

## 발생원에 근거한 울산지역의 대기중금속 분포특성 및 발암위해성 평가

최봉욱 · 정중현\*† · 최원준\*\* · 전창재 · 손병현\*\*\*

울산보건환경연구원 환경과, \*서라벌대학 보건행정과,  
\*\*부산대학교 환경공학과, \*\*\*한서대학교 환경공학과

## Distribution Characteristics of Ambient Heavy Metals based on the Emission Sources and their Carcinogenic Risk Assessment in Ulsan, Korea

Bong-Wook Choi · Jong-Hyeon Jung\*† · Won-Joon Choi\*\* ·

Chang-Jae Jeon · Byung-Hyun Shon\*\*\*

*Department of Environment, Ulsan Institute of Health and Environment*

*\*Department of Health Administration, Sorabol College*

*\*\*Department of Environmental Engineering, Pusan National University*

*\*\*\*Department of Environmental Engineering, Hanseo University*

(Received June 10, 2006/Accepted August 30, 2006)

### ABSTRACT

This study has been conducted to evaluate the influence of ambient heavy metals to the air quality and to find their sources in Ulsan, Korea. The distribution characteristics of ambient heavy metals with wind direction were investigated by using pollution-rose diagram. Carcinogenic risk for five trace heavy metals (Pb, Cd, Cr, Mn, and Ni), which are classified to carcinogenic material by US EPA, are assessed according to the classification system of USEPA and WHO. According to pollution-rose calculation on pollutants sources, Pb and Cu in Deoksin, which is an adjacent to Onsan industrial complexes, were 0.1058 and 0.3242  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ . These concentration levels are the highest at all sampling sites. From this result we could confirm that it was affected by Onsan industrial complex that is located northeast of Deoksin. And the maximum concentration of Cd, Cr, and Ni were 0.0306, 0.0102, and 0.0146  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  in Yeocheon respectively. Because Yeocheon is in the Mipo industrial complexes, which have many combustors, incinerators, and manufacturing facilities compared to other regions. In carcinogenic risk assessment, Pb, Ni, and Mn concentration level at six sampling sites were lower than the risk level guideline values ( $10^{-5}$ ) of WHO. However, Cr<sup>6+</sup> and Cd concentration in Yeocheon were 60% and 205% higher than the guideline values of WHO. Therefore it is very important that the emission from industrial complexes were carefully managed and controlled to improve air quality in residential area.

**Keywords:** heavy metals, pollution-rose, carcinogenic, risk assessment, Ulsan

### I. 서 론

최근 화석연료 사용량의 증가와 함께 폐기물 소각처리량 및 산업시설 배출물질의 증가로 인하여 황산화물(SOx), 질소산화물(NOx) 및 기타 가스상물질과 먼지, 다이옥신, 휘발성유기화합물(VOCs), 폴리염화비페닐류

(PCBs), 다핵방향족탄화수소류(PAHs) 및 미량중금속 등과 같은 환경오염물질이 대기 중으로 다량 방출되고 있으며, 산업시설이 적게 분포한 비공업지역 등에서도 운행되는 자동차의 증가로 인하여 VOCs 등과 같은 유해한 대기오염물질이 증가하고 있는 실정이다.<sup>1,4)</sup> 이러한 이유로 최근 미국 및 유럽 각국에서는 자국의 대기질 개선을 위한 다양한 관리프로그램을 실행하고 있으며, 이의 일환으로 중금속 배출시설 관리 및 사업장 분포 특성을 파악하고 이를 바탕으로 개별 중금속들의 위해성 평가를 실시하고 있다. 특히 미국에서는 Clean Air

\*Corresponding author : Department of Health Administration, Sorabol College  
Tel: 82-54-770-3713, Fax: 82-54-741-5429  
E-mail : airgas@sorabol.ac.kr

Act에 MACT(Maximum Achievable Control Technology) 기준<sup>5)</sup>을 2000년부터 설정하여 유해성 대기오염 물질에 대한 효율적 관리와 모니터링을 실시하고 있다.

한편, 울산지역의 대기 중금속의 발생원 분포는 남구와 울주군에 위치한 석유화학단지과 울주군 온산읍에 위치한 비철금속단지, 그리고 동구와 북구에 위치한 중공업단지로 구성되어지며, 특히 남구와 온산 산업단지에는 소각용 폐기물처리시설과 보일러 등의 화석연료 연소시설이 상당히 분포되어 있어 대기질 관리가 다른 지역보다 매우 중요한 지역이다. 이러한 입지적 특성을 바탕으로 울산지역 중금속 발생원 분포특성을 파악하는 것은 대기오염물질 관리를 위하여 큰 도움을 줄 수 있을 것으로 판단되며, 특히 인간 및 생태계에 많은 영향을 미치는 대기 중금속물질에 대한 위해성 평가를 실

시한다는 것은 향후 울산지역 주민들의 건강관리를 위하여 매우 필요한 작업이라 판단된다.<sup>6)</sup>

따라서, 본 연구에서는 울산지역에 위치한 사업장 배출원의 직·간접 영향권 및 비영향권역을 연구대상으로 여섯 지역을 선정하였으며, 연중 계절별 미량 중금속 분포를 파악하기 위하여 pollution-rose로 풍향별 대기중금속 분포특성을 조사하였고, 울산광역시 내 오염물질 발생원 특성을 바탕으로 USEPA 발암등급 B이상의 4개 미량 중금속(Pb, Cd, Cr, Ni)에 대하여 10<sup>-5</sup>위해도를 적용한 WHO 권고기준을 G.V(Guideline Value) 농도로 산정하여 발암 위해성을 평가하였다. 또한 이를 바탕으로 울산지역의 사업장 발생원을 효과적으로 제어하고 나아가 주거지역의 대기질 개선에 기여하고자 하였다.

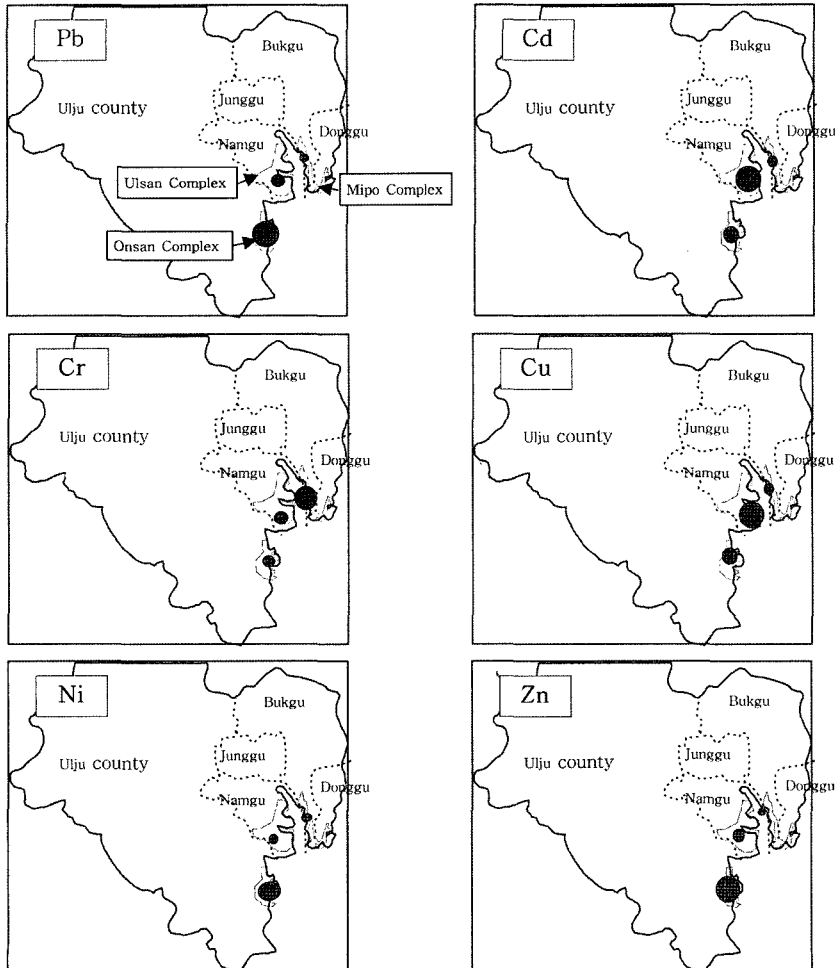


Fig. 1. Distribution of emission rates of heavy metals in Ulsan.

## II. 연구재료 및 방법

### 1. 조사 대상지역의 선정

본 연구의 조사 지점에서 대기중금속 발생원 영향을 평가하기 위하여 울산의 중공업지역에서 다량 배출되는 것으로 추정되는 인위적 성분의 사업장 배출량을 다음과 같이 평가하였다. 우선 대기배출시설의 규제대상 대기오염물질로 선정되어 관리되고 있는 Pb, Cd, Cr, Cu, Ni, Zn에 대해 울산지역 고정 배출원에 대한 중금속 배출량 현황을 환경부 배출원 자료인 SODAC<sup>7)</sup>과 실적자료를 이용하여 Fig. 1과 같이 조사하였다. 원의 크기는 항목별 배출량을 상대적으로 비교하여 나타낸 것이며, Fig. 1에 나타난 바와 같이 Pb, Ni, Zn은 온산지역에서 주로 배출되어 온산지역 비철금속단지의 지역적 특성을 나타내고 있으며, Cd, Cr, Cu는 울산·미포국가공단이 主배출원으로 파악되어 폐기물 소각처리 시설과 보일러 등 화석연료 연소시설 그리고 중공업시설 등에서 오염물질이 많이 배출되는 것으로 예상되었다. 그러나 Pb, Cd, Cr, Cu, Ni, Zn 등 각 항목별 배출량은 자동차에 의한 이동발생원과 점오염원, 사업장 배출원에 의한 고정배출원 자료만을 반영한 것으로 Fig. 1의 결과만으로 울산지역의 대기중금속 및 발생원의 전체적 배출량을 비교하는 것은 한계가 있을 것으로 사료된다.

따라서 본 연구에서는 공업지역으로부터 주거지역에 걸쳐 유해 대기중금속이 미치는 영향을 파악하기 위하여 직·간접적인 영향권 및 비영향권의 3권역으로 구분하여 조사하였으며, 각각의 조사지점을 용도지역별로 Fig. 2와 같이 총 6개 지점을 대상지역으로 선정하였다. 먼저 비영향권역은 녹지지역인 삼동면지점(1)과 상

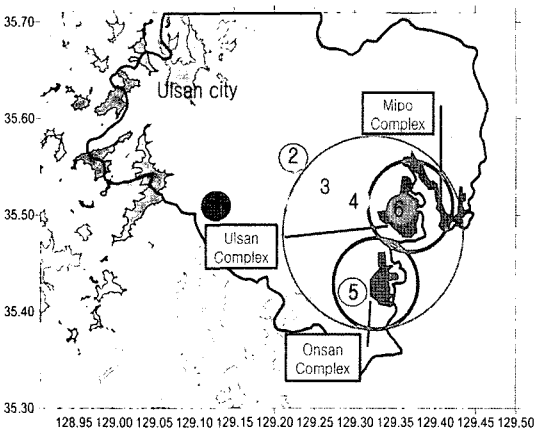


Fig. 2. Location of sampling sites in Ulsan.

업지역인 무거동지점(2)의 2곳으로 선정하였으며, 간접적인 영향권역은 주거지역인 신정동지점(3)과 야음동지점(4), 직접적인 공단배출원 영향권역으로 온산공단의 인접 주거지역인 덕신리지점(5)과 공업지역인 여천동지점(6)의 2곳으로 각각 선정하였다.

### 2. 시료채취 및 분석

시료채취는 대기오염측정망 운영지침을 준수하여 2003년 2월부터 연중 상시로 측정하였으며, 만일 시료채취기간 중에 강우가 관측될 때에는 강우가 종료된 이후에 계속 시료를 채취하였다. 또한, 시료채취기간 중에 황사가 발생하였을 경우에도 계속 시료를 채취하여 황사시와 비황사시의 비교시험을 실시하였다. 총부유먼지(TSP) 시료 포집에 사용한 여지는 분석대상 성분의 함량이 적은 석영섬유여지(Whatman QM-A, 8"×10", 0.43 μm, UK)를 사용하였으며, 시료채취는 하이볼륨에어샘플러(Andersen Model GV2360, USA)를 이용하였다. 시료채취時 흡입유량은 1.2 m<sup>3</sup>/min로 조정하여 24시간 동안 채취하였으며, 평균 공기량은 약 1800 Sm<sup>3</sup>가 되도록 하였고, 카본 브러쉬를 교체할 때마다 교정을 실시하여 항상 적정유량이 흡입되도록 하였으며, 포집된 여지는 데시케이터에서 항상 보관하였다.

한편, 중금속 등 미량 원소성분은 USEPA(1198a) 및 대기오염공정시험법중의 환경대기중 Pb 시험방법인 질산·염산혼합액에 의한 초음파추출법으로 전처리하였으며, 분석기기는 다항목의 시료를 정량할 수 있도록 하기 위하여 ICP(IRIS Advantage, TJA Solutions with Ultrasonic Nebulizer-U5000AT<sup>+</sup>, CETAC Tech)를 이용하였고, 중금속 분석절차는 Fig. 3에 자세히 나

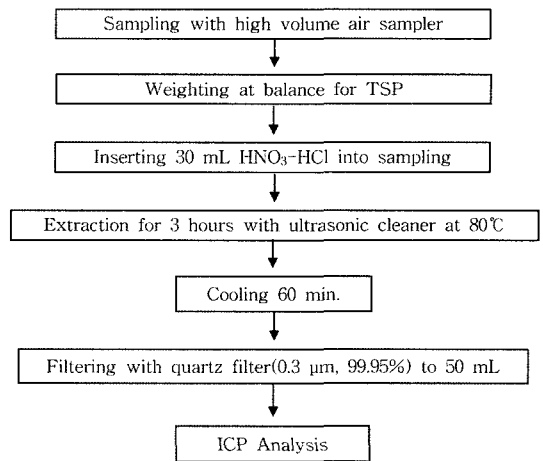


Fig. 3. Procedure for trace metal analysis.

타내었다. 데이터의 유효성을 확보하기 위하여 각 지점 별로 시료는 총 360개를 채취하였으며, 이중 황사 발생 기간의 결과와 총 측정값 중  $s + 3\sigma$ 를 초과한 자료를 배제한 결과<sup>8)</sup> 각각의 항목별로는 약간의 차이는 있지만 신정동에서 58개, 덕신리 58개, 야음동 56개, 무거동 55개, 여천동 54개, 삼동면 56개로 총 337개의 유효자료를 선정하였고 유효자료율은 94%이었다. 이와 함께 미국 NIST의 대기중금속 표준시료 SRM1648<sup>9)</sup>을 적용한 회수를 검정결과, Harper 등<sup>10)</sup>의 실험결과(평균 회수율: 68~100%) 및 이전연구자<sup>7)</sup>의 실험결과(평균 회수율: 43~95%)와 같이 각 항목별 회수율은 80~120% (상대표준편차: 1.8~8.5%) 수준으로 나타났으며, 본 연구에서는 중금속 원소의 농도계산에는 회수율 보정을 하지 않았다.

**3. 자료의 처리와 통계분석**

본 연구에서는 울산 내 공업지역의 대기중금속 성분별로 발생원 기여도를 평가하기 위하여 pollution-rose를 이용하여 오염농도 기여도를 조사하였다. Pollution-rose는 식 (1)을 이용하여 16방위 풍향별로 24시간 가중으로 평균한 오염농도 변화와 바람장미를 합성하는 방법으로 조사지점별 각각의 풍향별로 연중 오염농도의 변화를 도출하였다.

$$(TWMC)_n = \frac{\sum(t_{i,n} \times C_i)}{\sum t_{i,n}} \quad (1)$$

여기서, (TWMC)<sub>n</sub>: Time-weighted mean concentration for nth case  
 t<sub>i,n</sub>: Number of days during period i that wind is in sector n  
 C<sub>i</sub>: Average concentration of 24hrs during period i

TWMC(time-weighted mean concentration)는 각각의 조사지점별로 16방위로 나눈 풍향별 빈도수(t<sub>i,n</sub>)와 각각 방위별 풍향에서의 일 평균농도(C<sub>i</sub>) 값을 곱하여 합산한 단위 풍향별 총 농도를  $\sum(t_{i,n} \times C_i)$ 로 산출한 후 단위 풍향별 빈도수의 합( $\sum t_{i,n}$ )으로 나눈 농도이다. 이는 전체 조사기간 중 각각의 단위 방위별 풍향에서의 총량적인 평균농도를 나타낸다.

**4. 위해성 평가**

위해성 평가는 각종 주변 환경 중 오염물질이 인간의 안전한 생활에 전제조건이 되는 평가기준으로서 USEPA의 분류체계에 따른 위해성 평가는 이전의 연구

자들<sup>11,12)</sup>이 조사한 식 (2)의 방식과 같이 발암위해도 (unit risk)를 평가하였고, 비발암 중금속은 일일 노출량을 평가하여 식 (3)과 같이 흡입 기준용량(inhalation RfD, inhalation reference dose)을 이용하여 위해지표로 나타내었다.

$$CR = AC \times UR \quad (2)$$

$$HI = E/RfD \quad (3)$$

여기서, CR(cancer risk)은 위해도 지수로 통상 10<sup>-4</sup>~10<sup>-6</sup>에서 오염물질의 노출상태 및 흡입경로에 따라 농도기준 범위가 설정되었다. AC(ambient concentration, µg/m<sup>3</sup>)는 환경에서의 오염물질농도, UR(unit risk, (µg/m<sup>3</sup>)<sup>-1</sup>)은 개별 오염물질별로 위해수준에 따른 단위위해도이며, HI(hazardous index)는 위해도 지수, E(exposure, mg/kg/day)는 노출량, RfD(reference dose, mg/kg/day)는 기준 노출량이다. 이때 체중은 70 kg, 평균수명 70년을 기준으로 산정되었으며, 남녀의 성별 및 성인과 아동의 연령차이, 체중 등 노출대상자 특성, 인체의 피해 부위에 따라서 다양하게 가감되어지나, 본 연구에서는 USEPA 기준 평균체중인 70 kg을 기준으로 산정하였다. 한편, 화학물질에 대한 위해도의 한계치는 단일위해도로 10<sup>-6</sup>, 누적위해도로 10<sup>-5</sup>으로 표현되며, 위해성이 10<sup>-5</sup>이면 어떤 농도의 화학물질에 일생동안 노출되었을 경우 105명 중 자연적인 발암확률 이외에 추가로 1명의 암환자가 발생할 매우 낮은 확률로서 일반적으로 10<sup>-5</sup>를 기준으로 권고치를 산정하였다.<sup>13,14)</sup> 위 식을 적용한 결과 USEPA 발암등급 B(probably carcinogenic to human) 이상의 중금속인 Pb, Cd, Cr, Ni을 대상으로 각각 USEPA<sup>13)</sup> 및 WHO<sup>15)</sup>의 발암등급 분류체계에 의한 10<sup>-5</sup> 위해도 기준으로 평가한 G.V(Guideline Value, 권장농도)는 Table 1과 같이 평가되었다.

**III. 결과 및 고찰**

**1. 중금속 분포현황**

울산 지역의 대기 중 중금속의 분포현황을 조사하기 위하여 울산지역의 각 조사 지점별로 사업장 배출원 기원성인 인위적 발생원성분 Pb, Cd, Cr, Cu, Ni, Zn과 토양 기원성 물질인 자연적 발생원성분 Mn, Fe, Al, Si, Ca, Mg에 대한 분포현황을 Fig. 4에 나타내었다. 토양 기원성 물질인 Al은 2.8700 µg/m<sup>3</sup>으로 울산지역 TSP 중에서 최고농도로 나타났으며, 인위적 발생원성 사업장 배출원 물질인 Cr이 0.0025 µg/m<sup>3</sup>로 최저농도를 보였다. 전 항목별 농도분포는 Al, Ca, Fe, Si >>

**Table 1.** Quantitative estimate of carcinogenic group in USEPA(IRIS) and WHO(IARC)

Metals	IRIS, USEPA <sup>5)</sup>		IARC, WHO <sup>7)</sup>			G.V <sup>6)</sup> μg/m <sup>3</sup> -yr
	Carcinogenic group	Unit risk <sup>a)</sup> (μg/m <sup>3</sup> ) <sup>-1</sup>	Carcinogenic group	Unit Risk <sup>d)</sup> (μg/m <sup>3</sup> ) <sup>-1</sup>	A.C. <sup>e)</sup> μg/m <sup>3</sup>	
Pb	B2	NA <sup>b)</sup>	NE <sup>c)</sup>	NA	0.01~2	0.50000
Cd	B1	$1.8 \times 10^{-3}$	NE	-	$(0.1\sim 20) \times 10^{-3}$	0.00560
Cr <sup>6+</sup>	A	$1.2 \times 10^{-2}$	1	$(1.1\sim 13) \times 10^{-2}$	$(5\sim 200) \times 10^{-3}$	0.00083
Ni <sub>(sub)sulfide)</sub>	A	$4.8 \times 10^{-4}$	1	$3.8 \times 10^{-4}$	1~180	0.00263

<sup>a)</sup>Excess lifetime cancer risk associated with breathing 1 μg of a chemical per 1 m<sup>3</sup> of air over a 70-year life span for a 70 kg human, IRIS, USEPA.

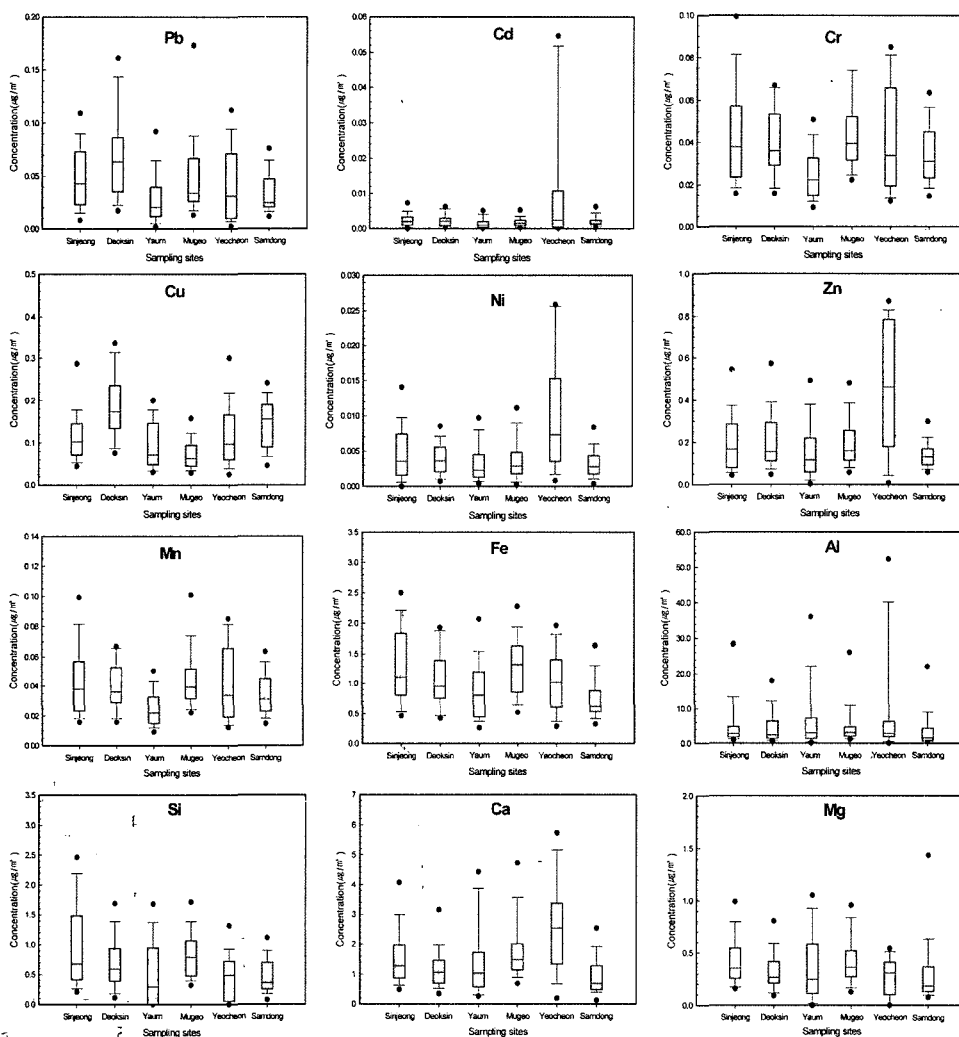
<sup>b)</sup>NA : Not Available, from USEPA.

<sup>c)</sup>NE : Not Evaluated, from USEPA.

<sup>d)</sup>Unit Risk from guideline for air quality, WHO, Geneva, 2000.

<sup>e)</sup>A.C : Ambient Concentration.

<sup>f)</sup>Guideline value was evaluated from the unit risk for air quality, WHO, Geneva, 2000.

**Fig. 4.** Concentration distribution of trace metals of each sampling sites in Ulsan.

Mg, Zn, Cu ≫ Pb, Mn, Ni, Cd, Cr 순으로 나타나 자연적 발생원성분이 인위적 발생원성분보다 대단히 높았으며, 특히 인위적 발생원 항목은 환경부의 대기배출원 D/B에서 조사된 울산지역 대기 중 미량 중금속의 발생원 배출특성<sup>7)</sup>과 일치하는 경향을 나타내었다. 인위적 발생원 성분 중금속만을 대상으로 지역별로 구분하면 주거지역(신정동, 야음동)과 녹지지역(삼동면)에서는 전반적으로 낮은 농도분포를 나타내었으나, 공업지역(여천동)에서는 Cd, Cr, Ni, Zn이 각각 0.0115, 0.0051, 0.0098, 0.4614  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 으로 최대농도를 나타내었다. 그리고 공업지역과 인접한 덕신리지점에서 Cu와 Pb이 각각 0.1875, 0.0690  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 으로 다른 조사지점보다 높은 농도를 나타내었으며, 공업지역인 여천동과 공업지역과 인접한 주거지역인 덕신리 지역이 각각 주변 울산<sup>8)</sup>미포국가공단과 온산공단의 영향으로 발암성 중금속의 노출량이 큰 것으로 조사되었다.

Table 2에서는 각 조사지점을 대상으로 발생원 특성을 규명하기 위하여 사업장 배출물질인 인위적 발생원 성분과 토양 기원성물질인 자연적 발생원성분으로 이분하여 함유량 구성 비율을 조사하였다. 그 결과 울산 지역의 전체평균으로 TSP 중 미량금속이 약 10.19%로 나타났고, 그 외 성분이 89.81%로 대부분을 차지하였다. 용도 지역별로 구분한 결과, 지역별로 뚜렷한 차이를 나타내었으며, 공업지역 주변지역인 덕신리와 공업지역인 여천동의 인위적 발생원 성분은 각각 2.44%, 2.63%로 울산 전체평균 2.21%보다 다소 초과하는 것으로 나타났으며, 이들 지역에서의 인위적 발생원 성분이  $\uparrow$ 된 관리대상으로 나타났다. 이와 함께 신정동은 성분 구성 비율 및 비토양 기원성 성분의 비율이 울산 전체의 평균과 비슷하게 나타났으며, 특정한 공업지역의 영향은 받지 않는 것으로 추정되었다. 무거동은 토양 기원성금속이 9.19%로 가장 높은 값을 나타내었고,

비토양 기원성 성분 비율도 낮아 주로 자연 발생원 성분의 영향을 받는 것으로 나타났다. 그리고 Fig. 4와 같이 비토양 기원성금속 중 Pb, Zn이 비교적 높아 도로 교통 오염원의 영향을 다소 받는 것으로 확인되었다.

여천동은 다른 지역과 비교하여 TSP 중 기타 성분의 농도가 89.32%보다 낮았고, 미량금속의 함유비율이 10.68%로 높게 나타났다. 즉 비토양 기원성금속이 2.63%로 제일 높게 나타나 이 지역이 공업지역임을 단적으로 나타내었다. 특히 비토양 기원성금속 중 Fig. 4에서 나타난 Cd, Cr, Zn의 함유율이 다른 조사지역보다 높아 Fig. 1의 결과와 같이 화석연료의 연소 및 소각공정, 기타 중화학공업의 영향을 많이 받는 것으로 예측되었다. 또한, 온산국가공업단지의 남동쪽에 위치한 덕신리 지역도 비토양 기원성금속이 2.44%로 높게 나타나, 오염원의 간접 영향을 받는 것으로 조사되었다. 이와 함께 삼동면은 다른 지역에 비해 TSP 등 기타 성분의 농도가 높게 나타났고, 비토양 기원성 원소 비율이 1.91%로 가장 적게 나타나 자연 발생원 성분의 영향을 직접적으로 받는 것으로 판단된다. 따라서 조사지점별로 이전연구자의 연구결과<sup>10)</sup>와 같이 풍향에 따라 인근 공단의 영향을 직접적으로 받으며, 풍하지역 방향의 주거지역 대기중금속 영향을 저감하기 위해서는 관린지역 풍향을 고려한 발생원에서의 환경오염물질 저감대책이 수반되어야 할 시점으로 판단된다. 한편, Fig. 5에서 울산지역의 미량금속 중 Al, Si, Ca, Mg 등 토양 기원성 자연 발생원 성분은 약 7.98%를 나타냈으며, 이러한 결과는 비토양 기원성이 인위적 성분보다 3.5배 높은 비율이다. 비토양 기원성 성분은  $\text{Pb} > \text{Mn} > \text{Cd} > \text{Cr}$  순으로 Fe이 약 1.57%로 가장 높았고, Zn은 약 0.33%, Cu는 약 0.17%이었으며, Zn, Cu, Pb이 울산 지역의 중화학공업 및 비철금속에 의한 대표적 중금속으로 나타났다.

**Table 2.** Comparison of trace metal content in TSP between non-soil source and soil source

	Others (%)	Metal (%)	Non-soil source <sup>a)</sup> (%)	Soil source <sup>b)</sup> (%)	Non-soil source to others (%)
Sinjeong	89.91	10.09	2.05	8.04	27.9
<b>Deoksin</b>	<b>90.54</b>	<b>9.46</b>	<b>2.44</b>	<b>7.02</b>	<b>32.3</b>
Yaum	89.49	10.51	2.08	8.43	24.7
Mugeo	88.68	11.32	2.13	9.19	23.2
<b>Yeocheon</b>	<b>89.32</b>	<b>10.68</b>	<b>2.63</b>	<b>8.05</b>	<b>32.7</b>
Samdong	90.91	9.09	1.91	7.18	26.6
<b>Ulsan avg.</b>	<b>89.81</b>	<b>10.19</b>	<b>2.21</b>	<b>7.98</b>	<b>27.5</b>

<sup>a)</sup>Non-soil source : Al, Si, Ca, Mg, Mn, Fe.

<sup>b)</sup>Soil source : Pb, Cd, Cr, Cu, Ni, Zn.

2. Pollution-Rose를 이용한 풍향별 농도변화 특성

Fig. 6에서는 울산지역의 인위적 발생원성분인 Pb,

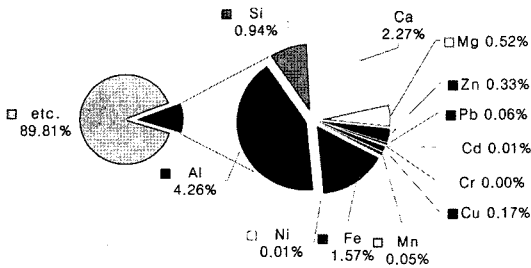


Fig. 5. Trace metal content of TSP in Ulsan.

Cd, Cr, Cu, Ni과 Zn 농도를 바탕으로 조사대상 지역 별, 대기중금속 발생원을 추정하고자 연중 풍향변동과 계절별 농도분포와의 상관관계를 적용하였으며, 식 (1) 과 같이 24시간 평균농도를 풍향별로 가중 평균한 pollution-rose로 나타내어 주요지점별로 나타내었다. Pb 는 공업지역의 인접 주거지역인 덕신리에서 시간가중 최대농도(TWMC)는  $0.1058 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 으로 주된 영향이 북 동풍의 풍향분포로 나타났으며, 울산의 최대 Pb 배출원 으로 추정되는 온산국가공업단지가 주된 오염원으로 확 인되었다. Cd와 Cr은 Fig. 1에 나타난 바와 같이 각각 공업지역인 여천동지점에서 시간가중 최대농도  $0.0306 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 과  $0.0102 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 으로 주된 영향이 북동풍과 북서

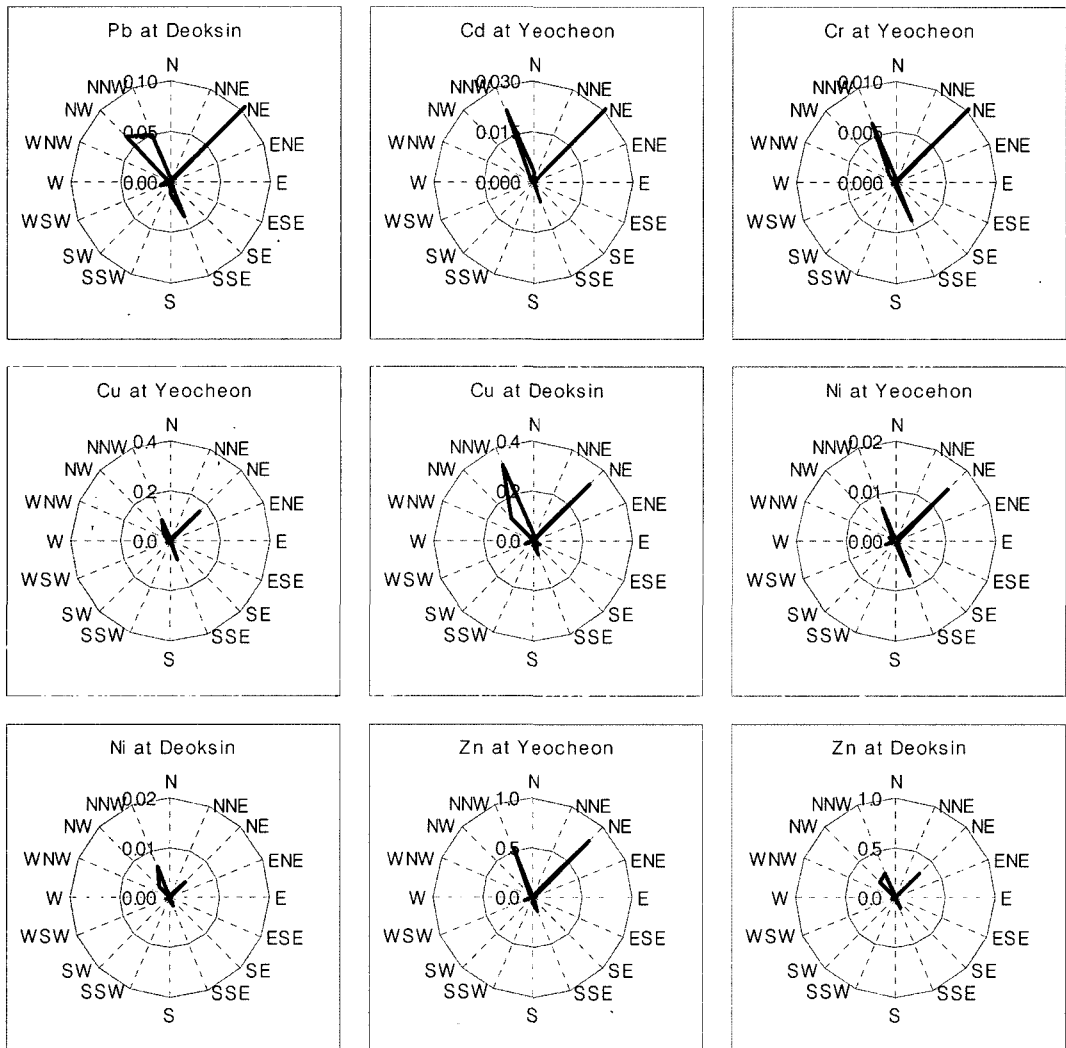


Fig. 6. Pollution-roses ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) of time-weighted Pb, Cd, Cr, Cu, Ni, and Zn in Ulsan.

풍, 남동풍의 풍향분포를 나타내었고, 울산의 최대 Cd 배출원으로 추정되는 남구 여천·용잠동지역과 미포공업단지의 영향을 주로 받는 것으로 예측되었다. Cu, Ni 및 Zn 역시 여천동과 덕신리에서 각각 시간가중 최대 농도 0.1688, 0.3242  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ , 0.0146, 0.0067  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 과 0.7999, 0.3447  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 으로 최대의 농도분포를 나타내었으며, 각 항목별 최대 배출원지역과 일치하였다. 특히, 덕신리는 주거지역이지만 온산국가공업단지의 인접지역으로서 대부분의 중금속 항목에서 공업단지의 영향을 상당량 받고 있는 것으로 나타났으며, 향후 온산국가공업단지의 인접 주거지역에서는 중금속에 의한 인체 위해도가 증가할 것으로 예측되었다. 이와 함께 대부분의 인위적 발생원 항목에서 다소 차이는 있으나 온산 공업단지지역의 입지적 특성상 주로 하절기에는 주로 남동풍의 영향을 받고 있으며, 이와 함께 북동풍, 남서풍, 북서풍 등의 계절별 영향도 일부 받고 있는 것으로 확인되었다. 따라서 주거지역에서의 안전한 환경 대기중금속 농도를 유지하기 위해서는 발생원에서 주거지역 방향으로 풍향이 형성되는 계절별 풍향과 사업장에서 배출되는 위해도를 고려한 대기중금속 종류를 특성화시켜 관리하는 것이 필요한 시점으로 사료된다.

### 3. 환경대기중금속의 발암 위해성 평가

USEPA 발암등급 B(probably carcinogenic to human) 이상의 중금속(Pb, Cd, Cr, Ni)을 대상으로 단위항목별로 발암위해도를 적용한 환경농도 수준을 평가하고자 식 (2)를 적용하여 발암위해도  $10^{-5}$ 에서 항목별 단위 발암위해도(unit risk)로 나눈 권고기준(G.V, guide

value) 농도를 역으로 계산하여 Table 1과 같이 산정하였으며, 이 항목별 권고기준으로 각 조사지점별로 Table 3 및 Fig. 7에서 발암 위해성을 비교 및 평가하였다. 분석결과 USEPA 발암등급 B2인 Pb는 울산평균이 0.0429  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 으로 WHO의 권고기준 및 대기환경기준의 10% 이하로 나타나 안전한 수준으로 판단되었다. 또한 Pb의 조사대상 용도지역간 비교에서는 Table 3 및 Fig. 7과 같이 녹지지역인 삼동면을 제외한 대부분 용도지역에 따라 차이가 크게 나타나지 않았다.

조사지점별 울산 전체평균이 0.0034  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 으로 USEPA 발암등급 B1인 Cd는 여천동을 제외한 지역에서 대부분 권고기준 이하의 수준을 나타내었으나, 여천

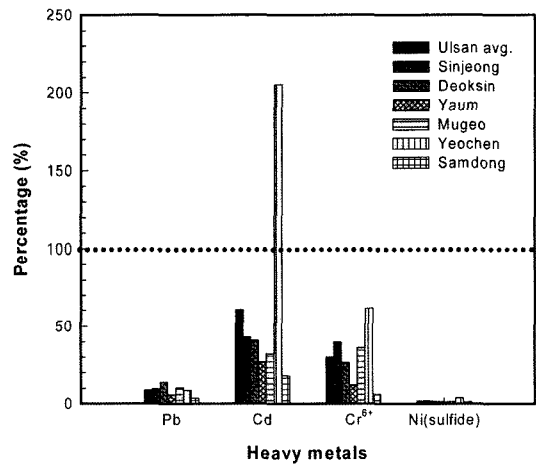


Fig. 7. Percentage of metal concentrations relative to their guideline values in Ulsan.

Table 3. Comparison of metal concentration and carcinogenic risk with guideline value at the risk level of  $10^{-5}$

Metal	Pb		Cd		Cr <sup>+6</sup> <sup>b)</sup>		Ni <sub>(sulfide)</sub> <sup>b)</sup>		Total carcinogenic risk
	( $\mu\text{g}/\text{m}^3\text{-yr}$ )	( $\mu\text{g}/\text{m}^3\text{-yr}$ )	( $\mu\text{g}/\text{m}^3\text{-yr}$ )	( $\mu\text{g}/\text{m}^3\text{-yr}$ )	( $\mu\text{g}/\text{m}^3\text{-yr}$ )	( $\mu\text{g}/\text{m}^3\text{-yr}$ )	( $\mu\text{g}/\text{m}^3\text{-yr}$ )		
Site	Conc. <sup>c)</sup>	C.R. <sup>c)</sup>	Conc.	C.R.	Conc.	C.R.	Conc.	C.R.	
G.V. <sup>a)</sup>	0.5000		0.0056		0.00083		0.00263		
UR <sup>d)</sup>	$2.0 \times 10^{-5}$		$1.8 \times 10^{-3}$		$1.2 \times 10^{-2}$		$4.8 \times 10^{-4}$		
Ulsan avg.	0.0429	$8.6 \times 10^{-7}$	0.0034	$6.1 \times 10^{-6}$	0.00025	$3.0 \times 10^{-6}$	0.00048	$2.3 \times 10^{-7}$	$1.0 \times 10^{-5}$
Sinjeong	0.0480	$9.6 \times 10^{-7}$	0.0024	$4.3 \times 10^{-6}$	0.00033	$4.0 \times 10^{-6}$	0.00047	$2.3 \times 10^{-7}$	$9.5 \times 10^{-6}$
Deoksin	0.0690	$1.4 \times 10^{-6}$	0.0023	$4.1 \times 10^{-6}$	0.00022	$2.6 \times 10^{-6}$	0.00039	$1.9 \times 10^{-7}$	$8.4 \times 10^{-6}$
Yaum	0.0289	$5.8 \times 10^{-7}$	0.0015	$2.7 \times 10^{-6}$	0.00010	$1.2 \times 10^{-6}$	0.00033	$1.6 \times 10^{-7}$	$4.6 \times 10^{-6}$
Mugeo	0.0514	$1.0 \times 10^{-6}$	0.0018	$3.2 \times 10^{-6}$	0.00030	$3.6 \times 10^{-6}$	0.00039	$1.9 \times 10^{-7}$	$8.1 \times 10^{-6}$
Yeocheon	0.0429	$8.6 \times 10^{-7}$	<b>0.0115</b>	<b><math>2.1 \times 10^{-5}</math></b>	0.00051	$6.1 \times 10^{-6}$	0.00098	$4.7 \times 10^{-7}$	<b><math>2.8 \times 10^{-5}</math></b>
Samdong	0.0174	$3.5 \times 10^{-7}$	0.0010	$1.8 \times 10^{-6}$	0.00005	$6.0 \times 10^{-7}$	0.00032	$1.5 \times 10^{-7}$	$2.9 \times 10^{-6}$

<sup>a)</sup>Guideline value was evaluated from the unit risk for air quality, WHO, Geneva, 2000.

<sup>b)</sup>Cr<sup>6+</sup> and Ni<sub>(sulfide)</sub> are calculate with 10% of Cr and Ni respectively<sup>(13-18)</sup>.

<sup>c)</sup>Conc. and C.R. indicate mean concentration and Carcinogenic risk respectively.

<sup>d)</sup>UR indicate mean unit risk ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )<sup>-1</sup>.



등은 권고기준  $0.0056 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 보다 약 2배 높은 값으로 위해도가 약  $2.1 \times 10^{-5}$ 으로 나타났으며, 특히 조사 대상 중금속의 총괄위해도는  $2.8 \times 10^{-5}$ 로 기준 누적위해도  $10^{-5}$ 의 2배 이상이였다. 이는 Fig. 1과 같이 여천동이 폐기물 소각공정과 화석연료의 연소시설 등이 집중된 지역적 배출원 특성을 반영하고 있는 것으로 판단되었다. USEPA 발암등급 A( $\text{Cr}^{6+}$  기준)인 Cr은 울산 평균이  $0.00025 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 으로 Marcus,<sup>17)</sup> USEPA,<sup>18)</sup> Mancuso,<sup>19)</sup> Bell<sup>20)</sup> 등의 보고와 같이  $\text{Cr}^{6+}$ 을 총 Cr의 약 10%를 적용하여  $\text{Cr}^{6+}$  권고기준을 산출한 결과 대부분 권고기준의 30% 수준으로 여천동(공업지역) > 무거동(상업지역) 순으로 나타났으며, 공업지역인 여천동은 Fig. 7과 같이 위해도 기준 61% 정도를 나타내었다.

USEPA 발암등급 A(WHO 발암등급 1( $\text{Ni}_{\text{sub(sulfide)}}$ ) 기준)인 Ni은 WHO<sup>21)</sup> 및 USEPA<sup>22)</sup>와 같이 환경 대기중  $\text{Ni}_{\text{sub(sulfide)}}$ 를 총 Ni중 10%로 가정한 결과 울산지역 내 공업지역인 여천동이 권고기준의 약 37%, 기타 지역은 20% 정도 수준으로 공업지역이 다른 용도지역의 2배 정도 높은 값을 나타냈다. 조사지점 전체의 전체평균은  $0.0005 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 으로 발암위해도  $10^{-5}$ 를 적용하여 산정된 권고농도  $0.0026 \mu\text{g}/\text{m}^3$  이하로 안전한 수준으로 나타났다. 즉, 권고기준 농도 10% 이상을 초과하는 항목인 Cd, Cr에 대해서  $10^{-5}$  인체 위해도 기준을 적용한 울산지역 주민의 건강관리를 위해서는 기존의 대기중중금속 배출원 관리대책과 병행하여 계절풍에 의한 주거지역으로의 오염물질 농도상승이 예상되는 시기별 강화된 배출량 저감정책이 필요할 시점으로 사료되었으며, 이와 함께 대기중중금속에 대한 발암 위해도 평가는 단위 항목별로 이상과 같이 실시되었지만, 발암성 대기중중금속 전체를 대상으로 인체 노출조직의 영향정도에 따라 입자상 대기오염물질의 총괄 위해도 산정은 향후 연속적으로 실시되어야 할 것으로 판단된다. 한편 분진의 비교의적 섭취에 의한 순간적인 고농도 섭취는 본 연구의 위해성 평가에서 적용되지 않았으며, 노출지역의 특성을 반영한 비교의적인 독성물질 섭취에 대한 연구도 향후 수행하여야 할 것으로 사료된다.

#### IV. 결 론

울산지역의 대기 중 미량 중금속농도 개선의 전제인 발생원에서의 효과적인 관리방안을 유도하기 위하여 6개 대표지점에서 TSP 중의 중금속 분포특성을 조사하고, 발암 위해도를 평가한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

첫째, 인위적 발생원성분 중금속만을 대상으로 지역

별로 조사한 결과, 주거지역(신정동, 야음동)과 녹지지역(삼동면)에서는 전반적으로 낮은 중금속 농도분포를 나타내었으나, 공업지역(여천동)에서는 Cd, Cr, Ni, Zn이 각각 평균  $0.0115, 0.0051, 0.0098, 0.4614 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 으로 지역별 최대값을 나타내었다. 그리고 공업지역과 인접한 주거지역인 덕신리에서 Cu와 Pb이 각각 평균  $0.1875, 0.0690 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 으로 다른 조사지점보다 높은 농도를 나타내어, 여천동과 덕신리지역이 주변 울산·미포국가공업단지와 온산국가공업단지의 영향으로 발암성 중금속의 노출량이 큰 것으로 확인되었다.

둘째, 조사대상 지역별 및 특정 대기중중금속별 발생원을 추정하고자 pollution-rose로 분포특성을 조사한 결과, Pb은 덕신리에서 순간최대농도  $0.1058 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 으로 주된 영향이 북동풍 계열의 풍향분포를 나타내었으며, 울산지역의 최대 Pb 배출원으로 추정되는 온산국가공업단지가 주된 오염원으로 조사되었다. Cd와 Cr은 각각 공업지역인 여천동지점에서 순간최대농도  $0.0306 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 과  $0.0102 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 으로 주된 영향이 북동풍과 북서풍, 남동풍 계열의 풍향분포를 나타내었으며, 울산지역의 최대 Cd 배출원으로는 남구 여천·용잠동 지역과 미포국가공업단지가 주된 영향을 미치는 것으로 조사되었다.

셋째, USEPA 발암등급 B이상의 4개 미량 중금속(Pb, Cd, Cr, Ni)에 대하여 발암 위해도를 평가한 결과, Pb, Ni은 조사 대상지역 모두 WHO 권고기준보다 낮은 농도를 보이는 것으로 조사되었다. 반면, Cr과 Cd은 공업지역인 여천동에서 각각 권고기준의 약 60%, 205%의 높은 값을 나타내어 울산지역 주민의 건강관리를 위해서는 기존의 대기중중금속 배출원 관리대책과 병행하여 계절풍에 의해 주거지역의 대기중중금속 농도가 증가하는 하절기의 배출원 관리 강화가 요구되었다.

#### 감사의 글

이 논문은 2005년 정부(교육인적자원부)의 재원으로 한국학술진흥재단의 지원에 의하여 연구되었으며(KRF-2005-042-C00174), 이에 감사드립니다.

#### 참고문헌

1. 정종현 : 중·소형 폐기물소각로 및 배연탈황공정용 홍합(Hard-Shell Mussel) 해양 폐각폐기물 Sorbent 적용기법 연구. 한국환경위생학회지, **29**(1), 34-42, 2003.
2. 정종현, 손병현, 정덕영, 김현규, 이현희 : 폐기물소각로의 유해 대기오염물질 배출 특성. 한국환경위생학회지, **29**(5), 17-26, 2003.

3. 정중현, 최석규, 김현규, 최원준, 남철현 : 경주권역으로의 대기오염물질 유입현황과 석조문화재에 미치는 영향. 한국환경보건학회, **31(5)**, 349-359, 2005.
4. 정기호 : 울산지역 대기중 유해중금속 오염도조사 및 저감방안 연구. 울산지역환경기술개발센터, 7-20, 2001.
5. Taking Toxics Out of the Air, 3-6, USEPA, 2000.
6. 신동천, 정용, 김종만, 임영욱 : 서울시 대기부유분진 중 중금속에 대한 발암 위해성 평가. 한국대기보전학회지, **10(2)**, 105-115, 1994.
7. 대기배출원 Data base, SODAC(ver 2.5), 환경부, 2004.
8. 이진홍, 장미숙, 임종명 : 다양한 통계기법을 이용한 대전 1,2 공단지역의 미량금속원소의 특성연구. 한국대기환경학회지, **18(2)**, 95-112, 2002.
9. Certificate of Analysis of SRM 1648 Urban Particulate Matter, NIST, 2001.
10. Harper, S. L., Walling, J. F., Holland, D. M. and Pranger, L. J. : Simplex optimization of multielement ultrasonic extraction atmospheric particulate. *Analytical Chemistry*, **55(9)**, 1553-1557, 1983.
11. 이혜문, 김동술, 이진홍 : PM-10 내 중금속의 장기간 평균농도 및 위해도 평가. 한국대기보전학회지, **12(5)**, 555-566, 1996.
12. 이진홍, 윤미정, 남병현, 왕창근, 강호 : 대전공단지역의 대기 중 독성금속에 대한 위해도 평가. 한국환경영향평가학회지, **8(2)**, 3-5, 1999.
13. Air Pollution and Health Risk, USEPA 450/3-90-022, 1991.
14. 이진홍, 김윤신, 류영태, 유인석 : 석유화학단지의 휘발성 유기화합물로 인한 인체위해도 평가에 관한 연구. 한국대기환경학회지, **13(4)**, 257-267, 1997.
15. WHO, *Guideline for Air Quality*, 32-71, 2000.
16. 최진수, 전찬준, 백성욱 : 구미지역 대기 중 부유분진 농도측정 및 발생원별 기여도 추정. 대한환경공학회지, **20(4)**, 519-532, 1998.
17. Marcus, J. A. and Mills, R. J. : Emissions from mass burn resource recovery facilities. *Risk Analysis*, **8(3)**, 315-328, 1988.
18. USEPA : Toxicological Review of Hexavalent Chromium, Washington DC, 1998.
19. Mancuso, T. F. : Consideration of chromium as an industrial carcinogen. International conference on Heavy Metals in the Environment. Toronto, 27-31, 1975.
20. Bell, R. W. and Hinfner, J. C. : Airbone hexavalent chromium in southwestern Ontario. *Air and Waste Management Association*, **47(8)**, 905-910, 1997.
21. WHO : Evaluation of carcinogenic risks to humans (Chromium, nickel, and welding), IARC. Lyon, **49**, 257-445, 1990.
22. USEPA : Nickel subsulfide(CAS No. 12035-72-2).