

철강산업도시 포항지역 유해대기오염물질의 오염특성 (II) - 휘발성유기화합물

Characteristics of Hazardous Air Pollutants in the Steel Industrial City, Pohang (II) – Volatile Organic Compounds

김민지 · 서영교¹⁾ · 조병윤²⁾ · 백성옥*

영남대학교 환경공학과, ¹⁾국립환경과학원, ²⁾대구시보건환경연구원
(2018년 1월 16일 접수, 2018년 3월 6일 수정, 2018년 3월 7일 채택)

Min-ji Kim, 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 6 March 2018, accepted 7 March 2018)

Abstract

We performed this study to investigate the spatial, seasonal, and daily variations of the concentrations of volatile organic compounds (VOCs) in Pohang, where large steel industrial complexes are located. Ambient air sampling was undertaken at 4 sites during 4 seasons. Each sample was taken for 4 hours continuously for 8 consecutive days per season at each site. Three sites were located within the Pohang city, but one as a control site in Gyeongju. A total of 72 individual VOCs were determined by thermal desorption coupled with GC/MS, including aliphatics, aromatics, carbonyls and halides. The most abundant VOC was toluene, being followed by ethylbenzene and xylenes. Benzene concentrations (c.a. 0.7 ppb) were found to be much lower than the national ambient standard of 1.5 ppb. Overall, the VOCs levels in Pohang appeared to be lower than other national industrial complexes in Korea such as Shiwha-Banwol, Yeosu-Gwangyang, Gumi, and Ulsan. This implies that steel industry may not give significant impacts on the atmospheric levels of VOCs as much as petrochemical, electronic, and/or textile industries, where large amounts of organic solvents are used.

Key words : VOC, BTEX, Steel industry, Solvents, Fugitive emissions

1. 서 론

최근 들어 ‘삶의 질’ 향상에 대한 욕구가 증대되면서 국민건강에 직접적인 영향을 미치는 환경 유해물질에 대한 관리의 필요성이 크게 부각되고 있다. 특히 유해

*Corresponding author.

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

성대기오염물질(Hazardous Air Pollutants, 이하 HAPs)의 경우 암을 유발시키는 환경요인이라는 직·간접적인 증거가 늘어감에 따라 많은 관심이 모아지고 있다(Baek and Jeon, 2013).

우리나라 환경부는 HAPs의 개념을 일반대기오염물질과 구분하여 '특정대기유해물질'로 규정하며, 최근에는 위해성 중심의 체계적인 대기오염물질 관리를 위해 「대기환경보전법」을 개정(2012.5.23)하여 64종의 '대기오염물질', 43종의 '유해성대기감시물질' 및 35종의 '특정대기유해물질'로 세분화하였다(MOE, 2015). 또한, 국립환경과학원에 대기오염물질 심사·평가위원회를 구성하여 매년 물질독성, 생태계에 미치는 영향, 대기 중 배출량, 오염도 등 대기오염물질의 위해성을 심사·평가하여 신규 물질 지정 및 재분류 하도록 하는 등 지정·관리를 체계화하였다.

이와는 별도로 환경부는 약 400여 종의 유해화학물질 관리대상을 PRTR(Pollutant release and transfer register, 이하 PRTR) 보고대상물질로 선정하여 그중에서 환경적 중요성이 높은 48종을 관리 우선순위 물질로 도출하였다(MOE, 2000). 이 중에서 약 70%를 차지하고 있는 물질이 휘발성유기화합물(Volatile Organic Compounds, 이하 VOCs)의 범주에 속하며, VOCs 그룹은 휘발성이라는 특성으로 인해 굴뚝이나 배기구와 같은 점배출원을 통한 배출량외에 비산배출(fugitive emission)로 인한 배출량이 전체의 60% 이상 차지하고 있어 관리와 제어가 더욱 어려운 항목으로 인식되고 있다(MOE, 2016). VOCs는 할로겐화 탄화수소류나 방향족 탄화수소류와 같이 인체에 독성을 미치는 물질뿐만 아니라 올레핀족과 같이 독성은 약하더라도 대기 중에서 지표면 오존 생성에 깊이 관여하는 물질들이 많아 90년대 초부터 전 세계적으로 관심을 받고 있다(Field *et al.*, 1992). 환경부는 2004년부터 국가 유해대기측정망을 통해 월 1회 VOCs를 측정하고 있으며 도시지역은 주거 및 도로변에 19개소를, 산단지역은공단인근지역에 8개소를 설치하여 운영 중에 있다('11년 12월 말 기준; MOE, 2012).

대규모 철강관련 산업이 입지하고 있는 포항지역의 경우 2009년 4월 시민단체가 지역주민의 환경보건에 대한 청원을 제기한 바 있어(Choi, 2009) 포항지역의 VOCs, 다환방향족탄화수소, 중금속 등 HAPs의 오염에 관한 실태조사는 사회적으로도 매우 민감하고 중요

한 사안이다. 포항지역은 공단지역과 주거지역이 인접해있어 대기오염으로 인한 지역주민들의 건강 위해성에 나쁜 영향을 미칠 요인들이 잠재되어 있을 가능성이 높다.

아황산가스나 부유먼지와는 달리 VOCs의 경우 전자산업의 trichloroethylene, 석유화학산업의 benzene과 같이 산업의 유형에 따라 특징적으로 나타나는 물질들이 매우 다양한 양상을 보이며, 산업체 이외에 자동차 배기가스와 도로 등 일상적인 생활환경에서도 항상 배출된다. 일반적으로 철강산업은 석탄과 광물들을 많이 사용하므로 다른 물질보다 미세먼지와 같은 입자상 오염물질과의 관련성이 높은 것으로 알려져 이들 물질에 대한 조사연구는 비교적 많이 수행되었다(Choi and Baek, 2016; Jung *et al.*, 2012; Baek *et al.*, 2008, 1997). 반면에 제철·철강산업단지 대기 중 유해성 VOCs에 관해서는 오래전에 수행된 비교적 단편적인 연구(Baek *et al.*, 2005) 외에는 종합적이고 체계적인 조사연구가 매우 부족한 실정이다. 따라서 본 연구에서는 포항지역을 중심으로 주거지역, 주거·상업지역, 공업지역 및 대조지역 등 4개 지점을 선정하여 각 지점별로 4계절에 걸쳐 대기 중 유해성 VOCs의 오염특성을 파악하여 향후 이 지역에서 유해대기오염물질 측면에서의 대기환경관리를 위한 과학적인 정보를 제공하고자 하였다.

2. 재료 및 방법

2.1 측정지점 및 기간

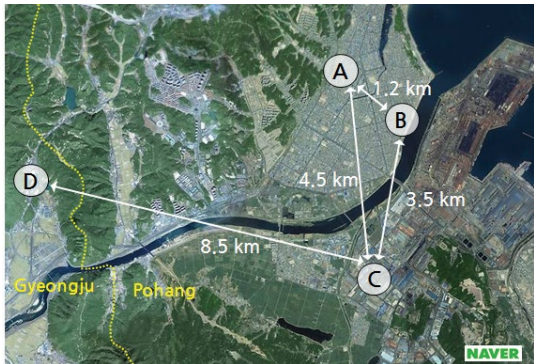
본 연구는 포항지역에서 주변 환경의 영향으로 VOCs 오염정도가 다를 것으로 예상되는 3개 지점(해도동, 장흥동, 죽도동)을 선정하였으며 대조지점으로 포항의 영향권에서 벗어난 경주지역의 1개 지점(위덕대학교 캠퍼스 내)을 선정하였다(그림 1). 각 지점에서 측정 장비는 2~4층 정도 높이의 건물 옥상에 설치하였다. 죽도동 측정소의 경우 주거와 상업지역을 대표하는 지점으로서 환경부에서 운영하는 도시대기측정소 및 대기중금속 측정망이 설치되어 있으며, 인근에 왕복 6차선 도로가 위치해 있다. 해도동의 경우 포항철강산단 서쪽으로 가장 인접한 지점으로 전형적인 주거지역이며 산단의 배후지역이라고 할 수 있다. 장흥동

의 경우 포항철강산단 내 위치한 공장 2층 건물 옥상에 위치하고 있으며 주변에는 철판·철근 가공공장이 밀집해 있고 도시대기/유해대기/중금속 측정망이 설치되어 있다. 대조지점의 경우 비교적 쾌적한 환경의 대학 캠퍼스 내 건물 실내에서 시료채취라인을 통하여 외부공기를 채취하였다.

본 연구 시료채취기간은 가을철(2010년 11월 4일~12일), 겨울철(2010년 12월 14일~22일), 봄철(2011년 4월 26일~5월 4일), 여름철(2011년 8월 31일~9월 8일)로 각 계절별로 8일간 연속 측정하였다. 시료채취는 전 측정지점에서 각 시료당 4시간 씩 1일 6회 측정하여 일간변동과 일중변동을 파악하고자 하였다.

2.2 측정기간 중 기상개황

본 연구에서는 VOCs 농도에 미치는 기상요인의 영향을 파악하기 위하여 시료채취기간과 동일한 기간의 기상자료를 수집하여 표 1에 나타내었다. 기상자료는



A: Jukdo-dong; B: Haedo-dong; C: Jangheung-dong; D: Uiduk University

Fig. 1. Locations of sampling sites (the picture was taken form Naver).

포항기상대의 기온, 풍속, 강수량 및 주풍향에 대해 계절별로 나타내었다(KMA, 2011). 봄철에는 상대적으로 강수량이 많았으며 계절별 주풍향은 겨울과 봄철은 남풍계열이, 가을철은 서풍, 여름철은 북풍으로 나타났다.

2.3 측정방법

2.3.1 시료채취방법

본 연구는 대기공정시험법 및 미국 EPA TO-17 분석방법의 근본 원리와 특성에 준하는 동일한 방법을 채택하여 수행하였다(US EPA, 1997). VOC 시료의 연속 채취를 위하여 MTS-32 (Multiple Tube Sampler 32, Markes Inc., UK)와 Flec Air pump 1001 (Field and Laboratory Emission Cell, Chematec Inc., Denmark)을 사용하여 약 100 mL/min의 유량으로 총 24 L의 공기를 채취하였다. VOC 시료채취용 매체로는 대기환경에 존재하는 여러 종류의 VOC에 대해 우수한 흡착능과 탈착능을 가지는 Carbograph 1TD (40/60 mesh, Markes Inc., UK) 280 mg과 Carbograph 2TD (40/60 mesh, Matkes Inc., UK) 120 mg을 이중으로 충전한 스테인레스 스틸 흡착관(1/4"×9 cm, Perkin Elmer, UK)을 사용하였다. 일반적으로 한 종류의 흡착제를 충전하는 것보다 다양한 흡착제의 조합을 이용하는 것이 측정대상 물질의 범위를 보다 넓게 할 수 있으며, 회수율 측면에서도 유리하다(Ma *et al.*, 1997; Oliver *et al.*, 1995; Heavner *et al.*, 1992). 시료채취 전 모든 흡착관은 자동전처리 장치 TC-20 (Thermal Conditioner, Markes Inc., UK)을 이용하여 고순도 헬륨가스가 분당 80 mL/min으로 흐르는 조건 하에서 온도와 시간을 여러 단계로 설정하여 전처리 과정을 수행하였다. 이후 1/4" swagelok 타입의 마개와 PTFE farrell로 막고, 2중 밀봉을

Table 1. Seasonal weather conditions in Pohang from 2010 to 2011.

Date	Temperature ¹⁾ (°C)			Wind speed ¹⁾ (m/sec)			Rainfall ²⁾ mm	Prevailing wind direction
	Mean ± SD ³⁾	Min ⁴⁾	Max ⁵⁾	Mean ± SD	Min	Max		
Fall (2010.11.4.~11.12.)	11.9±3.2	7.2	16.8	2.7±1.1	0.7	4.6	10.0	WSW
Winter (2010.12.14.~12.22.)	4.4±2.9	0.2	8.9	2.0±0.9	0.4	3.7	0.0	SW
Spring (2011.4.26.~5.4.)	15.9±2.5	12.3	20.3	2.4±1.0	0.6	4.5	58.5	S
Summer (2011.8.31.~9.8.)	24.4±2.0	21.6	27.7	2.2±0.8	0.8	3.7	5.0	N

¹⁾1-hour data were averaged; ²⁾8 days accumulated data; ³⁾Standard deviation; ⁴⁾Minimum; ⁵⁾Maximum.

Table 2. Operating conditions of thermal desorption (TD) and GC/MSD for VOCs analysis.

TD	ULTRA/UNITY (Markes, UK)		GC/MSD	HP6890/HP 5973 (Hewlett Packard, USA)			
Ultra	Pre purge	1 min	Oven	Oven ramp	°C/min	Temp. (°C)	Hold time
	Primary desorption time	10 min		Initial	-	50	10 min
	Primary desorption flow	50 mL/min		Ramp 1	5	250	5 min
	Primary desorption temp.	300°C		Post run	-	250	5 min
			Total run time		60 min		
Unity	Cold trap hold time	5 min	Column	Restek, Rtx®-1 capillary column (105 m × 0.32 mm × 1.5 µm)			
	Cold trap high temp.	320°C		Flow	1.13 mL/min		
	Cold trap low temp.	- 10°C					
	Cold trap packing	Tenax TA + Carbopack B	MSD	Detector type		Quadrupole	
	Min. Pressure	12 psi		Quadrupole temp.		150°C	
	Inlet split	No		MS Source temp.		230°C	
	Outlet split	10 mL/min		Mass range		35~300 amu	
Flow path temp.	180°C	Electron energy (EM)		70 eV			

위해 유리바이알에 넣고 septum이 있는 마개로 닫은 후 각 측정지점별 시료채취에 사용하였다. 1지점 1계절당 시료 수는 48개로 본 연구에서 채취된 시료의 수는 총 768개이다.

2.3.2 시료분석방법

표준시료 및 현장시료의 VOC 대상물질의 분석에는 자동열탈착 장치(ULTRA/UNITY, Markes Inc., UK)와 GC칼럼(Rtx-1, 0.32 mm × 105 m × 1.5 µm, RESTEK INC., USA)으로 직접 연결된 GC/MSD(HP6890/5973, Hewlett Packard, USA) 시스템을 사용하였으며, 자동열탈착 장치에 사용된 cold trap의 성능은 이전 연구에서 나타내었다(Son *et al.*, 2009). 자동열탈착 장치와 GC/MSD 분석 조건은 표 2에 나타내었다.

VOCs 농도 정량을 위해 Supelco사의 TO-14A, 15용 VOC 62종의 표준혼합시료(공칭 1 ppm)를 사용하였으며, 표준혼합시료에 포함되어 있지 않은 glycol ether류와 phenol, aniline, epichlorohydrin, nitrobenzene, DMF의 정성·정량 분석에는 각각의 개별물질 원액을 methanol로 희석하여 표준용액(각 물질별 100 µg/µL 수준)을 제조하여 사용하였다. Naphthalene은 VOC 13종이 각 2,000 µg/mL씩 함유되어 있는 VOC Mix 2 표준혼합액(EPA VOC Mix 2, Supelco Inc., USA)을 methanol로 희석하여 표준용액(100 µg/µL)을 제조하여 사용하였다. 본 연구에서 사용한 액상의 표준물질은 총 전칼럼용 GC injector로 주입시켜 기화시킨 후 injector

출구에 연결된 흡착관에 재흡착되게 하였다(Baek, 1996).

2.4 측정 정도관리

본 연구에서 VOCs를 측정함에 있어 자료의 신뢰성 검증이라는 목적을 달성하고 시료채취 및 분석에 사용된 흡착관, 열탈착 및 GC/MSD의 전반적인 성능을 평가하기 위해 시료의 검출저한계(Method Detection Limits, 이하 MDL), 분석방법의 재현성 및 실제 현장에서의 중복 시료채취를 통한 중복재현성을 평가하였다. 저 농도 수준의 자료에 대한 신뢰성 검증을 위해 각 분석대상물질의 MDL을 추정하였다. 미국 EPA TO-17에 따르면 MDL 값이 0.5 ppb 이내의 수준을 권고하고 있으며, 본 연구 결과 대부분의 VOCs에 대하여 0.01~0.06 ppb의 범위로 나타났다. VOCs 분석방법의 재현성은 표준혼합시료에 대한 감응계수(Response Factor, 이하 RF)에 대한 상대표준편차(Relative Standard Deviation, 이하 RSD)로 평가하였다. 표준시료를 이용한 외부보정법에 대한 재현성 평가는 표준물질 100 ng (benzene기준)을 함침하여 하루 중 7회 분석하여 평가한 결과 대부분의 RSD가 20% 이내로 나타났으며 미국 EPA TO-17에서 제시하고 있는 권고치 20%를 만족하였다.

한편, 실제 현장에서 시료채취에 사용되는 서로 다른 흡착관 시료 간의 중복재현성을 평가하기 위하여 동일한 지점에서 동일한 조건으로 시료를 채취하여 동

Table 3. Concentrations (in ppb) of selected VOCs in Pohang and Gyeongju.

VOC	Pohang									Gyeongju		
	Jukdo-dong (n = 192)		Haedo-dong (n = 192)		Jangheung-dong (n = 192)		Total (n = 576)			Uiduk university (n = 192)		
	Mean ± SD ¹⁾	Max ²⁾	Mean ± SD	Max	Mean ± SD	Max	Mean ± SD	Max	DF ³⁾	Mean ± SD	Max	DF
1,3-Butadiene	<0.01±0.00	0.09	ND ⁴⁾		<0.01±0.00	0.06	<0.01±0.00	0.09	0.3	ND		
MTBE ⁵⁾	0.31±0.28	1.49	0.37±0.38	3.31	0.13±0.12	0.64	0.27±0.30	3.31	97.9	0.10±0.09	0.46	90.6
Hexane	0.24±0.21	1.12	0.30±0.22	1.06	0.63±2.08	24.89	0.39±1.22	24.89	99.5	0.26±0.20	1.96	99.5
Chloroform	<0.01±0.01	0.06	<0.01±0.01	0.06	<0.01±0.02	0.09	<0.01±0.01	0.09	20.3	<0.01±0.00	0.04	16.7
Benzene	0.43±0.33	2.18	0.46±0.37	2.72	0.76±0.70	4.39	0.55±0.52	4.39	100.0	0.45±0.31	1.58	100.0
TCE ⁶⁾	0.06±0.11	0.58	0.06±0.10	0.45	0.10±0.14	0.90	0.07±0.12	0.90	51.2	0.12±0.19	1.09	69.3
Toluene	1.42±1.80	18.06	1.34±1.36	7.19	2.64±3.17	22.85	1.80±2.32	22.85	100.0	1.64±1.30	6.75	100.0
Ethylbenzene	0.25±0.27	1.53	0.24±0.22	1.20	1.25±1.47	8.87	0.58±0.99	8.87	99.7	0.29±0.21	1.07	100.0
<i>m,p</i> -Xylenes	0.41±0.48	3.39	0.41±0.40	2.25	3.18±5.82	35.91	1.33±3.62	35.91	100.0	0.56±0.42	1.93	100.0
Styrene	0.03±0.04	0.51	0.02±0.03	0.12	0.07±0.13	1.24	0.04±0.08	1.24	75.2	0.30±0.33	1.43	99.0
124TMB ⁷⁾	0.08±0.10	0.87	0.07±0.07	0.45	0.47±0.89	7.80	0.21±0.55	7.80	100.0	0.30±0.18	0.90	100.0
Naphthalene	0.05±0.06	0.40	0.03±0.04	0.45	0.29±0.67	3.93	0.12±0.41	3.93	98.6	0.06±0.05	0.19	100.0

¹⁾Standard Deviation; ²⁾Maximum; ³⁾Detection Frequency (%); ⁴⁾Not detected; ⁵⁾Methyl tert-butyl ether; ⁶⁾Trichloroethylene; ⁷⁾1,2,4-Trimethylbenzene.

일한 방법으로 분석한 후 두 측정결과의 일치성 (Duplicate Precision, 이하 DP)을 조사하였다. 즉, 중복 재현성 = $(|X_1 - X_2|/X) \times 100$ (%)로 표현되며, 여기서 X_1 은 첫 번째 시료의 측정치, X_2 는 두 번째 시료의 측정치, X 는 두 시료의 평균값을 나타낸다. 본 연구에서는 총 25쌍의 시료를 동일한 분석방법으로 분석한 결과 전반적으로 benzene, toluene, TCE 등과 같이 환경적으로 중요한 독성 VOCs 물질들은 평균중복재현성이 20% 이내의 양호한 결과를 나타냈다. EPA TO-17 시험법에 따르면 중복재현성은 30% 이내 수준을 유지하도록 권고하고 있다(US EPA, 1997).

3. 결과 및 고찰

3.1 포항지역 VOCs 농도의 지역별 분포

본 연구에서는 총 72종의 VOCs를 정성·정량 분석하였다. 그러나 본 논문에서는 이들 물질 중 위해성 측면에서 환경학적 관심사가 높고 빈번히 검출되었거나 고농도를 나타낸 물질들을 위주로 표와 그림으로 나타내었다. 표 3에는 각 측정지점에서의 평균, 표준편차, 최댓값 및 검출빈도를 나타내었다. 포항지역과 대조지점 전체자료를 살펴보면 BTEX 그룹(benzene, toluene, ethylbenzene, *m,p*-xylenes)의 경우 99% 이상의 검출빈도를 보여 대기 중에서 늘 상존하는 물질임을 파악할

수 있었다. Hexane의 경우 98% 이상의 높은 검출빈도를 보여 유기용제 사용 빈도가 높은 것을 알 수 있었으며, 휘발유의 연소효율 향상과 일산화탄소 배출감소를 위해 연료첨가제로 사용되는 methyl tert butyl ether(이하 MTBE)의 경우 포항지역과 대조지점 모두 검출빈도가 90% 이상인 것으로 보아 자동차 배기가스의 영향이 감지되고 있는 것을 알 수 있다.

국내 대기환경기준 설정 항목이며 국제암연구소(International Agency for Research on Cancer, 이하 IARC)에서 “사람에게 암을 일으키는 물질”인 1급 발암성 물질로 분류되어 있는 benzene은 역치(threshold value)가 없는 발암성 물질(WHO, 2000)로서 국내 연평균 환경기준은 $5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (1.5 ppb)가 적용되며, 영국과 독일은 $5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (1.5 ppb)이며, 일본이 $3 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (0.9 ppb), 프랑스가 $9 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (2.8 ppb)의 환경기준을 각각 채택하고 있다(MOE, 2012). 포항지역 benzene의 경우 장흥동이 0.76 ppb로 가장 높은 농도를 나타냈고, 장흥동을 제외한 세 지점은 약 0.4 ppb로 네 지점 모두 국내 대기환경 기준인 $5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (약 1.5 ppb)의 30~50% 수준인 것으로 조사되었다.

BTEX 그룹 중 toluene의 경우 평균 1 ppb 이상으로 나타나 측정된 VOCs 중에서는 가장 높은 농도를 나타낸 물질이며 이는 국내 다른 도시에서도 동일하게 나타나는 현상이다(MOE, 2012). 장흥동의 경우 평균 2.64 ppb, 최대 22.85 ppb로 타 지점에 비해 상대적으로

높은 농도를 나타냈으나 4개 지점 평균치에 대한 유의성 검정을 한 결과 유의수준 5%에서 유의적인 차이를 보이지는 않았다. Ethylbenzene과 *m,p*-xylene의 경우 장흥동의 농도가 각각 1.25 ppb, 3.18 ppb로 타 지점에 비해 높은 농도 수준을 나타냈으며, 두 물질의 경우 benzene과 같이 장흥동이 타 지점과 유의수준 5%에서 유의적인 차이를 보여 공업지역인 장흥동이 철강산단의 영향을 받고 있는 것으로 판단된다.

대부분의 VOCs 물질은 공업단지 내에 위치한 장흥동이 타 지점에 비해 높은 농도수준을 보였으나 주로 휘발유의 연소효율 향상과 일산화탄소 배출 감소를 위해 첨가시키는 MTBE의 경우 4차선 도로와 인접한 주거지역인 해도동에서 0.37 ppb로 가장 높은 농도를 나타내었다. Trichloroethylene (이하 TCE)의 경우 benzene과 같이 WHO에서 발암성 등급 1군으로 관리하고 있으며 유기물질을 녹이는 성질로 인해 금속제품 제조업과 기계 제조업 및 반도체 공장 등에서 많이 사용되는 물질로, 유일하게 대기환경 기준을 적용하고 있는 일본의 경우 연평균 200 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (36.6 ppb)을 적용하고 있다(IARC, 2017). 본 연구에서의 측정결과 평균농도가 약 0.1 ppb로 일본의 대기환경기준에 훨씬 못 미치는 수준으로 포항지역에서는 TCE를 사용하는 사업장의 영향은 거의 없는 것으로 보인다.

3.2 포항지역 VOCs 농도의 계절변동

그림 2에는 계절에 따른 지점 간의 농도분포 양상을 비교하기 위해 VOCs 농도자료를 box plot으로 나타내었다. 측정지점 간 계절별 농도를 살펴보면 VOCs는 계절에 따라 농도 변동 양상이 일관성 없이 다양하게 나타남을 알 수 있다. BTEX 그룹의 경우 모든 계절에서 장흥동이 가장 높은 농도 수준을 보였다. 이는 산단 지역의 영향이 다른 지점보다 강하다는 것을 대변하고 있다. 전체적으로 benzene의 경우 가을철의 농도가 가장 높았고, toluene의 경우 봄과 여름철이 높았다. 또한 ethylbenzene과 *m,p*-xylenes의 경우 여름철의 농도가 다른 계절에 비해 높은 농도 분포양상을 보였다.

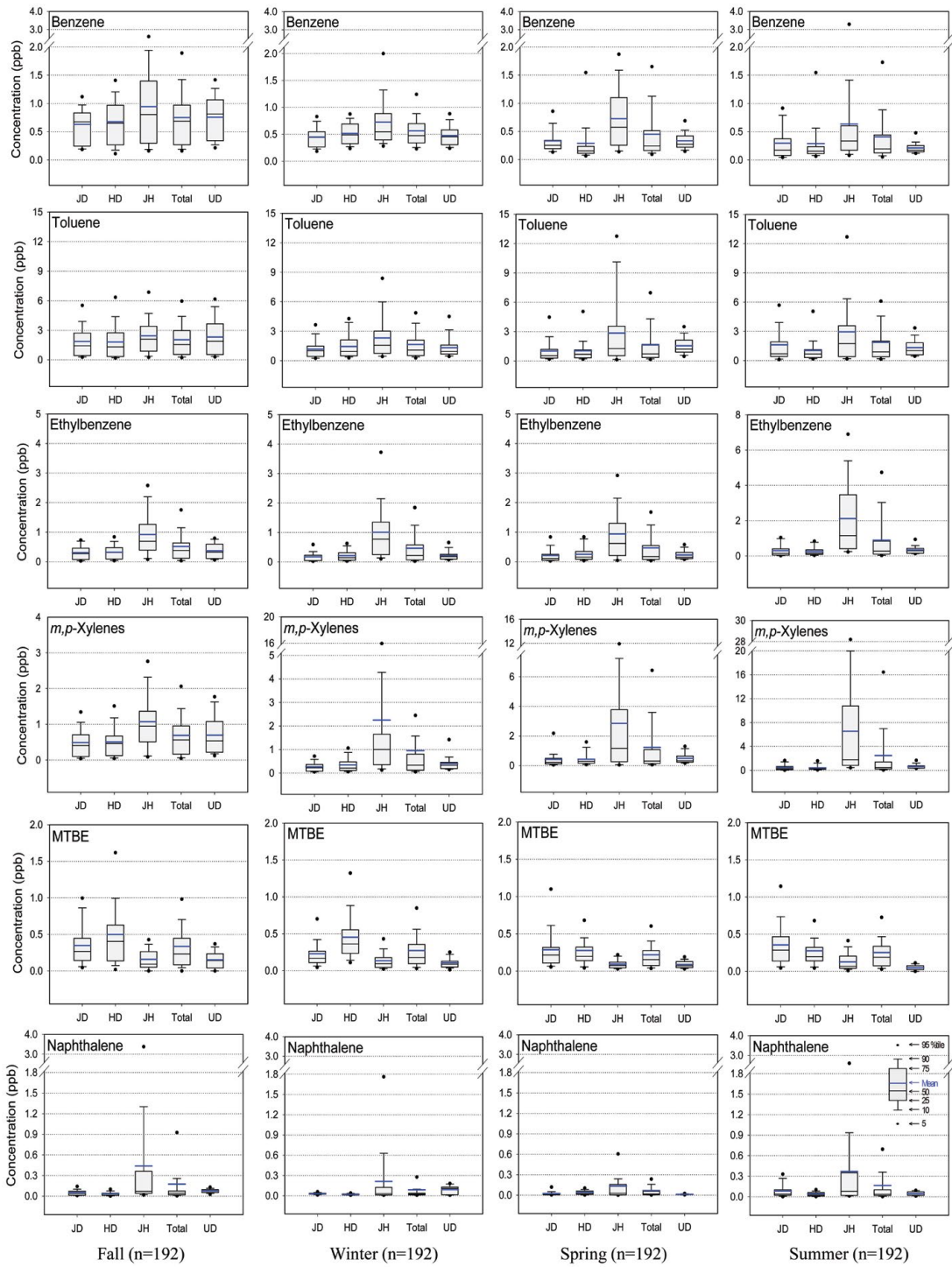
BTEX 그룹과 달리 MTBE는 가을과 겨울철이 죽도동과 해도동의 농도가 장흥동에 비해 상대적으로 높은 농도수준을 보였다. 화석연료의 불완전 연소와 밀접한 관련이 있는 다환방향족탄화수소(polycyclic aromatic hydrocarbons, 이하 PAH) 중 휘발성이 가장 강한 물질

인 naphthalene의 경우 가을과 여름철이 높았고, 장흥동이 다른 지점에 비해 상당히 높은 수준을 보였다. 장흥동의 naphthalene 농도가 높게 나타난 것은 석탄을 많이 사용하는 포항지역 제철산업의 특성과 무관하다고 할 수 없다(Back, 1999).

3.3 포항지역 VOCs 농도의 일중 변동

그림 3에는 VOCs 하루 중 농도 변동 양상을 파악하기 위해 4시간 간격으로 채취한 시료들을 평균(n=32)과 표준편차를 이용하여 나타내었다. 일반적인 대도시 교통밀집지대에서 VOCs 농도를 측정된 결과에 의하면 VOCs의 농도는 출퇴근 시간대인 아침과 저녁 무렵의 농도가 상승하고 오후의 농도가 하강하는 전형적인 낙타 등 모양의 변동 양상을 나타낸다고 알려져 있다(Kim *et al.*, 2002). 이는 산업체 영향이 크지 않은 지역에서는 VOCs 농도 변동에 자동차 배기가스가 가장 주된 요인으로 작용하고 있다는 점을 의미한다. 그러나 산업공정상 비산배출(fugitive emission)이 많은 산단 지역에서는 VOCs 농도 변동 양상은 도시지역과 다른 특성을 나타낼 개연성이 많다.

본 연구에서의 하루 중 VOCs 농도 변동 양상을 전반적으로 살펴보면 포항지역의 경우 장흥동을 제외한 나머지 지역에서 대부분 오전에 농도가 높고 오후에 농도가 감소하다가 저녁시간에 농도가 다시 상승하는 경향을 보였으며, 경주지역의 경우 오전에 농도가 가장 높고 이후 농도가 감소하는 경향성을 보였다. BTEX 그룹 중 benzene은 포항의 세 지점 모두 오전에 농도가 가장 높고 오후에는 농도가 감소하는 경향을 보였다. Toluene, ethylbenzene 및 *m,p*-xylenes는 철강산단과 인접해 있는 해도동과, 철강산단 내 위치하고 있는 장흥동을 비교한 결과 해도동의 경우 오전과 야간에 농도가 상승하는 경향을 보이는 반면 산업단지 내에 위치한 장흥동에서는 benzene과 TCE를 제외한 다른 물질의 경우 저녁시간대를 포함한 오후에 농도가 상승하는 경향을 나타냈다. 이는 장흥동의 경우 낮 시간대에 다양한 사업장의 작업 공정에서 사용되는 유기용제들이 비산 배출되는 것으로 판단되며, 해도동의 경우 철강산단으로부터 영향을 받은 VOCs가 야간의 대기환경용량 감소에 따른 야간 농도가 상승된 것으로 추정된다. TCE의 경우 측정된 농도가 매우 낮아 하루 중 변동에 일정한 패턴이 있는지를 판단하기는 어렵



JD: Jukdo-dong, HD: Haedo-dong, JH: Jangheung-dong, UD: Uiduk University in Gyeongju

Fig. 2. Seasonal variations of selected VOCs in Pohang and Gyeongju.

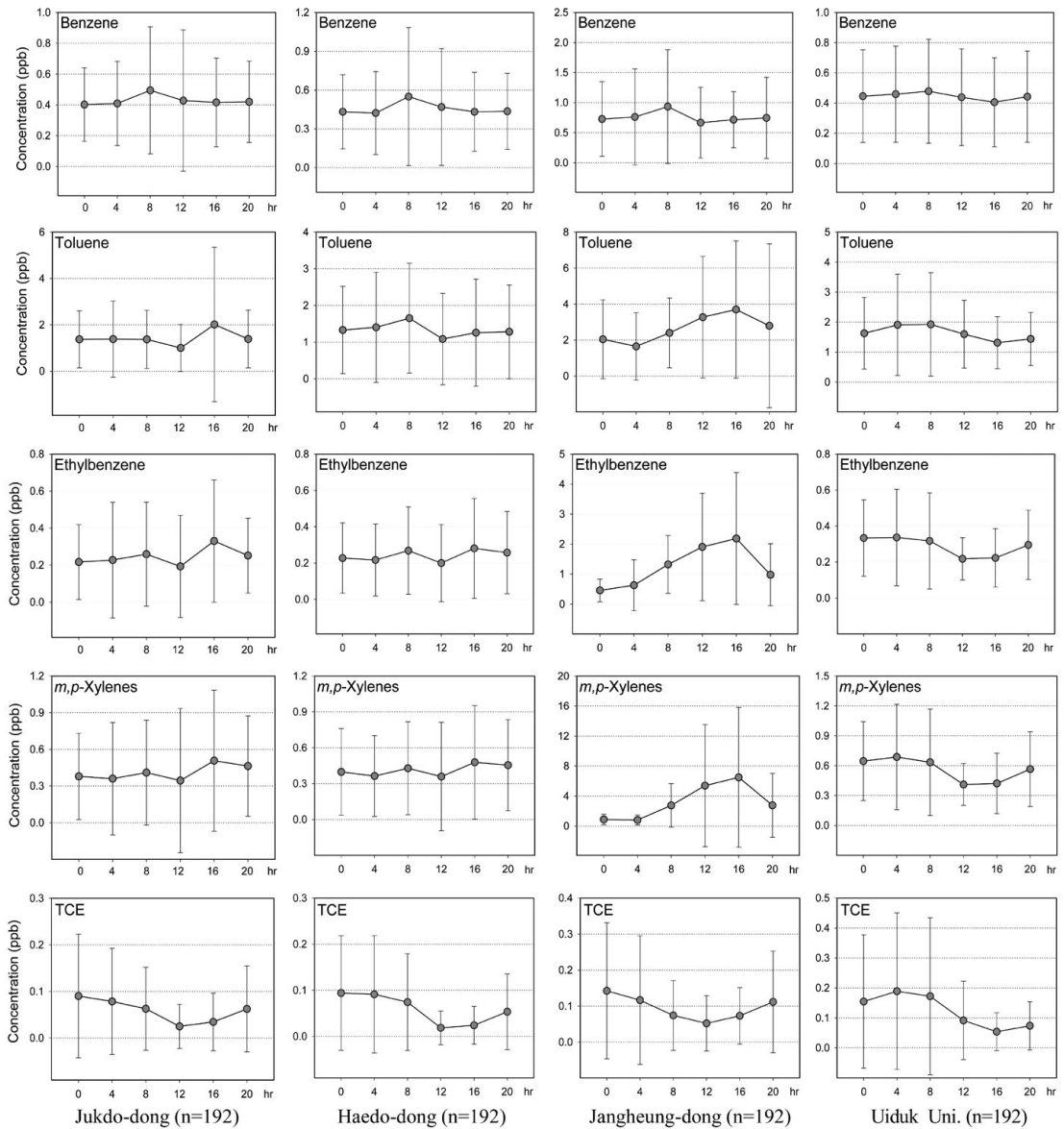


Fig. 3. Diurnal variations of selected VOCs in Pohang and Gyeongju.

다. 대조지점인 경주지역의 일중변동은 포항지역과 달리 산업체의 배출량 영향이 없는 상태에서 대기환경용량 감소에 의하여 대부분 새벽 시간대의 농도가 높고 대기확산과 혼합이 활발해 지는 오후 시간대에는 농도가 낮아지는 것으로 나타났다.

3.4 포항지역 과거 및 타 지역 측정자료와의 비교

포항지역의 장기간에 걸친 대기 중 VOCs 농도 변화를 파악하기 위하여 본 연구의 측정 결과를 2002년에 수행된 과거의 연구(Baek *et al.*, 2005)와 비교하여 그 결과를 표 4에 나타내었다. 2002년 연구에서는 2개 지

점(죽도동과 장흥동)에서만 시료를 채취하였으나 당시에 본 연구와 동일하게 무인으로 시료를 채취할 수 있는 장비와 VOC 흡착법을 이용하였고, 분석 또한 GC/MS를 사용하였다. 시료 수 또한 측정지점별로 2002년에는 112개, 2010년 본 연구에서는 192개를 측정하여 대표치로서의 신뢰성은 높다고 판단된다.

2002년과 2010년 본 연구의 측정대상 VOCs 항목은 완전히 일치하지는 않았다. 따라서 표 4에는 두 연구에서 일치하는 물질을 대상으로 3가지(검출빈도, 고농도, 독성) 측면에서 중요한 물질 8개를 골라서 각각의 평균과 표준편차를 함께 나타내었다. 전체적으로 죽도동과 장흥동 모두 2002년보다 2010년에 평균농도는 다소 증가한 것으로 보인다. 2010년의 BTEX 농도가 2002년의 농도보다 높게 나타난 것은 포항지역 산업현장에서의 배출량 증가에 따른 것으로 판단된다. 그러나 표준편차를 고려하여 통계학적 관점에서 살펴보면 대부분의 물질이 유의수준 5%에서 유의적인 차이가 없으므로 대체로 유사한 농도 수준임을 알 수 있으며 철강산업이 밀집한 포항지역 대기 중 VOCs 농도는 8년의 기간 동안 큰 변화는 없었던 것으로 추정된다. 이는 석유화학산업이나 섬유산업과는 달리 제철 및 철강산업은 유기용제를 다량으로 사용하지 않는다는 사실과도 관련지을 수 있다.

포항지역 대기 중 VOCs 농도 수준을 문헌상 보고된 타 지역 자료와의 비교에 있어서는 몇 가지 문제점으로 인해 신중한 주의가 필요하다. 첫째, 본 연구의 결과는 2010년 가을과 겨울, 2011년 봄과 여름의 4계절을 측정된 자료이며, 타 연구에서는 4계절이 아닌 특정된 계절에 제한된 자료 수로 보고된 사례가 많다. 다른 연구자의 자료를 인용함에 있어서 각 지역별 평균농도는 자료 수가 적을 경우 평균농도가 과대평가될 수 있다. 둘째, 측정방법과 측정 주기의 문제를 들 수 있다. 2~4시간 시료를 채취하는 흡착법과 24시간 시료를 채취하는 캐니스터 방법의 측정 결과는 일부 물질은 양호한 호환성을 보였으나 일부 물질들은 매우 큰 차이를 유발할 수 있다(Baek *et al.*, 2016). 셋째, 서로 다른 시기에 측정된 결과를 직접 비교하는 데는 근본적으로 무리가 있다.

따라서 이러한 점을 고려하여 본 논문에서는 본 연구팀이 기 수행한 시화·반월지역과 여수·광양지역, 울산지역, 구미지역의 VOCs 측정 자료(NIER, 2011,

2010, 2009, 2007, 2006)를 근거로 포항지역의 VOCs 농도 수준의 대략적인 특징을 파악하고자 하였다. 이들 연구결과는 그 양이 너무 방대하여 상세히 기술하기는 어려우나 그 결과를 간략히 요약하자면 benzene의 경우 0.3~3.7 ppb, toluene은 0.9~16.7 ppb, ethylbenzene은 0.2~2.2 ppb, *m,p*-xylenes은 0.4~4.1 ppb, naphthalene은 0.02~0.1 ppb 수준으로 조사되었다. 포항지역 VOCs 농도의 경우 국내 타 지역 VOCs 농도와 비교해 본 결과, 전반적으로 낮은 수준이거나 유사한 수준이었다. 하지만 공업지역인 장흥동의 benzene과 *m,p*-xylene 농도는 국내 타 공업지역에 비해 크게 낮지는 않은 수준이었다. Benzene의 경우 석유산단이 있는 여수지역의 농도가 가장 높게 나타났다. 산업현장에서의 대기 중 benzene의 주요 배출업종으로는 코크스, 연탄 및 석유 정제품 제조업이나 화학물질 및 화학제품 제조업을 들 수 있다. 따라서 여수지역의 대기 중 benzene농도가 높게 나타난 이유를 파악할 수 있다. 반면 포항지역의 benzene 농도는 타 국가산단 지역의 농도 수준과 유사하였다. Naphthalene의 경우 주요배출업종이 코크스, 연탄 및 석유 정제품 제조업이나 화학물질 및 화학제품 제조업으로 benzene과 유사하다. 제철산단이 있는 광양과 포항지역의 나프탈렌 농도가 울산이나 구미지역보다 높은 것으로 나타났다. 그 밖에 포항지역 대기 중의 toluene, ethylbenzene, *m,p*-xylenes, TCE, carbon tetra chloride, MTBE 등은 국내 타 산단 지역에 비해 대체로 낮게 나타남을 확인할 수 있었다.

3.5 VOCs 농도 변동에 미치는 영향인자 분석

VOCs 그룹 중에는 수많은 물질들이 포함되어 있으며 이들 물질들 간에는 같은 배출원에서 발생하여 거동이 유사한 물질들도 많다. 따라서 VOCs 물질 간의 관련성을 파악하기 위하여 상관성 분석을 하였으며 그 결과를 표 5에 나타내었다. 포항지역 ethylbenzene과 *m,p*-xylenes의 경우 세 지점 모두 0.9 이상의 높은 상관성을 보였고, 또한 두 물질은 1,2,4-trimethylbenzene (124TMB)과 0.7 이상의 높은 상관성을 보였다. 죽도동의 경우 ethylbenzene 및 *m,p*-xylenes는 hexane과 0.8 이상의 높은 상관성을 보였고, 해도동의 경우 ethylbenzene 및 *m,p*-xylenes는 toluene과 높은 상관성을 보였다. Benzene은 흔히 BTEX 그룹으로 통칭되고 있으나 다른 세 물질과는 높은 상관성을 보이지는 않았다.

Table 4. Comparison of VOCs concentrations in 2002 and 2010.

VOC	Jukdo-dong		Jangheung-dong	
	2002 (n = 112)	2010 (n = 192)	2002 (n = 112)	2010 (n = 192)
Benzene	0.34 ± 0.37	0.43 ± 0.33	0.64 ± 0.61	0.76 ± 0.70
Toluene	1.06 ± 1.21	1.42 ± 1.80	2.33 ± 2.45	2.64 ± 3.17
Ethylbenzene	0.17 ± 0.22	0.25 ± 0.27	0.93 ± 1.56	1.25 ± 1.47
<i>m,p</i> -Xylenes	0.43 ± 0.54	0.41 ± 0.48	2.50 ± 4.15	3.18 ± 5.82
<i>o</i> -Xylene	0.14 ± 0.16	0.14 ± 0.14	0.84 ± 1.40	1.36 ± 2.72
Trichloroethylene	N.D.	0.06 ± 0.11	0.10 ± 0.13	0.10 ± 0.14
1,2,4-Trimethylbenzene	0.14 ± 0.13	0.08 ± 0.10	0.68 ± 1.99	0.47 ± 0.89
1,3,5-Trimethylbenzene	N.D.	0.02 ± 0.03	0.19 ± 0.54	0.08 ± 0.14

Table 5. Correlations between VOCs data measured at 3 sites in Pohang.

Site	Benzene	Toluene	Ethylbenzene	<i>m,p</i> -Xylenes	MTBE	Trichloroethylene	Styrene	Naphthalene	Hexane	
Jukdo-dong (n = 192)	Toluene	0.49*								
	Ethylbenzene	0.68*	0.64*							
	<i>m,p</i> -Xylenes	0.69*	0.66*	0.92*						
	MTBE	0.58*	0.43*	0.68*	0.71*					
	Trichloroethylene	0.51*	0.51*	0.58*	0.57*	0.48*				
	Styrene	0.33*	0.35*	0.52*	0.54*	0.44*	0.32*			
	Naphthalene	0.49*	0.30*	0.52*	0.53*	0.58*	0.25*	0.35*		
	Hexane	0.68*	0.58*	0.81*	0.80*	0.77*	0.57*	0.41*	0.49*	
	124TMB	0.46*	0.83*	0.70*	0.74*	0.57*	0.30*	0.53*	0.52*	0.60*
Haedo-dong (n = 192)	Toluene	0.64*								
	Ethylbenzene	0.66*	0.79*							
	<i>m,p</i> -Xylenes	0.62*	0.80*	0.91*						
	MTBE	0.45*	0.40*	0.47*	0.39*					
	Trichloroethylene	0.51*	0.64*	0.52*	0.50*	0.33*				
	Styrene	0.55*	0.70*	0.71*	0.69*	0.50*	0.72*			
	Naphthalene	0.41*	0.26*	0.35*	0.26*	0.24*	0.26*	0.28*		
	Hexane	0.71*	0.70*	0.74*	0.67*	0.68*	0.63*	0.66*	0.35*	
	124TMB	0.58*	0.71*	0.75*	0.71*	0.59*	0.54*	0.75*	0.34*	0.77*
Jangheung-dong (n = 192)	Toluene	0.29*	1.00							
	Ethylbenzene	0.13	0.31*	1.00						
	<i>m,p</i> -Xylenes	0.05	0.33*	0.90*	1.00					
	MTBE	0.39*	0.22*	-0.08	-0.13	1.00				
	Trichloroethylene	0.44*	0.35*	-0.03	-0.12	0.60*	1.00			
	Styrene	0.10	0.15**	0.35*	0.25*	0.05	0.11	1.00		
	Naphthalene	0.49*	0.08	-0.03	-0.05	0.44*	0.44*	0.04	1.00	
	Hexane	-0.02	0.21*	0.20*	0.11	-0.03	-0.02	0.38*	0.01	1.00
	124TMB	0.06	0.28*	0.76*	0.77*	-0.05	-0.03	0.22*	0.00	0.12

*Not significant at a level of 0.01; **Not significant at a level of 0.05.

VOCs 물질 간의 상관성과는 달리 VOCs 그룹과 일산화탄소 및 휘발성유기오염물질 및 기상인자와의 관련성을 파악하기 위하여 포항지역에서 상시 관측되고 있는 기준성대기오염물질 자료(KECO, 2011) 및 기상자료를 구하여 상관성 분석을 수행하였다. 표 6에 의하면 일반적으로 오

존과 VOCs 물질들은 음의 상관성을 나타내었는데, 이는 VOCs가 광화학반응을 통하여 분해되면서 지표면 오존생성에 관여하기 때문인 것으로 파악된다(Field *et al.*, 1992). 또한 미세먼지(PM₁₀)와의 상관성은 세 지점 모두 매우 낮은 것으로 나타나 포항지역에서는 VOCs

Table 6. Correlations between VOCs and air quality parameters at 3 sites in Pohang.

Site		Benzene	Toluene	Ethyl-benzene	<i>m,p</i> -Xylenes	MTBE	TCE	Styrene	Naphthalene	Hexane	124TMB
Jukdo-dong (n = 192)	SO ₂	0.65*	0.23*	0.28*	0.24*	0.19*	0.17**	0.13	0.20*	0.23*	0.17**
	PM ₁₀	0.17**	0.03	0.02	0.01	-0.04	0.04	-0.02	-0.15**	0.03	-0.06
	O ₃	-0.24*	-0.19*	-0.20*	-0.21*	-0.24*	-0.20*	-0.20*	-0.25*	-0.19*	-0.27*
	NO ₂	0.63*	0.43*	0.53*	0.52*	0.53*	0.38*	0.28*	0.25*	0.53*	0.42*
	CO	0.44*	0.08	0.28*	0.24*	0.23*	0.10	0.21*	0.27*	0.17**	0.20*
	Temp.	-0.10	0.09	0.17**	0.14	0.15**	-0.07	0.13	0.22*	0.12	0.19*
	WS ¹⁾	-0.31*	-0.24*	-0.36*	-0.34*	-0.42*	-0.20*	-0.27*	-0.46*	-0.35*	-0.35*
	RH ²⁾	0.01	0.16**	0.21*	0.25*	0.25*	0.07	0.18**	0.35*	0.14	0.31*
	EW ³⁾	-0.05	0.08	0.08	0.07	0.01	-0.22*	0.04	0.01	-0.12	0.19*
	NS ⁴⁾	-0.31*	-0.15**	-0.14	-0.14	-0.04	-0.35*	-0.10	0.11	-0.24*	0.00
Haedo-dong (n = 192)	SO ₂	0.41*	0.23*	0.36*	0.30*	0.17**	0.10	0.28*	0.41*	0.21*	0.20*
	PM ₁₀	0.24*	0.13	0.07	0.04	0.02	0.09	0.09	-0.05	0.13	0.09
	O ₃	-0.24*	-0.28*	-0.31*	-0.26*	-0.32*	-0.33*	-0.46*	-0.07	-0.32*	-0.44*
	NO ₂	0.61*	0.59*	0.58*	0.54*	0.58*	0.49*	0.65*	0.34*	0.60*	0.78*
	CO	0.65*	0.43*	0.39*	0.37*	0.46*	0.33*	0.50*	0.22*	0.39*	0.57*
	Temp.	-0.12	-0.07	0.09	0.09	-0.12	-0.17**	-0.10	0.15**	0.00	-0.14
	WS	-0.23*	-0.24*	-0.31*	-0.30*	-0.32*	-0.18**	-0.35*	-0.31*	-0.24*	-0.36*
	RH	-0.03	0.05	0.17**	0.20*	0.02	0.05	0.12	0.12	0.07	0.08
	EW	0.04	0.01	0.09	0.16**	-0.06	-0.18**	-0.01	0.01	-0.10	-0.04
	NS	-0.31*	-0.32*	-0.21*	-0.18**	-0.25*	-0.39*	-0.32*	0.00	-0.34*	-0.36*
Jangheung-dong (n = 192)	SO ₂	0.09	0.20*	0.37*	0.30*	0.04	-0.01	0.20*	0.03	0.10	0.29*
	PM ₁₀	0.02	0.06	-0.11	-0.10	-0.04	0.01	-0.10	-0.09	-0.08	-0.16**
	O ₃	-0.32*	-0.13	-0.05	-0.01	-0.37*	-0.39*	-0.04	-0.23*	0.06	0.01
	NO ₂	0.50*	0.33*	0.10	0.06	0.53*	0.39*	-0.03	0.25*	-0.09	0.05
	CO	0.48*	0.26*	0.23*	0.17**	0.24*	0.30*	0.01	0.32*	-0.03	0.21*
	Temp.	-0.03	0.12	0.29*	0.30*	-0.03	-0.21*	0.08	0.00	0.16**	0.35**
	WS	-0.37*	-0.21*	0.02	0.01	-0.44*	-0.31*	-0.04	-0.28*	0.17**	-0.10
	RH	0.09	0.19*	0.29*	0.35*	0.06	0.06	0.06	0.11	0.11	0.39*
	EW	0.13	0.36*	0.44*	0.51*	-0.12	-0.15**	0.22*	-0.11	0.16**	0.49*
	NS	-0.17**	0.09	0.39*	0.48*	-0.26*	-0.30*	0.09	-0.09	0.17**	0.44*

¹⁾Wind Speed; ²⁾Relative Humidity; ³⁾East-West wind direction; ⁴⁾North-South wind direction.

*Not significant at a level of 0.01; **Not significant at a level of 0.05.

의 대기 중 거동이 미세먼지와는 다른 양상으로 나타나고 있음을 알 수 있다. 그러나 오존과 미세먼지를 제외한 다른 기준성 물질과는 대부분 양의 상관성을 나타냈다. 특히 철강산단의 조업활동의 영향이 클 것이라 판단되는 SO₂의 경우 죽도동에서 benzene과 높은 상관성을 보이며, 휘발유 첨가제로 사용되는 MTBE의 경우 NO₂와 비교적 높은 상관성을 보였다.

기상자료의 경우 전반적으로 풍속과는 음의 상관성을 보였으며, 온도와 습도 및 풍향은 VOCs 농도에 특징적인 영향을 주지는 않는 것으로 나타났다. 따라서 대기 중 VOCs는 화석연료의 연소에 밀접한 관련이 있는 대기오염물질과는 다른 거동을 하는 것으로 보이며 향후 정책수립에 있어서 연돌 중심의 고정오염원과는

달리 산업체의 공정 및 비산배출 현상을 증점적으로 고려하여야 할 것으로 사료된다.

대기오염물질 및 기상인자들은 변수 상호 간의 상관성이 내재되어 있어 단상관 분석만으로는 주요 영향인자를 파악하기 힘들 수도 있다. 따라서 본 연구에서는 상관성 분석에서 나아가 대기 중 VOCs 농도 변동에 영향을 미치는 서로 독립적인 복합요인을 파악하기 위하여 다변량통계분석의 일환인 주성분(principal component, 이하 PC) 분석을 수행하였다(Baek and Hwang, 1992). 주성분 분석의 주요 변수로는 각 측정지점에서 높은 검출빈도를 보이거나 고농도로 나타난 VOCs 자료들과 포항지역에서 동일한 시간대에 관측된 대기오염자료 및 기상자료들을 사용하였으며 그 결과는 표 7

Table 7. Result of principal component analysis of VOCs data for 3 sites in Pohang.

	Jukdo-dong				Haedo-dong				Jangheung-dong			
	PC1	PC2	PC3	PC4	PC1	PC2	PC3	PC4	PC1	PC2	PC3	PC4
Benzene	0.51	0.70	-0.25	-0.04	0.64	-0.26	0.00	0.49	0.08	0.65	0.27	-0.01
Toluene	0.78	0.16	-0.10	-0.04	0.86	-0.17	0.08	0.11	0.35	0.53	0.09	0.19
Ethylbenzene	0.86	0.30	-0.12	0.03	0.90	0.05	0.11	0.22	0.94	-0.02	0.10	0.02
<i>m,p</i> -Xylenes	0.89	0.27	-0.12	0.01	0.94	0.12	0.07	0.10	0.95	-0.03	-0.09	0.02
<i>o</i> -Xylene	0.89	0.31	-0.10	-0.01	0.93	0.09	0.12	0.09	0.95	-0.07	-0.10	0.01
Acetone	-	-	-	-	0.61	-0.02	-0.46	0.21	-0.01	0.13	0.70	0.00
MEK ²⁾	0.39	0.51	-0.58	-0.11	0.59	-0.62	0.12	0.16	-0.07	0.34	0.75	-0.22
MTBE	0.72	0.24	-0.05	-0.10	0.45	-0.17	0.39	0.23	-0.10	0.67	0.42	-0.02
TCE	0.53	0.23	-0.61	0.05	0.63	-0.47	0.04	0.16	-0.05	0.58	0.49	-0.15
Styrene	0.65	0.00	-0.04	-0.10	0.76	-0.18	0.32	0.16	-	-	-	-
135TMB	0.89	0.01	0.17	-0.19	0.75	-0.12	0.48	0.16	0.73	0.27	-0.06	0.16
124TMB	0.90	0.05	0.15	-0.15	0.78	-0.15	0.43	0.13	0.89	0.10	-0.11	0.11
Naphthalene	-	-	-	-	0.16	-0.02	0.12	0.83	-	-	-	-
O ₃	-0.18	-0.09	0.14	-0.86	-0.23	0.28	-0.73	0.01	-0.08	-0.38	-0.21	-0.78
NO ₂	0.39	0.73	-0.03	-0.32	-	-	-	-	0.05	0.75	0.15	-0.11
SO ₂	0.04	0.87	-0.04	-0.12	0.18	0.20	0.05	0.74	-	-	-	-
Temperature	0.31	-0.15	0.45	-0.70	0.09	0.67	-0.48	0.21	0.29	-0.03	-0.07	-0.85
Wind Speed	-0.37	-0.21	-0.21	0.60	-0.21	-0.17	-0.67	-0.26	0.00	-0.76	0.20	0.25
EW wind	0.11	0.26	0.79	0.16	0.14	0.73	-0.05	0.07	0.50	0.29	-0.36	0.40
NS wind	0.01	-0.34	0.68	0.02	-0.28	0.72	0.06	0.03	0.48	-0.06	-0.52	0.16
Eigenvalue	6.59	2.68	2.25	1.83	7.02	2.46	2.17	1.89	4.74	3.08	2.13	1.74
Variance%	36.63	14.89	12.48	10.18	36.92	12.93	11.43	9.94	27.90	18.13	12.50	10.25
Cumulative Variance%	36.63	51.52	64.01	74.18	36.92	49.85	61.28	71.22	27.90	46.04	58.53	68.78
Identification	Solvents + Vehicle emission	Fuel combustion	Wind direction	POCP ¹⁾	Solvents + Vehicle emission	Wind direction	POCP	Fuel combustion	Aromatic Solvents	Vehicle emission	Carbonyl Solvents	POCP

¹⁾Photochemical ozone creation potential; ²⁾Methyl ethyl ketone.

에 나타내었다. 표 7에서 각 주성분과 0.7 이상의 높은 상관성을 나타내는 변수들의 상관계수(즉, 인자부하량)는 굵은 글자로 표시하였다.

주성분 분석을 통하여 도출된 각 PC의 특성을 파악함에 있어서 죽도동의 경우 PC1은 toluene, ethylbenzene, *m,p*-xylene 등의 방향족 화합물과 MTBE, NO₂ 등과 높은 상관성으로 보여 유기용제와 자동차 배기가스가 혼합된 주성분으로 판단하였으며, PC2는 PC1과는 독립적으로 benzene 및 SO₂, NO₂와 높은 상관성을 나타내어 화석연료 연소 관련 주성분으로 특징지었다. PC3은 동서풍 및 남북 풍 등 풍향에 밀접한 요인으로 보았으며, PC4는 대부분의 VOC가 오존과 음의 상관성을 보여 오존생성잠재력(photochemical ozone creation potential, 이하 POCP)관련 요인으로 판단하였다. 다른 지역의 주성분 분석 결과도 이와 유사한 방법으로 각

성분의 특성을 종합적으로 추정하여 명명하였다.

주성분 분석 결과를 살펴보면 3개 지점 모두 VOCs 농도 변동의 대부분이 각종 유기용제 사용 및 자동차 배기가스와는 양의 상관성을 보이고 있어 이들 인자들은 대기 중 VOCs 농도의 증가요인으로 작용하고 있으나 POCP와는 공통적으로 음의 상관성을 보이고 있어 POCP는 대기 중에서의 VOCs 농도 감소요인으로 작용하고 있음을 알 수 있다. 또한 주성분 분석 결과 benzene의 경우 포항지역 3지점 모두 차량연소 및 연료연소와 관련성이 높은 것을 알 수 있었다. 특히 산업단지 내에 위치한 장흥동의 경우 benzene은 산업체의 유기용제 사용보다는 자동차 배기가스의 영향이 큰 것으로 추정된다. 반면에 toluene, ethylbenzene, *m,p*-xylenes의 경우 방향족 유기용제에 의한 배출이 높은 상관성을 나타내고 있으며, 해도동의 경우 methyl ethyl

ketone (MEK) 및 acetone과 같은 카보닐 계통의 유기 용제 배출과 높은 상관성을 나타내고 있음을 알 수 있다. 또한 바다에 가까운 죽도동과 해도동의 경우 풍향이 농도 변동에 영향을 주는 요인으로 나타난 반면, 비교적 내륙에 위치한 장흥동에서는 풍향의 영향은 상대적으로 적은 것으로 나타났다. 이와 같이 주성분분석을 통하여 포항지역의 VOCs 농도 변동에 미치는 영향 요인을 분석한 결과 자동차 배기가스 및 산업체의 화석연료 사용과 각종 유기용제의 비산배출은 농도 증가 요인으로 작용하는 반면, 하절기의 광화학반응에 따른 오존생성잠재력과 강한 풍속 등은 농도 저하요인으로 작용하고 있는 것으로 추정된다.

4. 결 론

본 연구에서는 국내 최대 철강산업도시인 포항의 3개 지점을 대상으로 2010년에서 2011년의 1년간 4계절에 걸쳐 다양한 종류의 VOCs 물질을 측정하였으며, 그 결과는 아래와 같이 요약할 수 있다.

첫째, 포항지역에서는 1급 발암성 물질인 benzene의 농도가 0.7ppb 이하로 나타나 국내 대기환경기준을 만족하는 수준으로 나타났다. BTEX 그룹 중 toluene의 경우 평균농도 1ppb 이상으로 측정된 VOCs 중에서 가장 높은 농도를 나타내었다. 전반적으로 산업단지 내에 위치한 장흥동이 타 지점에 비해 상대적으로 높은 농도를 나타내어 철강산단의 영향이 있는 것으로 판단된다.

둘째, 계절별 농도 변동은 benzene의 경우 가을철의 농도가 가장 높았고, toluene은 봄과 여름철이 높았다. Ethylbenzene과 *m,p*-xylenes은 여름철의 농도가 다른 계절에 비해 높은 농도 분포양상을 보였다. BTEX 그룹과 달리 MTBE는 가을과 겨울철이 다른 계절보다 상대적으로 높은 농도 수준을 보였다. 따라서 포항지역 VOCs는 계절에 따른 변동 양상이 일정하지 않고 물질별로 다양하게 나타나는 것으로 조사되었다.

셋째, 하루 중 VOCs 농도 변동 양상을 살펴보면 장흥동을 제외한 나머지 지역에서 대부분 오전 시간대의 농도가 높고 오후에 농도가 감소하다 저녁시간대에 농도가 다시 상승하는 경향을 보였다. 장흥동의 경우 benzene을 제외한 다른 물질의 경우 저녁시간대를 포

함한 오후에 농도가 상승하는 경향을 나타냈다. 이는 장흥동의 경우 낮 시간대 사업장의 작업 공정에서 비산 배출되는 것으로 추정된다. 한편, 주중과 주말로 구분하여 비교한 결과 주말이 주중에 비해 농도수준이 낮지 않았다. 이는 포항지역 주요업종의 특성상 연중 24시간 가동되는 사업장이 많아 주말과 주중의 차이가 별로 없는 것으로 판단된다. 또한 본 연구와 과거의 연구를 비교한 결과 철강산업이 밀집한 포항지역 대기 중 VOCs 농도는 8년의 기간 동안 큰 변화는 없었던 것으로 나타났다.

넷째, VOCs 간의 상관관계를 분석한 결과 포항지역 세 지점에서 BTEX 그룹 중 benzene을 제외한 나머지 세 물질들 간에는 서로 높은 상관성이 나타났으며, 기준성 대기오염물질과의 상관관계에서는 대부분의 VOCs가 오존을 제외한 다른 대기오염물질과는 양의 상관관계를 보였으나 오존과는 음의 상관성을 나타내었다.

마지막으로 포항지역의 대기 중 VOCs 농도 변동에 미치는 영향인자를 주성분 분석을 이용하여 조사한 결과 자동차 배기가스 및 산업체의 화석연료 사용과 각종 유기용제의 비산배출은 농도 증가요인으로 작용하는 반면, 하절기의 광화학반응에 따른 오존생성잠재력과 강한 풍속 등은 농도 저하요인으로 작용하고 있는 것으로 파악되었다.

감사의 글

본 연구는 2010년도 (주)포스코의 경북지역환경기술개발센터에 대한 연구비 지원 사업의 일환으로 수행되었습니다.

References

- Baek, S.O., Hwang, S.M. (1992) Source characterization of suspended particulate matter in Taegu area, using principal component analysis coupled with multiple regression, *Journal of Korean Society for Atmospheric Environment*, 8(3), 179-190. (in Korean with English abstract)
- Baek, S.O. (1996) Sampling and analytical methods for deter-

- mination of volatile organic compounds in ambient air, *Journal of Korea Air Pollution Research Association*, 12(1), 1-13. (in Korean with English abstract)
- Baek, S.O., Choi, J.S., Hwang, S.M. (1997) A quantitative estimation of source contributions to the concentrations of atmospheric suspended particulate matter in urban, suburban, and industrial area of Korea, *Environment International*, 23(2), 205-213.
- 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., Kim, S.H., Kim, M.H. (2005) Characterization of atmospheric concentrations of volatile organic compounds in industrial areas of Pohang and Gumi cities, *Environmental Health and Toxicology*, 20(2), 167-178. (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 for Environmental Engineers*, 30(3), 302-313. (in Korean with English abstract)
- Baek, S.O., Jeon C.G. (2013) Current status and future directions of management of hazardous air pollutants in Korea - focusing on ambient air monitoring issues, *Journal of Korean Society for Atmospheric Environment*, 29(5), 513-527. (in Korean with English abstract)
- Baek, S.O., Seo, Y.K., Heo, G.S., Jeon, C.G., Lee, M.D., Han, J.S. (2016) Comparison of measurement methods for volatile organic compounds in ambient air using adsorbent tubes and canisters, *Journal of Korean Society for Atmospheric Environment*, 32(3), 305-319. (in Korean with English abstract)
- Choi, M.A. (2009) Please investigate environmental health impacts due to industrial complexes, an article published in the *Kyunghyang Shinmun*, April 8, 2009.
- Choi, M.S., Baek, S.O. (2016) Statistical analysis of PM₁₀ and meteorological data in Pohang, a steel-industrial city, *Journal of Korean Society for Atmospheric Environment*, 32(3), 329-341. (in Korean with English abstract)
- Field, R.A., Goldstone, M.E., Lester, J.N., Perry, R. (1992) The sources and behaviour of tropospheric anthropogenic volatile hydrocarbons, *Atmospheric Environment*, 26A, 2983-2996.
- Heavner, D.L., Ogden, M.W., Nelson, P.R. (1992) Multi-sorbent thermal desorption/gas chromatography/mass selective detection method for the determination of target volatile compounds in indoor air, *Environmental Science and Technology*, 26, 1737-1746.
- International Agency for Research on Cancer (IARC) (2017) *Agents Classified by the IARC Monographs, Volumes 1-120* (last updated 27 October 2017), 36 p.
- 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 the Korea Academia-Industrial Cooperation Society*, 13(11), 5601-5609. (in Korean with English abstract)
- Kim, M.H., Park, S.G., Baek, S.O. (2002) Characteristics of atmospheric concentrations of volatile organic compounds at a heavy-traffic site in a large urban area, *Journal of Korean Society for Atmospheric Environment*, 18(2), 113-126. (in Korean with English abstract)
- Korea Environment Corporation (KECO) (2011) Air pollution data, <http://www.airkorea.or.kr/>
- Korea Meteorological Administration (KMA) (2011) AWS Data, <http://www.kma.go.kr/>
- Ma, C.Y., Skeen, J.T., Dindal, A.B., Bayne, C.K., Jenkins, R.A. (1997) Performance evaluation of a thermal desorption/gas chromatographic/mass spectrometric method for the characterization of waste tank headspace samples, *Environmental Science and Technology*, 31, 853-879.
- Ministry of Environment (MOE) (2000) A study on air pollution of specific air pollutants, Internal Document of Korean Ministry of Environment, 132pp. (in Korean)
- Ministry of Environment (MOE) (2012) *Air Environment Reports 2011*, 404pp.
- Ministry of Environment (MOE) (2015) *Environmental white papers*, 307-308. (in Korean)
- Ministry of Environment (MOE) (2016) Detailed implementation guidelines for facility management standards for reducing fugitive emissions of hazardous Air Pollutants, 253pp. (in Korean)
- National Institute of Environmental Research (NIER) (2006) Hazardous air pollutants monitoring in Sihwa-Banwol area. Final Report, 416pp.
- 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.
- National Institute of Environmental Research (NIER) (2011) Hazardous air pollutants monitoring in Gumi-Daegu Area. Final Report, 396pp.
- Oliver, K.D., McClenny, W.A., Daughtrey, E.H. (1995) Analysis of VOCs in ambient air using multisorbent packings for VOCs accumulation and sample drying, *Journal of the Air & Waste Management Association*, 45, 792-800.
- Son, E.S., Seo, Y.K., Lee, D.H., Lee, M.D., Han, J.S., Baek, S.O. (2009) A study on the performance optimization of a continuous monitoring method for hazardous VOCs in the ambient atmosphere, *Journal of Korean Society for Atmospheric Environment*, 25(6), 523-538. (in Korean with English abstract)
- U.S. Environmental Protection Agency (US EPA) (1997) Compendium of methods TO-17. Determination of toxic organic compounds in ambient air, 2nd Ed., EPA/625/R-96/010b, 51p.
- World Health Organization (WHO) (2000) Guidelines for air quality for Europe, WHO Pub., European Ser. No. 91, 273p.