

울산 대기 중의 입자상, 기체상 물질의 수용성 이온 성분과 휘발성 유기화합물의 농도

Concentrations of Water-soluble Particulate, Gaseous Ions and Volatile Organic Compounds in the Ambient Air of Ulsan

나광삼 · 김용표 · 진현철 · 문길주
한국과학기술연구원 지구환경연구소
(1998년 2월 3일 접수, 1998년 6월 30일 채택)

Kwang-Sam Na, Yong-Pyo Kim, Hyun-Chul Jin and Kil-Choo Moon
*Global Environmental Research Center
Korea Institute of Science and Technology*

(Received 3 February 1998; accepted 30 June 1998)

Abstract

Ambient concentrations of gaseous, particulate phase ionic species, and VOCs (volatile organic compounds) were measured at two monitoring sites in the City of Ulsan during August 1997: one in industrial area and the other in downtown area. At each site, a three-stage filter pack sampler was used to collect fine particles and gaseous species, and air for VOC analysis was collected in stainless steel canisters. Concentrations of the ionic species at both sites were similar to each other. The VOC concentrations at the industrial site were approximately twice higher than those at the downtown site. This might be mainly due to the release of VOCs from the petrochemical industries. Daily variations of VOC concentrations at the industrial site were higher than that at the downtown site. This might be explained by the fact that emissions from industries were more irregular than those in downtown. The VOC concentrations in downtown were affected by both the local emissions and the emission from the petrochemical industries. The concentrations of selected hazardous organic components (HAPs) at the industrial site were similar to those of Yocheon industrial area but slightly higher than other cities and industrial areas, while those at the downtown site were comparable to those in other urban areas.

Key words : Ulsan, particles, ionic species, VOCs, HAPs

1. 서 론

울산광역시에는 울산미포국가산업단지, 온산국가
산업단지 등의 대단위 공업단지가 있기 때문에 공

단에서 배출되는 대기오염 물질이 주변 환경에 미
치는 영향이 클 것으로 예측된다. 특히, 대단위 석유
화학공업 단지가 포함되어 있으므로 휘발성 유기화
합물의 배출량이 많을 것으로 예상되는 곳이다. 이
곳에서 배출되는 일부 휘발성 유기화합물은 발암성,

돌연변이, 피부 자극 등 인체에 악영향을 줄 뿐만 아니라, 오존과 같은 광화학 스모그의 원인 물질인 동시에, 지구 온난화, 성층권의 오존층 파괴, 대기 중의 악취물질 등과 같이 환경적으로 문제가 된다.

또한 아황산가스, 질소산화물 등의 일차 오염물질의 배출과 이에 따른 변환에 의해 생성되는 입자 및 기체상 이차 오염물질의 농도가 높을 가능성이 크다. 특히, 미세입자의 농도와 미세입자의 수용성 이온의 농도는 인체의 위해성이라는 관점에서 매우 중요하다(NRC, 1991). 미세입자는 인체의 허파에 침착하여 호흡기 계통의 질병을 유발할 가능성이 높은 물질이다. 미세입자는 그 자체가 인체에 해로운 뿐만 아니라 그 성분의 산성도도 인체에 유해한 것으로 알려져 있다. 입자의 산성도는 그 입자에 포함된 수용성 이온의 농도에 따라 좌우되며, 입자의 수용성 이온 농도는 기체상 산성, 염기성 성분의 농도에 영향을 받기 때문에(Kim *et al.*, 1993), 미세 입자의 무게 농도와 수용성 이온 성분의 농도를 정확하게 측정하기 위해서는 기체상 이온 성분의 농도도 같이 측정되어야 한다.

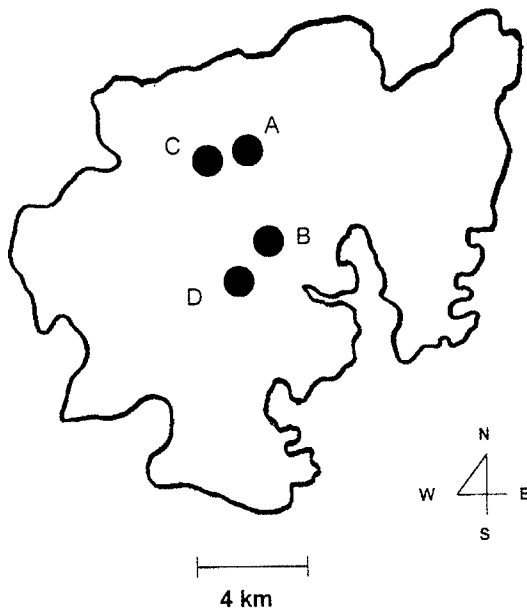


Fig. 1. Location of the measurement sites in the city of Ulsan.

(A : Hamwall elementary school; B : Seonam elementary school; C : Meteorological observation station; D : Petrochemical complex)

공단지역의 대기오염물질 현황과 그에 의한 영향을 파악하고자 할 때 고려하여야 할 사항 중의 하나는 대부분의 주민이 살고 있는 시내와 공단 주변의 대기오염 물질의 농도가 어떠한 관계가 있는지를 파악하는 것이다. 본 연구에서 측정 지역으로 정한 울산광역시에는 대단위 석유화학단지를 포함하고 있으며, 인구 100여만이 거주하고, 1996년 자동차 등록 대수가 24만 여대(울산통계연보, 1997)로 공단에서 배출되는 대기오염 물질 이외에 교통, 취사 등의 인간 활동에 의한 배출량이 상당할 것으로 예상되는 지역이다.

김용표 등(1997)은 1996년에 여천공단 지역에서 입자, 기체상의 이온 성분의 농도와 휘발성 유기화합물의 농도를 측정하여, 공단 지역의 대기오염 물질의 농도를 파악하였다. 이 논문에서는 여천공단과 함께 대표적인 석유화학단지가 있는 울산에서 대기오염 물질들의 농도를 측정하여 이 지역의 대기오염 현황을 파악하고, 그 오염 특성을 검토하고자 한다.

2. 측정 및 분석

2.1 측정

측정 장소는 석유화학공단과 근접한 울산시 남구의 선암초등학교와 울산시 중구 시내에 있는 함월초등학교 두 곳으로 시내와 공단 주변에서 대기오염 물질 사이의 관련성과 차이를 보기 위한 것이다. 선암초등학교는 석유화학공단과 석유정제 시설로부터 약 1.0~3.0km 떨어진 곳에 있으며, 통행량이 시내에 위치한 함월초등학교 보다 적다. 함월초등학교는 공단에서 약 5.5 km 떨어진 도심 거리에 있으며, 공단 부근에 위치한 선암초등학교와 비교하였을 때 교통, 취사 등의 일상 생활에 의해 배출되는 도심오염물질의 영향이 석유화학 및 석유정제시설에서 배출되는 공단 오염물질의 영향보다 클 것으로 예상된다. 측정 장소의 개략도를 그림 1에 실었다.

측정은 주민들이 대기질에 대해 민원을 많이 제기하는 초여름에 수행하였다. 시내 측정은 그림 1의 A로 표시된 함월초등학교 4층 옥상에서, 공단지역 측정은 B로 표시된 선암초등학교 2층 옥상에서 하였다. C는 측후소이고 D는 석유화학공단이다. 측정 기간은 1997년 6월 3일부터 15일까지로, 총 13일

동안이었고, 이 중 휘발성 유기화합물은 6월 3일부터 8일까지 5일간 수행하였다. 채취는 원칙적으로 오전 9시부터 다음날 오전 9시까지 24시간 실시하였다. 측정을 통해 총 12개의 휘발성 유기화합물 시료를 얻었으며, 이중 4개는 12시간 간격으로 채취하였으나, 이 논문에서는 일 평균값으로 환산하여 사용하였다.

입자와 기체상 이온을 측정하는데 사용한 채취 장치와 휘발성 유기화합물 채취 장치는 김용표 등 (1997)에서 사용한 것과 동일하다. 간단히 설명하면, 측정 장치는 입경 2.5µm 이하를 통과시키는 테플론으로 입힌 알루미늄 사이클론 (URG사, USA, URG-200-30EN)과 삼단 테플론 거름종이 팩 (Savillex Co, USA), 유속은 16.7L/min으로 고정시키기 위한 임계 오리피스(critical orifice, BGI, USA), 펌프로 구성되어 있다. 거름종이팩의 1단에는 테플론 거름종이 (Gelman Science, USA; pore size : 2µm)를 삽입하여 2.5µm 이하 입자상 오염 물질을 채취하였고, 2단은 나일론 거름종이 (Gelman Science, USA; pore size : 1µm)로 HNO₃, HCl, HF 등의 산성 기체를 채취하였다. 3단에는 구연산(citric acid) 용액에 함침하여 건조시킨 석영 섬유 거름종이(QM-A, Whatman, UK)를 삽입하여 염기성 기체 오염 물질을 채취하였다. 삼단 거름종이 팩으로 기체 성분을 채취하는 경우, 두누더 등에 비해 채취 효율이 떨어지는 것으로 알려져 있다(김용표 등, 1997). 따라서, 이번 연구에서 측정된 기체상 이온 성분의 농도는 실제 농도의 하한치일 것으로 생각한다.

휘발성 유기화합물의 측정에 사용된 장치는 진공

채취 용기 (SUMMA air sampling container, SIS)에 진공 압축 펌프를 이용하여 공기를 일정한 유량으로 채취하는 장치이다. 채취 용기는 용기 부피 6L의 스테인레스 스틸 재질로 되어 있다. 이 장치는 미국 환경 보호청에서 반휘발성(semi-volatile)과 휘발성 유기화합물을 채취하는 장치로 지정된 것이다(US EPA, 1988). 이 장치의 채취 원리를 간단히 설명하면 대기 중의 공기를 유량 조절기에 의해 진공상태의 채취 용기에 유입하는 것으로 6L 용기의 진공 용기에 대기 중으로부터 약 12L의 공기를 채취한다. 진공 용기는 $1.3 \times 10^{-7} \sim 1.3 \times 10^{-8}$ 기압($10^{-4} \sim 10^{-6}$ Torr) 정도로 진공 청소된 상태에서 시작하여 약 2 기압(약 30 psia) 까지 두 시간 정도에 걸쳐 압축 채취되며, 대기압과 용기 사이의 압력 차는 중간에 설치된 조절기(regulator)에 의해 조절하도록 되어 있다. 이 채취 장치는 대부분의 비극성 유기화합물에 대해 30일 이상 안정한 것으로 알려져 있다(Brymer *et al.*, 1996).

유기화합물 측정 장소는 입자 측정 장소와 같으며 채취 장치는 입자 측정 장치로부터 1m 가량 떨어져 서로의 측정에 영향을 받지 않도록 하였다. 채취 용기의 대기 시료 유입구는 건물 옥상 바닥으로부터 약 1m 정도 위에 있으며, 모든 시료 유입 통로는 채취 시료의 오염을 방지하기 위해 스테인레스 또는 테플론 재질로 되어 있다.

측정기간 동안의 기상 상태는 다음과 같다. 5일과 8일에 비가 내렸고 나머지 측정일 동안에는 대체로 맑은 날씨 였다. 3일은 맑고 구름이 약간 있었으며 바람은 약간 세었다. 4일은 시내와 공단 주변이 모

Table 1. Daily mean meteorological data during the measurement period of August 1997 in Ulsan.

Date	Temperature (°C)	Relative humidity (%)	Wind speed (m/s)	Most frequent wind direction (%)			Precipitation (mm)
3	18.8	72	4.3	SE (17)	SSW(13) WNW (13)	0.0	
4	19.0	77	4.2		NW (34) NNE (13)	0.0	
5	17.9	85	3.2		NNW (26) N (21)	11.8	
6	18.0	84	6.0		E (28) NW (19)	0.0	
7	18.6	82	4.4	SE (21) ESE (17)	SW (17) NW (17)	0.0	
8	18.9	91	3.9		ENE (20) WNW (15)	25.2	
9	20.0	88	4.5	SW (13) SSE (13)	NE (13) NNW (13)	0.0	
10	22.8	70	4.0		NW (33) N (12)	0.0	
11	23.0	64	4.7		NW (17) SSE (13)	0.0	
12	22.4	71	4.7	SW (15)	SSW (15) NNW (15)	0.0	
13	21.7	76	3.4		NNW (30) S (21)	0.0	
14	21.9	73	4.7	SE (33)	SSE (14) NW (14)	0.0	
15	21.2	78	5.1		SE (22) E (18)	0.0	

두 뿌였다. 5일에는 11.8 mm 정도의 비가 내렸지만 비가 하루에 두차례 정도 짧은 시간 동안 내렸다. 6일은 5일과 같은 뿌연 현상이 없었으며, 주변이 깨끗하였다. 바람은 강하게 불었다. 7일은 주변이 뿌연지만 맑고 바람은 약간 세었다. 8일의 강수량은 25.2 mm로 가장 많았고 오전부터 다음날 새벽까지 지속적으로 비가 내렸다. 측정기간 동안의 기상 자료는 울산시 중구 북정동에 위치한 측후소에서 얻었으며, 이곳은 시내 측정소에서는 약 1 km, 공단측정소에서는 약 5 km 떨어진 거리에 있다. 자세한 기상 조건을 표 1에 나타내었다.

2.2 분석

PM_{2.5} 무게 농도와 수용성 이온 성분들(SO₄²⁻, Cl⁻, NH₄⁺, Na⁺, K⁺, Mg²⁺, Ca²⁺)을 분석하였다. 나일론 거름종이에서 HNO₃, HCl, HF를 분석하였고, 합침 식염 섬유 거름종이에서는 NH₃를 분석하였다. 테플론과 나일론 거름종이에서 추출한 수용성 음이온 성분은 IC (Ion chromatography; Model: Dionex 2000 i/sp)로 분석하였고, 수용성 양이온 성분은 AAS (Atom absorption spectrophotometry; Model: Hitachi ZR8200)로 분석하였다. 수용성 암모늄 이온 성분은 인도페놀법으로 발색시킨 후 UV/Visible spectrophotometry (Model: HACH DR-3000)로 흡광도를 측정하였다.

채취한 휘발성 유기화합물의 분석은 미국 캘리포니아 Atm AA사 (Calabasas, CA)에서 수행하여 C₂~C₆ 범위에 해당하는 약 90여종의 알칸, 알켄, 알킨 그리고 방향족 성분들의 농도를 얻었다. 분석법을 간략히 설명하면, 약 200 mL 정도의 시료를 액체 아르곤으로 초저온 농축시킨 후, 트랩 안에 농축된 시료를 더운물로 가열하면서 가스크로마토그래피 (Hewlett Packard 5890, Series II) 안으로 주입한다. GC관으로는 Hewlett-Packard Ultra 1 모세관을 이용하였다. 검출기는 불꽃 이온화 검출기 FID이다. 탄화수소 분석은 Grosjean과 Fung (1984)이 기존의 기본 분석을 개선시킨 것으로 분취된 시료의 부피를 보다 정확히 분석하기 위해 마노미터 대신 MKS Baratron 전자압력계를 사용하였다.

탄화수소의 분석 초기에 GC-MS를 사용하여 성분들을 정성적으로 확인하였으며, 정량화를 위해서 GC-FID를 이용하였다. FID 반응은 미국 NIST

(National Institute of Science and Technology)에서 구입한 9.4 ppm의 프로판 (Standard Reference Material 1666B) 으로 보정하였다. FID에서 탄화수소가 균일하게 응답함에 따라 최대 오차 범위는 약 10% 이하이었다 (Fung, 1997). 정량분석의 하한치는 분석 시료의 부피가 120 mL일 때 0.1 ppbC 범위 내에 있으며, 그 수치는 농축된 시료의 부피에 따라 변한다. 표준 NIST 프로판 분석에 대한 상대표준편차는 시료의 각 batch에 대해 5회 반복 분석한 결과, 분석 시료의 농도에 따라 차이가 있기는 하나 약 0.35% 이었다. 아세틸렌의 농도가 낮을 경우, 에틸렌에 의해 부분적 또는 완전히 가려질 수 있어, 이러한 간섭으로부터 에틸렌의 농도를 구하기 위해 Al₂O₃ PLOT관을 사용하는 2차원 GC 기법을 적용하였다 (Fung *et al.*, 1994).

분석에 사용한 GC-FID의 조건은 다음과 같다. 초기에 -60°C에서 3분간 유지한 후 분당 15°C로 40°C까지 승온한다. 그리고 나서 분당 4°C로 150°C까지 승온한 후 15분간 150°C로 등온 유지한다. 마지막으로 분당 25°C로 195°C까지 승온한다. 여기서 사용한 운반 기체는 수소이며, 이때의 압력은 2 kg/cm²이다. 칼럼은 60 m × 0.2 mm ID의 Ultra 1 methyl silicone를 사용하였다. GC-MS의 분석 조건은 운반 기체로 헬륨을 사용하였으며 이때의 압력이 18 psig 인 점을 제외하면 GC-FID의 분석 조건과 같다.

3. 결 과

3.1 입자상 수용성 이온 성분

울산 시내와 공단 지역에서 6월 3일부터 15일까지 총 13일의 채취 기간 동안에 얻어진 PM_{2.5} 입자상 무게와 수용성 이온 성분의 농도를 다른 공단과 도심의 결과를 함께 표 2에 나타내었다.

여기에 제시된 농도 값은 1기압 25°C를 기준으로 계산된 것이다. 시내에 있는 함일초등학교에서 측정된 PM_{2.5} 입자의 평균 무게 농도는 34.84 µg/m³ 이었다. 황산염의 평균 무게 비율은 23.9%로 여천공단, 서울과 마찬가지로 수용성 이온 성분 중에서 가장 높은 비율로 존재하였다. 암모늄이온과 질산염은 각각 3.15 µg/m³와 3.10 µg/m³로 황산염 다음으로 농도가 높았으며, 이러한 농도 순서는 여천공단과 서울과 비교하여 같은 순서이다. 황산염은 무

Table 2. Concentrations of aerosols measured in Ulsan and other sites. (unit : $\mu\text{g}/\text{m}^3$)

	This study				Yocheon				Seoul			
	Downtown area		Industrial area		Y ¹⁾		Y ²⁾		S ³⁾		S ⁴⁾	
	Range	Avg ⁵⁾	Range	Avg	Range	Avg	Range	Avg	Range	Avg	Range	Avg
Cl ⁻	< 0.1~2.83	0.25	< 0.1~0.25	0.04	< 0.1~3.45	0.52	< 0.1~0.84	0.14	< 0.1~0.84	1.10	< 0.1~0.84	0.15
NO ₃ ⁻	0.34~7.80	3.10	0.39~6.20	2.30	0.37~7.80	3.32	0.28~6.67	2.32	0.28~6.67	0.92	0.28~6.67	1.78
SO ₄ ²⁻	3.93~12.63	8.33	3.22~15.35	9.08	1.20~25.82	6.20	1.72~16.60	6.15	1.72~16.60	2.17	1.72~16.60	6.79
F ⁻	< 0.1	NA ⁶⁾	< 0.1	NA	< 0.1~0.27	< 0.1	< 0.1~0.19	< 0.1	< 0.1	NA	< 0.1	NA
Na ⁺	0.01~0.47	0.18	< 0.1~0.62	0.32	0.01~2.38	0.53	0.14~1.04	0.42	0.14~1.04	0.23	0.14~1.04	0.05
Ca ²⁺	0.01~0.21	0.11	0.04~0.36	0.15	< 0.1~3.56	0.25	0.02~0.94	0.19	0.02~0.94	0.24	0.02~0.94	0.18
Mg ²⁺	0.01~0.04	0.03	0.01~0.05	0.03	0.01~0.33	0.07	0.01~0.12	0.03	0.01~0.12	0.06	0.01~0.12	0.04
K ⁺	0.07~0.43	0.24	0.07~0.64	0.26	0.04~4.99	0.50	0.04~0.56	0.24	0.04~0.56	0.18	0.04~0.56	0.13
NH ₄ ⁺	1.39~5.81	3.15	1.23~6.25	3.27	0.35~7.32	2.63	0.80~7.77	2.91	0.85~1.79	1.16	1.91~3.63	2.72
Mass Conc.	14.40~60.19	34.84	17.95~67.43	38.60	11.18~57.43	27.50	11.66~51.10	28.82	26.29~83.33	45.80	16.07~57.73	38.53

¹⁾ Sampling sites : 9 industrial locations in Yocheon, Total samples : 45, Sampling period : 1996. 11 to 1997. 3, three days in a row

²⁾ Sampling site : an industrial location in Yocheon, Total samples : 21, Sampling period : 1996. 11 to 1997. 3, every 6 day

^{3) 4)} Moon et al. (1997), S1 : clear day, S2 : clear day with slight smog; ⁵⁾ Arithmetic average; ⁶⁾ NA : Not applicable

게에 대해 차지하는 비율이 9%이었다. 나머지 이온들은 모두 $1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 이하였으며, 그 가운데서는 염소 이온, 칼륨 이온, 나트륨 이온, 칼슘 이온, 마그네슘 이온의 순서로 높았다. 불소 이온의 농도는 측정기간 동안 검출 한계 이하로 낮았다. 측정기간 동안 가장 높은 무게 농도를 보인 날은 6월 13일에 $60.19 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 였고, 이 날은 황산염과 질산염 및 암모늄 이온, 칼륨 이온도 높게 나타났다. 수용성 이온 성분이 입자의 평균 무게 농도에 대해 차지하는 비율은 대략 45% 정도이고, 범위는 24.1~77.0%이었다. 나머지는 중금속이나 탄소 성분, 지각 원소 등일 것으로 생각된다.

공단 부근에 있는 선암초등학교에서 측정한 PM_{2.5} 입자의 평균 무게 농도는 $38.60 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 이었다. 수용성 이온 성분 중에서는 시내와 마찬가지로 황산염의 농도가 가장 높았으며, 암모늄 이온, 질산염, 나트륨 이온의 순서로 높게 나타났다. 입자의 평균 무게 농도 중 황산염의 무게 비율은 평균 23.5%이며, 질산염과 암모늄 이온은 각각 8.5%와 6.0%의 비율을 차지하고 있다.

나머지 이온들은 1% 이하의 비율을 보였다. 수용성 이온 성분이 입자 무게 농도에 대해 차지하는 비율은 평균 39.6%이었으며 범위는 27.6~56.3%였다. 시내와 공단 지역의 결과를 비교할 때, PM_{2.5} 입자 무게 농도와 이온 농도 모두, 두 지역이 큰 차이가 없었다. 황산염, 암모늄 이온, 질산염의 농도는

공단과 도심에서 모두 다른 입자상 이온 성분들과 비교하여 고농도로 존재하는 성분이었다.

표 1의 기상 자료를 보면, 입자 측정기간 중 8일의 강수량은 25.2mm로 가장 많았으나, 일 평균 풍속은 3.9m/s로 측정기간 중 세 번째로 약했다. 이 날에 채취한 시내와 공단 지역에서 입자의 평균 무게 농도는 각각 $14.49 \mu\text{g}/\text{m}^3$, $18.51 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 으로 측정기간중 두 번째로 낮은 농도를 나타냈다. 5일에도 11.8mm의 비가 내렸으며, 일 평균 풍속은 3.2m/s로 가장 약했다. 이날 시내와 공단에서의 평균 무게 농도는 $47.75 \mu\text{g}/\text{m}^3$, $44.05 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 강수량이 더 많았던 8일 보다는 농도가 높았다. 이것은 5일에는 비가 하루에 두차례 정도 짧은 시간 동안 내린 것인데 반해 8일에는 오전부터 다음날 새벽까지 지속적으로 비가 내렸기 때문에 강수에 의한 대기 중의 입자 손실이 5일 보다 더 많아 8일이 5일 보다 농도가 낮았던 것으로 생각된다. 그러나, 15일은 강수가 없었지만 일 평균 풍속이 5.1m/s로 6일의 6.0m/s 다음으로 강했으며, 이 날 시내와 공단에서 입자의 평균 무게가 각각 $14.40 \mu\text{g}/\text{m}^3$, $17.95 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 강수가 있었던 5일과 7일 보다 농도가 더 낮아 측정기간 중 가장 낮은 농도를 나타냈다. 맑고, 바람이 가장 강했던 6일은 시내와 공단에서 평균 무게 농도가 각각 $15.64 \mu\text{g}/\text{m}^3$, $20.00 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 비가 온 5일과 농도가 비슷하였다. 풍속이 강했던 6일과 15일은 강수의 영향은 없었지만, 대체로 평균 무게 농도

가 낮았다. 13일에는 시내와 공단 지역에서 맑은 날씨를 보였으며, 일 평균 풍속은 3.4 m/s로 측정 기간 중 두 번째로 약했다. 이날의 오염 물질 농도는 각각 60.19 µg/m³, 67.43 µg/m³로 측정기간 중 가장 높았다. 전반적으로 평균 입자 농도는 풍속과 강수에 영향을 받는 것으로 판단된다. 강우 현상은 대기 중 PM_{2.5}를 제거하는 효과적인 과정이지만, 일정량 이상의 강우가 지속되지 않으면 실제 대기 중 PM_{2.5}의 농도 저감에는 크게 영향을 미치지 못하며, 풍속이 강하면 희석 효과에 의해 입자의 평균 무게 농도가 감소되는 것으로 보인다.

3.2 기체상 수용성 이온 성분

측정기간 동안에 기체상 오염물질의 측정도 병행하였다. 표 3에 두 지역에서 측정한 기체상 수용성 이온 성분의 농도와 여천공단에서 측정한 결과를 함께 실었다.

울산 시내에서 측정한 HNO₃의 농도는 2.31 µg/m³였고, NH₃의 농도는 8.93 µg/m³였다. 공단 지역에서의 HNO₃는 2.41 µg/m³, NH₃는 6.21 µg/m³였다. HCl은 울산 시내에서는 0.62 µg/m³, 공단에서는

0.89 µg/m³로 여천공단 지역과 비교하여 낮은 농도이다. HF는 거의 검출되지 않았다. 두 지역에서 측정한 HNO₃의 농도는 여천공단과 비교하여 농도가 약간 높은 수준이다.

표 2, 3에서 총암모니아는 측정 장소에 관계 없이 대부분 기체 상으로 존재하고 있음을 알 수 있다.

3.3 휘발성 유기화합물

3.3.1 C₂~C₉ 총휘발성 유기화합물의 종류별 농도

시내와 공단 지역에서 1997년 6월 3일부터 6월 7일 까지 5일간 24시간 연속 측정한 C₂~C₉ 총 휘발성 유기화합물 가운데 알칸(Alkanes), 알켄(Alkenes), 알킨(Alkynes) 그리고 방향족의 농도를 표 4에 나타내었다.

5일간 측정된 C₂~C₉ 총휘발성 유기화합물의 평균 농도는 공단지역이 447.63 ppbC로 시내의 214.84 ppbC보다 약 2배 높았다. 97-06-07의 알킨만을 제외하면, 측정 기간 중 모든 종류별 유기화합물의 농도는 공단 지역이 시내보다 높았다. 종류별 휘발성 유기화합물의 평균 농도 순위를 살펴보면, 공단 지역과 시내에서 알칸의 농도는 각각 210.73 ppbC,

Table 3. Concentrations of gaseous species measured in Ulsan. (unit : µg/m³)

	This study				Yocheon			
	Downtown area		Industrial area		Y ¹⁾		Y ²⁾	
	Range	Average ³⁾	Range	Average	Range	Average	Range	Average
HCl	0.17~0.95	0.62	0.15~1.65	0.89	< 0.1~3.41	0.73	< 0.1~1.32	0.69
HNO ₃	0.44~4.19	2.31	0.30~5.24	2.41	0.47~3.35	1.61	0.56~2.36	1.20
HF	< 0.1~0.16	NA	< 0.1	NA ⁴⁾	< 0.1~2.66	0.54	< 0.1~1.82	0.23
NH ₃	4.49~13.70	8.93	2.23~7.45	6.21	NM ⁵⁾	NM	NM	NM

¹⁾ Sampling sites : 9 industrial locations in Yocheon; Total samples : 45; Sampling period : 1996. 11 to 1997. 3, three days in a row

²⁾ Sampling site : an industrial location in Yocheon. Total samples : 21, Sampling period : 1996. 11 to 1997. 3, every 6 day

³⁾ Arithmetic average; ⁴⁾ NA : Not applicable; ⁵⁾ NM : Not measured

Table 4. Concentration of total hydrocarbons groups measured in Ulsan. (unit : ppbC)

	97-06-03		97-06-04		97-06-05		97-06-06		97-06-07		Average ¹⁾	
	D ²⁾	I ³⁾	D	I	D	I	D	I	D	I	D	I
											D	I
Alkanes	128.52	283.69	76.84	238.43	97.15	161.01	48.28	83.28	126.07	287.26	95.37	210.73
Alkenes	65.33	190.42	44.87	256.90	36.87	59.14	18.26	29.49	61.22	122.89	45.31	131.77
Alkynes	5.08	6.33	3.77	6.25	4.16	5.64	2.59	6.25	4.26	4.07	3.97	5.71
Aromatics	108.22	96.33	76.21	85.04	71.04	103.76	12.55	62.84	82.90	112.78	70.18	92.15
C ₂ -C ₉ Total VOCs	307.15	577.65	201.69	622.09	209.22	329.55	81.68	181.86	274.45	527.00	181.86	447.63

¹⁾ Arithmetic average; ²⁾ A downtown area; ³⁾ An industrial area

95.37 ppbC로 가장 높았으며, 알킨의 농도는 각각 5.71 ppbC, 3.97 ppbC로 가장 낮았다. 그러나, 두 번째 농도 순위에서는 공단과 시내가 서로 달랐다. 즉, 시내에서는 방향족 70.18 ppbC이 그리고 공단 지역에서는 알켄 313.77 ppbC이 두 번째로 높았다. 도심에서 알켄의 주요 배출원은 자동차 배출 가스이며, 방향족은 용제사용, 자동차 배출가스 그리고 휘발유 증발로 알려져 있다(나광삼 등, 1998). 시내에서 방향족이 알켄보다 농도가 높은 원인은 방향족의 주요 배출원인 용제사용과 자동차 배출가스에서 배출되는 방향족의 양이 알켄의 주요 배출원인 자동차 배출가스에서 배출되는 알켄의 배출량이 보다 많기 때문으로 판단된다. 공단 지역은 시내와 비교하여 자동차 통행량이 많지 않기 때문에 자동차에서 배출되는 알켄과 방향족의 양은 많지 않을 것으로 판단된다. 그럼에도 공단의 알켄 농도가 시내보다 높고 방향족 보다 농도가 높은 원인은 공단 지역이 에틸렌, 프로필렌 등과 같은 알켄을 취급하는 석유화학공장과 근접해 있고, 공단 지역과 비교하여 먼 거리에 있는 시내보다 알켄 배출원의 영향을 많이 받기 때문으로 보인다.

측정일 별 총휘발성 유기화합물의 농도를 보면, 11.8mm의 간헐적인 강수가 있었던 5일 측정 보다 는 비온 다음날인 6일의 측정 농도가 전체적으로 가장 낮았는데, 이러한 현상은 기체상, 입자상 수용성 이온 성분에서도 관찰되었다. 표 1의 기상 자료를 보면, 6일은 다른 측정 일보다 일 평균 풍속이 6.0m/s로 가장 강했을 뿐만 아니라, 동풍과 북풍의 빈도가 커 시내와 공단 측정소의 남쪽에 위치한 석유화학, 석유정제공장등의 배출원 영향을 적게 받았을 것으로 추정된다. 반면, 3일과 7일 총휘발성 유기화합물의 농도는 다른 측정일 보다 높았다. 표 1의 기상 자료를 보면, 이날 남풍의 빈도가 높았다. 공단 배출원이 공단 지역과 시내 남쪽에 위치해 있는 것을 고려할 때, 이날 농도가 높은 주원인은 풍향으로 보인다. 위에서 기술한 기상 조건들을 고려할 때, 전체 측정일중 3일과 7일에 농도가 높고 6일의 농도가 가장 낮았던 기상적 요인은 풍속에 의한 희석 효과, 풍향, 그리고 강수로 판단된다.

3.3.2 대표적인 C₂~C₆ 알칸, 알켄, 알킨 농도
측정기간 중 비교적 농도가 높았던 C₂~C₆ 알칸,

알켄 그리고 알킨 농도를 표 5에 요약하였다.

C₂~C₆ 알칸, 알켄, 알킨과 같은 가벼운 탄화수소의 농도는 공단이 시내에서 보다 모두 높았다. 시내에서는 에틸렌 6.92 ppb, 프로판 4.96 ppb, 노말부탄 3.25 ppb 순서로 높았으며, 공단 지역에서는 에틸렌 29.04 ppb, 프로필렌 11.67 ppb, 프로판 9.48 ppb 순서로 높았다. 공통적으로는 에틸렌의 농도가 가장 높았다. 표 1의 기상 자료를 보면, 3일과 7일은 남풍의 빈도가 높아 시내와 공단측정소 남쪽에 위치한 공단 배출원의 영향으로 공단과 시내에서 에틸렌의 농도가 높게 관측된 것으로 보인다. 4일, 5일과 6일은 북풍의 빈도가 높아 시내와 공단 지역이 공단 배출원의 영향을 적게 받아 농도가 낮을 것으로 예측되었다. 실제 다른 성분들의 4일 농도를 보면, 시내에서는 3일 보다 모두 낮았으며, 공단에서는 3일과 비교하여 비슷하거나 낮은 수준이었다. 그러나, 에틸렌만은 4일에 농도가 81.97 ppb로 3일 보다 약 2.5배 이상 증가하였다. 공단은 배출원과 근접해 있어 공단 대기 농도는 풍향에도 의존하지만, 공단 지역이 시내와 비교하여 공단 배출원에서의 시간에 따른 배출량의 변화가 크기 때문에 남풍이 공단에 영향을 미치는 상황에서 공단 배출원에서의 배출량이 많을 경우 공단 대기 중의 농도는 주풍향 보다 빈도가 적은 남풍의 영향을 더 많이 받을 수 있다고 본다.

알킨에서는 공단과 시내에서 모두 아세틸렌의 농도가 가장 높았다. 이 성분은 도심의 경우, 오직 연료의 연소에 의해서만 생성되는 대표적인 자동차 배출가스 성분이기 때문에 자동차 배출원의 추적자로 이용되며(Nelson *et al.*, 1983) 자동차 통행량과 밀접한 관계가 있다. 공단 지역의 경우, 석유정제 공장에서는 거의 배출되지 않고(Aronian, 1989; Wadden and Scheff, 1994), 석유화학 공장에서 초산 비닐, 트리클로로에틸렌, 아크릴산 에스테르의 제조 원료로 사용된다(유기공업화학, 1992).

아세틸렌의 평균 농도를 살펴보면, 공단 지역이 2.69 ppb로 시내의 1.88 ppb 보다 높았다. 공단이 시내와 비교하여 자동차 통행량이 적음에도 아세틸렌의 농도가 높은 원인은 주변 석유화학공장에서의 배출에 의한 것으로 판단된다.

3.3.3 고농도 휘발성 유기화합물의 농도

Table 5. Concentrations of selected C₂-C₆ hydrocarbons measured in Ulsan.

(unit : ppb)

Date		97-06-03										97-06-04										97-06-05										97-06-06										97-06-07										This study			
		D ¹⁾		I ²⁾		D		I		D		I		D		I		D		I		D		I		D		I		D		I		Range		Avg ³⁾		Range		Avg															
Locations		D ¹⁾		I ²⁾		D		I		D		I		D		I		D		I		D		I		D		I		Range		Avg ³⁾		Range		Avg																			
Species		D ¹⁾		I ²⁾		D		I		D		I		D		I		D		I		D		I		D		I		Range		Avg ³⁾		Range		Avg																			
Alkane	Ethane	1.88	8.18	0.97	9.86	1.60	3.06	0.96	2.84	2.40	4.71	0.97~2.40	1.56	2.84~9.86	5.73																																								
	Propane	6.85	14.10	3.04	9.93	5.53	7.42	2.77	4.89	6.60	11.07	2.77~6.85	4.96	4.89~14.10	9.48																																								
	n-Butane	5.65	9.26	2.97	8.36	2.47	5.83	1.83	2.55	4.64	12.63	1.83~5.65	3.51	2.55~12.63	7.73																																								
	i-Butane	3.49	4.36	1.19	2.36	3.49	2.29	0.86	1.24	1.94	3.17	0.86~3.49	1.73	1.24~4.36	2.68																																								
	n-Pentane	2.13	5.36	0.98	6.61	1.70	2.35	0.32	0.83	2.35	8.33	0.32~2.35	1.50	0.83~8.33	4.70																																								
	i-Pentane	3.29	4.40	1.41	5.27	2.10	2.45	0.64	0.92	2.65	6.12	0.64~3.29	2.02	0.92~6.12	3.83																																								
	n-Hexane	1.32	5.64	1.02	4.18	1.13	2.29	0.50	0.62	1.68	4.92	0.50~1.68	1.13	0.62~5.64	3.53																																								
Alkene	Ethylene	11.02	31.39	6.95	81.97	3.13	8.64	2.36	3.13	11.14	20.09	2.36~11.14	6.92	3.13~81.97	29.04																																								
	Propylene	2.22	24.47	1.77	15.13	2.11	3.52	0.63	0.97	3.66	14.25	0.63~3.66	2.08	0.97~24.47	11.67																																								
Alkyne	Acetylene	2.36	2.64	1.84	2.88	1.93	2.82	1.29	3.12	1.97	2.00	1.29~2.36	1.88	2.00~3.12	2.69																																								
	Propyne	0.12	0.05	0.03	0.05	0.09	BDL ⁴⁾	BDL	BDL	BDL	0.09	0.02	BDL~0.12	0.07	BDL~0.05	0.02																																							

¹⁾ A downtown area located in Ulsan; ²⁾ An industrial area located in Ulsan; ³⁾ Arithmetic average; ⁴⁾ BDL: Below detection limit

Table 6. Concentrations of the 10 abundant species measured in Ulsan.

(unit : ppb)

Downtown area Five 24-hr samples 1997. 6.3 ~ 6.7				Industrial area Five 24-hr samples 1997. 6.3 ~ 6.7			
Species	Range	Average	Std dev.	Species	Range	Average	Std dev.
Ethylene	2.36 ~ 11.14	6.92	4.18	Ethylene	3.13 ~ 81.97	29.09	31.53
Propane	2.77 ~ 6.85	4.96	1.94	Propylene	0.97 ~ 24.46	11.67	9.53
Toluene	0.63 ~ 4.91	3.85	1.81	Propane	4.89 ~ 14.10	9.48	3.51
n-Butane	1.18 ~ 5.65	3.51	1.88	n-Butane	2.55 ~ 12.63	7.73	3.78
Propylene	0.63 ~ 3.66	2.08	1.09	Ethane	2.84 ~ 9.86	5.73	3.15
i-Pentane	0.64 ~ 3.29	2.02	1.04	n-Pentane	0.83 ~ 8.33	4.70	3.07
Acetylene	1.29 ~ 2.36	1.88	0.38	Vinylchloride	1.95 ~ 5.96	4.03	1.82
i-Butane	0.86 ~ 3.49	1.73	1.06	Toluene	3.08 ~ 5.37	3.87	0.93
Ethane	0.96 ~ 2.40	1.56	0.62	i-Pentane	0.92 ~ 6.12	3.83	2.12
n-Pentane	0.32 ~ 2.35	1.50	0.84	n-Hexane	0.62 ~ 5.64	3.53	2.05

시내와 공단 지역의 대기에서 농도 특성을 살펴 보고자, 시내와 공단 지역에서 5일간 측정된 성분 중 평균 농도가 가장 높았던 10개의 성분들을 표 6에 요약하였다.

공단에서는 에틸렌이 29.09 ppb로 농도가 가장 높은 성분이었으며, 다음은 프로필렌 11.67 ppb, 프로판 9.48 ppb 순서로 높았다. 시내에서는 공단과 같이 에틸렌의 농도가 6.92 ppb로 가장 높았으며, 다음은 프로판 4.96 ppb, 톨루엔 3.85 ppb 순서로 높았다. 고농도 성분들의 농도 표준 편차를 보면 공단에서는 에틸렌이 31.53 ppb, 프로필렌 9.53 ppb, 프로판 3.51 ppb로 시내에서의 에틸렌 4.18 ppb, 프로판 1.94

ppb, 프로필렌 1.09 ppb와 비교하여 일별 농도 편차가 컸다. 전반적으로 일별 농도 편차는 고농도 성분일수록 크게 나타났으며, 공단이 시내보다 높았다. 이것은 공단에서 주요하게 취급되는 성분들의 일별 농도 변화가 큼을 시사해 주는 부분이다.

서울은 울산 시내보다는 자동차 등록 대수가 약 40배 많다(울산통계연보, 1997; 환경부, 1996). 그만큼 서울은 울산 시내보다 자동차 배출원의 영향을 많이 받기 때문에 에틸렌, 프로필렌 그리고 아세틸렌과 같은 대표적인 자동차 배출가스 성분의 농도는 서울이 울산 시내보다 높다고 볼 수 있다. 그러나, 울산 시내의 에틸렌 6.92 ppb, 프로필렌 2.08 ppb

의 농도는 1997년 8월 서울에서 측정된 24개의 시료를 평균한 에틸렌 4.01 ppb와 프로필렌 1.14 ppb 농도와 비교하여 높다. 고농도 10 순위를 비교해 보면 서울에서는 에틸렌이 3위, 프로필렌 10위였다. 울산 시내에는 에틸렌 1위, 프로필렌 5위로 울산 시내 대기 중에서 이 두성분의 농도 비중은 서울보다 높았다. 이러한 원인들은 공단에서 배출된 에틸렌과 프로필렌이 대기 중에서 이동을 통해 울산시내에 영향을 주었기 때문으로 판단된다.

프로판의 배출원을 살펴보면, 도심의 경우, 주택 및 상가 지역의 취사용 LPG (Liquefied Petroleum Gas)가 주요 배출원이며, 이외에 자동차 연료, 자동차 배출가스, 도시가스 등이 있다(나광삼 등, 1998). 공단에서는 석유정제 공장이 주 배출원이며, 석유화학 공장에서도 일부 배출되는 것으로 알려져 있다(Wadden and Scheff, 1994; Aronian *et al.*, 1989; Wadden *et al.*, 1986). 프로판의 농도는 공단이 9.48 ppb로 시내의 4.96 ppb 보다 높았다. 공단 지역의 경우, 자동차 통행량이 적고 주택과 상가가 시내와 비교하여 적음에도 공단 지역에서 프로판의 농도가 높게 관측된 것은 석유정제 공장과 석유화학 공장의 영향으로 추정된다. 프로판은 6월의 경우 자동차용 LPG에 포함되어 있지 않기 때문에(유공가스, 1997), 시내에서 프로판의 주요 배출원은 주택, 상가 지역의 취사용 LPG로 보인다.

톨루엔의 주요 배출원은 용제 증발, 자동차 배출가스, 석유화학 공장, 석유정제 공장 등이다(Aronian *et al.*, 1989; Wadden *et al.*, 1986). 이 성분의 평균 농도는 공단 3.87 ppb, 시내 3.85 ppb로 비슷한 수준이었다. 그러나 시내에서는 3번째로 높으며, 공단에서는 8번째로 높아 톨루엔은 시내가 공단보다 대기 중에서의 농도 비중이 높은 것으로 보인다. 공단 지역은 시내보다 자동차 통행량, 주택 및 상가 수가 적기 때문에 톨루엔은 자동차나 용제 증발 배출보다는 석유화학 공장과 석유정제 공장 등과 같은 공단 배출원에서 주로 배출된 것으로 보인다.

염화비닐은 석유화학 공장에서 PVC (Poly Vinyl Chloride)의 원료로 사용된다. 이 성분과 노말렉산은 도심에서는 거의 검출되지 않거나 낮은 농도로 존재하며, 공단 지역에서 높게 관찰되는 성분이다. 염화비닐의 평균 농도는 공단 4.03 ppb, 시내 0.70 ppb이며, 노말렉산과 함께 공단 지역에서만 고농도 10

성분에 포함되어 있는 것으로 보아 시내보다는 공단 대기에서 높은 비중을 차지하는 성분으로 판단된다. 이와는 대조적으로 도심의 대표적인 자동차 배출 성분인 아세틸렌은 시내에서 고농도 10 성분에 포함되어 있지만 공단에서는 포함되어 있지 않은 점으로 보아 이 성분은 공단보다 시내 대기 중에서의 농도 비중이 큰 것으로 판단된다.

3.3.4 위해성 유기화합물 농도

휘발성 유기화합물 가운데 방향족 탄화수소와 할로겐화 탄화수소는 화합물 자체로서 인체에 유해하다. 방향족 탄화수소 중 특히, 벤젠은 발암성 이외에 중추 신경쇠약, 피부 자극을 할 뿐만 아니라(WHO, 1987), 대기 중의 오존 형성을 증진시키는(Harley and Cass, 1990) 등 환경과 인체의 두 가지 면에서 관심의 대상이 되는 성분이다. 본 연구에서 분석된 성분 가운데 미국 환경 및 건강 위해성 평가국의 자료와 관련하여, 단위 위험도는 1,3-부타디엔, 에틸렌옥사이드, 염화비닐, 에틸렌디옥사이드, 사염화탄소, 벤젠 순서로 나타나 있다(Seiber, 1996).

표 7은 측정된 분석 결과 중 위해성 성분(Hazardous Air Pollutants : HAPs)의 농도를 요약한 것이다. 여천공단 측정 자료는 1996년 11월부터 1997년 3월까지 6일 간격으로 24시간 측정하여 얻었으며, 서울 결과는 1997년 8월에 아침, 점심 그리고 저녁으로 나누어 2시간씩 측정하여 얻은 총 24개의 시료를 산술 평균한 값이다.

결과를 보면, 위해성분들의 대부분이 방향족 탄화수소와 할로겐화 탄화수소이다. 이번 측정에서 방향족 탄화수소의 농도는 공단과 시내에서 모두 톨루엔, m- & p-자일렌, 벤젠 순서로 높았으며, 이러한 농도 순서는 서울의 경우와 같았다. 그러나, 여천공단은 농도 순서가 벤젠, 톨루엔, m+p-자일렌으로 다른 지역과 비교하여 농도 순위에 있어서 차이가 있었다. 방향족 탄화수소의 농도는 공단이 시내보다 모두 높았으나 큰 차이는 없었다.

벤젠의 배출원은 다양하다. 도심의 경우는 주로 자동차 배출가스, 가솔린 증발 등의 형태로 배출되며, 공단은 석유정제 공장, 석유화학 공장 등에서 저장탱크, 밸브, 플랜지 등에서 비산배출(fugitive emission)된다(Schaich, 1991). 공단에서 벤젠의 농도는 2.08 ppb로 여천공단 2.10 ppb, 서울 1.11 ppb와 비교

Table 7. Concentrations of hazardous air pollutants measured in Ulsan and other area. (unit : ppb)

	This study				An industrial location in Yocheon	Seoul ¹⁾
	Downtown area		Industrial area			
	Range	Average	Range	Average		
n-Hexane	0.50 ~ 1.68	1.13	0.62 ~ 5.64	3.53	4.14	0.79
2, 2, 4-Trimethylpentane	BDL ²⁾ ~ 0.16	0.10	0.10 ~ 0.28	0.18	BDL	BDL
1, 3-Butadiene	0.05 ~ 0.28	0.15	0.09 ~ 4.13	1.18	2.00	BDL
Benzene	0.08 ~ 1.66	1.08	1.06 ~ 3.09	2.08	2.10	1.11
Toluene	0.63 ~ 4.91	3.85	3.08 ~ 5.37	3.87	2.04	5.20
Ethylbenzene	0.04 ~ 0.94	0.68	0.61 ~ 1.20	0.86	0.30	0.60
m- & p-Xylene	0.06 ~ 2.87	2.31	1.87 ~ 5.70	3.80	0.66	1.29
o-Xylene	0.12 ~ 1.18	0.88	0.70 ~ 1.71	1.14	1.37	0.58
Styrene	BDL ~ 0.59	0.29	0.33 ~ 1.36	0.78	1.00	0.43
Vinyl-Chloride	BDL ~ 1.82	0.70	1.95 ~ 5.96	4.03	3.01	BDL
1, 2-Dichloroethane	BDL ~ 1.87	0.86	BDL ~ 4.34	2.08	0.38	BDL
Methylene chloride	0.16 ~ 1.24	0.78	0.35 ~ 0.87	0.62	0.15	0.25
Tetrachloroethylene	BDL	BDL	BDL	BDL	BDL	BDL
Chloroform	0.39 ~ 1.94	1.05	0.18 ~ 0.32	0.23	BDL	0.10
1, 1, 1-Trichloroethane	0.16 ~ 0.52	0.33	0.24 ~ 0.44	0.36	0.18	0.32
Carbon tetrachloride	0.13 ~ 0.26	0.19	0.14 ~ 0.26	0.20	0.12	0.11
Trichloroethylene	BDL ~ 0.31	0.19	0.63 ~ 0.97	0.77	BDL	0.20

¹⁾ Seoul : Na and Kim (1997); ²⁾ BDL : Below detection limit

* Except Seoul, all data are based on 24-hr sampling ; Seoul : 2-hr averaged concentraton (morning, afternoon, evening)

하여 약간 높거나 비슷한 수준이다. 시내에서는 벤젠의 농도가 1.08 ppb로 공단 보다 농도가 낮았다. 공단 지역이 시내에 비해 자동차 통행량이 적기 때문에 자동차 배출원 보다는 주변의 석유정제공장과 석유화학공장의 영향으로 공단이 시내보다 벤젠의 농도가 높았던 것으로 보인다.

방향족 화합물은 비극성이며, 물에 잘 녹지 않아 강수에 의한 농도 영향은 적다. 5일 측정시 11.8 mm의 간헐적인 강수가 있었다. 공단 지역에서의 벤젠, 톨루엔, 에틸벤젠, m- & o-자일렌 등은 강수가 있었던 이날에 이들의 농도가 증가하는 현상을 보였고, 시내에서는 감소하는 경향을 보였다. 표 4의 공단 결과를 보면 강수가 있었던 5일은 강수가 없었던 4일과 비교하였을 때 다른 종류별 휘발성 화합물의 농도는 감소한 반면 방향족만은 증가하였다. 그러나, 시내에서 톨루엔, 에틸벤젠, 자일렌 등은 공단과는 반대로 농도가 감소하였다. 시내는 배출원이 고정되어 있고 배출량의 변화 폭이 공단과 비교하여 작기 때문에 강수가 있을 경우, 대부분 농도가 감소하는 경향을 보이거나 공단은 배출원과 근접해 있고, 그 날의 공정 상태에 따라 배출량의 변화폭이 클 뿐만 아니라 풍향의 영향으로 강수가 있는 날에

도 배출에 의한 농도 상승 현상이 관측되는 것으로 보인다. 공단과 시내에서 대부분의 휘해성 성분들은 간헐적 강수가 있었던 날 보다는 다음날 농도가 더 낮았다.

할로겐화 탄화수소에서는 공단의 경우 염화비닐, 1,2-이염화에탄, 삼염화에틸렌 순서로 농도가 높았으며, 시내는 클로로포름, 1,2-이염화에탄, 염화메틸렌 순서로 두 지역간의 농도 순위는 다르게 나타났다. 1,2-이염화에탄은 다른 할로겐화 탄화수소와 비교하여 공단과 시내에서 고농도로 존재하였다. 석유화학공장에서 코팅, 세정제, 음용수 및 폐수의 소독 용도로 사용되는 것으로 알려져 있는 (Seiber, 1996) 염화메틸렌, 클로로포름은 공단보다 시내에서 농도가 더 높은 성분이었다. 그러나, 서울에서 이 성분들은 검출 한계 이하거나 낮은 농도 수준이었다.

염화비닐의 농도는 공단에서 4.03 ppb로 여천공단의 3.01 ppb과 비교하여 약간 높은 수준이었다. 시내에서의 평균 농도는 0.70 ppb이었으며, 최고 1.82 ppb 이었다. 서울은 검출 한계 이하를 나타내었으며, 도심의 성격을 지닌 시내에서 염화비닐의 농도가 비교적 높게 관측된 것은 시내가 공단배출원의 영향을 받은 것으로 의심되는 부분이다. 공단에서 염

화비닐의 농도는 강수가 없었던 4일에 2.43 ppb이었으나, 강수가 있었던 5일에는 농도가 4.15 ppb로 오히려 맑았던 4일 보다 농도가 2배 높아졌다. 그러나, 시내에는 공단과는 대조적으로 4일에 0.52 ppb, 5일에 0.50 ppb로 농도 변화가 거의 없었다. 표 1에서 보는 바와 같이 4일, 5일은 공통적으로 북풍의 빈도가 높아 남쪽에 위치한 공단 배출원의 시내에 대한 영향이 작아 시내에서 농도의 변화가 작았을 뿐만 아니라 농도도 낮게 관측된 것으로 보인다. 공단에서는 강수가 있었던 날 오히려 염화비닐의 농도가 상승한 것은 공단 대기의 한 특성으로 보이며, 주변 배출원의 일시적이고 불규칙한 배출과 풍향에서 기인된 것으로 생각된다. 할로겐화 탄화수소 가운데 단위 위험도가 염화비닐 다음으로 높은 사염화탄소의 경우, 공단에서의 농도가 0.20 ppb로 시내 0.19 ppb, 여천공단 0.12 ppb 그리고 서울 0.11 ppb와 비교하여 비슷한 수준이었다.

1,3-부타디엔은 벤젠보다 단위 발암 위험도가 약 30배 높으며 (Cheng *et al.*, 1997), 도심 지역의 경우 주로 자동차 배출 가스 및 담배 연기 등에서 발견되는 것으로 보고 되어 있다 (Seiber, 1996). 공단에서 1,3-부타디엔의 농도는 1.18 ppb로 시내의 0.70 ppb 보다 높았다. 이는 미국 주 전체 인구 밀집 지역에서 측정된 1,3-부타디엔의 평균 농도인 0.37 ppb (Seiber, 1996)와 서울 0.08 ppb와 비교하여 높은 수준이다. 그러나, 여천공단과는 2.00 ppb와는 비슷한 수준이었다. 공단은 시내보다 통행량이 적기 때문에 공단 지역은 시내보다 자동차 배출가스에 의한 1,3-부타디엔의 배출량은 적을 것으로 예측된다. 그럼에도 공단이 시내보다 농도가 높은 것은 공단 주변에 부타디엔을 취급하는 석유화학 공장의 영향을 받았기 때문으로 보인다.

4. 결 론

한국과학기술연구원의 지구환경연구센터에서는 1997년 6월 3일부터 6월 15일까지 울산광역시와 공단과 근접해 있는 선암초등학교 옥상과 시내에 위치한 함월초등학교 옥상에서 입자상, 기체상 이온 성분은 13일간, 휘발성 유기화합물은 5일간 연속해서 시료를 24시간 채취, 분석하였다.

전반적으로 입자상과 기체상 수용성 이온 성분의

농도는 시내와 공단 지역에서 거의 비슷한 수준이었다. 입자상 수용성 이온 성분은 시내와 공단에서 황산염, 질산염, 암모늄 이온의 농도가 모두 높게 나타났다. 기체상 수용성 이온 성분의 농도는 시내와 공단이 거의 비슷한 수준이었으며, 시내와 공단 모두 NH₃, HNO₃의 농도가 높았다. 입자상 평균 무게는 강수가 있었던 날과 일 평균 풍속이 강했던 날에 낮게 나타났다.

총휘발성 유기화합물의 평균 농도는 공단이 시내보다 약 2배 높았다. 일별 총휘발성 유기화합물의 농도는 풍속, 풍향 그리고 강수의 영향을 받기로 나타났다. 종류별 휘발성 유기화합물 농도는 시내와 공단 모두 알칸이 가장 높았으며, 두 번째 농도에서 시내는 방향족이 그리고 공단에서는 알켄의 농도가 높아 공단과 시내에서 종류별 탄화수소의 농도 순위에서 차이를 보였다. 공단에서는 에틸렌, 프로필렌, 프로판 순서로 농도가 높았으며, 시내에는 에틸렌, 프로판, 노말부탄 순서로 높았다. 에틸렌은 공단과 시내 대기에서 가장 높은 농도로 존재하는 성분이었으며, 고농도 성분들은 공통적으로 일별 농도의 편차가 컸다.

시내에서 에틸렌, 프로필렌 그리고 염화비닐 등과 같은 주요 공단배출 성분들의 농도가 타 도심과 비교하여 높고 대기 중에서의 농도 비중이 크게 관측된 점으로 보아 공단 주요 배출 성분들이 확산과 대류를 통해 시내로 이동된 것으로 판단된다.

이번 측정 항목중 위해성분들의 대부분은 방향족 탄화수소와 할로겐화 탄화수소이었다. 방향족 탄화수소의 농도는 공단과 시내에서 모두 톨루엔, m- & p-자일렌, 벤젠 순서로 높았다. 농도는 공단이 시내보다 모두 높았으나 큰 차이는 없었다. 그러나, 벤젠은 공단이 시내보다 약 2배 높았다.

할로겐화 탄화수소에서는 공단의 경우 염화비닐, 1,2-이염화에탄, 삼염화에틸렌 순서로 농도가 높았으며, 시내에는 클로로포름, 1,2-이염화에탄, 염화메틸렌 순서로 두 지역간의 농도 순위는 다르게 나타났다. 공단에서 염화비닐의 농도는 4.03 ppb로 위해성분 가운데 농도가 가장 높았다.

공단 대기 중의 주요 휘발성 화합물의 농도는 석유화학 공장, 석유정제 공장에서 주요하게 취급되는 성분과 관계 있었다. 반면, 시내에는 주로 자동차, 주택 및 상가 등 일상 생활에 의해 배출되는 일반적인

도심 특성을 나타냈으나, 공단의 주요 취급물들의 농도가 시내에서 높게 관찰된 점으로 보아 공단 배출원의 영향이 있음을 확인하였다.

사 사

이 연구는 환경부의 지원으로 수행되었습니다. 측정을 도와주신 울산지역환경보전협의회와 한양대학교 김윤신 교수팀의 여러분께 감사드립니다.

참 고 문 헌

김용표, 이종훈, 진현철, 문길주 (1997) 여천공단 대기 중의 입자상 및 기체상 이온 성분과 기체상 이온 성분과 유기화합물의 농도, 한국대기보전학회지, 13(4), 269-284.

나광삼, 김태양 (1997) 서울 기상청에서의 이온 성분 및 휘발성 유기화합물 농도 측정 자료, 한국과학기술연구원.

나광삼, 김용표, 김영성 (1998) 서울 대기 중에서 C₂ ~ C₉ 휘발성 유기화합물의 농도, 한국대기보전학회지, 14(2), 95-105.

문길주, 심상규, 김영성, 김용표, 김종수, 김진영, 진현철, 나광삼, 한은선, 김태양, 김현진, 오현선, 이종훈, 이승복 (1997) 여천공단 환경오염대책 마련을 위한 오염실태 정밀조사 사업 (대기오염 분야), 한국과학기술연구원 보고서, 국립환경연구원.

석유화학공업통계 (1997) 한국석유화학공업협회.

울산통계연보 (1997) 울산광역시.

유공가스 (1997) 사업개발팀, LPG 자료 (개인교신).

유기공업화학 (1992) 백남철, 유선관, 이화영, 교학사.

환경부 (1996) 1995 환경통계연감, 서울.

Aronian, P.F., P.A. Scheff, and R.A. Wadden (1989) Winter-time source-reconciliation of ambient organics, Atmos. Environ., 23, 911-920.

Brymer, D., L.D. Ogle, C.J. Johns, and D.L. Lewis (1996) Viability of using SUMMA polished canisters for the collection and storage of parts per billion by volume level volatile organics., Environ. Sci. Technol., 30, 188-195.

Cheng, L., L. Fu, R.P. Angle, and H.S. Sandhu (1997) Seasonal variations of volatile organic compounds in Edmonton, Alberta, Atmos. Environ., 31, 239-246.

Fung, K. (1997) Personal communication.

Grosjean, D. and K. Fung (1984) Hydrocarbons and carbonyls in Los Angeles air, J. Air Poll. Control Ass., 34, 537.

Harley, R.A. and G.R. Cass (1995) Modeling the atmospheric concentrations of individual volatile organic compounds, Atmos. Environ., 29, 905-922.

Kim, Y.P., J.H. Seinfeld, and P. Saxena (1993) Atmospheric gas-aerosol equilibrium I. Thermodynamic model, Aerosol Sci. Technol., 19, 157-181.

Nelson, P.E., S.M. Quigley, and M.Y. Smith (1983) Sources of atmospheric hydrocarbons in Sydney : A quantitative determination using a source reconciliation technique, Atmos. Environ., 17, 439-449.

NRC (National Research Council, USA (1991) Human exposure assessment for airborne pollutants, Washington DC, USA.

Schaich, J.R. (1991) Estimate fugitive emissions from process equipment, Chemical Engineering Progress, 31-35.

Sawada, S. and T. Totsuka (1986) Natural and anthropogenic sources and fate of atmospheric ethylene, Atmos. Environ., 20, 821-832.

Seiber, J.N. (1996) Toxic air contaminants in urban atmospheres : Experience in California, Atmos. Environ., 30, 751-756.

TNRCC (Texas Natural Resources Conservation Commission, USA) (1994) Community air toxics monitoring program report October 1992 - September 1993, USA.

US EPA (1988) Compendium of methods for the determination of toxic organic compounds in ambient air, Washington D.C., USA.

Wadden, R.A., I. Uno and S. Wakamatsu (1986) Source discrimination of short-term hydrocarbon samples measured aloft, Environ. Sci. Technol., 20, 473-483.

Wadden, R.A., P.A. Scheff, and I. Uno (1994) Receptor modeling of VOCs - II. Development of VOC control functions for ambient ozone, Atmos. Environ., 28, 2507-2521.

WHO (1987) Air quality guidelines for Europe. WHO regional publications (Copenhagen), European series, 23, 45-48.