



국내 주요 산업단지 대기 중 중금속농도 분포에 관한 연구

A Study on the Concentration Distribution of Airborne Heavy Metals in Major Industrial Complexes in Korea

강병욱 · 김민지¹⁾ · 백경민¹⁾ · 서영교²⁾ · 이학성³⁾ · 김종호⁴⁾ · 한진석⁵⁾ · 백성옥^{1)*}

한국교통대학교 환경공학과, ¹⁾영남대학교 환경공학과, ²⁾국립환경과학원,

³⁾서원대학교 환경공학과, ⁴⁾한서대학교 환경공학과, ⁵⁾안양대학교 환경에너지공학과

(2017년 12월 18일 접수, 2018년 2월 27일 수정, 2018년 3월 14일 채택)

**Byung-Wook Kang, Min-Ji Kim¹⁾, Kyung-Min Baek¹⁾, Young-Kyo Seo²⁾,
Hak Sung Lee³⁾, Jong-Ho Kim⁴⁾, Jin-Seok Han⁵⁾ and Sung-Ok Baek^{1)*}**

Department of Environmental Engineering, Korea National University of Transportation

¹⁾*Department of Environmental Engineering, Yeungnam University*

²⁾*National Institute of Environmental Research*

³⁾*Department of Environmental Engineering, Seowon University*

⁴⁾*Department of Environmental Engineering, Hanseo University*

⁵⁾*Department of Environmental and Energy Engineering, An-Yang University*

(Received 18 December 2017, revised 27 February 2018, accepted 14 March 2018)

Abstract

This paper reports the results of field evaluation to determine the levels of heavy metals in major industrial complexes in Korea over a seven year period (2007~2013). The measurement of heavy metal was conducted using quartz fiber filter sampling and ICP-AES analysis. In order to validate the analytical performance of these methods, studies were also carried out to investigate data quality control (QC) parameters, such as the method detection limit (MDL), repeatability, and recovery efficiencies. The average concentrations of total suspended particulates (TSP) for the nine industrial complexes in Korea were 104~169 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, which was higher than other industrial complexes and urban areas. The Sihwa and Banwol industrial complexes were shown to be the biggest contributing sources to high TSP emission (159 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ and 169 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, respectively). The concentrations of heavy metals in TSP were higher in the order of $\text{Fe} > \text{Cu} > \text{Zn}, \text{Pb}, \text{Mn} > \text{Cr}, \text{Ni}, \text{As}$ and Cd . It was observed that Fe was the highest in the Gwangyang and Pohang steel industrial complexes. The concentrations of Zn and Pb were high in Onsan, Sihwa and Banwol industrial complexes, and this was attributed to the emission from the nonferrous industry. Additionally, Cr and Ni concentrations were high in the Sihwa and Banwol industrial complexes due to plating industry. On the other hand, Ulsan and Onsan industrial complexes showed high Cr and Ni concentrations as a response to the emission of metal industry related to automobile. The correlation analysis revealed the high

*Corresponding author.

Tel : +82-(0)53-810-2544, E-mail : sobaek@yu.ac.kr

correlation between Cr and Ni in plating industry from Sihwa and Banwol industrial complexes. Adding to this, components related to coal combustion and road dust showed high correlation in Pohang and Gwangyang industrial complexes. Then Onsan and Ulsan industrial complexes showed high correlation among components related to the nonferrous metals.

Key words : Industrial complex, Heavy metals, TSP, Residential area, ICP-AES

1. 서 론

입자상물질은 대기 중에 떠다니는 고체와 액체를 의미하며 수송, 산업 및 농업활동, 식물연소(biomass burning) 등을 포함한 여러 가지 자연적 및 인위적 발생원에서 대기 중으로 배출된다. 이들 중 미세입자는 연소과정 등에서 직접적으로 배출되거나 또는 황산화물, 질소산화물 그리고 일부 유기가스들과 같은 가스상 오염물질이 대기 중에서 화학적 반응에 의해서 생성되기도 한다. 조대입자는 일반적으로 먼지와 같은 자연적인 지각물질 그리고 도로를 주행하는 자동차로 인한 도로먼지와 같은 재비산 먼지, 건설작업장, 산업시설, 생물학적 배출원 등으로 나눌 수 있다. 이러한 미세입자에는 탄소성 핵을 중심으로 탄화수소, 생물학적 물질, 유기 및 무기성분, 산성 에어로졸 그리고 금속 등이 부착되어 포함되어 있다(de Kok *et al.*, 2006).

지금까지의 연구에 의하면 입자상물질은 암과 호흡기 문제의 주요 원인으로 알려져 있으며(Dockery and Pope, 1994), 이는 고농도의 입자상물질에 대한 노출이 조기사망의 원인이 될 수 있다는 것을 설명하고 있으며 고농도 입자상물질에의 장시간 노출영향에 관한 여러 연구들에서 입원사례의 증가, 호흡기 질환, 발암위험성, 심장질환으로 인한 사망을 일으킬 수 있음을 보고하고 있다(Lee and Park, 2010). WHO의 IARC는 발암물질로 분류되는 대기오염물질에 대한 연구에서 공기 중 입자상물질을 특히 암을 유발하는 주요 성분으로 인식하고 있음을 보고하고 있다(IARC, 2013). 대기오염과 입자상물질에 대한 노출수준의 증가로 폐암, 폐질환 그리고 기타 질병의 위험성이 증가하고 있음을 많은 연구결과에서 보여주고 있다(Fossati *et al.*, 2014; Tao *et al.*, 2014; Perez *et al.*, 2012). 대기 중에 입자상물질의 존재는 또한 시정감소, 구름의 생성, 대기의 열전달에의 영향 등에 의해 환경에 영향을 미치고 이로 인하여 기후변화에 영향을 줄 수 있다(Wang *et al.*,

2013).

중금속들은 화학공정, 금속용융, 쓰레기 소각, 화석연료 연소, 암석의 풍화, 산업활동, 광산 그리고 그 밖의 과정 등을 통해 자연적인 그리고 인위적인 발생원에서 대기 중으로 배출된다(Leili *et al.*, 2008; Vijayanand *et al.*, 2008). 독성이 있는 중금속은 지각물질과 같은 자연적인 배출원에 의한 배출보다는 인위적인 활동에서 좀 더 많은 함량을 가지며 산업단지의 경우 다양한 산업활동에 의하여 입자상물질에 포함된 중금속의 농도가 일반적인 대기환경과 비교하여 매우 높은 수준일 수 있다. Pb, Cu, Cr, Cd, Ni 등이 일반적으로 산업시설에서 배출되는 주요 중금속에 해당되며 이러한 중금속들은 상대적으로 긴 반감기로 인하여 인체에 축적될 수 있는 유해한 오염물질로 인식되고 있다. 따라서 입자상물질이 주민들에 미치는 영향을 파악하기 위해서는 정확한 실태파악이 중요하며 현재까지 국내에서 수행된 산업단지에 대한 연구는 제한된 지역에 대하여 수행되었기에 매우 미미한 실정이다(Song *et al.*, 2015; Kim *et al.*, 2010).

본 연구에서는 우리나라의 국가산업단지의 대기 중 입자상물질에 포함된 중금속성분의 농도를 분석한 후 산업단지별 중금속 분포특성과 인근에 위치한 주거지역에 미치는 영향을 연구하고자 한다.

2. 연구 방법

2.1 연구대상

본 연구의 대상지역은 우리나라의 산업단지 중 대규모 국가산업단지를 대상으로 하였으며 산업단지의 직접 영향을 받는 가까운 거리에 위치한 주거지역에서 동시에 시료를 채취하였다. 산업단지와 주거지역의 이격거리는 대부분 4~5 km이었으며 대산산업단지의 경우에만 7km로 비교적 먼 거리에 위치하고 있다. 연구

를 위한 시료채취는 2007년부터 2013년까지 산업단지별로 연차적으로 연구를 진행하였으며 연도별로는 시화·반월(2007), 여수·광양(2008), 울산·온산(2009), 구미(2010), 대산(2011), 포항(2013) 등의 산업단지와 인근의 주거지역에서 이루어졌다. 본 연구를 위한 국내 연구대상 산업단지의 개략도는 그림 1과 같다.

본 연구의 대상인 산업단지별 입주업체 특성을 표준 산업 분류코드에 기초하여 표 1에 나타내었다. 표 1에 제시한 바와 같이 연구대상 산업단지의 업종은 음식료, 섬유 의복, 목재 종이, 석유화학, 비금속, 철강, 기계, 전기전자, 운송장비, 기타, 비제조업 등으로 구분할 수 있으며 산업단지별 주요 업종 분포는 산업단지별로 특성적인 분포를 나타내고 있다.

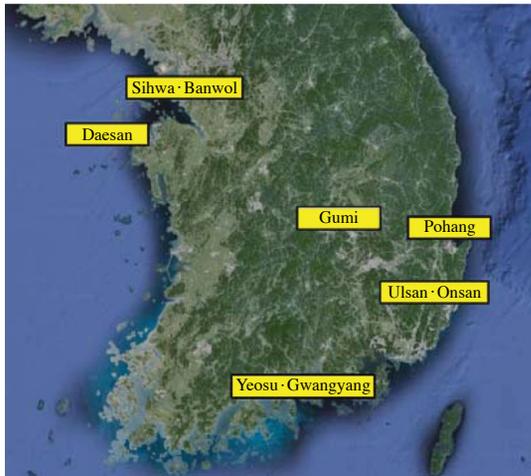


Fig. 1. Location of the sampling sites.

반월산업단지는 4,682개 업체가 입주해 있고 대기배출원조사(SODAC) 자료에 의하면 Cu, Zn, Pb, Ni 등의 순으로 배출량이 높은 것으로 알려져 있으며, 시화산업단지는 작은 규모의 철강 및 기계업종의 사업장이 매우 높은 비중을 차지하고 있으며 Zn, Pb, Cu의 순으로 배출량이 높은 것으로 조사되었다. 광양산업단지는 비금속, 기계, 철강 등이 주요 업종으로 대기배출원조사에 따르면 Zn, Cu의 순으로 배출량이 높은 것으로 나타났다. 울산산업단지는 기계, 석유화학, 운송장비 등이 주요 업종으로 Zn의 배출량이 높은 편이었으며, 온산산업단지는 전체적으로 비철금속산업이 주류를 이루고 있으며 특히 Zn과 Pb의 배출량이 높았다. 구미산업단지는 상대적으로 전자정보산업에 기반을 둔 산업단지이며 산업의 특성상 중금속물질을 사용하는 공정이 타 산업단지에 비하여 적었으며 Pb의 배출량이 가장 높은 것으로 나타났다. 여수 및 대산산업단지는 석유화학과 석유정제업종에 기반을 둔 산업단지이며 산업특성상 타 산업단지에 비하여 중금속물질의 배출은 매우 낮은 특성을 가진다. 포항산업단지는 철강산업에 기반을 둔 특성상 중금속물질을 사용하는 공정이 상대적으로 많은 편이며, 대기배출원조사 자료에 의하면 Mn, Zn, Cr, Ni, Cu, Pb 등 전체적으로 배출량이 높은 것이 특징이다.

2.2 시료채취 및 분석

시료채취는 2007년부터 2013년까지 7년간에 걸쳐서 산업단지별 연차별로 이루어졌으며 계절별로 7~11월 동안 집중측정기간을 통하여 시료를 채취하였다. 시료채취기간은 표 2와 같다.

Table 1. A classification list of emission companies for industrial complex. Classification is made based on a standard industrial classification code.

Type of industry	Banwol	Sihwa	Yeosu	Gwangyang	Ulsan	Onsan	Gumi	Daesan	Pohang
Food and beverage	89	56	2	-	8	-	3	-	-
Textile, Apparel	341	146	-	-	5	-	82	-	-
Pulp, paper	241	258	2	-	16	3	48	-	-
Petrochemicals	533	720	109	9	135	66	151	9	17
Non-metallic	29	38	11	13	31	8	54	1	13
Steel	182	705	1	16	16	21	22	-	36
Machine	2,207	5,528	74	28	231	71	563	3	11
Electric, Electronic	1,919	1,407	3	-	99	6	427	-	5
Transportation Equipment	218	464	-	-	138	67	19	-	1
Miscellaneous	95	121	3	-	29	6	53	-	-
Non-Manufacturing	197	154	21	19	95	31	-	1	6

Table 2. Ambient sampling periods for each industrial complex.

Industrial complex	Sampling periods			
	1st	2nd	3rd	4th
Banwol Sihwa	2007 10.21~10.31	2008 1.20~1.30	2008 4.21~5.1	2008 6.17~6.27
Yeosu Gwangyang	2008 5.20~5.30	2008 8.5~8.15	2008 10.17~10.26	2009 1.13~1.22
Ulsan Onsan	2009 4.22~4.30	2009 7.8~7.16	2009 10.15~10.23	2009 12.9~12.17
Gumi	2010 5.21~5.28	2010 8.3~8.10	2010 10.15~10.22	2011 1.5~1.12
Daesan	2011 5.24~5.31	2011 8.9~8.16	2011 11.18~11.25	2011 12.9~12.16
Pohang	2012 8.17~8.24	2012 10.10~10.17	2013 1.23~1.30	2013 3.27~4.3

중금속 시료채취를 위해서 고용량 시료채취기 (high volume air sampler, Tisch Inc., U.S.A.)를 사용하였으며 시료채취장비를 현장에서 운반하기 전에 실험실에서 시료채취기의 유량을 보정하였다. 전자저울(Mettler AE 100)에서 칭량을 한 여과지(QMA, 8"×10", whatman Inc., U.K.)를 밀폐용 Zipper lock에 넣어서 시료채취장소에서 시료채취장치에 설치하였다. 시료채취유량은 600 L/min으로 24시간 연속 채취하였으며 시료채취를 마친 여과지는 먼지가 포집된 부분을 안쪽으로 하고 여과지를 반으로 접어 밀폐용 Zipper lock에 넣고 밀폐 후 운반용기에 넣어 운반하였으며 -15°C로 유지되는 냉동고에 보관하였다. 여과지의 칭량을 위해 24시간 동안 항온 항습 데시케이터 내에 온도 20±1°C, 상대습도 45±5%에서 항량시킨 후 전자저울을 이용하여 칭량하였다. TSP 중 중금속 분석을 위한 전처리 방법으로 미국 EPA의 IO-3 method의 microwave extraction procedure에 의한 처리방법을 사용하였다 (US EPA, 1999).

중금속의 추출은 미국 EPA IO-3 method에 의해서 다음과 같이 수행하였다. Microwave (Terminal 640, Milestone)의 vessel에 6개 필터 조각(51.318 cm²)을 넣고 미국 EPA IO-3 method에서 권장한 희석왕수 (5.55% HNO₃ + 16.75% HCl) 12 mL을 주입한 후 microwave의 파워설정은 EPA IO-3.1과 milestone사에서 제공한 자료를 이용하여 1,000 Watt로 10분 동안 200°C까지 온도를 올리고 그 후 20분 동안 200°C를 유지시킨 후 마지막으로 10분 동안 배기가 되도록 설정하였다. 추출 후 시료 손실 방지를 위한 냉각은 수냉식으로 상온까지 냉각시키는 과정으로 진행하였다. 원소분석을 위하여 유도결합플라즈마 방출 분광광도계 (ICP-AES, Perkin Elmer Optima 3000RL, U.S.A.)를

이용하였다.

ICP-AES 분석 시 검량선을 작성하고 정량을 하기 위해 23개 물질이 혼합된 ICP용 multi-standard solution (OC467566, MERCK Inc., Germany)을 사용하였다. 검량선 작성용 표준용액의 희석배수는 문헌에 나타나는 국내 산업단지 중금속 농도자료를 바탕으로 예상되는 농도범위를 추정하여 희석하여 사용하였다. 검량선용 표준물질 농도는 0.1, 1, 10 mg/L 3개 농도를 이용하였고, 공시료 분석을 통해 측정대상물질의 공시료의 농도를 제외하였다. 시료분석에 앞서 표준물질의 각 성분별 상관계수가 0.999 이상임을 확인한 후 시료를 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 자료의 질 검증

자료의 질 및 정확도를 검증하기 위해서 대상오염물질에 대하여 회수율을 평가하였다. 중금속성분의 MDL(Method Detection Limit)과 회수율 등 전반적인 분석정확도를 평가하기 위하여 미국 NIST (National Institute for Standards and Technology)의 대기부유먼지의 표준참고물질 (Standard Reference Material)인 SRM 1648을 사용하여 정도관리 실험을 수행하였다. MDL은 개별대상물질에 대한 검출저한계 수준의 낮은 농도 표준물질을 5번 반복하여 얻은 결과를 미국 EPA에서 권장하는 방법으로 계산하여 구하였으며, 회수율 평가는 ICP-AES의 최적감도 농도를 고려하여 SRM 50 mg 분취한 시료를 10개 준비하고 시료와 동일한 추출방법을 적용하여 분석한 후에 ICP-AES로 분석하여 회수율을 평가하여 표 3에 나타내었다.

표준물질은 microwave 추출 전처리 방법에 따라 처

리한 결과 평균적인 회수율은 22.2~119.3% 범위로, Cr과 Al을 제외하고는 미국 EPA에서 인정하는 회수율 범위인 80~120%를 만족하였다. Cr의 회수율은 각각 22.2~24.8로 매우 낮은 회수율을 나타내었으며 이로 인하여 크롬 농도가 과소평가되었을 가능성이 있으나 다른 연구와의 비교 등을 위하여 회수율을 보정하지 않았다.

Table 3. MDL and recovery value (%) of standard reference materials (NIST SRM 1648) for heavy metal analysis.

Component	Method Detection Limit (ng/m ³)	Recovery (%) Mean ± SD
Fe	10.652	81.0 ± 6.0~85.7 ± 1.8
Cd	0.110	82.8 ± 5.7~96.5 ± 3.1
Cr	0.128	22.2 ± 1.3~24.8 ± 1.8
Cu	0.230	80.2 ± 1.9~92.6 ± 1.7
Mn	0.273	82.7 ± 1.8~92.0 ± 1.7
Ni	0.163	83.5 ± 5.6~109.3 ± 4.7
Pb	2.168	88.8 ± 1.7~119.3 ± 5.3
Zn	1.483	78.4 ± 1.6~83.6 ± 1.3
As	0.372	81.8 ± 7.2~100.4 ± 5.7

3.2 입자상물질농도 및 중금속농도 특성

각 산업단지와 주거지역에서 측정된 TSP 및 중금속 평균농도를 표 4에 요약하여 나타내었다.

TSP 농도는 시화 및 반월산업단지에서 각각 159, 169 µg/m³으로 높은 농도를 나타내었으며 다음으로 온산산업단지에서 142 µg/m³으로 높았으며 다른 산업단지는 104~116 µg/m³으로 나타났다. 본 연구의 결과를 국내 · 외 산업단지 및 도시지역에서의 농도와 비교하기 위하여 표 5에 나타내었다. 본 연구에서 측정된 국가산업단지의 TSP 농도는 표 5의 국내 타 산업단지에서 측정된 TSP 농도 72~111 µg/m³와 비교하여 볼 때 전체적으로 높은 수준이었으며 (Song *et al.*, 2015; Yoon *et al.*, 1998), 산업단지 인근에 위치한 주거지역의 농도도 국내의 타 도시지역에서 측정된 69~113.6 µg/m³에 비교하였을 때 대도시인 서울을 제외하면 상대적으로 높은 값을 나타내었다 (Lee and Bae, 2014; Kim *et al.*, 2012; Hwang *et al.*, 2008). 외국의 산업단지의 농도와 비교하면 아르헨티나의 La Plata 36~162 µg/m³ (Colombo *et al.*, 1999), 이탈리아의 Potenza 60

Table 4. Summary of TSP and heavy metal concentrations measured in various industrial complexes and residential areas.

Locations	Concentration (ng/m ³) (mean ± SD)										
		Fe	Cd	Cr	Cu	Mn	Ni	Pb	Zn	As	TSP ¹⁾
Sihwa	Ind.	3,550 ± 1,515	6 ± 4	64 ± 38	306 ± 197	138 ± 70	33 ± 19	358 ± 297	790 ± 579	17 ± 16	159 ± 72
	Res.	2,285 ± 930	5 ± 3	17 ± 7	198 ± 105	77 ± 34	13 ± 5	180 ± 123	548 ± 294	13 ± 12	165 ± 57
Banwol	Ind.	3,429 ± 1,586	9 ± 9	137 ± 236	549 ± 353	133 ± 71	85 ± 142	206 ± 111	887 ± 432	12 ± 12	169 ± 55
	Res.	2,243 ± 1,023	4 ± 3	13 ± 7	166 ± 67	74 ± 37	12 ± 6	125 ± 80	342 ± 181	13 ± 14	168 ± 59
Yeosu	Ind.	1,700 ± 994	1 ± 1	15 ± 12	637 ± 482	48 ± 24	14 ± 10	21 ± 15	132 ± 70	5 ± 3	104 ± 37
	Res.	1,160 ± 865	1 ± 1	13 ± 13	1,080 ± 517	36 ± 22	9 ± 9	24 ± 19	124 ± 102	5 ± 4	84 ± 29
Gwang-yang	Ind.	4,892 ± 4,517	1 ± 1	17 ± 13	618 ± 417	117 ± 74	18 ± 23	30 ± 19	242 ± 168	4 ± 3	111 ± 38
	Res.	1,926 ± 1,428	1 ± 1	8 ± 5	613 ± 272	56 ± 34	8 ± 9	24 ± 20	153 ± 137	5 ± 3	99 ± 33
Onsan	Ind.	3,806 ± 1,985	16 ± 14	35 ± 28	753 ± 381	154 ± 97	39 ± 47	554 ± 352	1,112 ± 815	86 ± 126	142 ± 47
	Res.	2,234 ± 4,222	2 ± 2	16 ± 14	1,570 ± 1,728	51 ± 37	6 ± 4	51 ± 66	164 ± 110	9 ± 9	108 ± 39
Ulsan	Ind.	3,212 ± 2,600	3 ± 3	43 ± 48	423 ± 226	185 ± 170	42 ± 60	81 ± 65	321 ± 233	16 ± 15	108 ± 43
	Res.	1,317 ± 772	2 ± 1	10 ± 13	907 ± 498	53 ± 31	6 ± 4	45 ± 39	192 ± 117	8 ± 8	103 ± 24
Gumi	Ind.	1,218 ± 686	2 ± 1	7 ± 4	1,255 ± 984	40 ± 21	9 ± 4	46 ± 33	184 ± 125	11 ± 7	109 ± 36
	Res.	769 ± 487	2 ± 1	4 ± 3	659 ± 575	26 ± 16	4 ± 2	32 ± 26	121 ± 73	9 ± 6	90 ± 30
Daesan	Ind.	1,015 ± 1,017	1 ± 1	7 ± 8	586 ± 459	32 ± 30	8 ± 10	34 ± 35	109 ± 105	3 ± 5	116 ± 52
	Res.	529 ± 355	0 ± 0	3 ± 2	443 ± 291	19 ± 11	4 ± 3	27 ± 30	51 ± 40	3 ± 6	109 ± 42
Pohang	Ind.	4,620 ± 2,150	2 ± 1	115 ± 117	1,107 ± 1,739	564 ± 366	26 ± 14	84 ± 45	369 ± 451	12 ± 9	115 ± 48
	Res.	2,517 ± 1,590	1 ± 1	25 ± 22	298 ± 336	124 ± 88	11 ± 8	53 ± 29	157 ± 202	9 ± 7	100 ± 40

¹⁾µg/m³

Table 5. Heavy metal and TSP concentration of different regions.

Locations		Concentration (ng/m ³)									
		Fe	Cd	Cr	Cu	Mn	Ni	Pb	Zn	As	TSP ¹⁾
Daejeon ^a	Ind.	—	1.4	32.7	66.3	72.0	—	333.8	258.2	—	111
Seoul ^b	Res.	2,397	3.1	15.0	208	79.7	19	77	—	—	—
Daegu ^c	Res.	1,245	2.3	5.2	—	52.1	6.4	51.3	—	—	79
Seoul ^d	Res.	2,412	2.68	13.6	57.4	67.6	8.24	70.5	237.2	7.27	113.6
Daejeon ^e	Res.	—	—	—	—	—	—	—	—	—	98.3
Wonju ^f	Ind.	2,129	1.9	46.2	33.5	266	8.3	73.8	—	7.8	116
Daegu ^g	Ind.	—	—	—	—	—	—	—	—	—	72~80
La Plata ^h (Argentina)	Ind.	1,596	0.49	3.95	9.14	17.0	1.11	40.5	286	—	36~162
Potenza ⁱ (Italy)	Ind.	521	2	13	58	27	5	60	304	—	60

¹⁾µg/m³

^aYoon *et al.*, 1998; ^bChoi and Kim, 2003; ^cHwang *et al.*, 2008; ^dKim *et al.*, 2012; ^eLee and Bae, 2014; ^fShin *et al.*, 2014; ^gSong *et al.*, 2015; ^hColombo *et al.*, 1999; ⁱRagosta *et al.*, 2002

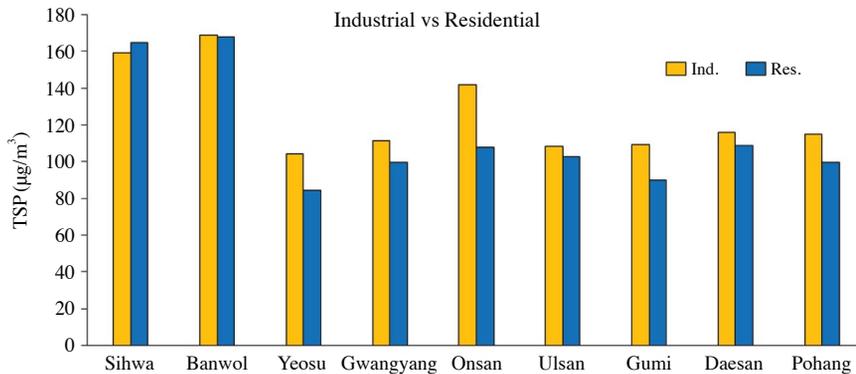


Fig. 2. Average concentrations of industrial and residential areas for TSP in various industrial complexes.

µg/m³으로 본 연구에서 측정된 산업단지의 농도가 매우 높은 수준이었다.

산업단지과 산업단지 인근에 위치한 주거지역에서 측정된 TSP 농도를 비교하여 그림 2에 나타내었다. 산업단지 인근에 위치한 주거지역의 경우에는 농도가 높은 시화 및 반월 주거지역을 제외하면 다른 국가산업단지 인근의 주거지역의 TSP 농도는 84~109 µg/m³으로 주거지역의 농도가 산업단지보다 5~34 µg/m³ 낮은 농도를 나타내었다. 이와 같이 주거지역에 비하여 산업단지의 농도가 높은 것은 산업단지 내에 위치한 자체적인 발생원에 의하여 나타난 결과로 판단된다. 시화 및 반월산업단지는 산업단지와 주거지역 간의 농도 차이를 보이지 않았는데 이는 산업단지와 주거지역과의 이격거리가 매우 가깝고 산업단지와 주거지역의 구

분이 확연하지 않기 때문에 나타난 결과로 판단된다. 전체측정기간에 걸친 산업단지와 주거지역의 TSP 농도 변화패턴을 그림 3에 나타내었다. 그림 3에서 산업단지와 주거지역의 일변동패턴은 농도의 차이는 있지만 유사하다는 것을 알 수 있다. 산업단지와 주거지역 TSP 농도 사이의 상관관계를 살펴본 결과 여수산업단지의 0.47을 제외하고 전체 산업단지에서 상관관계가 0.54~0.88로 매우 높게 나타났으며 특히 대산공단과 포항공단이 각각 0.83과 0.88로 가장 높은 상관관계를 나타내었다. 이는 산업단지 내에 다양한 오염물질 발생원에서 오염물질이 다량으로 발생하는 점을 고려하면 산업단지에서 발생한 오염물질이 주변의 주거지역에 영향을 미치고 있음을 보여주는 것으로 볼 수 있다.

TSP에 포함된 중금속 성분의 농도는 Fe>Cu>Zn,

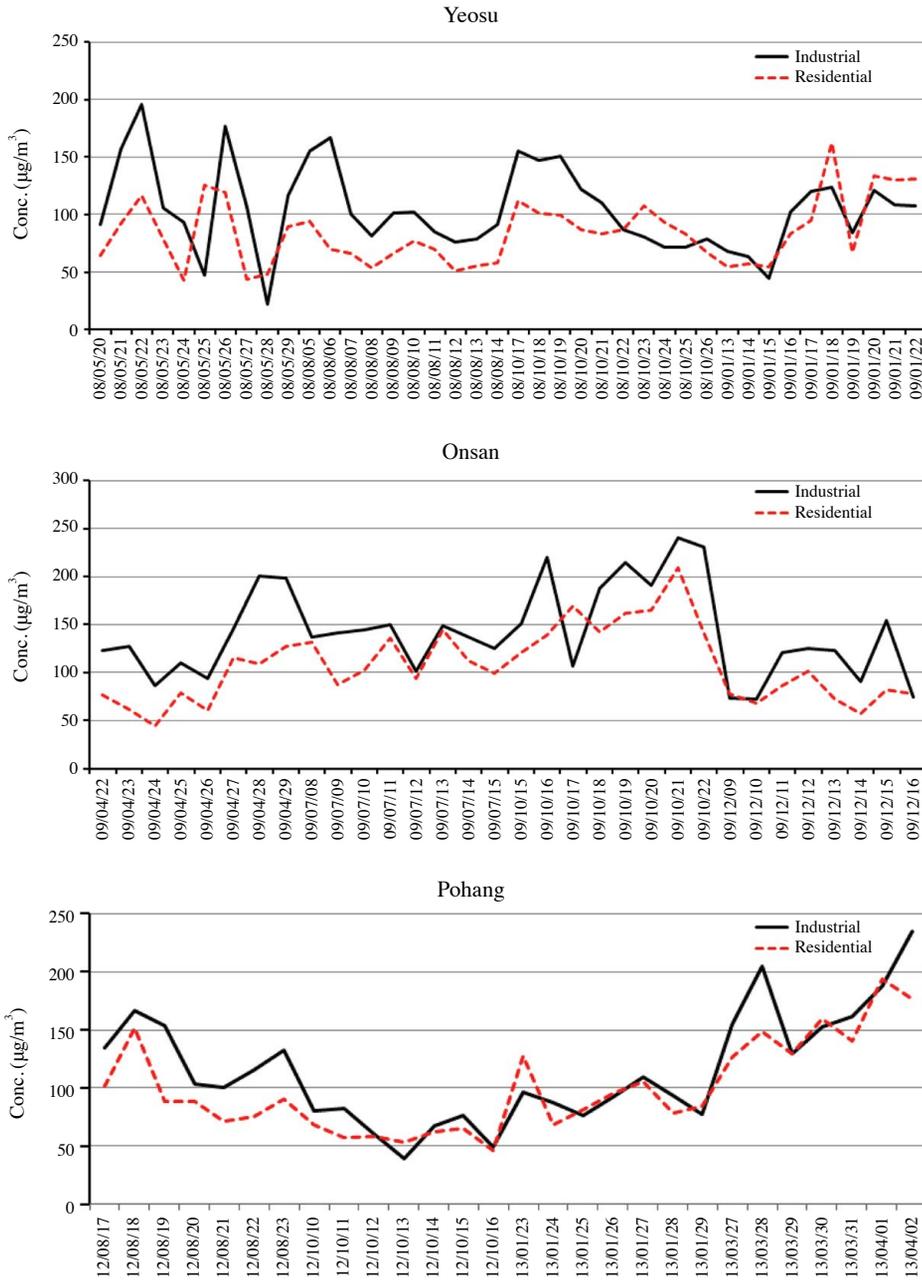


Fig. 3. Diurnal variations of industrial and residential areas for TSP in each industrial complex.

Pb, Mn > Cr, Ni, As, Cd 등의 순으로 높게 나타났다. 산업단지별 중금속성분의 평균농도는 그림 4와 같다. Fe의 경우 9개 산업단지 평균 3,049 ng/m^3 으로 가장 높은 농도를 나타내었다. 일반적으로 알려져 있는 바와

같이 Fe은 지각을 구성하고 있는 물질이면서 산업단지의 여러 가지 배출원에서 배출되는 물질이기도 하다. 표 5에서 국내·외의 도시지역 및 산업단지에서 보고된 Fe 농도가 521~2,412 ng/m^3 인 것과 비교하면 매우

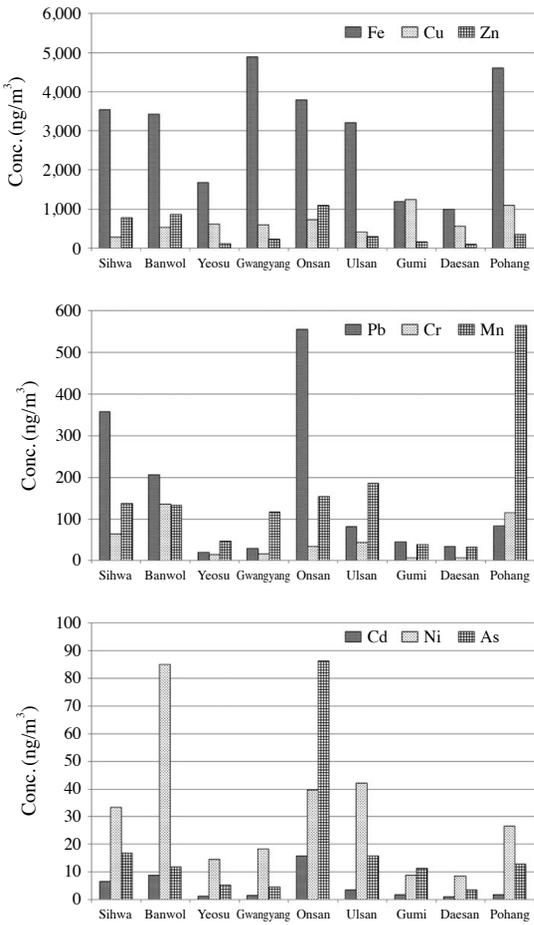


Fig. 4. Plots of heavy metal concentration in each industrial complex.

높은 농도라는 것을 알 수 있다. Fe 농도가 가장 높은 지역은 포항산업단지 4,620 ng/m³이었으며, 광양산업단지가 4,892 ng/m³으로 다음으로 높은 농도를 나타내었으며, 이들 산업단지의 Fe 농도가 높은 것은 제철 산업단지라는 공통적인 특징을 가지고 있기 때문이다. 온산과 울산의 경우에도 각각 3,806, 3,212 ng/m³으로 높은 농도를 나타내었으며 자동차 및 조선산업과 관련된 철강업종에서 배출되는 것으로 생각되며 시화와 반월산업단지의 경우에도 각각 3,550, 3,429 ng/m³으로 높은 농도를 나타내었는데 두 지역은 과거에 측정망에서 측정한 Fe의 농도가 전국에서 가장 높았던 지역으로 현재는 제철산업단지에 비하여 낮은 농도이지만 아직도 소규모 철강 및 기계업종의 비율이 높은 관계로

농도가 높게 나타났다. 반면에 석유화학관련 산업단지인 여수 및 대산산업단지와 전기전자관련 산업단지인 구미산업단지의 경우 낮은 Fe 농도를 나타내었다.

Cu의 농도는 평균 693 ng/m³ (306~1,255)으로 표 5의 국내·외의 도시지역 및 산업단지에서 보고된 Cu 농도가 9.14~208 ng/m³인 것과 비교하면 매우 높은 농도라는 것을 알 수 있다. 구미와 포항산업단지에서 각각 1,255, 1,107 ng/m³으로 높게 나타났으며 구체적인 배출원에 대한 분석을 위하여 대기배출원조사(SODAC) 자료를 확인한 결과 포항산업단지의 경우에 일부 공정에서 Cu를 사용하고 있는 것을 확인하였으나 구미산업단지의 경우 특별한 Cu 배출원 및 사용량 등을 확인할 수 없었다. 또한 온산과 여수산업단지의 경우에는 산업단지보다 주거지역에서 Cu의 농도가 더 높게 나타났다. 특정한 배출원에서의 기여가 아니라면 자동차와 관련된 배출원에서의 배출로 볼 수 있으나 본 연구에서는 시료채취에 고용량시료채취장치를 사용하였기 때문에 채취장치에서 사용하는 펌프의 특성상 시료채취장치에서 Cu를 배출할 수 있기 때문에 측정자료의 정확성에 문제가 있을 수 있다.

Zn, Pb, Mn의 평균농도는 각각 461, 157, 157 ng/m³으로 전체적으로 도시지역에 비하여 높은 값을 보였으며 표 5의 국내의 산업단지와 비교할 경우 Zn과 Mn의 농도가 조금 높은 수치를 나타내었다. Zn은 온산산업단지에서 1,112 ng/m³으로 가장 높은 농도를 나타내었으며 다음으로 반월과 시화산업단지에서 각각 887, 790 ng/m³으로 높은 농도를 나타내었으며 다른 산업단지의 경우 109~369 ng/m³으로 상대적으로 낮은 농도를 나타내었다. Zn의 농도가 다른 산업단지에 비하여 높은 값을 나타낸 것도 이들 산업단지의 기여도가 크기 때문인 것으로 볼 수 있다. 온산산업단지의 경우 비철금속산업단지로 알려져 있으며 비철금속인 Zn이 높은 농도를 나타내었으며 반월 및 시화산업단지의 경우에도 비철금속산업에서의 배출이 많았기 때문에 농도가 높게 나타난 것으로 생각된다. 산업부문의 기여를 확인하기 위하여 대기배출원조사 자료를 확인한 결과 온산과 시화산업단지에서 Zn의 배출량이 가장 많은 중금속이었으며 반월산업단지의 경우에도 두 번째로 배출량이 높은 중금속으로 확인되었다. Pb의 경우 온산산업단지에서 554 ng/m³으로 가장 높은 농도를 나타내었으며 다음으로 시화와 반월산업단지에서 각

Table 6. Correlation coefficients among TSP and hazardous heavy metals.

Sihwa	Fe	Cd	Cr	Cu	Mn	Ni	Pb	Zn	As	TSP
Fe	1.00									
Cd	0.58	1.00								
Cr	0.65	0.52	1.00							
Cu	0.45	0.87	0.62	1.00						
Mn	0.88	0.75	0.74	0.69	1.00					
Ni	0.76*	0.69*	0.88*	0.70*	0.86*	1.00				
Pb	0.41	0.48	0.26	0.32	0.41	0.45*	1.00			
Zn	0.42	0.85	0.47	0.86	0.64	0.56*	0.33	1.00		
As	0.52	0.54	0.30	0.32	0.57	0.54*	0.69	0.26	1.00	
TSP	0.72	0.58	0.31	0.34	0.65	0.48	0.39	0.45	0.38	1.00
Banwol	Fe	Cd	Cr	Cu	Mn	Ni	Pb	Zn	As	TSP
Fe	1.00									
Cd	-0.15	1.00								
Cr	0.76**	-0.23	1.00							
Cu	-0.17	0.58**	-0.29	1.00						
Mn	0.73**	-0.11	0.46**	-0.12	1.00					
Ni	0.75**	-0.22	0.99**	-0.29	0.47**	1.00				
Pb	-0.07	0.58**	-0.35*	0.66**	0.02	-0.35*	1.00			
Zn	-0.09	0.56**	-0.38*	0.79**	-0.03	-0.38*	0.82**	1.00		
As	-0.04	0.05	-0.30	0.24	0.12	-0.29	0.46**	0.43**	1.00	
TSP	-0.07	0.18	-0.47**	0.32*	-0.03	-0.47*	0.58**	0.50**	0.30	1.00
Ulsan	Fe	Cd	Cr	Cu	Mn	Ni	Pb	Zn	As	TSP
Fe	1.00									
Cd	0.06	1.00								
Cr	0.71**	0.01	1.00							
Cu	0.52**	-0.16	0.30	1.00						
Mn	0.95**	0.18	0.79**	0.46**	1.00					
Ni	0.80**	0.06	0.85**	0.44*	0.82**	1.00				
Pb	0.14	0.56**	0.14	-0.10	0.20	0.12	1.00			
Zn	0.68**	0.65**	0.53**	0.34	0.73**	0.67**	0.53**	1.00		
As	-0.09	0.93**	-0.09	-0.25	0.03	-0.01	0.50*	0.51*	1.00	
TSP	0.70**	0.04	0.22	0.38*	0.59**	0.40*	0.22	0.52**	-0.24	1.00

*Correlation is significant at p<0.05 level; **correlation is significant at p<0.01

각 358, 206 ng/m³으로 높은 농도를 나타내었고, 다른 산업단지의 경우 21~84 ng/m³으로 국내·외의 도시지역과 유사한 농도수준을 나타내었다. 온산의 경우 비철금속산업과 관련된 업종에서의 배출로 인하여 가장 높은 농도를 나타내었으며 시화와 반월산업단지의 경우에는 주로 구리압연압출공정에서 많이 배출되는 것으로 파악되었으며 대기배출원조사 자료를 확인한 결과 온산과 시화산업단지에서 Pb의 배출량이 두 번째로 많은 중금속이었으며 반월산업단지의 경우에도 세 번째로 배출량이 높은 중금속으로 확인되었다. Mn은 포항산업단지에서 564 ng/m³으로 가장 높은 농도를 나타내었으며 다른 산업단지의 경우에는 32~185 ng/m³으

로 나타났다. Mn은 일반적으로 지각, 석탄연소시설, 소각 등에서 배출되는 것으로 알려져 있는데 포항산업단지에서 높은 농도를 나타낸 것은 석탄연소시설에서의 배출로 인한 결과로 생각된다.

Cr, Ni, As, Cd의 평균농도는 각각 49, 31, 18, 4 ng/m³으로, 주로 산업단지의 인위적인 배출원에서 배출되는 물질이기 때문에 전체적으로 도시지역에 비하여 높은 농도를 보였으며 표 5의 타 산업단지에 비하여 Ni과 As의 농도가 높게 나타났다. Cr은 반월산업단지에서 137 ng/m³으로 가장 높은 농도를 나타내었으며 다음으로 포항, 시화산업단지에서 각각 115, 64 ng/m³으로 높게 나타났다. 반월과 시화산업단지의 경우에는

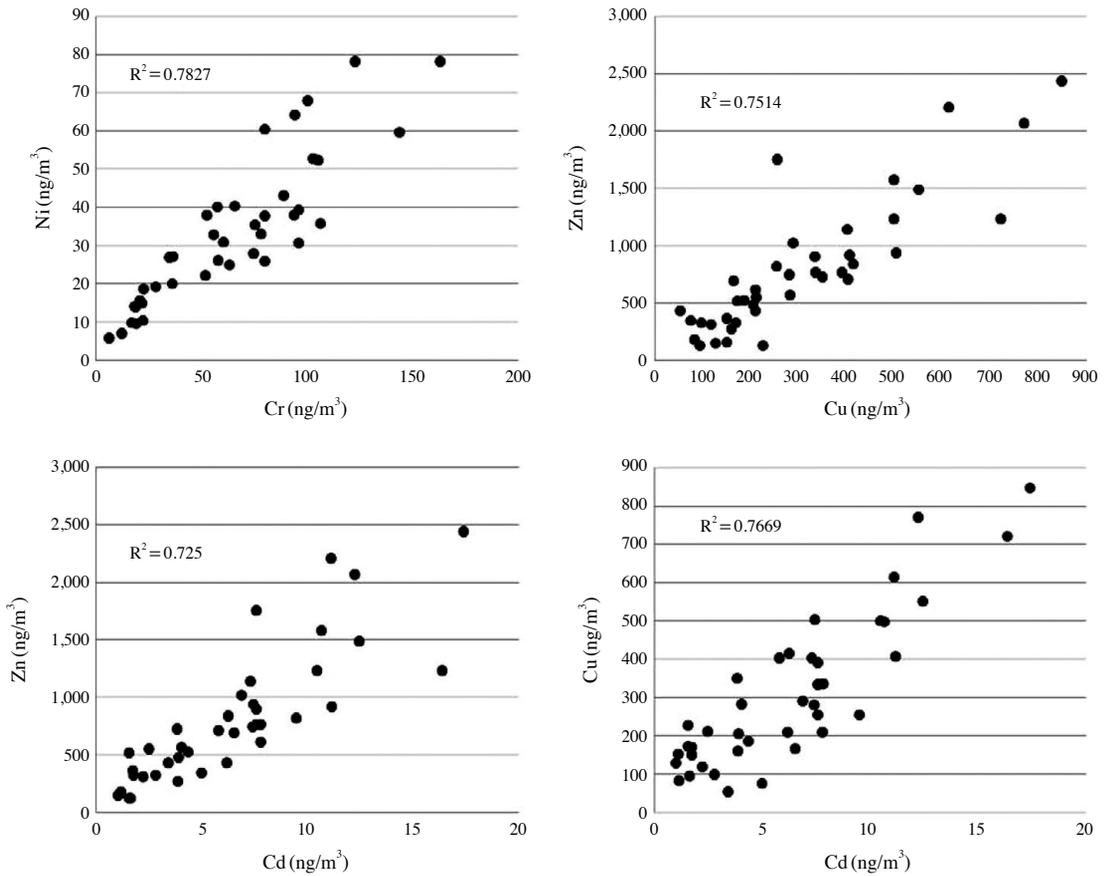


Fig. 5. Scatter plot of heavy metal in Sihwa industry.

도금산업에서의 배출로 인한 결과로 판단되며 포항산업단지의 경우에는 금속관련산업에서의 배출로 인한 것으로 생각된다. Ni 농도는 반월, 울산, 온산 및 시화산업단지에서 각각 85, 42, 39, 33 ng/m³으로, 대부분의 도시지역의 경우 Ni 농도는 10~20 ng/m³인 것을 고려하면 높은 값을 나타내었다. 반월과 시화산업단지에서 Ni 농도가 높은 것은 도금산업에서 Cr과 더불어 Ni를 배출하기 때문에 나타난 결과로 보여지며 울산과 온산산업단지의 경우에는 자동차와 관련된 금속산업에서 배출량이 크기 때문으로 생각된다. As 농도는 온산산업단지에서 86 ng/m³으로 다른 산업단지에 비하여 월등히 높은 농도를 나타내었다. 이는 온산산업단지에 있는 제련, 비산염제조공장, 유리공업 등과 같은 비철금속 관련 산업의 영향때문이라 생각된다. Cd 농도는

온산산업단지에서 16 ng/m³으로 다른 산업단지에 비하여 높은 값을 나타내었는데 특정한 배출원에 대한 정보를 확인할 수 없었으며 산업단지의 특성상 비철금속 산업과 관련될 것으로 추정된다.

3.3 원소 간 상관성 분석

산업단지에서 중금속농도 사이의 상관관계를 살펴 보기 위하여 SPSS 통계프로그램을 이용하여 Pearson 상관분석을 실시하였으며 분석한 결과 중 일부를 표 6에 나타내었다.

시화산업단지의 경우 중금속성분 간의 상관관계를 분석한 결과 Fe-Mn (0.88), Cr-Ni (0.88), Mn-Ni (0.86), Cd-Zn (0.85), Cd-Cu (0.87), Cu-Zn (0.86) 등의 중금속이 상관관계가 높게 나타났다. Fe-Mn, Mn-Ni의 경우

제철이나 금속관련산업에서 배출되는 것으로 알려져 있으며 Cr-Ni는 도금산업에서 배출되는 물질로 알려져 있으며 Cd-Zn은 자동차배출과 관련되는 것으로 알려져 있다. 그 밖에 Cu-Zn, Cd-Cu 등은 구리압연압출공정 등 여러 가지 금속관련산업에서의 배출로 판단된다. 그림 5에 시화산업단지에서 중금속성분 간의 상관관계를 산포도로 나타내었다.

반월산업단지에서 중금속성분 간의 상관관계를 분석한 결과 Cr-Ni (0.99), Cu-Zn (0.79), Pb-Zn (0.82) 등의 중금속이 상관관계가 높게 나타났다. 시화산업단지에서 살펴본 바와 같이 Cr-Ni은 도금산업에서 배출되는 물질로 알려져 있으며 Cu-Zn은 구리압연압출공정에서 주로 배출되는 것으로 알려져 있고 그 밖의 Pb-Zn은 자동차 배출과 관련되는 것으로 보여진다. 여수산업단지와 구미산업단지에서는 각각 Fe-Mn (0.92), Fe-Mn (0.96)으로 Fe-Mn의 상관관계가 높은 특징을 보였으며, 이들 물질은 토양이나 도로비산먼지와 관련되는 것으로 알려져 있다. 대산산업단지의 경우에도 Fe-Mn (0.99)이 높은 상관관계를 보였으며, 또한 토양이나 도로비산먼지와 관련된 물질과 Al-Zn (0.89), Fe-Zn (0.90), Pb-Cd (0.82), Mn-Ni (0.82), Mn-Zn (0.93), Ni-Zn (0.81) 등 다양한 산업단지 배출물질들의 상관관계가 높게 나타났다. 포항산업단지에서는 Cd-Mn (0.77), Cd-Zn (0.75) 등의 상관관계가 높았으며, 광양산업단지는 Fe-Mn (0.90), Zn-Mn (0.88), Cd-Zn (0.75) 등의 상관관계가 높게 나타나 석탄연소와 도로비산먼지와 관련된 배출물질의 상관관계가 높은 것으로 판단된다. 온산산업단지의 경우에는 Fe-Mn (0.91), Cr-Ni (0.87), Cd-As (0.75) 등의 상관관계가 높았으며, 울산산업단지의 경우 Fe-Mn (0.95), Fe-Ni (0.80), Cd-As (0.93), Cr-Ni (0.85), Mn-Ni (0.82), Mn-Cr (0.79) 등이 높게 나타나 비철금속관련산업, 금속관련산업 그리고 석탄연소관련시설에서의 배출과 관련되는 것으로 판단된다.

4. 요약 및 결론

본 연구는 우리나라 대규모 국가산업단지의 중금속 농도현황을 파악하기 위하여 2007년부터 2013년까지 연차적으로 연구를 수행한 결과로 다음과 같은 결론을

얻었다.

산업단지 TSP 농도는 104~169 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 으로 국내·외 산업단지 및 도시지역에 비하여 높았으며 시화와 반월 산업단지의 농도가 가장 높게 나타났다.

TSP 중 중금속 농도는 $\text{Fe} > \text{Cu} > \text{Zn}, \text{Pb}, \text{Mn} > \text{Cr}, \text{Ni}, \text{As}, \text{Cd}$ 등의 순서로 높게 나타났다.

Fe은 제철산업단지인 광양 및 포항산업단지에서 가장 높았으며 울산, 온산, 시화, 반월산업단지의 철강과 기계업종에서의 배출로 높은 농도를 나타내었다.

Zn과 Pb의 경우 온산, 시화와 반월산업단지에서 높은 농도를 나타내었는데 비철금속산업에서의 배출에 의한 것으로 보여진다.

Cr과 Ni은 시화와 반월산업단지에서는 도금산업에서의 배출로 높은 농도를 나타내었으며 울산, 온산산업단지는 자동차와 관련된 금속산업배출로 인하여 높은 농도를 나타내었다.

상관관계를 분석한 결과 시화와 반월산업단지는 도금과 관련된 Cr-Ni의 상관관계가 높았으며, 포항과 광양산업단지는 석탄연소, 도로비산먼지와 관련된 성분들의 상관관계가 높게 나타났고, 온산, 울산산업단지 등은 비철금속, 금속관련 성분들에서 높은 상관관계를 나타내었다.

감사의 글

본 연구는 국립환경과학원의 산업단지 유해대기오염물질 조사연구사업의 일환으로 수행되었습니다. (2007~2013).

References

- Choi, B.-J., Kim, K.-H. (2003) The metallic composition of airborne particles in seven locations of Seoul city, Korea, *Analytical Science & Technology*, 16(2), 143-151.
- Colombo, J.C., Landoni, P., Bilos, C. (1999) Source, distribution and variability of airborne particles and hydrocarbons in La Plata area, Argentina, *Environmental Pollution*, 104, 305-314.
- de Kok, T.M., Driece, H.A., Hogervorst, J.G., Briede, J.J.

- (2006) Toxicological assessment of ambient and traffic-related particulate matter: a review of recent studies, *Mutation Research*, 613 (2-3), 103-122.
- Dockery, D.W., Pope, C.A. (1994) Acute respiratory effects of particulate air pollution, *Annual Review Public Health*, 15, 107-132.
- Fossati, S., Baccarelli, A., Zanobetti, A., Hoxha, M., Vokonas, P.S., Wright, R.O., Schwartz, J. (2014) Ambient particulate air pollution and microRNAs in elderly men, *Epidemiology*, 25, 68-78.
- Hwang, Y.-J., Kang, D.-H., Lee, S.-J., Son, T.-J., Kwon, T.-K., Han, J.-W., Park, H.-W., Jang, S.-H. (2008) Characteristics of heavy metals in the ambient TSP in Daegu during 2005-2007-The comparison by time, area and weather condition, *Proceeding of the 47th meeting of Korean Society for Atmospheric Environment*, 361-362.
- International Agency for Research on Cancer (IARC) (2013) Outdoor air pollution a leading environmental cause of cancer deaths, http://www.iarc.fr/en/media-centre/iarcnews/pdf/pr221_E.pdf, accessed in June 2014.
- Kim, M.-G., Shin, S.-H., Cho, W.K. (2010) Characteristics of atmospheric respirable particulate matters and trace elements within industrial complex and residential sites in an industrial city, *Journal Environmental Toxicology*, 25(1), 27-40.
- Kim, Y.-H., Kim, K.-H., Park, C.K., Shon, Z.H., Song, S.-K. (2012) A study of distribution characteristics of unidentified particulate components in an urban area, *Analytical Science & Technology*, 25(2), 133-145.
- Lee, B.K., Park, G.H. (2010) Characteristics of heavy metals in airborne particulate matter on misty and clear days, *Journal of Hazardous Materials*, 184, 406-416.
- Lee, P.-K., Bae, B.-G. (2014) Pollution level of heavy metals of Asian dust in Daejeon area, 2008, *Journal of Soil and Groundwater Environment*, 19(1), 8-25.
- Leili, M., Naddafi, K., Nabizadeh, R., Yunesian, M., Mesdaghinia, A. (2008) The study of TSP and PM₁₀ concentration and their heavy metal content in central area of Tehran, Iran, *Air Quality, Atmosphere, & Health*, 1, 159-166.
- Perez, L., Tobisa, A., Querol, X., Pey, J., Alastuey, A., Diaz, J., Sunyer, J. (2012) Saharan dust, particulate matter and cause-specific mortality: A case-crossover study in Barcelona (Spain), *Environment International*, 48, 150-155.
- Ragosta, M., Caggiano, R., D'Emilio, M., Macchiato, M. (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.
- Shin, J.-C., Choi, S.-B., Oh, G.-C., Hong, N.-G., Kim, T.-W., Bang, M.-R., Choi, G.-J. (2014) The distributional characteristics of heavy metals concentrations of ambient air in Gangwon-do, *Research Institute Health & Environment*, 25, 98-107.
- Song, H.-B., Kwon, J.-D., Park, S.-K., Kim, E.-K., Yoon, H.-S., Ju, M.-H., Bae, G.-S. (2015) Concentrations of SRM and ambient hazardous heavy metals in an industrial complex area in Daegu city, *Journal of Environmental Health Sciences*, 41(4), 259-267.
- Tao, Y., Mi, S.Q., Zhou, S.H., Wang, S.G., Xie, X.Y. (2014) Air pollution and hospital admissions for respiratory diseases in Lanzhou, China, *Environmental Pollution*, 185, 196-201.
- U.S. Environmental Protection Agency (US EPA) (1999) Compendium of methods for the determination of inorganic compounds in ambient air, EPA/625/R-96/010a.
- Vijayanand, C., Rajaguru, P., Kalaiselvi, K., Selvam, K.P., Palanivel, M. (2008) Assessment of heavy metal contents in the ambient air of the Coimbatore city, Tamilnadu, India, *Journal of Hazardous Materials*, 160, 548-553.
- Wang, J., Hu, Z.M., Chen, Y.Y., Chen, Z.L., Xu, S.Y. (2013) Contamination characteristics and possible sources of PM₁₀ and PM_{2.5} in different functional areas of Shanghai, China, *Atmospheric Environment*, 68, 221-229.
- Yoon, M.-J., Nam, B.-H., Lee, J.-H. (1998) Long-term concentration of heavy metals in Taejon industrial complex, *Proceedings of 26th meeting of Korean Society for Atmospheric Environment*, 21-22.