

철강산업도시 포항지역 유해대기오염물질의 오염특성(I) - 다환방향족탄화수소

Characteristics of Hazardous Air Pollutants in the Steel Industrial City, Pohang (I) – Polycyclic Aromatic Hydrocarbons

백경민 · 서영교¹⁾ · 조병윤²⁾ · 백성옥*

영남대학교 환경공학과, ¹⁾국립환경과학원, ²⁾대구시보건환경연구원
(2018년 1월 16일 접수, 2018년 3월 5일 수정, 2018년 3월 6일 채택)

Kyung-Min Baek, Young-Kyo Seo¹⁾, Byoung-Yoon Cho²⁾ and Sung-Ok Baek*

Department of Environmental Engineering, Yeungnam University

¹⁾National Institute of Environmental Research

²⁾Daegu City Institute of Public Health and Environment

(Received 16 January 2018, revised 5 March 2018, accepted 6 March 2018)

Abstract

This study was carried out to characterize the ambient levels of PAH concentrations in Pohang city, where steel industry has been intensively developed. A large amount of PAH emissions from steel production and related industries in Pohang are concerned about the environmental health hazards of nearby residents. TSP samples were seasonally collected during 10 days at four sites in Pohang from April to December 2010. Each sample was collected for 24 hours using high-volume air sampler. All samples were extracted by soxtec™ before concentration of 1.0 mL. The concentrates were analyzed by GC/MS. The prevailing wind direction was southwest and west-southwest in Pohang during the measurement period. Variations of TSP concentrations appeared to be similar between four sites. The highest TSP concentration was found in fall, while the lowest in summer. The highest PAH concentration was found at an industrial site, while the lowest at a residential/commercial site. In the case of BaP, the average concentration at the industrial site was $0.63 \pm 0.66 \text{ ng/m}^3$, which was approximately 2 times of the residential/commercial site. The paired t-test ($p < 0.05$) showed significant differences between industrial and residential area. Particulate PAH concentrations were higher in the winter and lower in the summer. The concentrations of BaP in winter were 2~10 times higher than those in the other three seasons. This study clearly demonstrated the impact of steel industry on the elevated levels of PAH in Pohang city.

Key words : PAH, TSP, Benzo[a]pyrene, Steel industry, Pohang

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

1. 서 론

다환방향족탄화수소(Polycyclic Aromatic Hydrocarbon, 이하 PAH)는 주로 유기화합물의 불완전 연소에 의해 생성되며, 바이오매스, 석유, 석탄, 목재 등 거의 모든 연료의 연소과정에서 발생하기 때문에 지역적으로 광범위하게 분포하고 있다(Baek, 1999). 그리고 철강산업의 경우 코크스 제조공정이나 소결과정에서 PAH를 많이 배출하고 있다(Liberti *et al.*, 2006; Yang *et al.*, 2002; Yang *et al.*, 1998). 포항지역은 철강산업이 주류를 이루고 있으며 항만을 통한 물류운송업도 발달되어있어 관련 산업에 의한 PAH 배출이 많을 것으로 예상된다. 대기 중에 배출된 PAH는 호흡을 통해 인체로 유입되어 다양한 건강피해를 유발할 수 있는 물질로 잘 알려져 있다(Kim *et al.*, 2013; Kuo *et al.*, 2003; Armstrong, 2002).

포항지역의 경우 업종별 가동업체 수가 2008년 9월 기준으로 석유화학 15개, 비금속 16개, 철강 35개, 기계 10개, 전기전자 5개, 운송장비 1개 및 비제조 8개로 총 90개의 업체가 입주해있다. 가장 많은 가동업체 수를 가진 업종은 철강업으로 전체 중 약 40%를 차지하고 있으며, 전체 근로자 수(11,143명)의 약 70%(7,958명)가 철강업에 종사하고 있다. 그래서 포항시의 철강생산활동 및 관련 산업활동으로 인한 PAH의 다량 배출 때문에 인근 주민들의 환경보건학적 위해가 우려된다. 이미 포항지역에서 배출되는 입자상 물질 중 미세먼지

에 대한 조사 연구는 비교적 많이 수행되었으나, 먼지에 포함된 PAH에 대한 체계적인 측정 및 연구는 상대적으로 부족하다(Jung *et al.*, 2012; Baek *et al.*, 2008).

따라서 본 연구에서는 포항시내의 공단지역, 주거지역, 대조지역을 대표하는 세 지점을 선정하여 대기 중 먼지에 함유된 입자상 PAH 농도를 4계절에 걸쳐 측정하고, 측정된 결과를 바탕으로 포항시의 지역과 계절에 따른 PAH 출현특성과 거동을 파악하고자 하였다. 본 연구의 결과는 인근 주민의 건강을 보호하기 위한 향후 관리방안을 마련하는데 있어서 과학적 정보로 활용될 수 있을 것으로 기대된다.

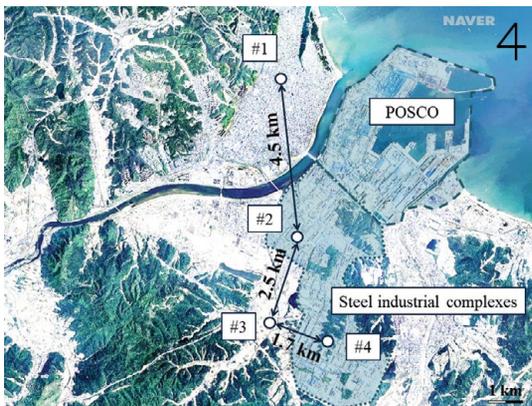
2. 재료 및 방법

2.1 시료채취 장소

포항시의 대기 중 PAH 측정에 대한 시료채취 지점은 그림 1에 나타내었으며, 주거지역인 죽도동(#1), 공업지역인 장흥동(#2), 대조지역으로 대송면(#3)을 시료채취 지점으로 선정하였다. 3공단 내 위치한 지점(#4)은 당초 계획에는 포함되어 있지 않았으나 연구수행 당시 도시대기측정소 설치예정 지점으로서 관계 당국의 요청에 의해 연구수행 후반부에 추가로 포함된 곳이다. 이 지점에서는 가을과 겨울에만 시료를 채취하여 다른 지점에 비해 시료 수는 절반 밖에 되지 않는다. 제1측정 지점인 포항시의 죽도동은 포항시의 가장 중심지로서 주변에는 차량 통행량 많은 도로와 상가가 분포해 있으며, 제2지점인 장흥동은 공단지역 내에 위치하고 있어 주변에 있는 철강관련 공장의 영향을 많이 받고 있다. 대조지점으로 선정한 제3지점인 대송면은 인근에 공장은 별로 없으나 철강산단을 출입하는 대형 경유차량의 통행량이 많은 곳이다. 반면에 제4지점인 3공단 지점의 경우 배후에 공장은 많이 있으나 주변 공장이 위치한 지대보다 높은 상수배수지에 위치하고 있을 뿐 아니라 인근에 차량의 통행이 거의 없는 비교적 쾌적한 지점이다.

2.2 시료채취 기간 및 방법

대기 중 먼지시료는 2010년 4월부터 12월까지 계절별로 각각 1일 24시간씩 연속 10일 동안 채취하였으며, 계절별 측정기간 및 그 기간 중의 기상상황은 표 1



#1: Jukdo-dong #2: Jangheung-dong
#3: Daesong-myeon #4: 3rd Industrial complex

Fig. 1. Location of sampling sites in Pohang.

Table 1. Weather conditions during the sampling periods.

	Temperature (°C)			Wind speeds (m/s)			Rain [†] (mm)	Prevailing wind direction
	Mean ± SD	Min	Max	Mean ± SD	Min	Max		
Spring (4/28~5/7)	18.7 ± 3.7	13.4	24.2	3.4 ± 1.1	1.2	5.4	1.5	SW
Summer (7/20~29)	28.8 ± 2.6	25.4	32.9	2.8 ± 1.0	1.0	4.8	8.0	SW
Fall (11/3~12)	11.7 ± 3.2	7.2	16.8	2.7 ± 1.1	0.7	4.6	10.0	WSW
Winter (12/13~22)	4.7 ± 2.9	0.2	8.9	2.0 ± 0.9	0.4	3.7	23.5	SW

[†]Accumulated amount.

에 나타내었다. 기상자료는 포항시 중구 송도동 자동 기상관측소 (AWS)의 관측자료를 이용하였다 (KMO, 2010). 표 1에 나타낸 온도와 풍속 자료는 당일 0시부터 24시까지 매시간마다 측정된 데이터 24개의 평균값을, 강수량은 그 기간 중의 누적강수량으로 나타내었다. 평균풍속의 경우 봄철에 3.4 m/s로 가장 높았으며, 겨울철에 2.0 m/s로 가장 낮았다. 측정기간 동안 겨울철의 경우 3일의 강우일이 있었고, 나머지 계절은 모두 각 1일의 강우 영향이 있었다. 누적 강수량은 겨울철에 약 24 mm로 가장 많으며, 가을철과 여름철이 약 10 mm, 봄철은 약 2 mm로 가장 적었다. 한편, 주풍향의 경우 가을철에는 서남서풍, 나머지 계절에는 남서풍이 주풍을 나타내었다.

먼지시료 채취장비와 방법은 US EPA Method TO-13A를 준용하였다 (US EPA, 1999). High-volume 샘플러 (HVS, GS-2310, Graseby andersen Inc., USA)를 이용하여 0.6 m³/min의 유량으로 24시간 동안 총부유먼지 (Total Suspended Particles, 이하 TSP)를 채취하였으며, 이때 채취매체는 석영섬유필터 (QMA filter, 8" × 10", Whatman Inc., UK)를 사용하였다.

2.3 PAH 추출 및 분석방법

TSP 시료는 PAH 분석이 가능하도록 그림 2와 같이 hexane과 acetone 혼합용매를 이용한 추출과 농축과정을 거쳤다. 농축이 완료된 시료는 GC/MS에 주입한 다음 표 2에 나타낸 조건으로 분석하였으며, 분석 시 기기의 감도를 높이기 위해 SIM mode (Selective Ion Monitoring)를 사용하였다. 본 연구에서 적용한 PAH 시료채취와 분석방법은 별도의 논문에서 상세히 기술한 바 있다 (Seo *et al.*, 2009). 본 연구에서는 미국 표준 시험기술국 (National Institute of Standards and Technology, 이하 NIST)에서 공급하는 Standard Reference

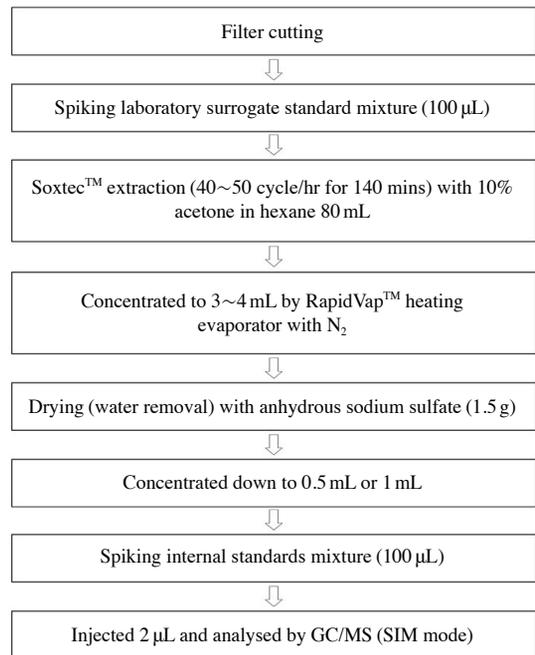


Fig. 2. Extraction and concentration procedure for the determination of PAH.

Materials (SRM) 2260a를 정량용 표준시료로 사용하여 총 36종의 PAH를 정성·정량하였다. 그러나 GC 분석 과정에서 분리되지 않는 일부 물질로 인해 정량된 결과는 33종으로 나타내었다. 표 3에는 측정대상 PAH에 대한 종류와 약어를 간략히 나타내었다.

2.4 측정방법 정도관리 (QC/QA)

먼지시료 채취에 사용할 high-volume 샘플러는 성능 평가를 위해 유량보정을 하였으며, 그 결과 샘플러의 액주계와 유량이 채취유량 범위에서 0.99 이상의 상관 계수로 나타나 양호한 성능임을 확인하였다. 그리고

Table 2. Operating conditions of GC/MS for PAH analysis.

GC	Agilent Technologies 6890N				
Inlet liner	Single-Taper Splitless Liner, deactivated, 4 mm id, P/N 5062-3587				
Column	J&W Scientific DB-5MS capillary column (30 m × 0.25 mm × 1.0 μm)				
	Flow	1.2 mL/min			
MSD	Agilent Technologies 5973 inert				
	Solvent delay	8 min			
	EM voltage	Run at Auto-tune voltage + 50 V (Rel)			
	Mass range	85~350 amu			
	Quadrupole temp.	180°C			
	MS Source temp.	250°C			
	Transfer line temp.	280°C			
Oven	Oven ramp	°C/min	Next temp.(°C)	Hold (min)	Total time (min)
	Initial	-	70	1	1
	Ramp 1	15	205	0	10
	Ramp 2	8	325	23	48

현장에서 시료를 채취하기 전 샘플러 간의 성능비교 실험(총 5대를 동일한 장소에서 동일한 시간으로 가동하는 cross-check 실험)을 통해 샘플러 간의 재현성을 상대표준편차로서 확인하였으며, 그 결과 TSP 농도의 경우 재현성이 10% 이내로 나타나 샘플러 간의 편차는 양호하다고 판단하였다. PAH 농도측면에서는 휘발성이 강한 저분자 PAH의 경우 재현성이 약 20~30%로 나타난 반면, 대부분 입자상으로 존재하는 PAH의 경우 10~20% 범위의 재현성을 나타내었다.

PAH 개별물질의 회수율을 파악하기 위해 표준혼합 용액을 조제하여 실제시료와 동일한 방법으로 추출 및 농축 실험을 수행하였다. 주요 PAH 19종에 대한 회수율은 모두 70% 이상으로 나타났으며, 평균 회수율은 80.1%로 EPA TO-13A에서 권장하는 60~120% 범위 이내로 나타남을 확인하였다. 현장시료의 정량을 위해 사용된 표준물질의 GC/MS 감응계수(response factor)의 재현성은 평균 4.5%, 체류시간(retention time)의 재현성은 0.06%로 모두 만족스러운 결과를 얻었다. 한편, PAH 표준용액의 농도를 단계별로 분석하여 검량선의 선형성과 상관성을 평가한 결과 R²(결정계수)값은 측정대상물질 중 가장 고분자인 COR을 제외하고는 모두 0.99 이상으로 나타났다. COR의 경우 분자량이

300으로서 GC 분석에서는 재현성이 떨어지는 물질로 알려져 있다(Seo *et al.*, 2009).

본 연구에서 채택한 PAH 분석방법의 정확도를 평가하기 위해 미국 NIST에서 공급하는 SRM 1649a(도시 대기에서 채취한 실제 먼지시료에 함유된 PAH 분석결과를 검증한 표준시료)를 미지의 시료로 간주하고 본 연구에서 채택한 방법과 동일하게 분석하였다. SRM 1649a의 검증농도 값과 본 연구에서 측정된 농도 값을 비교한 결과 1급 발암성 물질로서 PAH 중 가장 관심사가 높은 BaP의 경우 평균상대오차가 14.8%로 매우 양호했으며, 비교적 농도가 낮은 물질인 DajA와 I123P를 제외하고는 모두 30% 이내로 나타났다.

3. 결과 및 고찰

3.1 TSP 농도 경향

PAH의 농도 고찰에 앞서 채취된 TSP 농도가 지점 및 계절별로 어떤 경향을 보이는지 조사하였다(그림 3). TSP의 경우 지점에 따른 농도 변동 양상이 대체로 유사하게 나타나 모든 측정지점은 동일한 대기영향권에 포함된다고 판단된다. 특히, 봄과 여름철에는 전 지점에서 TSP의 경향이 매우 유사하게 나타났다. 가을과 겨울철의 경우 지점별로 농도의 크기는 차이가 있으나 그 변동 양상은 유사한 것을 알 수 있다. 산업단지 내에 위치한 장흥동이 나머지 측정지점보다 높은 농도를 보이는데, 이는 공업단지 내에 위치한 장흥동 지점이 주변 오염원에 의한 국지적 배출의 영향을 많이 받기 때문인 것으로 보인다.

포항시의 TSP 농도는 4계절 중 가을철에 가장 높았으며, 여름철이 가장 낮게 나타났다. 그 중에서도 가을철 9일차 측정일이 전체 측정기간 중 가장 높았으며, 이 날의 TSP 농도는 주거지역인 죽도동의 경우 295.7 μg/m³, 공업지역인 장흥동과 3공단은 각각 527.1 μg/m³ 및 285.0 μg/m³, 대조지역인 대송면은 407.8 μg/m³이었다. 또한 이 날에는 포항지역에 약 10 mm의 약한 강우가 있었으나 풍속이 0.7 m/s로 매우 낮았던 날로서 포항전역에서 매캐한 냄새를 느낄 정도로 기상조건이 악화된 날이었다. 일반적으로 강우가 있는 경우 세정효과로 인해 대기 중 먼지농도가 감소되는 경향을 보이는데, 이와는 다르게 오히려 농도가 높게 나타난 이

Table 3. List of PAH analyzed in this study.

No.	PAH (ng/m ³)	Abbreviation	CAS No.	Formula	M.W ¹⁾
SS ²⁾	Naphthalene-d ₈	d-NPHTL	1146-65-2	C ₁₀ D ₈	136.22
1	Naphthalene	NPHTL	91-20-3	C ₁₀ H ₈	128.17
2	Biphenyl	BIPH	92-52-4	C ₁₂ H ₁₀	154.21
IS ³⁾	Acenaphthylene-d ₈	d-ACNTL	93951-97-4	C ₁₂ D ₈	160.24
3	Acenaphthylene	ACNTL	208-96-8	C ₁₂ H ₈	152.19
SS	Acenaphthene-d ₁₀	d-ACNTN	15067-26-2	C ₁₂ D ₁₀	164.27
4	Acenaphthene	ACNTN	83-32-9	C ₁₂ H ₁₀	154.21
5	Fluorene	FLURN	86-73-7	C ₁₃ H ₁₀	166.22
6	Dibenzothiophene	DBTP	132-65-0	C ₁₂ H ₈ S	184.26
SS	Phenanthrene-d ₁₀	d-PHEN	1517-22-2	C ₁₄ D ₁₀	188.29
7	Phenanthrene	PHEN	85-01-8	C ₁₄ H ₁₀	178.23
8	Anthracene	ANTHR	120-12-7	C ₁₄ H ₁₀	178.23
9	CdefPH ⁴⁾	CdefPH	203-64-5	C ₁₅ H ₁₀	190.24
10	Fluoranthene	FLRTH	206-44-0	C ₁₆ H ₁₀	202.25
IS	Pyrene-d ₁₀	d-PYR	1718-52-1	C ₁₆ D ₁₀	212.31
11	Pyrene	PYR	129-00-0	C ₁₆ H ₁₀	202.25
12	Benzo[c]phenanthrene	BcPH	195-19-7	C ₁₈ H ₁₂	228.29
13,14	BghiF + CcdP ⁵⁾	BghiF + CcdP	203-12-3 27208-37-3	C ₁₈ H ₁₀	226.27
IS	Benzo[a]anthracene-d ₁₂	d-BaA	1718-53-2	C ₁₈ D ₁₂	240.36
15	Benz[a]anthracene	BaA	56-55-3	C ₁₈ H ₁₂	228.29
SS	Chrysene-d ₁₂	d-CHRY	1719-03-5	C ₁₈ D ₁₂	240.36
16	Triphenylene	TRPL	217-59-4	C ₁₈ H ₁₂	228.29
17	Chrysene	CHRY	218-01-9	C ₁₈ H ₁₂	228.29
18,19	Benzo[b + j]fluoranthene	B[b + j]F	205-99-2 205-82-3	C ₂₀ H ₁₂	252.31
20	Benzo[k]fluoranthene	BkF	207-08-9	C ₂₀ H ₁₂	252.31
21	Benzo[a]fluoranthene	BaF	203-33-8	C ₂₀ H ₁₂	252.31
22	Benzo[e]pyrene	BeP	192-97-2	C ₂₀ H ₁₂	252.31
IS	Benzo[a]pyrene-d ₁₂	d-BaP	63466-71-7	C ₂₀ D ₁₂	264.38
23	Benzo[a]pyrene	BaP	50-32-8	C ₂₀ H ₁₂	252.31
SS	Perylene-d ₁₂	d-PRN	1520-96-3	C ₂₀ D ₁₂	264.38
24	Perylene	PRN	198-55-0	C ₂₀ H ₁₂	252.31
25	Dibenz[a,j]anthracene	DajA	224-41-9	C ₂₂ H ₁₄	278.35
26	Indeno[1,2,3-cd]pyrene	I123P	193-39-5	C ₂₂ H ₁₂	276.33
27,28	Dibenz[a,h + a,c]anthracene	D[ah + ac]A	53-70-3 215-58-7	C ₂₂ H ₁₄	278.35
29	Benzo[b]chrysene	BbCH	214-17-5	C ₂₂ H ₁₄	278.35
30	Picene	PCN	213-46-7	C ₂₂ H ₁₄	278.35
31	Benzo[g,h,i]perylene	BghiP	191-24-2	C ₂₂ H ₁₂	276.33
32	Anthanthrene	ANTHN	191-26-4	C ₂₂ H ₁₂	276.33
33	Dibenzo[b,k]fluoranthene	DbkF	205-97-0	C ₂₄ H ₁₄	302.37
34	Dibenzo[a,h]pyrene	DahP	189-64-0	C ₂₄ H ₁₄	302.37
35	Coronene	COR	191-07-1	C ₂₄ H ₁₂	300.35
36	Dibenzo[a,e]pyrene	DaeP	192-65-4	C ₂₄ H ₁₄	302.37

¹⁾M.W: Molecular weight; ²⁾SS: Surrogate standard; ³⁾IS: Internal standard; ⁴⁾CdefPH: 4H-Cyclopenta[d,e,f]phenanthrene; ⁵⁾BghiF + CcdP: Benzo[g,h,i]fluoranthene + Cyclopenta[c,d]pyrene.

유는 정제된 대기로 인해 대기 확산과 수직 혼합이 극히 억제된 기상조건의 영향을 많이 받은 것으로 해석된다.

3.2 PAH 농도의 지점별 비교

TSP 시료에 포함된 PAH 농도가 측정지점에 따라 어떤 특성이 있는지를 파악하기 위하여 표 4에 각 지점별로 평균값, 표준편차 및 최댓값을 비교하여 나타내

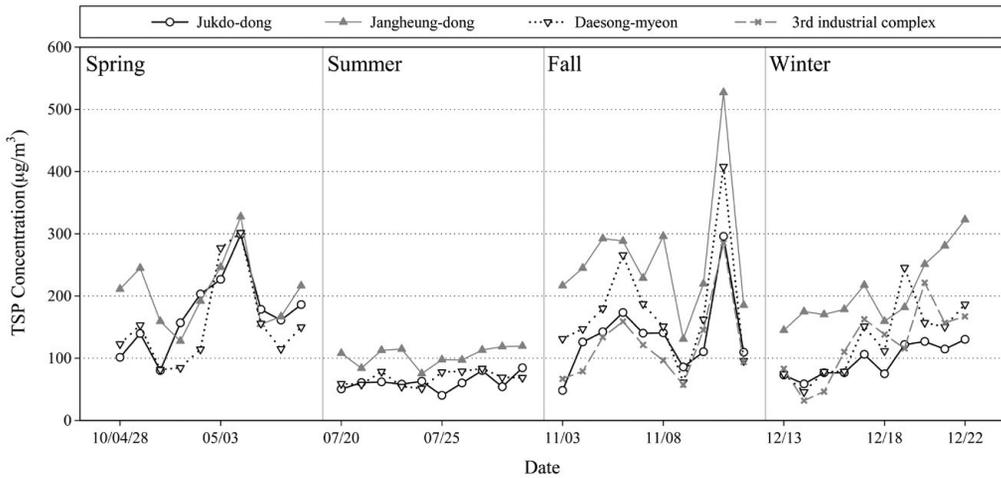


Fig. 3. Variations of TSP concentrations during the sampling periods.

었다. 대부분의 PAH 물질은 공업지역 내에 위치한 장흥동 지점에서 평균값과 최댓값 모두 가장 높게 나타났다. 이는 장흥동이 주변 철강공장의 산업 활동에 영향을 많이 받기 때문이라고 판단된다. 죽도동의 경우 PAH 평균농도가 가장 낮았으며, 일부 물질을 제외하고는 장흥동과 대송면이 비슷한 농도 수준인 것을 확인할 수 있었다. 3공단의 경우 가을과 겨울철에 측정된 결과만으로 비교했을 때 죽도동보다 약간 높으나 대체로 유사한 수준이었다. 죽도동의 경우 다른 측정지점들에 비해 공단으로부터 거리가 가장 멀고 주변이 주거지역이기 때문에 공단과 같은 오염원의 영향이 적어 가장 낮은 농도 수준으로 나타났다고 판단된다. 3공단 지점의 경우 지리적 위치가 3공단 근처의 공업지역에 가까이에 있기는 하나 주변지역보다 높은 위치에 있고 차량통행이 적어서 비교적 낮은 농도로 나타났다고 판단된다.

물질별로 보다 세부적으로 살펴보면, 저분자에 속하는 NPHL과 PHEN 같은 경우 모든 지점에서 서로 농도가 유사하게 나타났다. PYR, CHRY, B[b+j]F와 비교적 고분자에 속하는 BghiP는 장흥동이 다른 지점에 비해 농도가 약 2배 정도 높게 나타났다. 반면, 저분자 PAH에 해당하는 BIPH, ACNTN, FLURN의 경우 죽도동에서 가장 높은 농도로 나타났다. 국제암연구소인 IARC에서 BaP은 인간에게 암을 유발시킨다고 입증되어 발암등급 Group 1로 지정되어있다(IARC, 2012).

포항시의 BaP의 경우 지점별로 살펴보면 장흥동에서 평균농도가 0.63 ng/m³로 가장 높았고, 죽도동이 0.32 ng/m³로 가장 낮게 나타났다. 3공단과 대송면은 각각 0.39 ng/m³, 0.53 ng/m³의 농도로 3공단은 죽도동과 비슷한 수준이었다.

측정지점별 평균과 최댓값의 비교에서 나아가 각 측정지점의 전체 농도자료의 분포 특성을 파악하기 위해 일부 PAH를 대상으로 누적분포를 비교해 보았다(그림 4). 이때, 봄철과 여름철에는 샘플링을 하지 않아 시료 수가 다른 세 지점에 비해 적은 3공단 지점은 제외하고 나머지 3개 지점만을 비교하였다. 그 결과 물질별 농도 분포 특성이 평균농도와는 다른 양상으로 나타남을 알 수 있었다. NPHL, BghiP의 경우 3개 지점의 농도 분포가 3그룹으로 확연히 구분되어 나타난 반면, PHEN, FLRTH는 누적분포가 지점별 구분 없이 하나의 그룹으로 나타났다. 나머지 PAH 물질은 대부분 저농도 그룹인 죽도동과 고농도 그룹인 장흥동-대송면으로 나누어지는 것을 알 수 있었다. 따라서 지점별 농도 분포에 유의적인 차이가 있는가를 검증하기 위하여 통계적 검정방법 중 하나인 paired t-test를 시행해 본 결과, 대부분의 PAH 물질에서 주거상업지역인 죽도동과 공업지역 영향권의 다른 두 지점 간에는 서로 유의적인(유의수준 0.05) 차이가 있는 것이 확인되었다.

본 연구의 수행 전 사전답사에서 주변 경관이 농촌 지역인 것으로 보여 대조지점으로 선정했던 대송면은

Table 4. Summary of concentrations of PAH at four sampling sites in Pohang.

No.	PAH (ng/m ³)	Jukdo-dong (n = 40)		Jangheung-dong (n = 40)		Daesong-myeon (n = 40)		3rd industrial complex (n = 20)	
		Mean ± SD	Max	Mean ± SD	Max	Mean ± SD	Max	Mean ± SD	Max
1	NPThL	0.25 ± 0.08	0.48	0.35 ± 0.18	0.93	0.20 ± 0.07	0.44	0.20 ± 0.09	0.43
2	BIPH	0.12 ± 0.04	0.21	0.09 ± 0.07	0.26	0.07 ± 0.05	0.18	0.07 ± 0.04	0.13
3	ACNTL	0.04 ± 0.05	0.16	0.07 ± 0.10	0.42	0.07 ± 0.09	0.33	0.05 ± 0.04	0.12
4	ACNTN	0.09 ± 0.06	0.24	0.07 ± 0.06	0.24	0.07 ± 0.06	0.22	0.07 ± 0.05	0.15
5	FLURN	0.19 ± 0.09	0.40	0.16 ± 0.09	0.44	0.12 ± 0.08	0.30	0.11 ± 0.05	0.19
6	DBTP	0.04 ± 0.05	0.17	0.06 ± 0.06	0.23	0.04 ± 0.06	0.20	0.04 ± 0.04	0.12
7	PHEN	0.84 ± 0.58	2.58	0.98 ± 0.86	3.72	0.85 ± 0.76	2.90	0.88 ± 0.46	1.86
8	ANTHR	0.08 ± 0.13	0.87	0.08 ± 0.06	0.27	0.05 ± 0.06	0.19	0.04 ± 0.04	0.16
9	CdefPH ¹⁾	0.09 ± 0.09	0.32	0.11 ± 0.13	0.48	0.10 ± 0.12	0.37	0.10 ± 0.07	0.25
10	FLRTH	1.27 ± 1.06	4.25	1.54 ± 1.47	5.79	1.27 ± 1.20	4.06	1.35 ± 0.82	4.14
11	PYR	0.79 ± 0.60	2.54	1.36 ± 1.27	5.68	1.02 ± 0.97	3.58	1.04 ± 0.71	3.66
12	BcPH	0.07 ± 0.07	0.28	0.14 ± 0.18	0.88	0.13 ± 0.20	0.79	0.10 ± 0.08	0.37
13,14	BghiF + CcdP ²⁾	0.31 ± 0.25	1.14	0.71 ± 0.67	3.32	0.53 ± 0.65	2.61	0.39 ± 0.22	1.04
15	BaA	0.27 ± 0.24	1.04	0.55 ± 0.67	3.61	0.49 ± 0.66	2.64	0.33 ± 0.27	1.29
16	TRPL	0.14 ± 0.10	0.43	0.25 ± 0.21	0.93	0.22 ± 0.22	0.83	0.20 ± 0.12	0.61
17	CHRY	0.51 ± 0.39	1.67	0.94 ± 0.90	4.35	0.85 ± 0.94	3.63	0.67 ± 0.41	2.02
18,19	B[b + j]F	0.79 ± 0.56	2.42	1.38 ± 1.21	5.86	1.31 ± 1.30	5.00	1.07 ± 0.60	2.86
20	BkF	0.22 ± 0.15	0.63	0.38 ± 0.32	1.54	0.34 ± 0.34	1.42	0.27 ± 0.19	0.85
21	BaF	0.07 ± 0.08	0.33	0.15 ± 0.20	1.04	0.15 ± 0.20	0.83	0.09 ± 0.06	0.27
22	BeP	0.36 ± 0.25	1.06	0.71 ± 0.55	2.68	0.58 ± 0.56	2.20	0.49 ± 0.31	1.40
23	BaP	0.32 ± 0.26	1.22	0.63 ± 0.66	3.60	0.53 ± 0.61	2.62	0.39 ± 0.26	1.27
24	PRN	0.03 ± 0.04	0.17	0.09 ± 0.11	0.57	0.07 ± 0.10	0.41	0.04 ± 0.06	0.23
25	DajA	0.02 ± 0.04	0.15	0.04 ± 0.07	0.30	0.05 ± 0.08	0.27	0.01 ± 0.04	0.14
26	I123P	0.27 ± 0.24	0.92	0.55 ± 0.49	2.32	0.44 ± 0.48	1.81	0.35 ± 0.20	0.97
27,28	D[ah + ac]A	0.05 ± 0.07	0.21	0.10 ± 0.12	0.52	0.12 ± 0.18	0.72	0.09 ± 0.11	0.39
29	BbCH	<0.01 ³⁾ ± 0.03	0.11	0.03 ± 0.07	0.29	0.03 ± 0.07	0.26	<0.01 ± 0.03	0.12
30	PCN	0.03 ± 0.05	0.18	0.08 ± 0.10	0.36	0.07 ± 0.11	0.42	0.02 ± 0.05	0.19
31	BghiP	0.38 ± 0.32	1.33	1.22 ± 0.88	4.40	0.61 ± 0.62	2.50	0.50 ± 0.31	1.46
32	ANTHN	0.05 ± 0.08	0.34	0.17 ± 0.27	1.50	0.10 ± 0.17	0.70	0.04 ± 0.08	0.29
33	DbkF	0.03 ± 0.07	0.30	0.12 ± 0.19	0.74	0.12 ± 0.19	0.77	0.03 ± 0.08	0.31
34	DahP	N.D ⁴⁾	N.D	0.03 ± 0.10	0.53	0.03 ± 0.09	0.45	<0.01 ± 0.02	0.09
35	COR	0.13 ± 0.15	0.52	0.57 ± 0.43	1.88	0.20 ± 0.25	1.08	0.16 ± 0.17	0.60
36	DacP	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D

¹⁾CdefPH: 4H-Cyclopenta[d,e,f]phenanthrene; ²⁾BghiF + CcdP: Benzo[g,h,i]fluoranthene + Cyclopenta[c,d]pyrene; ³⁾<0.01: less than 0.01 ng/m³; ⁴⁾Not detected.

예상과는 달리 표 4에서 장흥동 다음으로 높은 평균값을 보였으며, 그림 4에서는 전체 농도자료의 분포가 장흥동과 같은 그룹으로 분류되는 것을 알 수 있었다. 이로 미루어 볼 때 대충면 측정지점이 비록 인접한 곳에 공장은 없으나 포항과 외부를 연결하는 도로가 있어 대형 경유 차량의 통행량이 많고, 주변이 산으로 둘러싸인 분지형태여서 철강산업 지역 오염원으로부터 배출된 오염물질이 이송되어 체류되는 현상이 있을 것이라고 추정된다. 일반적으로 휘발유 차량과는 달리 경유 차량(특히 대형)은 미세먼지 및 PAH의 주요 배출

원으로 알려져 있다(Sharma *et al.*, 2007; Baek, 1999).

3.3 PAH 농도의 계절변동

TSP 농도의 계절변동과는 달리 PAH 농도는 계절 간에 농도차가 매우 확연하게 나타나는 것을 그림 5를 통해 확인할 수 있다. 이는 먼지의 농도와 입자상 PAH 농도가 비례하지 않는다는 것을 의미한다. 즉, 계절에 따라 먼지에 함유된 PAH의 양이 달라질 수 있다는 점을 의미한다. 일반적으로 PAH 물질은 화석연료의 연소와 밀접한 관계가 있으므로 난방용 연료사용이 증가하

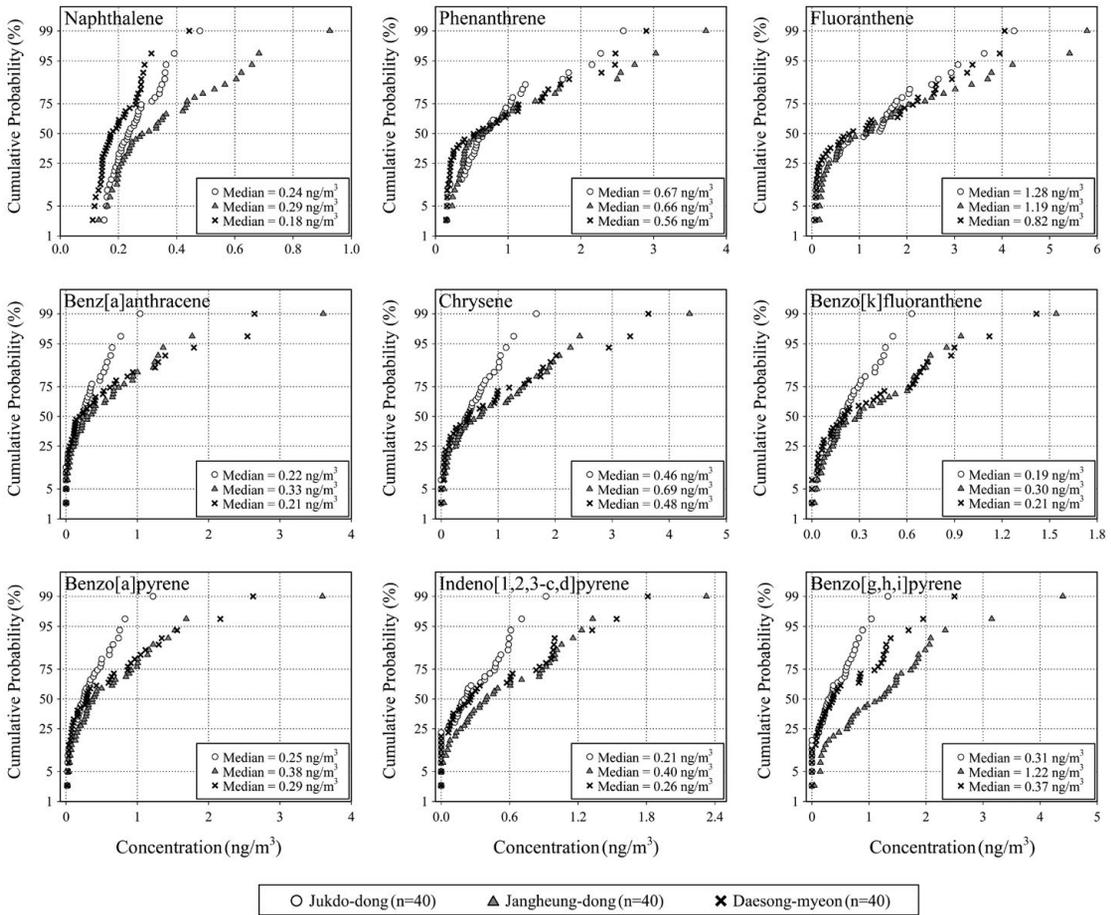


Fig. 4. Comparison of cumulative distributions of PAH for each site.

는 동절기에는 농도가 높고 하절기에는 낮게 나타난다고 알려져 있다(Jang *et al.*, 2010; Vardar *et al.*, 2008; Sharma *et al.*, 2007). 겨울철 난방연료의 사용량뿐만 아니라 반휘발성물질(SVOC)인 PAH는 상분배 정도가 기온에 따라 달라지는 특성 때문에 저분자 PAH의 경우 여름철에는 증기상으로 존재하는 비율이 높아져 결과적으로 겨울철에 비해 농도가 낮게 나타날 수 있다(Baek and Choi, 1998). 또한 기온이 낮을수록 경유나 휘발유 차량의 cold start에 따른 불완전연소생성물 발생량이 많아지는 현상(Weilenmann *et al.*, 2009)도 겨울철 PAH 농도 상승에 영향을 미친 것으로 볼 수 있다. 이러한 PAH의 동고하저형 계절적 특성은 본 연구에서도 유사하게 나타났다.

그림 5에서 볼 수 있듯이 4계절 중 겨울철의 PAH 농도가 가장 높았으며 평균농도는 봄철에 비해 약 3배, 가을철에 비해 약 2배 정도 높았다. 여름철의 PAH 농도가 가장 낮게 나타났는데, 이는 난방용 화석연료의 사용량 감소, 기온 상승에 의한 증기상 PAH의 분율 증가 및 강우로 인한 세정효과 등의 영향을 받았기 때문이라고 판단된다. 분석 시 검출빈도가 가장 높은 B[b+j]F, FLRTH, PYR의 경우 겨울철 농도가 다른 계절에 비해 2~4배 정도 높게 나타났다. BaP의 경우 겨울철 농도가 다른 계절에 비해 2~10배 높았으며, 특히 여름철에 비해 약 10배 정도로 나타났다. 저분자인 NPHL의 경우는 여름철과 겨울철의 농도차이가 다른 물질에 비해 적은 것을 알 수 있다. 이는 저분자 PAH

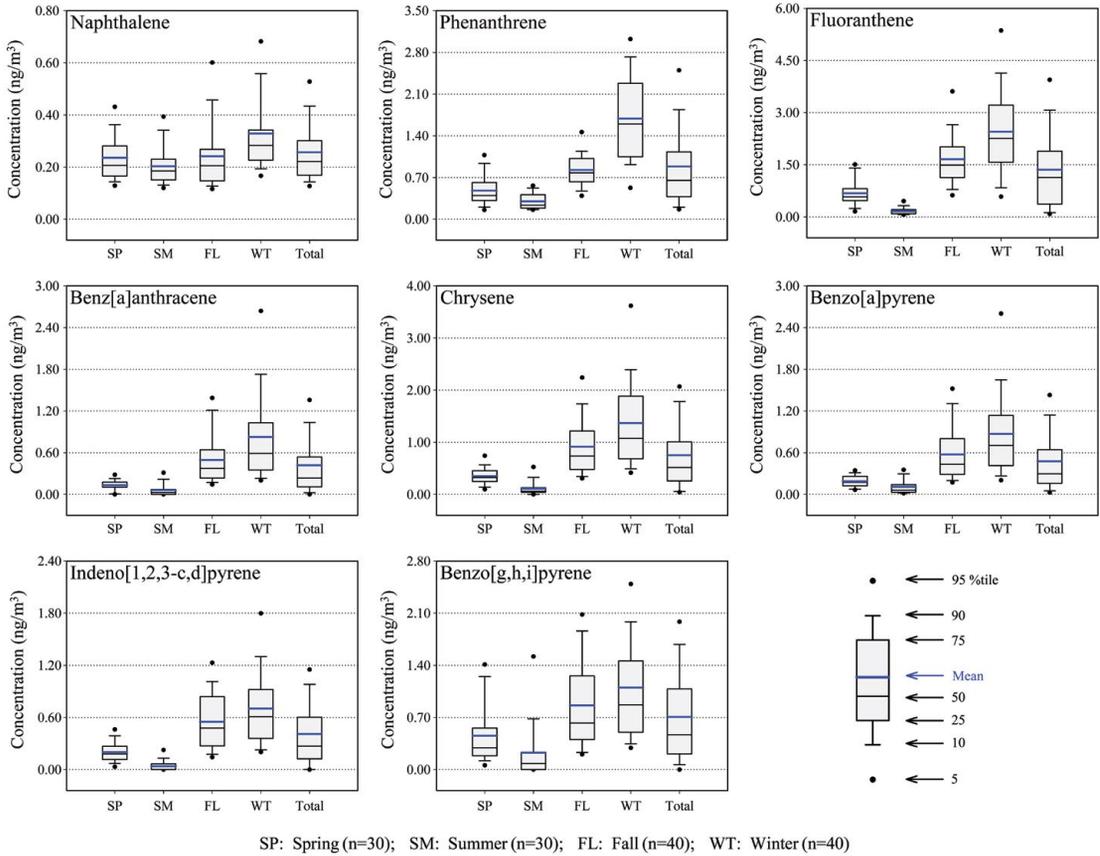


Fig. 5. Comparison of seasonal concentrations of PAH.

의 경우 주로 증기상으로 존재하기 때문에 (Baek and Choi, 1998) 입자상 PAH만 채취한 본 연구의 결과로는 정확한 계절별 농도 특성을 확인하기는 어렵다고 판단된다.

3.4 본 연구의 측정결과와 타 지역과의 비교

타 지역에서 수행된 2007년 시화·반월, 2008년 여수·광양, 2009년 울산의 지점별 PAH 측정결과 (NIER, 2010, 2009, 2007)와 본 연구의 결과를 비교하여 표 5에 나타내었다. 포항지역의 PAH에 대한 오염도를 다른 지역과 상대적으로 비교해 본 결과, 공업지역의 경우 포항과 마찬가지로 철강산업단지를 포함하고 있는 광양지역과 비슷한 수준이었다. 그리고 석유화학산업이 주종을 이루고 있는 여수와 울산보다 포항의 공업지역(장흥동)의 PAH 농도가 다소 높은 것으로 나

타났는데, 이는 포항지역의 산업특성 때문인 것으로 추측할 수 있다. 주거지역만을 비교할 경우 포항이 울산보다는 높게 나타났지만 다른 지역들에 비해서는 대체로 낮은 것으로 나타났다.

4. 요약 및 결론

본 연구에서는 2010년 4월부터 4계절에 걸쳐 철강산업도시로 알려진 포항에서 4개의 지점을 선정하여 대기 중 TSP에 함유된 PAH 농도를 조사하였으며 그 결과를 요약하면 아래와 같다.

첫째, TSP의 경우 전반적으로 철강산업 내에 위치한 지점에서 나머지 3개의 측정지점에 비해 농도가 높게 나타났다. 그러나 측정지점 간의 농도변동 경향은 매

Table 5. Comparison of PAH concentration with other regions.

PAH (ng/m ³)	Sihwa&Banwol		Yeosu		Gwangyang		Ulsan		Pohang (this study)			
	Site type	Ind. ¹⁾	Res. ²⁾	Ind.	Res.&Ind.	Res.&Ind.	Res.	Ind.	Res.	JD ³⁾ (Res.)	JH ⁴⁾ (Ind.)	DS ⁵⁾
Year	2007	2007	2008	2008	2008	2008	2009	2009	2010	2010	2010	2010
n	96	96	40	40	40	40	64	96	40	40	40	40
PHEN	1.1	1.0	0.6	0.8	1.0	0.8	0.5	0.7	0.8	1.0	0.8	
ANTHR	<0.01 ⁶⁾	<0.01	<0.01	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	N.A
FLRTH	2.3	1.9	1.1	1.4	1.6	1.6	0.7	0.9	1.3	1.5	1.3	
PYR	2.2	1.7	0.8	1.2	1.3	1.3	0.7	0.8	0.8	1.4	1.0	
BaA	1.2	1.0	0.3	0.6	0.6	0.7	0.3	0.4	0.3	0.5	0.5	
CHRY	2.3	2.0	0.6	0.8	0.9	1.0	0.4	0.4	0.5	0.9	0.8	
BbF			0.9	1.4	1.6	1.6	0.7	0.7	0.4	0.7	0.7	
BkF	5.0	4.4	0.2	0.4	0.4	0.5	0.2	0.2	0.2	0.4	0.3	
BaP	1.7	1.4	0.4	0.7	0.7	0.8	0.3	0.3	0.3	0.6	0.5	
PRN	0.2	0.1	0.0	0.1	0.1	0.1	N.A ⁷⁾	0.1	N.A	0.1	0.1	
I123P	1.3	1.1	0.3	0.5	0.5	0.6	0.3	0.3	0.3	0.5	0.4	
DahA	0.1	<0.01	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	N.A	0.1	0.1	
BghiP	2.0	1.8	0.4	0.6	0.7	0.8	0.6	0.4	0.4	1.2	0.6	
COR	0.6	0.4	0.1	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.1	0.6	0.2	

¹⁾Industrial area; ²⁾Residential area; ³⁾Jukdo-dong; ⁴⁾Jangheung-dong; ⁵⁾Daesong-myeon; ⁶⁾<0.01 ng/m³; ⁷⁾Not available.

우 유사하게 나타나 4 지점 모두 동일 대기영향권에 포함된다고 판단된다. 계절별 비교에서는 가을철에 가장 높은 농도로 나타났으며 봄철, 겨울철, 여름철 순으로 낮아지는 경향을 보였다.

둘째, 입자상 PAH의 농도 역시 철강산단 내에 위치한 지점이 가장 높은 농도를 나타내었다. 이는 주변 오염원에 의한 국지적 배출 영향을 많이 받기 때문이라고 판단된다. 전반적으로 PAH 평균농도가 가장 낮게 나타난 곳은 주거·상업지역에 위치한 지점이었다. BaP의 경우 공업지점의 평균농도가 0.63 ng/m³로서 주거·상업지점의 0.32 ng/m³에 비해 약 2배 높은 수준으로 나타났다.

셋째, 연소과정에서 주로 생성되며 온도의 영향을 받는 입자상 PAH의 농도는 TSP의 계절별 특성과는 다르게 동절기인 겨울철이 가장 높게 나타났다. 겨울철의 평균농도는 봄철과 가을철에 비해 각각 약 3배, 2배 정도 높았다. 여름철의 PAH 농도가 가장 낮게 나타난 것은 동절기에 비해 난방 등의 연료 사용량이 적기 때문이라고 판단된다. BaP의 경우 겨울철이 다른 계절과 비교해 2~10배 정도로 높게 나타났다.

넷째, 본 연구의 측정대상 지역인 포항시의 PAH 농도와 이전에 수행된 다른 지역의 결과를 비교했을 때, 공업지역은 다소 높은 편이었으나 주거지역은 상대적으로 낮은 편인 것으로 나타났다. 포항의 공업지역의

PAH 농도가 다른 지역 공업지역보다 높게 나타난 것은 포항시의 주된 산업구조가 화석연료를 많이 사용하는 철강산업과 관련이 있는 것으로 판단된다. 그러나 포항지역의 경우 철강산단의 화석연료 사용뿐만 아니라 철강을 운송하기 위한 대형 경유 차량의 운행이 많은 것도 높은 PAH 농도를 나타내는 원인이라고 판단된다.

마지막으로, 본 연구에서 파악한 PAH의 분포특성과 거동에 관한 정보는 대기환경관리를 위한 기초자료로 활용될 수 있으나, 향후 환경보건학적 관점에서 대기 관리의 적절성을 확인하기 위해서는 PAH뿐만 아니라 VOC와 중금속 등 유해대기오염물질에 대한 상시 모니터링 체계를 구축할 필요가 있다.

감사의 글

본 연구는 환경부의 재원으로 경북지역환경기술개발센터의 지원을 받아 2010년도 연구비 지원사업으로 수행되었음(과제고유번호: 1485008809).

References

Armstrong, B.G., Hutchinson, E., Fletcher, T. (2002) Cancer

- risk following exposure to polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs): a meta-analysis, Research Report No 068, Health and Safety Executive, Sudbury. <http://www.hse.gov.uk/research/rrhtm/rr068.htm> (accessed on Dec. 28, 2017).
- Baek, S.O., Choi, J.S. (1998) Effect of ambient temperature on the distribution of atmospheric concentrations of polycyclic aromatic hydrocarbons in the vapor and particulate phases, *Journal of Korea Air Pollution Research Association*, 14(2), 117-131. (in Korean with English abstract)
- Baek, S.O. (1999) Atmospheric Polycyclic Aromatic Hydrocarbons - Environmental Implications, *Journal of Korean Society for Atmospheric Environment*, 15(5), 525-544. (in Korean with English abstract)
- Baek, S.O., Heo, Y.K., Park, Y.H. (2008) Characterization of Concentrations of Fine Particulate Matter in the Atmosphere of Pohang Area, *Journal of Korean Society of Environmental Engineers*, 30(3), 302-313. (in Korean with English abstract)
- International Agency for Research on Cancer (IARC) (2012) Chemical Agents and related occupation: a review of human carcinogens, Benzo[a]pyrene (IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans Vol.100F: 111-144), Lyon, <https://monographs.iarc.fr/ENG/Monographs/vol100F/mono100F.pdf> (accessed on Mar. 5, 2018).
- Jang, J.D., Shin, S.H., Jo, W.K. (2010) Characteristics of Particulate Atmospheric Polycyclic Aromatic Hydrocarbons Pollution in Residential/Roadside Areas of Metropolitan Cities and a Background Area, *Journal of the Environmental Sciences*, 19(7), 861-869. (in Korean with English abstract)
- Jung, J.H., Lee, H.D., Jeon, S.B., Yoo, J.K., Shon, B.H. (2012) Chemical Characteristics and Particle Size Distribution of PM10 in Iron and Steel Industrial Complex, *Journal of Korea Academia-Industrial cooperation Society*, 13(11), 5601-5609. (in Korean with English abstract)
- Kim, K., Jahan, S.A., Kabir, E., Brown, R.J.C. (2013) A review of airborne polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and their human health effects, *Environment International*, 60, 71-80.
- Korea Meteorological Office (KMO) (2010) Automatic Weather Stations (AWS), http://www.weather.go.kr/weather/observation/aws_table_popup.jsp (accessed on Dec. 28, 2017).
- Kuo, C.Y., Hsu, Y.W., Lee, H.S. (2003) Study of human exposure to particulate PAHs using personal air samplers, *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 44, 454-459.
- Liberti, L., Notarnicola, M., Primerano, R., Zannetti, P. (2006) Air pollution from a large steel factory: polycyclic aromatic hydrocarbon emissions from coke-oven batteries, *Journal of the Air & Waste Management Association*, 56(3), 255-260.
- National Institute of Environmental Research (NIER) (2007) Hazardous Air Pollutants Monitoring in Sihwa-Banwol Area (II). Final Report, 412pp.
- National Institute of Environmental Research (NIER) (2009) Hazardous Air Pollutants Monitoring in Yeosu-Gwangyang Area. Final Report, 356pp.
- National Institute of Environmental Research (NIER) (2010) Hazardous Air Pollutants Monitoring in Ulsan Area. Final Report, 308pp.
- Seo, Y.K., Park, D.K., Baek, S.O. (2009) Evaluation of a method for the measurement of PAHs in the ambient atmosphere - focusing on high volume sampling and GC/MS analysis, *Korean Journal of Environmental Health*, 35(4), 322-333. (in Korean with English abstract)
- Sharma, H., Jain, V.K., Khan, Z.H. (2007) Characterization and source identification of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in the urban environment of delhi, *Chemosphere*, 66(2), 302-310.
- U.S. Environmental Protection Agency (US EPA) (1999) Compendium of methods for the determination of toxic organic compounds in ambient air, Compendium Method TO-13A, 2nd Ed., EPA/625/R-96/010b, <https://www3.epa.gov/ttn/amtic/files/ambient/airtox/to-13arr.pdf> (accessed on Mar. 5, 2018).
- Vardar, N., Esen, F., Tasdemir, Y. (2008) Seasonal concentrations and partitioning of PAHs in a suburban site of bursa, turkey, *Environmental Pollution*, 155, 298-307.
- Weilenmann, M., Favez, J.Y., Alvarez, R. (2009) Cold-start emissions of modern passenger cars at different low ambient temperatures and their evolution over vehicle legislation categories, *Atmospheric environment*, 43(15), 2419-2429.
- Yang, H., Lai, S., Hsieh, L., Hsueh, H., Chi, T. (2002) Profiles of PAH emission from steel and iron industries, *Chemosphere*, 48(10), 1061-1074.
- Yang, H., Lee, W., Chen, S., Lai, S. (1998) PAH emission from various industrial stacks, *Journal of Hazardous Materials*, 60(2), 159-174.