~0.8890	0.8691 (0.0017)	0.8662	1.7501~2.5172	2.1182 (0.0112)	2.1153
EAFD[c] Ferroalloy	17.122~18.302	16.138 (0.166)	16.133	0.8281~0.8791	0.8532 (0.0021)	0.8573	1.7390~2.4061	1.9701 (0.0089)	1.9682
Slag Cement[d]	17.535~18.724	18.364 (0.157)	18.361	0.8391~0.8912	0.8620 (0.0024)	0.8661	1.7283~2.5262	2.1062 (0.0127)	2.1103
EAFD Iron	17.115~18.331	16.358 (0.143)	16.355	0.8183~0.8991	0.832 (0.0031)	0.8352	1.7291~2.4122	1.9510 (0.0047)	1.9562
Slag	17.559~18.525	18.177 (0.114)	18.1773	0.8341~0.8950	0.8691 (0.0018)	0.8720	1.7691~2.5210	2.1222 (0.0096)	2.1251

[a] Tunnel air sample, present study.
[b] Clinker+Portland cement
[c] EAFD : Electronic Arc Furnace Dust
[d] Slag Cement : Slag + Clinker + Portlant Cement

동위원소비의 경우에는 상호간 유사한 양상을 보였으며 TAS가 가장 높고 EAFD iron이 가장 낮게 나타났다. 한편, $^{206}Pb/^{204}Pb$ 동위원소비의 경우 coal이 최대값과 최소값 차이가 가장 큰 1.610로 나타나 시료 상호간 동위원소비 차이가 가장 큰 것으로 나타났다. 반면에, slag가 $^{206}Pb/^{204}Pb$ 동위원소비의 최대값과 최소값 차이가 가장 작은 0.966을 나타내었고, 나머지 오염원들은 1.083~1.413 범위를 나타내었다. $^{207}Pb/^{206}Pb$ 동위원소비의 경우, EAFD iron이 최대값과 최소값 차이가 가장 큰 0.0808로 나타내었고, EAFD ferroalloy는 최대값과 최소값 차이가 가장 작은 0.0510을 나타내었으며, 나머지 오염원들은 0.0521~0.0631 범위를 나타내었다. 이와는 달리 $^{208}Pb/^{206}Pb$의 동위원소비의 경우에는 TAS가 최대값과 최소값 차이가 가장 큰 0.824를 나타내었고, EAFD ferroalloy는 최대값과 최소값 차이가 가장 작은 0.0510을 나타내었으며, 나머지 오염원들은 0.0521~0.0631 범위를 나타내었다.

3.4. 대기 중 납 오염도

납 동위원소와 더불어, 산업지역과 주거지역에서 겨울과 여름에 각각 채취된 PM10으로부터 납 농도를 측정하여 이에 대한 통계치를 Table 6에 나타내었다. 대기 중 납 농도의 분포는 산술평균이 중앙값 보다 다소 높은 오른 쪽으로 기울어진 형태를 나타내었고, Shapiro-Wilk 통계 검정 결과에서 대수정규분포로 확인되었다. 여름과 겨울 두 계절 모두에서, 주거지역(R-1과 R-2)보다는 산업지역(IND)에서 측정된 납 농도 평균값이 4배 이상 높게 나타났다. 나아가, 주거지역 중에서도 산업지역에서 멀리 떨어진 R-2보다 산업지역과 가까운 R-1에서 대기 중 납 농도가 높게 나타났다. 계절적으로는 여름보다 겨울에 산업지역과 주거지역 모두에서 높은 대기 중 납 농도를 나타내었다. 산술평균값에 기초할 때 IND에서는 겨울 납 농도가 여름보다 2배 정도 높고, R-1과 R-2에서는 각각 1.3과 1.4배 높게 나타났다. 한편, 산업지역의 대기 중 납 농도의 농도분포범위(여름, 13~250 ng/m^3 그리고 겨울, 18~284 ng/m^3)가 2주거지역보다 훨씬 넓게 나타나 산업지역의 대기 중 납 농도의 측정일 변화가 가장 심한 것으로 나타났다.

Table 6. Statistics of Pb concentrations (ng/m^3) in the PM10 collected at one industrial (IND) and two residential areas (R-1 and R-2) according to season

Site	Season	Pb concentrations		
		Range	Mean (SD)	Median
IND	Summer	13~250	62(57)	53
	Winter	18~284	126(66)	125
R-1	Summer	7~53	22(13)	19
	Winter	9~82	28(17)	26
R-2	Summer	6~28	16(6)	15
	Winter	8~62	22(14)	19

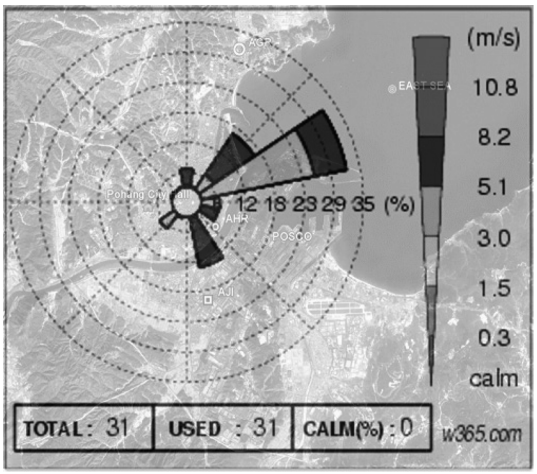
4. 고 찰

제철산업을 주요 산업으로 하는 포항지역의 산업지역과 주거지역에서 대기 중 납 오염의 배출원을 조사하기 위하여 PHSIC 부지경계면 안에 위치한 산업지역(IND)과 이 지역으로부터 가까운(반경 1 km 이내) 주거지역(R-1)과 다소 멀리 떨어진(반경 6.5 km 이내) 주거지역(R-2)에서 PM10

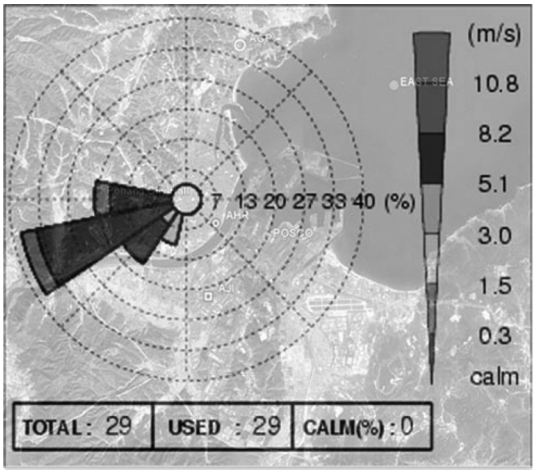
에 포함된 납의 동위 원소 비와 납 농도를 측정하였으며, 잠재적 납 발생원들에 대한 납 동위원소비를 측정하였다. 대기 중 납 농도와 납 동위원소비를 측정과정에 수행한 자료의 질 관리프로그램에서 결정된 납의 검출한계 및 회수율, 그리고 4종류 납 동위원소 분석의 재현성이 모두 선행연구[17,25~27]의 결과범위 내에 있는 것으로 확인되었다. Table 4에 나타난 바와 같이, 3종류 납 동위원소비($^{206}Pb/^{204}Pb$, $^{207}Pb/^{206}Pb$, $^{208}Pb/^{206}Pb$) 모두에 대하여 IND가 R-2보다 R-1에 보다 가깝게 나타나, IND와 R-1에서 더욱 유사한 납 오염원이 존재하는 것을 시사한다. 나아가, Table 6에서와 같이 2계절 모두에서, 주거지역(R-1과 R-2)보다는 산업지역(IND)에서 납 농도가 훨씬 높게 나타났고, 주거지역 중에서도 IND와 가까운 R-1에서 납 농도가 높게 나타났기 때문에, IND에서 배출된 납이 가까운 R-1에 더 많은 영향을 미친 것으로 사료된다.

Table 5에 나타난 바와 같이, 3종류 납 동위원소비($^{206}Pb/^{204}Pb$, $^{207}Pb/^{206}Pb$, $^{208}Pb/^{206}Pb$)에 모두에 대하여 잠재적 오염원 8종류 중에서 특히 2종류(slag와 TAS)가 IND의 값들과 가장 가깝게 나타났기 때문에 산업지역 납의 주요 배출원은 slag와 자동차 배출가스인 것으로 판단된다. 비록 $^{206}Pb/^{204}Pb$는 TAS 시료가 중간 정도의 값을 가졌지만, 2종류 동위원소비($^{207}Pb/^{206}Pb$와 $^{208}Pb/^{206}Pb$)가 TAS 시료에서 가장 높게 나타났기 때문에, TAS가 IND에서 납의 주요오염원 중 하나라고 추론을 추가적으로 지원한다. 그러나, slag의 경우에는 3종류 동위원소비 모두에 대하여 중간 정도의 값을 가지기 때문에 동위원소비만으로는 slag가 IND에서 주요 납 오염원 중 하나라는 추론을 지원할 수는 없는 것으로 판단된다. 따라서, 납 성분을 다량 함유하고 있는 slag의 경우에는 상대적인 동위원소비로 설명하기 보다는 IND 도로 건설시 주로 사용되었고 도로에서 납을 포함한 slag 일부 성분들이 대기로 비산되었기 때문에 IND 지역의 납 농도가 증가되며, 나아가 인근 R-1으로 이동한 것으로 설명된다.

Figs. 2와 3에 각각 나타난 $^{208}Pb/^{206}Pb$와 $^{207}Pb/^{206}Pb$와 $^{206}Pb/^{204}Pb$와 $^{207}Pb/^{206}Pb$의 상관관계에 기초할 때, IND에서는 겨울보다 여름에 다양한 납 오염원의 영향이 있었고, 역으로 R-1과 R-2에서는 겨울에 더욱 다양한 납 오염원의 영향이 있었던 것으로 판단된다. 왜냐하면, IND에서는 여름에 다양한 오염원들의 영향으로 동위원소간에 상관성이 약화되었고, R-1과 R-2에서는 겨울에 다양한 오염원들의 영향으로 동위원소간에 상관성이 약화된 것으로 추정되기 때문이다. 나아가, R-1과 R-2의 겨울의 $^{208}Pb/^{206}Pb$와 $^{207}Pb/^{206}Pb$ 상관성이 다소 다른 것으로 나타나 겨울에는 R-1과 R-2가 다른 납 오염원의 영향을 받은 것으로 추정된다. Fig. 4에 나타난 바와 같이 겨울에는 서남풍(WSW), 남서풍(SW), 서풍(W)의 3개 풍향이 주풍을 이루고 있기 때문에 겨울에 IND에서 배출된 납이 R-1과 R-2로 이동하지만 근접거리에 위치한 R-1에 보다 많이 이동되었기 때문에 R-1과 R-2의 납 오염원이 다른 것으로 판단된다. 그러나, 여름철의 주 풍향은 겨울철과 상반되는 동북 및 동향이었기 때문에 IND에서 배출된 납이 R-1과 R-2에 미치는 영향은 약화되었으며, 오히려 도시 전반에서 영향을 미칠 수 있는 자동차 배출가스가 R-1과 R-2의 두 지역의 납 오염도에 주 된 공통오염원으로 추정된다.



Summer



Winter

Fig. 4. Wind rose prepared during the study periods in summer and winter.

납 동위원소비는 지역에 따라 차이가 적지 않은 것으로 나타났다. 본 연구에서 조사된 Pb^{206}/Pb^{204} 비는 러시아의 동부와 중부(17.05~18.01)에서 조사된 값과 유사하게 나타났지만,[22] 중국 광주의 도시지역(여름 평균, 18.3349 그리고 겨울 평균, 18.3286)와 전원지역(여름 평균, 18.3341 그리고 겨울 평균, 18.3527)에서 조사된 값 보다는 훨씬 낮게 나타났다.[25] Zheng et al.[28]은 산업지역(YangPu)과 이로 부터 약 40 km떨어진 교외의 지점(QingPu)에서의 Pb^{207}/Pb^{206}과 Pb^{208}/Pb^{206}의 동위원소비의 경우 산업지역과 교외지역에 차이가 거의 없는 것으로 나타난 것으로 보고하였다. 한편, Hansmann and Koppel[29] 산업도시지역의 경우 오염되지 않은 토양(Pb^{206}/Pb^{204} 동위원소비, 18.5~19.5)에 의한 영향보다 산업공정에서 이용되는 Pb 광석(Pb^{206}/Pb^{204} 동위원소비, 16.0~18.5)의 영향이 더 큰 것으로 보고하였다.

납 동위원소비와 유사하게 대기 중 납 농도도 지역에 따

라 차이가 큰 것으로 나타났다. 예를 들면, IND에서 측정된 납 농도(겨울평균, 126 ng/m^3 그리고 여름평균, 62 ng/m^3)가 프랑스의 한 산업지역에서 측정된 납 농도(4계절평균, 38 ng/m^3) 보다 훨씬 높게 나타났지만,[27] 중국 상해에서 보고된 납 농도(4계절평균, 515 ng/m^3) 보다는 매우 낮게 나타났다.[28] 이러한 지역적 차이에 영향을 미치는 인자는 적지 않지만, 가장 주요한 인자는 연료의 납 성분비, 혼합고 및 풍속 등 지역적 기상인자 그리고 산업활동에 이용되는 광석의 납 함량 등을 포함한다.[27~29]

5. 결 론

본 연구는 제철산업지역과 인근 주거지역의 대기 중 납의 주요오염원을 평가하기 위하여 제철산업지역 내 1지점, 이와 인접한 주거지역 내 1지점 그리고 상대적으로 멀리 떨어 진 주거지역 내 1지점을 선정하여 이들 지점들에서 PM10 내 납의 동위원소와 납 농도를 측정하였다. 또한, 제철산업 또는 일반적인 도시지역에서 예상되는 주요 납 오염원들로 부터 시료를 채취하여 납 동위원소를 조사하고 이들을 대기 중 PM10 내 납 동위원소와 비교하였다. 3종류 동위원소비($^{206}Pb/^{204}Pb$, $^{207}Pb/^{206}Pb$, $^{208}Pb/^{206}Pb$) 모두에 대해서 산업지역에서 측정된 값은 이 지역과 멀리 떨어진 주거지역 측정값보다 인접한 주거지역 측정값과 가까워, 산업지역과 인접 주거지역 납의 오염원이 보다 유사한 것으로 나타났다. 나아가, 여름과 겨울 두 계절에 대하여, 주거지역들보다는 산업지역에서 납 농도가 훨씬 높게 나타났고, 주거지역 중에서도 인접 주거지역에서 납 농도가 높게 나타났기 때문에, 산업지역에서 배출된 납이 인접 주거지역에 더 많은 영향을 미친 것으로 평가되었다. 상기 3종류 동위원소비의 특성에 기초할 때, 산업지역 납의 주요 오염원은 잠재적인 8종류 오염원 중에서 2종류(슬래그와 자동차 배출가스)인 것으로 나타났다. 한편, 산업지역과 주거지역들의 납 동위원소비와 납 농도가 모두 계절적으로 다른 양상을 나타내었다.

사 사

이 논문은 2010년도 정부(교육과학기술부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 기초연구사업임(2010-0002506).

KSEE

참고문헌

1. 한지현, 이미혜, 김영성, "전국 도시대기 측정망의 2000~2005년 PM10 농도 군집분석," 한국대기환경학회지, **24**, 300~309(2008).
2. Anderson, C., Bergström, R. and Johansson, C., "Population exposure and mortality due to regional background PM in Europe - Long-term simulations of source region and shipping contributions," *Atmos. Environ.*, **43**, 3614~3620(2009).
3. Polichetti, G., Cocco, S., Spinali, A., trimarco, V., Nunziata, A., "Effects of particulate matter (PM10, PM2.5 and PM1) on the cardiovascular system," *Toxicology*, **261**, 1~8 (2009).
4. Boogaard, H., Montagne, D. R., Brandenburg, A. P., Meliefste, K., Hoek, G., "Comparison of short-term exposure to particle number, PM10 and soot concentrations on three (sub) urban locations," *Sci. Total Environ.*, **408**, 4403~4411(2010).
5. 정장표, 이승묵, 윤항묵, "부산시 PM10의 화학적성분에 대한 낮과 밤의 농도 특성," 대한환경공학회지, **23**(3), 353~362 (2001).
6. 진윤하, 구해정, 김봉만, 김용표, 박순웅, "한반도 11개 도시의 1995~2000년 PM10 농도 변화 경향," 한국대기환경학회지, **19**(2), 231~245(2003).
7. 임종명, 이진홍, 정용삼, "대기입자 중 미량원소의 정량을 위한 기기 중성자방사화분석과 유도결합플라즈마 질량분석법의 비교 평가," 대한환경공학회지, **28**(10), 1038~1045(2006).
8. 정진도, 황승민, 최희석, "아산지역의 황사/비황사시 PM2.5, PM10 농도측성에 관한 연구," 대한환경공학회지, **30**(11), 1111~1115(2008).
9. Lim, J. M., Lee, J. H., Moon, J. H., Chung, Y. S. and Kim, K. H., "Source apportionment of PM10 at a small industrial area using Positive Matrix Factorization," *Atmos. Res.*, **95**, 88~100(2010).
10. Pey, J., Alastuey, A., Querol, X. and Rodríguez, S., "Monitoring of sources and atmospheric processes controlling air quality in an urban Mediterranean environment," *Atmos. Environ.*, **44**, 4879~4890(2010).
11. Rimetz-Planchon, J., Perdrix, E., Sobanska, S. and Brémard, C., "PM10 air quality variations in an urbanized and industrialized harbor," *Atmos. Environ.*, **42**, 7274~7283(2008).
12. Gladtke, D., Volkhausen, W. and Bach, B., "Estimating the contribution of industrial facilities to annual PM10 concentrations at industrially influenced sites," *Atmos. Environ.*, **43**, 4655~4665(2009).
13. Minguillón, M. C., Querol, X., Alastuey, A., Monfort, E., Mantilla, E., Sanz, M.J., Sanz, F., Roig, A., Renau, A., Felis, C., Miró, J. V. and Artíňano, A., "PM10 speciation and determination of air quality target levels. A case study in a highly industrialized area of Spain," *Sci. Total Environ.*, **372**, 382~396(2007).
14. Weitkampa, E. A., Lipskya, E. M., Pancras, P. J., Ondov, J. M., Polidori, A., Turpin, B. J. and Robinson, A. L., "Fine particle emission profile for a large coke production facility based on highly time-resolved fence line measurements," *Atmos. Environ.*, **39**, 6719~6733(2005).
15. Norgate, T. E., Jahanshahi, S. and Rankin, W. J., "Assessing the environmental impact of metal production processes," *J. Clean. Product.*, **15**, 838~848(2007).
16. Gulson, B, Korsch, M., Dickson, B., Cohen, D., Mizon, K. and Davis, J. M., "Comparison of lead isotopes with source

apportionment models, including SOM, for air particulates," *Sci. Total Environ.*, **381**, 169~179(2007).
17. Widory, D., Liu, X. and Dong, S., "Isotopes as tracers of sources of lead and strontium in aerosols (TSP & PM2.5) in Beijing," *Atmos. Environ.*, **44**, 3679~3687(2010).
18. Komárek, M., Ettler, V., Chrastny, V. and Mihaljevič, M., "Lead isotopes in environmental sciences: A review," *Environ. Int.*, **34**, 562~577(2008).
19. Sangster, D., Outridge, P. M. and David, W. J., "Lead isotope characteristics of global lead ore deposits of environmental significance," *Environ. Res.*, **8**, 115~147(2000).
20. Sun, Y., Zhuang, G., Zhang, W., Wang, Y. and Zhuang, Y., "Characteristics and sources of lead pollution after phasing out leaded gasoline in Beijing," *Atmos. Environ.*, **40**, 2973~2985(2006).
21. Geagea, M. L., Stille, P., Gauthier-Lafaye, F. and Millet, M., "Tracing of industrial aerosol sources in an urban environment using Pb, Sr, and Nd isotopes," *Environ. Sci. Technol.*, **42**, 692~698(2008).
22. Mukai, H., machida, T., Tanaka, A., Vera, Y. P. and Uematsu, M., "Lead isotope ratios in the urban air of eastern and central Russia," *Atmos. Environ.*, **35**, 2783~2793(2001).
23. Longrich, H. P., Fryer, B. J. and Strong, D. F., "Determination of lead isotope ratios by inductively coupled plasma-mass spectrometry (ICP-MS)," *Spectrochim. Acta*, **428**, 39~48(1987).
24. Margui, E., Iglesias, M., Queralt, I. and Hidalgo, M., "Lead isotope ratio measurements by ICP-QMS to identify metal accumulation in vegetation specimens growing in mining environments," *Sci. Total Environ.*, **367**, 988~998(2006).
25. Lee, C. S. L., Li, X. -D., Zhang, G., Li, Jun, Ding, A. -J. and Wang, T., "Heavy metals and Pb isotopic composition of aerosols in urban and suburban areas of Hong Kong and Guangzhou, South China-Evidence of the long-range transport of air contaminants," *Atmos. Environ.*, **41**, 432~447(2007).
26. Vassilakos, Ch., Veros, D., Michopoulos, J., Maggos, Th. and O'Connor, C. M., "Estimation of selected heavy metals and arsenic in PM10 aerosols in the ambient air of the Greater Athnes Area, Greece," *J. Hazard. Mater.*, **140**, 389~398(2007).
27. Alleman, L. Y., Lamaison, L., Perdrix, E., Robache, A. and Galloo, J. -C., "PM10 metal concentrations and source identification using positive matrix factorization and wind sectoring in a French industrial zone," *Atmos. Environ.*, **96**, 612~625(2010).
28. Zheng, J., Tan, M., Shibata, Y., Tanaka, A., Li, Y., Zhang, G., Zhang, Y. and Shan, Z., "Characteristics of lead isotope ratios and elemental concentrations in PM10 fraction of airborne particulate matter in Shanghai after the phase-out of lead gasoline," *Atmos. Environ.*, **38**, 1191~1200(2004).
29. Hansmann, W. and Koppel, V., "Lead-isotopes as tracers of pollutants in soil," *Chem. Geol.*, **171**, 123~144(2000).