



Check for updates



논 문

국가제철산업단지 가스상 오염물질 및 산화잠재력 평가 - PMF 모델 적용(PART II)

Assessment of Gaseous Pollutants and Oxidative Potential in the National Steel Industrial Complex - Implication of PMF Model (PART II)

송명기, 오세호, 최서영, 전하정, 유근혜, 배민석*

국립목포대학교 환경공학과

접수일 2023년 3월 20일

수정일 2023년 4월 3일

채택일 2023년 4월 4일

Myoungki Song, Sea-Ho Oh, Seoyeong Choe, Hajeong Jeon,
Geun-Hye Yu, Min-Suk Bae*

Department of Environmental Engineering, Mokpo National University, Muan,
Republic of Korea

Received 20 March 2023

Revised 3 April 2023

Accepted 4 April 2023

*Corresponding author

Tel : +82-(0)61-450-2485

E-mail : minsbae@mnu.ac.kr

Abstract This study was conducted to measure the concentrations of gaseous pollutants in the Gwangyang Steel Industrial Complex. The results of the study showed that volatile organic compounds (VOCs) and other gas pollutants were significantly influenced by the industrial processes in the study area during the summer observation period in 2021. The VOCs during the summer observation period were formed in the form of evaporation from similar industrial process emission sources located in the area, while the VOCs during the winter observation period were generated from traffic flow. Furthermore, the VOCs in the study area were found to have a relatively high impact on the formation of particulate matter for Quinone dithiothreitol-oxidative potential during the summer season. Therefore, it is deemed necessary to conduct evaluations on various atmospheric pollutants for the management of atmospheric pollutants in domestic industrial complexes.

Key words: DTT-OP, Risk assessment, VOCs, Gaseous pollutants

1. 배 경

대기오염물질 중 가스상 오염물질은 인간의 폐에 직접적으로 작용하여 호흡기관 및 면역체계에 심각한 영향을 초래할 수 있다(Glencross *et al.*, 2020). 또한 CO₂와 같은 가스상 물질은 기후변화의 주요 요소이며, 황산화물(SO_x), 질소산화물(NO_x)과 같은 가스상 오염물질은 대기 화학반응에 의해 인체 위해성이 높은 2.5 μm 이하 크기로 초미세먼지(PM_{2.5}) 입자를 형성한다(Wang *et al.*, 2005; Ye *et al.*, 2003). 선행 연구를 살펴보면 2016년 유럽에서 차량 등 배출되는 NOx에

의한 PM_{2.5} 생성은 전체 PM_{2.5} 배출량의 약 10%를 차지하고 있다(Breuer *et al.*, 2021). 따라서 인체 위해성 및 환경의 관점에서 대기 중 가스상 오염물질의 관리는 매우 중요하다.

가스상 오염물질 중 휘발성유기화합물(Volatile organic compounds; VOCs)은 상온에서 쉽게 대기로 증발되는 탄소 화합물이다. 대기 중 VOCs의 수명은 몇 분에서 몇 달까지 다양할 수 있기 때문에 비교적 먼 거리를 이동하여 흡입, 피부 흡수 등을 통해 인체 악영향을 미칠 수 있다(Montero-Montoya *et al.*, 2018). VOCs의 인체 악영향에 대한 연구는 다양하게 수행되

었으며, 연구 결과 VOCs는 종류에 따라 단순 자극성 물질부터 발암물질까지 유발하는 것으로 알려져 있다 (Widiana *et al.*, 2019; Zhang *et al.*, 2018; Colman *et al.*, 2012). 특히 대표적인 VOCs인 benzene, toluene, ethylbenzene, xylene (BTEX)과 1,3-butadiene 등의 물질은 우울증, 호흡기 질환 및 발암 유발물질이다 (Lin *et al.*, 2017). 또한 VOCs는 자체적으로 인체 위해물질이지만 대기 중 광화학 반응에 의해 secondary organic aerosols (SOA) 등을 생성하는 물질이며, NO, NO₂ 순환에 관여하는 O₃와 반응하여 대기 중 O₃의 농도 증가를 유발한다 (Alghamdi *et al.*, 2014). 따라서 인체 위해성의 관점에서 대기 중 VOCs에 대한 관리가 필요하다.

대기 중 가스상 오염물질의 주요 배출원 중 하나로 제철 산업, 석유화학 산업과 같은 에너지 집약 산업이 있다 (Morrow *et al.*, 2014). 특히 제철 산업은 고에너지 집약 산업으로 다양한 산업 분야에서 가장 많은 CO₂ 배출량을 차지하고 있으며, 세부적으로 전체 산업 부분 CO₂ 배출량의 29.7%를 차지하고 있다 (Zhang *et al.*, 2023). 또한 제철산업단지 주변은 중금속 등에 의한 오염 현상이 나는 것으로 알려져 있다 (Qing *et al.*, 2015). 이에 국내 제철산업공정과 주변 지역에 대한 영향 연구 역시 CO₂ 저감, 중금속 오염 등이 주를 이루고 있는 실정이다 (Park *et al.*, 2021). 하지만 제철 산업은 CO₂와 중금속에 대한 환경 영향뿐만 아니라 BTEX 및 1-butene 등의 다양한 VOCs 물질을 배출하는 것으로 알려져 있다 (Tsai *et al.*, 2008).

한편, 광양국가산업단지는 전라남도 광양시 태인동과 경상남도 하동군 금성면에 걸쳐 위한 국가산업단지로 포스코 광양제철소, 삼현철강, 한양철강공업 등의 업체들이 입주한 전라남도 지역 최대의 제철산업 단지이다. 이러한 산업단지는 경제발전에 중요한 역할을 담당하지만 주변 지역에 대한 대기오염, 토양오염 등 환경오염을 유발할 수 있으며, 산업단지 주변 거주자에 대한 인체 위해 가능성성이 있다. 이에 광양국가산업단지에 대한 다양한 연구가 이루어졌다. 대표적으로 광양국가산업단지 주변의 PM_{2.5} 농도와 PM_{2.5}

를 구성하는 OC, EC, 수용성 이온 및 중금속을 분석하여 수용모델 기준 기여량에 배출원 분석, PM_{2.5} 내 미량 중금속 물질 분석, 광양국가산업단지 주변의 중금속 오염에 대한 유해성 평가, 광양국가산업단지 주민들의 폐기능 조사 연구 등이다 (Park *et al.*, 2021; Kang *et al.*, 2018; Hong *et al.*, 2011; Jeon *et al.*, 2010). 이들 연구는 제철산업단지 주변 지역에 대한 PM_{2.5} 및 PM_{2.5} 내 중금속 농도, PM_{2.5}에 대한 인체 위해성 및 중금속에 대한 인체 위해성 등에 대한 연구이다. 즉, 제철산업단지의 생산 제품에 기준한 중금속 오염에 대한 연구가 주를 이루고 있다. 하지만 제철산업단지는 생산제품인 중금속에 대한 오염뿐만 아니라 생산공정에서 사용되는 VOCs와 생산공정에서 발생되는 가스상 물질에 대한 위해성 역시 높다.

본 연구의 목적은 국내 광양에 위치한 국가제철산업단지의 CO, CO₂, SO₂, O₃, NO, NO₂, NH₃ 및 VOCs의 가스상 물질을 종합적으로 평가하는 데 있으며, 특히 제철산업단지의 VOCs의 특성을 규명하기 위해 수행하였다. 연구를 위하여 전남 광양의 제철산업단지에서 가스상 물질을 분석하였으며, 수용모델을 이용하여 겨울 및 여름철 원인별 특성을 분석하였다. 연구 결과는 제철산업단지의 대기 환경 개선을 위한 자료로 활용될 수 있기를 기대한다.

2. 연구 방법

2.1 측정 지점 및 측정 기간

제철산업단지의 가스상 물질의 특성을 확인하기 위해 전남 광양시 금호동에 위치한 미세먼지연구센터에 대기오염물질 측정소를 설치하였다. 대기오염물질 측정소는 이동식 트레일러를 이용하였으며, 트레일러 내부는 가스상 물질을 관측하기 위한 측정 기기와 VOCs 포집을 위한 가스 포집 장치, 트레일러 내부의 온도 조절을 위한 장치 등으로 구성되었다. 관측 지점은 광양제철산업단지와 인접한 곳으로 관측 지점을 중심으로 서쪽은 광양시와 광양항이 있으며, 남쪽은

광양제철산업단지, 남서쪽은 여수산업단지가 있다. 관측 기간은 겨울 관측 기간과 여름 관측 기간으로 2회 관측하였으며, 1회 측정 기간은 약 21일이었다. 세부적으로 겨울 관측 기간은 2021년 1월 3일부터 2021년 1월 24일이었으며, 여름 관측 기간은 2021년 6월 20일부터 2021년 7월 8일까지이다.

2.2 가스상 물질 관측 및 분석

연구 지역의 가스상 물질 관측 항목은 CO(적외선 분광법), CO₂(적외선 분광법), SO₂(자외선 형광법), O₃(자외선 흡수법), NO, NO₂(화학 발광법, Thermo Scientific, Waltham, MA, USA), NH₃(Los Gatos Research (LGR), ABB Inc., San Jose, CA, USA) 및 24종의 VOCs이다. 모든 장비는 측정전 one point 교정을 실시하였으며, 교정 후, 교정 외 다른 농도를 주입하여, 목적 농도의 5% 이내에서 측정됨을 확인하였다.

VOCs 포집을 위해 직접 제작한 준실시간 thermal desorption (TD) 포집기(semi-real time thermal desorption sequence sampler)를 이용하였다. 간략히, 질량 유량계에 의해 제어된 유량 50 mL/min하에, VOCs 성분이 2 bed-TD (C2-CAXX-5149, Markes International Ltd., UK)에 3시간 간격 하루 8개 시료가 자동 포집되었다. TD 및 펌프 사이에는 전동밸브가 3시간 간격으로 자동 개폐되도록 설정하였으며, TD 유입구에는 미포집 시 양의 오차를 줄이고자 DiffLok caps (C-DLP 10, Markes International Ltd., UK)을 장착하였다. 포집

된 TD는 4°C 하에 분석 전까지 냉장 보관되었다.

VOCs 분석을 위해 포집 TD에 내부 표준물질인 Chlorobenzene-d5를 기화시켜 주입한 후, VOCs와 내부 표준물질이 흡착된 고체 흡착관을 Thermal Desorption (Unity2, Markes International, Ltd, UK) - gas chromatography (GC, Agilent 7890A) - mass spectrometer (MS, Agilent 5975C)를 이용하여 분석하였다. 또한 매 15개 시료 분석 시, 표준물질이 주입된 TD를 분석하여, 분석 정확도 및 일괄성을 확인하였다. 자세한 분석법을 선행 연구에 자세히 나타내었다(Song *et al.*, 2021).

2.3 연구 지역의 위해성 평가

연구 지역의 인체 위해성을 평가하기 위해 별도로 PM_{2.5}를 포집하였다. 포집된 PM_{2.5}는 Quinone dithiothreitol-oxidative potential (QDTT-OP) 분석을 수행하여 인체 위해성을 평가하였다. QDTT-OP 분석은 DTT-OP (dithiothreitol-oxidative potential) 실험법을 개선하여 DTT 감소를 Quinone을 이용하여 정규화한 실험법이다(Choe *et al.*, 2022). 간략히 산화환원반응인 DTT-OP 실험법은 PM_{2.5} 내 활성산소 등을 포함하는 성분과 dithiothreitol (DTT)와의 반응으로 시간에 따라 감소 후 잔류된 DTT를 2-nitro-5-thiobenzoic (TNB) 형태로 분석한다(Li *et al.*, 2009). 이에 PM_{2.5} 내 활성산소종(reactive oxygen species, ROS)을 포함한 여러 화학성분에 의해 DTT 감소율을 이용한 것이다(Gao *et al.*, 2020). 하지만 DTT-OP 실험법의 DTT 감소율은 분석 방법의 초기 DTT 농도에 따라 감소율이 달라진다(Lin and Yu, 2019). 따라서 DTT-OP를 이용한 정량화된 인체 위해성을 살펴보기 어렵다. QDTT-OP는 기존 DTT-OP의 단점을 개선한 실험법으로 그림 2에서와 같이 9,10-Phenanthrenequinone 농도에 따른 DTT의 감소율을 정규화한 후, PM_{2.5} 시료의 DTT 감소율을 정량화하였다. 실험은 PM_{2.5}를 추출한 용액에 0.2 mM DTT, 2.41 mM 5,5-dithio-bis(2-nitrobenzoic acid) (DTNB) 및 500 mM potassium phosphate monobasic를 주입하여 pH를 7.4로 교정한 100 mM potassium

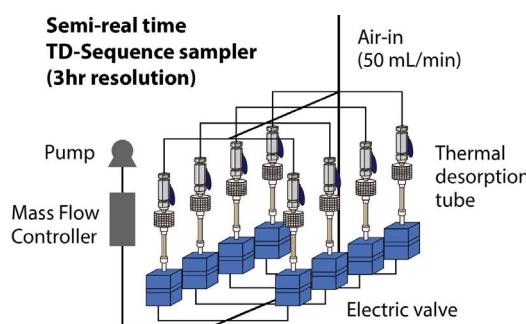


Fig. 1. Schematic diagram of semi-real time thermal desorption (TD) sequence sampler for GC/MS analysis.

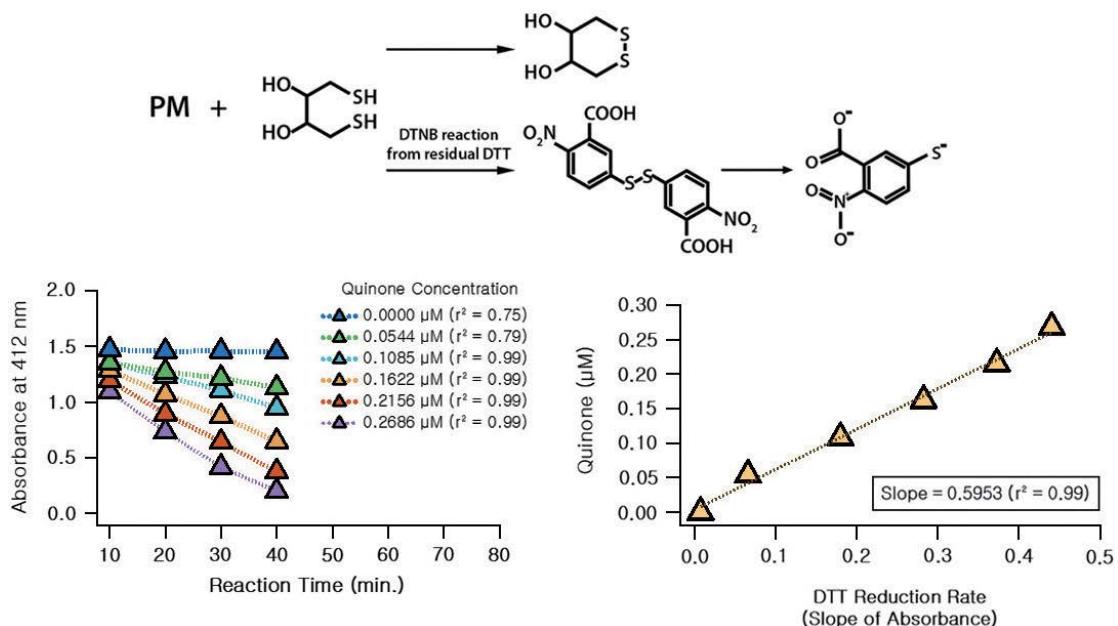


Fig. 2. Theory of dithiothreitol-oxidative potential (DTT-OP) and calibration determination of Quinone dithiothreitol-oxidative potential (QDTT-OP).

phosphate dibasic를 사용하였다. 이후 분주계(Multi-flo FX, Multi-Mode Dispenser, Agilent Technologies, USA)을 이용하여 혼합한 뒤, 37°C 등온 고반하에 반응 시작 후 40분까지 총 4회 흡광도 412 nm에서 TNB를 측정하였다(Choe *et al.*, 2022). 매 15개 시료마다 재차분석, Quinone 시료를 주입하여 분석 정확도 및 정밀도를 5% 이내로 유지하였다.

2.4 PMF 모델

연구 지역의 가스상 물질의 배출원 기여량을 확인하기 위해 PMF 모델 분석을 수행하였다. PMF 모델은 연구 지역의 주요 오염원에 대한 기여도를 추정하기 위하여 수용점에서 측정된 자료를 바탕으로 오염원을 분석하는 모델 중 하나이다(Lu *et al.*, 2018). PMF 모델은 다양한 변수들의 상호관련성을 소수의 인자로 추출하여 공통인자를 찾아내 각 변수가 받는 영향의 정도와 집단의 특성을 규명하는 인자분석(factor analysis)을 활용한 통계 분석 방법이다(Cesari *et al.*, 2016;

Watson *et al.*, 2008). 또한 PMF 인자분석에서 나타나는 음의 값을 제거하기 위하여 측정데이터의 오차 추정(error estimate) 정보를 가중최소자승법(weighted least-squares fit) 알고리즘을 사용한다. 이에 PMF 모델은 기존 인자분석법보다 진보한 모델로서 오염분류 표 없이 측정 자료만을 활용하여 오염원에 대한 분류와 기여도를 산정할 수 있다(Song *et al.*, 2022; Lu *et al.*, 2018; Bove *et al.*, 2014). 본 연구에서는 미국 EPA에서 제공한 PMF 모델(Ver. 5.0, EPA, USA)을 이용하여 측정된 농도의 원인을 분석하였다. 입력자료로 가스상 물질 관측 항목은 CO, CO₂, SO₂, NO, NO₂, NH₃, 및 benzene, toluene, ethylbenzene, & xylene (BTEX)를 포함한 VOCs 성분을 분석 불확도와 함께 이용하였다. 가스성분을 이용한 PMF 모델은 기준이 되는 total variable을 결정할 수 없으므로, 기준성분의 절대 정량을 산출할 수 없다. 이에 본 연구에는 지표성분에 의해 원인을 분석한 후, arbitrary unit으로 표기하였다.

3. 결 과

3.1 가스상 물질의 농도

국내 국가제철산업단지의 가스상 물질을 종합적으로 평가하고자 겨울 및 여름철에 가스상 물질을 측정하였다. 결과, 연구 지역의 가스상 물질 관측 결과를 표 1에 나타냈다. 가스상 물질의 평균 농도는 겨울 관측 기간 CO 279 ppb, CO₂ 441 ppb, SO₂ 2.51 ppb, O₃ 26.06 ppb, NO 3.95 ppb, NO₂ 9.63 ppb, NH₃ 7.35 ppb로 나타났으며, 여름 관측 기간 CO 347 ppb, CO₂ 467 ppb, SO₂ 3.22 ppb, O₃ 38.87 ppb, NO 3.00 ppb, NO₂ 11.51 ppb, NH₃ 6.65 ppb로 측정되었다. 연구 지역의 가스상 물질의 농도는 동일기간인 1월과 7월을 기준으로 에어코리아 대기환경월보의 전국 평균 농도 비교했을 때 큰 차이를 보이지 않았다. 또한 표 1에서와 같이 CO 및 CO₂의 일 변화는 광화학 반응시간에 따라 증

가하였으며, O₃ 역시 광화학 반응시간에 따라 증가하였다. NH₃의 농도 역시 선행 연구에서 국내 교외지역 8.6 ppb와 비슷하게 나타났다(Song *et al.*, 2020; Shon *et al.*, 2013). 따라서 연구 지역의 가스상 물질 중 CO, CO₂, SO₂, O₃, NO, NO₂ 및 NH₃에 대한 고농도 특성은 나타나지 않았다.

연구 지역의 VOCs 분석 결과를 그림 3에 나타내었다. 본 연구의 VOCs 분석 항목은 benzene, toluene 등을 포함한 24개 항목이며, 이 중 검출된 성분은 겨울 관측 기간 20항목, 여름 관측 기간 23항목으로 나타났다. 세부적으로 겨울 관측 기간 미검출 항목은 1,2-dichlorobenzene, 1,3-dichlorobenzene, sec-butylbenzene 및 1,4-dichlorobenzene이었으며, 여름 관측 기간의 미검출 항목은 naphthalene으로 나타났다. Naphthalene의 승화온도가 25.15°C라는 점을 고려할 때 온도가 높은 여름 관측 기간이 겨울과 비교하여 높은 농도가 나

Table 1. Diurnal Variation in concentrations of gaseous compounds during winter and summer in the Gwangyang Steel Industrial Complex.

Time	Winter						
	CO	CO ₂	SO ₂	O ₃	NO	NO ₂	NH ₃
00:00	263±135	428±21	1.75±0.58	26.99±11.08	1.04±0.67	6.67±4.46	7.5±4.58
03:00	241±108	423±19	1.66±0.45	24.39±11.67	1.37±1.05	7.22±4.94	7.05±4.12
06:00	258±119	433±30	1.82±0.47	14.56±10.49	13.27±18.99	13.83±6.81	6.84±3.74
09:00	264±158	481±27	2.7±1.93	25.95±8.31	6.56±9.52	9.27±6.34	6.92±3.41
12:00	347±379	431±33	3.99±4.36	34.31±7.18	3.02±2.61	7.61±5.24	7.97±4.98
15:00	315±311	443±26	3.86±4.44	31.33±8.44	2.79±2.14	10.88±7.27	7.6±4.7
18:00	262±162	464±18	2.27±1.21	25.6±12.5	2.34±2.8	11.85±9.16	7.65±4.46
21:00	283±196	427±20	2.01±0.89	25.41±12.36	1.76±2.9	9.76±6.58	7.21±3.91
Average	279±213	441±31	2.51±2.5	26.06±11.54	3.95±8.38	9.63±6.77	7.35±4.19
Summer							
Time	CO	CO ₂	SO ₂	O ₃	NO	NO ₂	NH ₃
00:00	286±112	463±20	1.43±0.72	27.96±10.63	2±0.7	7.88±3.28	6.49±4.66
03:00	279±115	464±20	1.32±0.57	25.47±7.69	1.95±0.82	7.02±2.51	5.92±3.66
06:00	280±98	455±18	1.32±0.32	28.12±8.62	3.79±2.12	9.78±4.51	6.17±3
09:00	405±454	485±58	4.4±5.11	41.05±13.3	4.03±3.36	10.24±7.38	6.87±3.18
12:00	363±202	484±47	4.78±3.12	56.9±18.46	3.23±1.66	11.52±5.9	6.43±2.8
15:00	446±301	457±26	5.86±4.61	53.17±19.12	3.81±1.44	16.96±7.79	6.11±2.67
18:00	435±376	471±32	4.97±4.55	42.45±17.46	2.96±3.33	17.49±10.87	8.23±9.85
21:00	303±131	453±25	2.01±0.89	35.64±15.87	2.35±2.13	11.78±6.03	7.1±5.31
Average	347±257	467±34	3.22±3.53	38.87±17.96	3±2.24	11.51±7.27	6.65±4.85

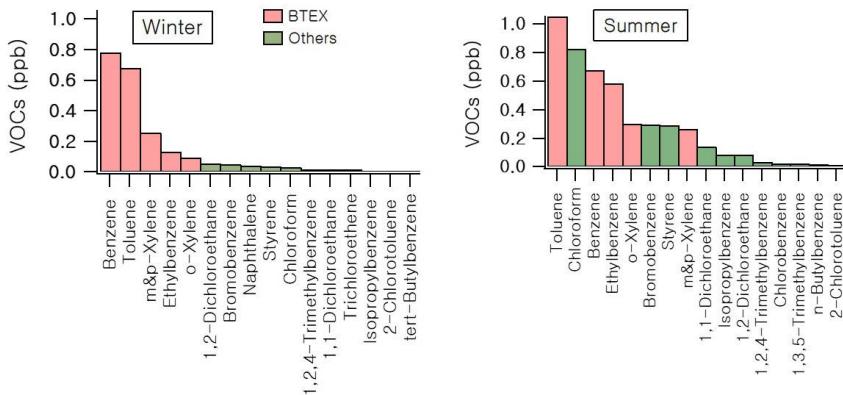


Fig. 3. Concentration of volatile organic compounds in the Gwangyang Steel Industrial Complex.

타나는 것으로 판단한다(Irving, 1972). 하지만 본 연구의 관측 결과는 여름 관측 기간에 naphthalene이 검출되지 않았으며, 이는, 대기 중 OH 라디칼과 반응하여 1,4-naphthaquinone 등의 입자상 물질을 형성하는 것으로 판단하며 이에 대한 추가 연구를 진행할 예정이다(Huang *et al.*, 2019; Chan *et al.*, 2009; Sasaki *et al.*, 1997).

연구 지역의 VOCs 평균 농도를 살펴본 결과 겨울 관측 기간 2.23 ppb, 여름 관측 기간 4.61 ppb로 나타났다. 연구 지역의 VOCs 농도에 비교적 높은 영향을 미치는 성분은 겨울 관측 기간과 여름 관측 기간에 차이가 있었다. 세부적으로 겨울 관측 기간의 VOCs 중 0.1 ppb 이상의 농도를 나타낸 성분은 BTEX로 겨울 관측 기간의 BTEX 농도는 전체 VOCs의 87.70%를 차지하였다. 반면 여름 관측 기간의 BTEX 농도는 전체 VOCs의 62.46%를 차지하고 있었으며, BTEX 이외에 1,1-dichloroethane, chloroform, styrene, bromobenzene 등의 성분이 0.1 ppb 이상의 농도를 나타내었다. 특히 여름 관측 기간의 chloroform은 전체 VOCs 농도 중 약 18%를 차지하고 있었으며, 관측된 23개의 VOCs 항목 중 toluene 다음으로 높은 농도 수준을 보였다.

연구 지역 VOCs는 여름과 겨울의 계절 차이에 의한 관측 항목 및 농도에 큰 변화를 보였다. 이에 대한 원인을 살펴보기 위하여 xylene/ethylbenzene (X/E), toluene/benzene (T/B)의 상관성을 분석하였다. 여기

서 X/E는 VOCs 발생 후 광화학적 시간 변화를 확인할 수 있다. 일반적으로 m,p-xylene과 ethylbenzene은 동일 배출원에 의해 발생되지만 K_{OH} 는 m-xylene 23.6, p-xylene 14.3, ethylbenzene은 6.05로 차이가 있다. 이는 대기 중 OH 라디칼에 의한 산화 속도 차이를 발생시키며, K_{OH} 에 기준하여 m-xylene, p-xylene, ethylbenzene의 대기 수명은 각각 11.8시간, 19.4시간, 1.6일로 산정된다(Monod *et al.*, 2001). 따라서 동일한 배출원에서 m,p-xylene과 ethylbenzene이 배출될 경우 광화학적 반응시간이 경과됨에 따라 X/E의 비율은 감소하게 되며, 이를 바탕으로 X/E의 비율이 높을수록 지역 발생에 의한 영향이 강하며, X/E의 비율이 낮을수록 외부 유입에 의한 영향이 크게 나타난다. T/B는 배출원을 추정하기 위한 자료로 활용되는데, 일반적으로 T/B가 1 이하일 때는 바이오매스 연소, 0.1~5는 석탄 연소, 0.5~10은 가솔린, 디젤 등 차량에 의한 연소, 1 이상은 산업공정 및 용매에 의한 배출로 선행 연구에서는 최대 10,000까지 나타내었다(Zhang *et al.*, 2016; Monod *et al.*, 2001; Sigsby *et al.*, 1987).

연구 지역의 X/E와 T/B를 그림 4에 나타냈다. 그림에서와 같이 연구 지역의 X/E의 평균은 여름 관측 기간 1.45, 겨울 관측 기간 2.84로 나타나 겨울 관측 기간과 비교하여 여름 관측 기간은 상대적으로 지역 배출에 의해 VOCs가 생성된 것으로 평가되었다. 또한 선행 연구에 따르면 특별히 강한 VOCs의 배출원이 없

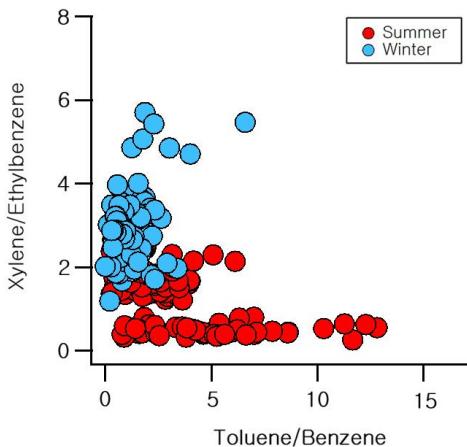


Fig. 4. Relationship between xylene/ethylbenzene and toluene/benzene ratios in the Gwangyang Steel Industrial Complex.

을 경우 X/E는 2.8~4.6의 비로 평가된다(Monod *et al.*, 2001; Goldan *et al.*, 1995). 따라서 그림 4에서와 같이 연구 지역의 겨울 관측 기간 VOCs는 특별히 강한 배출원의 영향이 아닌 외부 유입에 영향을 받았음을 추정할 수 있다. 연구 지역의 T/B를 살펴보면 겨울 관측 기간은 주로 2 이하로 평균 1.11이었으며, 여름 관측 기간은 주로 1 이상으로 다양한 범위를 가지며 평균 2.84로 나타났다. 앞서 설명한 바와 같이 T/B는 1 이하일 때는 바이오매스 연소, 0.1~5는 석탄 연소, 0.5~10은 가솔린, 디젤 등 차량에 의한 연소로 평가되며, 산업 공정에서의 배출은 1~10,000의 넓은 범위를 나타낸다. 이에 그림 4와 같이 겨울 관측 기간의 VOCs는 생물성 연소 및 화석연료 연소 등에 의해 배출된 VOCs로 평가되며, 여름 관측 기간의 VOCs는 산업공정에 의해 배출된 VOCs로 판단된다. Toluene과 ethylbenzene의 회귀직선식의 결정계수(r^2)는 여름 관측 기간 0.41, 겨울 관측 기간 0.24로 나타났다. 선행 연구 자료를 기준으로 평가할 경우 연구 지역의 VOCs는 모두 연소 이외의 증발의 형태를 기준으로 VOCs가 배출되었다. 하지만 X/E 및 T/B에서 나타난 바와 같이 겨울 관측 기간의 VOCs는 생물성 연소 및 화석연료의 연소로부터 발생한 후 대기 중 OH 라디-

칼과 비교적 오랜 시간 반응한 후 연구 지역에 유입된 것으로 판단된다.

3.2 가스상 물질의 PMF 분석 결과

PMF input 자료는 연구 지역에서 관측된 CO, CO₂, SO₂, NO, NO₂, NH₃ 및 VOCs 항목이며, PMF를 이용하여 계산된 원인분류표를 그림 5에 나타내었다. 그림에서와 같이 PMF에 의해 계산된 원인분류는 총 4 개(chlorofrom 및 1,1-dichloroethane, benzene 및 toluene, 2-chlorotoluene, bromobenzene 및 chlorobenzene)로 분석되었다. 세부적으로 chlorofrom 및 1,1-dichloroethane의 분류는 겨울과 비교하여 여름에 뚜렷한 농도 차이를 나타낸 chlorofrom의 배출원을 대상으로 하였으며, chlorofrom 농도와 상관성이 높은 1,1-dichloroethane을 포함한다. Benzene 및 toluene은 차량 이동을 통해 발생되는 대표적인 VOCs 물질이며 연구 지역의 일별시계열을 살펴볼 경우 benzene 및 toluene의 배출 시간은 출퇴근 시간에 주로 나타난다. 이외 2-chlorotoluene, bromobenzene 및 chlorobenzene의 분류는 chlorofrom 및 1,1-dichloroethane과 benzene 및 toluene의 일별 배출시간과 다른 양상을 나타내어 별도의 배출원이 있을 것으로 분석된다.

PMF 모델에 의한 연구 지역의 시간별 가스상 물질의 원인별 기여량과 VOCs 시계열을 그림 6에 나타내었다. VOCs에 대한 각각의 원인별 기여량을 살펴보면 겨울 관측 기간은 2-chlorotoluene 29.03%, benzene 및 toluene 57.49%, bromobenzene 및 chlorobenzene 10.16%, chlorofrom 및 1,1-dichloroethane 3.33%로 나타나 겨울 관측 기간의 VOCs의 주요 배출원은 차량 유동이 상대적으로 크게 나타났다. 반면 여름 관측 기간의 VOCs에 대한 원인별 기여량은 2-chlorotoluene 23.51%, benzene 및 toluene 12.76%, bromobenzene 및 chlorobenzene 31.07%, chlorofrom 및 1,1-dichloroethane 32.66%로 나타나 여름 관측 기간의 VOCs는 차량에 의한 기여량보다 bromobenzene 및 chlorobenzene, chlorofrom 및 1,1-dichloroethane에 의한 기여율이 높게 분석되었다. 또한 여름 관측 기간을 세부적으로

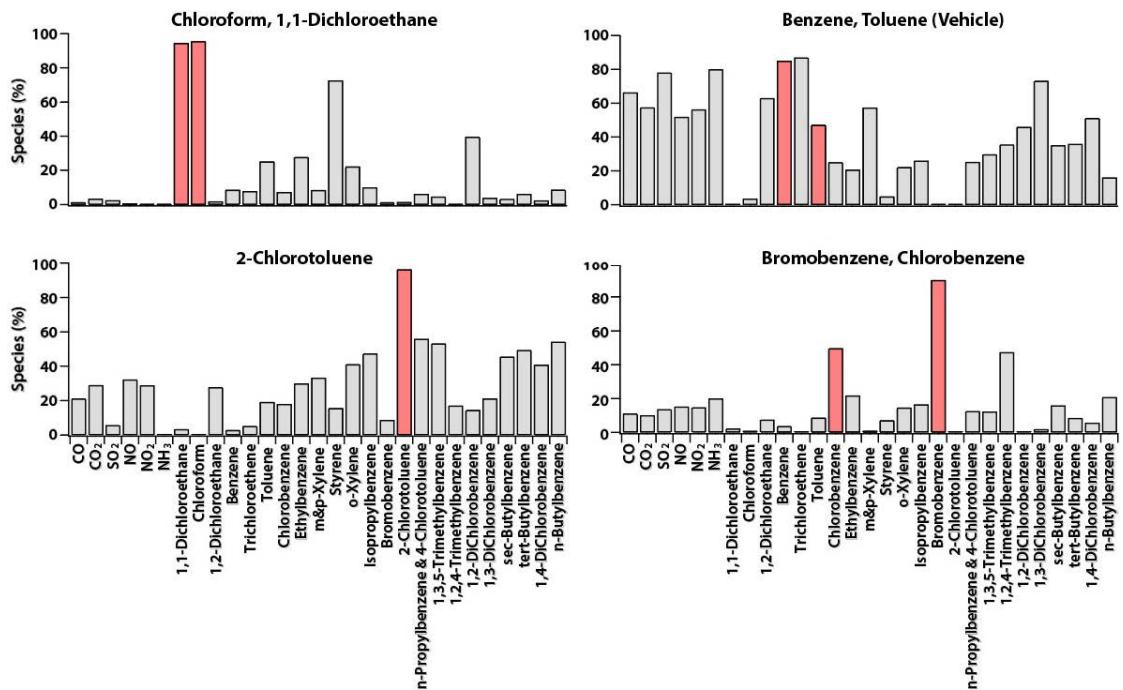


Fig. 5. PMF-resolved factor profiles in the Gwangyang Steel Industrial Complex.

살펴볼 경우 chlorofrom 및 1,1-dichloroethane에 대한 원인별 기여량은 6월 35.86%에서 7월 48.40%까지 증가하였으며, 7월의 경우 VOCs에 대한 일별 chlorofrom 및 1,1-dichloroethane의 기여량은 최대 83%를 나타내었다. 이는, 여름 관측 기간의 동안 고온 환경에서 VOCs 배출 증발량이 증가하였으며, 이로 인하여 겨울 관측 기간과 비교하여 다양한 VOCs의 종류와 높은 VOCs 농도를 나타낸 것으로 판단된다. 추가적으로 화학물질종합정보시스템 (<https://icis.me.go.kr>)에서 제공하는 정보를 살펴보면 광양/여수지역의 제철 및 화학공업 업체에서 chlorofrom 등의 유기용매를 취급 또는 배출함을 확인할 수 있다. 따라서 이들 업체에서 사용된 chlorofrom 등의 유기 용매가 여름 철 고온에 의해 대기 중으로 증발하여 지역에 영향을 미쳤을 것으로 판단한다.

3.3 연구 지역의 인체 위해성 평가

연구 지역의 인체 위해성을 평가하기 위하여 QDTT-

OP 분석을 수행하였다. 그 결과 QDTT-OP의 평균 농도는 겨울 관측 기간 $0.23 \mu\text{mol}/\text{min}/\text{m}^3$, 여름 관측 기간 $0.78 \mu\text{mol}/\text{min}/\text{m}^3$ 으로 겨울 관측 기간과 비교하여 여름 관측 기간이 3배 이상 높게 나타났다. 더 나아가, QDTT-OP와 VOCs의 관계를 살펴보았다. 물론 QDTT-OP는 입자상 물질인 $\text{PM}_{2.5}$ 를 대상으로 분석을 수행하였기 때문에 가스상 물질인 VOCs와 직접적인 상관성을 비교할 수 없다. 하지만 대기 중 VOCs는 2차 유기 에어로졸의 주요 전구체 역할을 하기 때문에, 간접적인 상관성이 있을 것으로 판단한다 (Notario *et al.*, 2013; Dechapanya *et al.*, 2003a). 즉, VOCs의 전구성분은 분자량이 증가하며, 극성 작용기에 의해 semi-VOCs 및 non-VOCs 등으로 변화하며, 가스-입자 분할을 통해 이미 형성되어 있는 입자에 응축되거나 핵화되어 새로운 에어로졸 등 SOA를 형성하게 된다 (Han *et al.*, 2017; Dechapanya *et al.*, 2003b; Seinfeld *et al.*, 2001). 따라서 대기 중에 존재하는 VOCs는 $\text{PM}_{2.5}$ 의 생성과 더불어 VOCs가 가지고 있는 위해성을 직

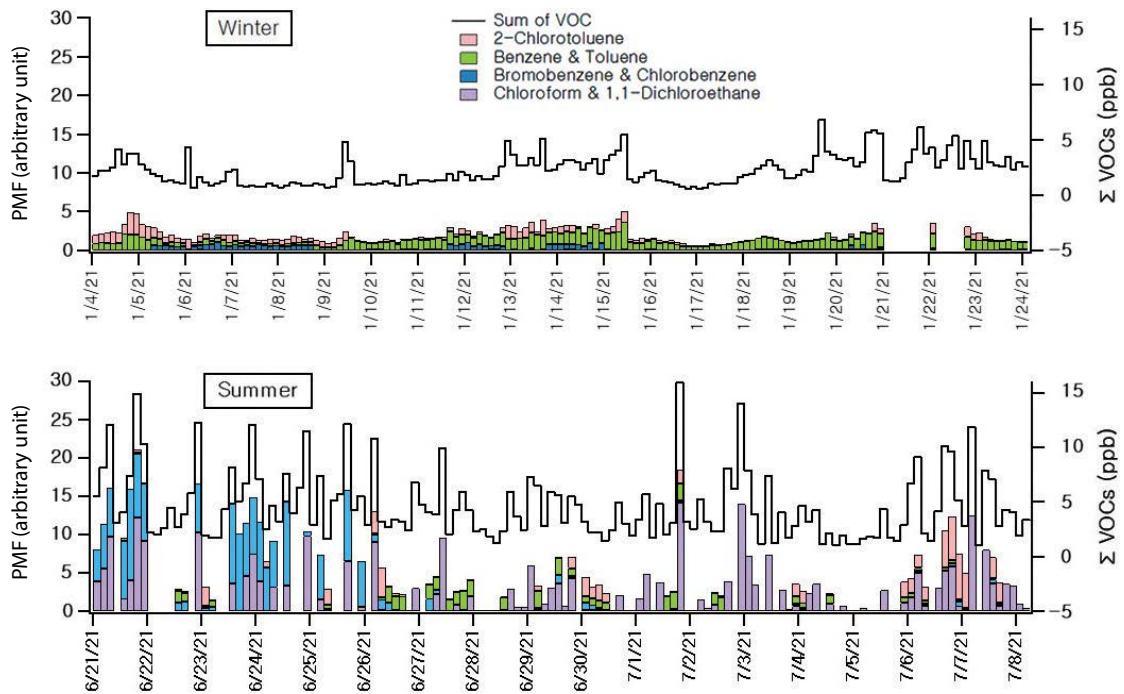


Fig. 6. Seasonal variations in PMF-resolved factors of VOCs in the Gwangyang Steel Industrial Complex.

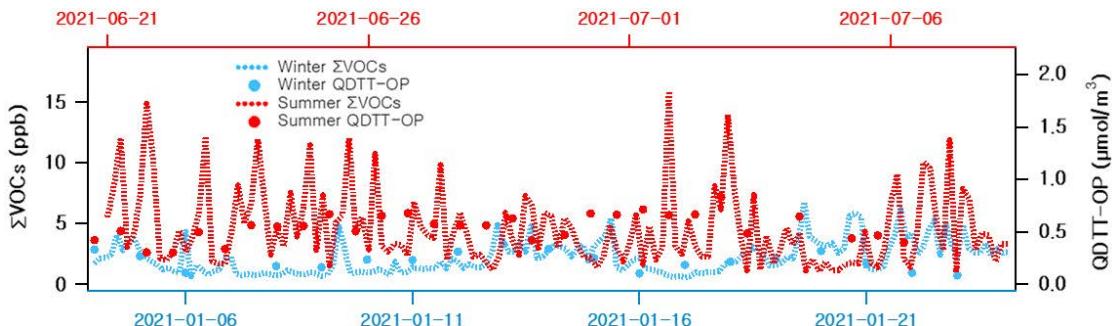


Fig. 7. Time series comparison of QDTT-OP and VOCs.

접적 또는 간접적 영향을 미칠 수 있다.

그림 7은 QDTT-OP와 VOCs의 시계열 변화를 나타낸 것이다. 여기서 VOCs는 3시간의 해상도를 가지고 있으며, QDTT-OP는 24시간의 해상도를 가지고 있다. 그림에서와 같이 여름 및 겨울 관측 기간의 QDTT-OP 증감과 VOCs의 증감 경향에 대한 변곡점은 상대적으로 양의 상관성을 나타냈다. 이에, 연구 지

역에 배출 VOCs 직접적 또는 간접적 영향을 미치는 것으로 판단한다.

4. 결 론

본 연구는 대표적인 철강산업단지가 조성된 광양

제철산업단지 주변의 가스상 오염물질을 평가하기 위해 수행되었다. 연구 결과 제철산업단지의 CO, CO₂, NO, O₃ 등의 가스상 물질은 국내 평균 농도와 유사한 것으로 분석되었다. 하지만 VOCs 등의 가스상 물질은 여름 관측 기간에 연구 지역 산업단지로부터 크게 영향을 받았다. 여름 관측 기간의 VOCs는 지역에 위치한 유사 산업 공정 배출원으로부터 증발의 형태로 형성되었으며, 겨울 관측 기간의 VOCs는 생물성 연소, 난방 등의 화석연료 연소, 자동차 유동 등에 의해 생성된 후 연구 지역으로 유입되었다. 또한 연구 지역의 VOCs는 입자상 물질의 형성 및 인체 위해성에 여름철에 상대적으로 높은 영향을 주는 것으로 나타났다. 본 연구는 제철산업단지의 가스상 물질의 특성을 제시한다는 데 큰 의미가 있다. 기존 연구들은 제철산업단지는 중금속, 석유화학단지는 VOCs 등의 유기화합물 등 산업단지의 주요 생산제품과 연계된 연구를 진행하였다. 하지만 본 연구의 결과와 같이 산업단지에서 배출되는 대기오염물질은 주요 생산제품과 관련된 성분뿐만 아니라 공정과 연계된 물질이 배출됨을 알 수 있다. 이에 국내 산업단지 대기오염물질의 관리를 위해서는 다양한 대기오염물질에 대한 평가가 필요할 것으로 판단한다.

감사의 글

본 연구는 한국연구재단 미세먼지사업단(NRF-2020 M3G1A1115000) 및 국립환경과학원 남부권 미세먼지 연구센터(NIER-2021-03-03-007) 지원으로 수행되었습니다.

References

- Alghamdi, M.A., Khoder, M., Abdelmaksoud, A.S., Harrison, R.M., Hussein, T., Lihavainen, H., Hämeri, K. (2014) Seasonal and diurnal variations of BTEX and their potential for ozone formation in the urban background atmosphere of the coastal city Jeddah, Saudi Arabia, *Air Quality, Atmosphere & Health*, 7(4), 467-480. <https://doi.org/10.1007/s11869-014-0263-x>
- Bove, M., Brotto, P., Cassola, F., Cuccia, E., Massabò, D., Mazzino, A., Prati, P. (2014) An integrated PM_{2.5} source apportionment study: positive matrix factorisation vs. the chemical transport model CAMx, *Atmospheric Environment*, 94, 274-286.
- Breuer, J.L., Samsun, R.C., Stolten, D., Peters, R. (2021) How to reduce the greenhouse gas emissions and air pollution caused by light and heavy duty vehicles with battery-electric, fuel cell-electric and catenary trucks, *Environment International*, 152, 106474. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2021.106474>
- Cesari, D., Donateo, A., Conte, M., Contini, D. (2016) Inter-comparison of source apportionment of PM₁₀ using PMF and CMB in three sites nearby an industrial area in central Italy, *Atmospheric Research*, 182, 282-293.
- Chan, A.W.H., Kautzman, K., Chhabra, P., Surratt, J., Chan, M., Crounse, J., Seinfeld, J. (2009) Secondary organic aerosol formation from photooxidation of naphthalene and alkyl naphthalenes: implications for oxidation of intermediate volatility organic compounds (IVOCs), *Atmospheric Chemistry and Physics*, 9(9), 3049-3060.
- Choe, S., Oh, S.-H., Song, M., Kim, E., Lee, Y., Seo, S., Park, G., Kim, M., Lee, T., Nae, M.-S. (2022) Seasonal Oxidation Potential of Vehicle Emission using Tunnel Flow Coefficient, *Journal of Korean Society for Atmospheric Environment*, 38(2), 294-303, (in Korean with English abstract). <https://doi.org/10.5572/KOSAE.2022.38.2.294>
- Colman Lerner, J.E., Sanchez, E.Y., Sambeth, J.E., Porta, A.A. (2012) Characterization and health risk assessment of VOCs in occupational environments in Buenos Aires, Argentina, *Atmospheric Environment*, 55, 440-447. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2012.03.041>
- Dechapanya, W., Eusebi, A., Kimura, Y., Allen, D.T. (2003a) Secondary Organic Aerosol Formation from Aromatic Precursors. 1. Mechanisms for Individual Hydrocarbons, *Environmental Science & Technology*, 37(16), 3662-3670. <https://doi.org/10.1021/es0209058>
- Dechapanya, W., Eusebi, A., Kimura, Y., Allen, D.T. (2003b) Secondary Organic Aerosol Formation from Aromatic Precursors. 2. Mechanisms for Lumped Aromatic Hydrocarbons, *Environmental Science & Technology*, 37(16), 3671-3679. <https://doi.org/10.1021/es0209060>
- Gao, D., Mulholland, J.A., Russell, A.G., Weber, R.J. (2020) Characterization of water-insoluble oxidative potential of PM_{2.5} using the dithiothreitol assay, *Atmospheric Environment* 224, 117327. <https://doi.org/10.1016/>

- j.atmosenv.2020.117327
- Glencross, D.A., Ho, T.-R., Camiña, N., Hawrylowicz, C.M., Pfeffer, P.E. (2020) Air pollution and its effects on the immune system. *Free Radical Biology and Medicine*, 151, 56-68. <https://doi.org/10.1016/j.freeradbiomed.2020.01.179>
- Goldan, P.D., Trainer, M., Kuster, W.C., Parrish, D.D., Carpenter, J., Roberts, J.M., Fehsenfeld, F.C. (1995) Measurements of hydrocarbons, oxygenated hydrocarbons, carbon monoxide, and nitrogen oxides in an urban basin in Colorado: Implications for emission inventories, *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 100(D11), 22771-22783. <https://doi.org/10.1029/95JD01369>
- Han, D., Wang, Z., Cheng, J., Wang, Q., Chen, X., Wang, H. (2017) Volatile organic compounds (VOCs) during non-haze and haze days in Shanghai: characterization and secondary organic aerosol (SOA) formation, *Environmental Science and Pollution Research*, 24(22), 18619-18629. <https://doi.org/10.1007/s11356-017-9433-3>
- Hong, E.J., Ahn, G.S., Chung, E.K., Choi, J.H., Guo, X., Son, B.S. (2011) Pulmonary Function and Influence Factors among Residents around Gwangyang Steel Mill, *Korean Society of Environmental Health*, 37(3), 182-192, (in Korean with English abstract).
- Huang, G., Liu, Y., Shao, M., Li, Y., Chen, Q., Zheng, Y., Zhu, T. (2019) Potentially Important Contribution of Gas-Phase Oxidation of Naphthalene and Methylnaphthalene to Secondary Organic Aerosol during Haze Events in Beijing, *Environmental Science & Technology*, 53(3), 1235-1244. <https://doi.org/10.1021/acs.est.8b04523>
- Irving, R.J. (1972) The standard enthalpy of sublimation of naphthalene, *The Journal of Chemical Thermodynamics*, 4(5), 793-794. [https://doi.org/10.1016/0021-9614\(72\)90054-7](https://doi.org/10.1016/0021-9614(72)90054-7)
- Jeon, J.-M., Kang, B.-W., Lee, H.-S., Lee, C.M. (2010) Health Risk Assessment of Heavy Metals in PM_{2.5} in Industrial Areas, *Korean Society of Environmental Health*, 36(4), 294-305, (in Korean with English abstract).
- Kang, B.-W., Jeon, J.-M., Lee, H.-S. (2018) The Characteristics of PM_{2.5} and Trace Elements in the Vicinity of Steel Industrial Complex, *Journal of the Korean Society for Environmental Technology*, 19(1), 18-29, (in Korean with English abstract). <https://doi.org/10.26511/JKSET.19.1.3>
- Li, Q., Wyatt, A., Kamens, R.M. (2009) Oxidant generation and toxicity enhancement of aged-diesel exhaust, *Atmospheric Environment*, 43, 1037-1042. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2008.11.018>
- Lin, C.-K., Hung, H.-Y., Christiani, D.C., Forastiere, F., Lin, R.-T. (2017) Lung cancer mortality of residents living near petrochemical industrial complexes: a meta-analysis, *Environmental Health*, 16(1), 101. <https://doi.org/10.1186/s12940-017-0309-2>
- Lin, M., Yu, J.Z. (2019) Dithiothreitol (DTT) concentration effect and its implications on the applicability of DTT assay to evaluate the oxidative potential of atmospheric aerosol samples, *Environmental Pollution* 251, 938-944. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2019.05.074>
- Lu, Z., Liu, Q., Xiong, Y., Huang, F., Zhou, J., Schauer, J.J. (2018) A hybrid source apportionment strategy using positive matrix factorization (PMF) and molecular marker chemical mass balance (MM-CMB) models, *Environmental Pollution*, 238, 39-51.
- Monod, A., Sive, B.C., Avino, P., Chen, T., Blake, D.R., Sherwood Rowland, F. (2001) Monoaromatic compounds in ambient air of various cities: a focus on correlations between the xylenes and ethylbenzene, *Atmospheric Environment*, 35(1), 135-149. [https://doi.org/10.1016/S1352-2310\(00\)00274-0](https://doi.org/10.1016/S1352-2310(00)00274-0)
- Montero-Montoya, R., López-Vargas, R., Arellano-Aguilar, O. (2018) Volatile Organic Compounds in Air: Sources, Distribution, Exposure and Associated Illnesses in Children, *Annals of Global Health*, 84(2), 225-238. <https://doi.org/10.29024/aogh.910>
- Morrow, W.R., Hasanbeigi, A., Sathaye, J., Xu, T. (2014) Assessment of energy efficiency improvement and CO₂ emission reduction potentials in India's cement and iron & steel industries, *Journal of Cleaner Production*, 65, 131-141. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2013.07.022>
- Notario, A., Bravo, I., Adame, J.A., Díaz-de-Mera, Y., Aranda, A., Rodríguez, A., Rodríguez, D. (2013) Variability of oxidants (OX = O₃ + NO₂), and preliminary study on ambient levels of ultrafine particles and VOCs, in an important ecological area in Spain, *Atmospheric Research*, 128, 35-45. <https://doi.org/10.1016/j.atmosres.2013.03.008>
- Park, H.-Y., Oh, G.-Y., Park, H.-S., Kim, H.-R., Lee, B.-R., Park, C.-O., Lim, H.-S., Park, H.-H., Park, J.-S., Bae, M.-S. (2021) Assessment of Regional Source Contribution of PM_{2.5} in the Gwangyang Bay Area, *Journal of Environmental Analysis, Health and Toxicology*, 24(2), 62-74, (in Korean with English abstract). <https://doi.org/10.36278/jeah.24.2.62>
- Qing, X., Yutong, Z., Shenggao, L. (2015) Assessment of heavy metal pollution and human health risk in urban soils of steel industrial city (Anshan), Liaoning, Northeast China, *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 120, 377-385. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2015.06.001>

019

- Sasaki, J., Aschmann, S.M., Kwok, E.S., Atkinson, R., Arey, J. (1997) Products of the gas-phase OH and NO₃ radical-initiated reactions of naphthalene, *Environmental Science & Technology*, 31(11), 3173-3179.
- Seinfeld, J.H., Erdakos, G.B., Asher, W.E., Pankow, J.F. (2001) Modeling the Formation of Secondary Organic Aerosol (SOA). 2. The Predicted Effects of Relative Humidity on Aerosol Formation in the α-Pinene-, β-Pinene-, Sabinene-, Δ3-Carene-, and Cyclohexene-Ozone Systems, *Environmental Science & Technology*, 35(9), 1806-1817. <https://doi.org/10.1021/es001765+>
- Shon, Z.H., Ghosh, S., Kim, K.H., Song, S.K., Jung, K., Kim, N.J. (2013) Analysis of water-soluble ions and their precursor gases over diurnal cycle, *Atmospheric Research*, 132-133, 309-321. <https://doi.org/10.1016/j.atmosres.2013.06.003>
- Sigsby, J.E., Tejada, S., Ray, W., Lang, J.M., Duncan, J.W. (1987) Volatile organic compound emissions from 46 in-use passenger cars, *Environmental Science & Technology*, 21(5), 466-475. <https://doi.org/10.1021/es00159a007>
- Song, M., Kim, M., Kim, M., Lee, J.-H., Bae, M.-S. (2020) Relationship between Long-range Transport of Ammonia and Ammonium in Wintertime in Suburban Area, Korean Society for Atmospheric Environment (in Korean English abstract), 36(4), 543-557. <https://doi.org/10.5572/KOSAE.2020.36.4.543>
- Song, M., Kim, M., Oh, S.-H., Park, C., Kim, M., Kim, M., Lee, H., Choe, S., Bae, M.-S. (2021) Influences of Organic Volatile Compounds on the Secondary Organic Carbon of Fine Particulate Matter in the Fruit Tree Area, *Applied Sciences*, 11(17), 8193. <https://doi.org/10.3390/app11178193>
- Song, M., Park, J., Lim, Y., Oh, S.-H., Lee, J.Y., Lee, K.-H., Bae, M.-S. (2022) Long-range transport impacts from biomass burning and secondary pollutant sources based on receptor models during KORUS-AQ campaign, *Atmospheric Environment*, 276, 119060. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2022.119060>
- Tsai, J.-H., Lin, K.-H., Chen, C.-Y., Lai, N., Ma, S.-Y., Chiang, H.-L. (2008) Volatile organic compound constituents from an integrated iron and steel facility, *Journal of Hazardous Materials*, 157(2), 569-578. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.01.022>
- Wang, Y., Zhuang, G., Tang, A., Yuan, H., Sun, Y., Chen, S., Zheng, A. (2005) The ion chemistry and the source of PM_{2.5} aerosol in Beijing, *Atmospheric Environment*, 39(21), 3771-3784. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2005.05.030>

03.013

- Watson, J.G., Antony Chen, L.-W., Chow, J.C., Doraiswamy, P., Lowenthal, D.H. (2008) Source apportionment: findings from the US supersites program, *Journal of the Air & Waste Management Association*, 58(2), 265-288.
- Widiana, D.R., Wang, Y.-F., You, S.-J., Yang, H.-H., Wang, L.-C., Tsai, J.-H., Chen, H.-M. (2019) Air pollution profiles and health risk assessment of ambient volatile organic compounds above a municipal wastewater treatment plant, Taiwan, *Aerosol and Air Quality Research*, 19(2), 375-382.
- Ye, B., Ji, X., Yang, H., Yao, X., Chan, C.K., Cadle, S.H., Mulawa, P.A. (2003) Concentration and chemical composition of PM_{2.5} in Shanghai for a 1-year period. *Atmospheric Environment*, 37(4), 499-510.
- Zhang, Z., Hong, S.-H., Lee, C.-H. (2023) Role and impact of wash columns on the performance of chemical absorption-based CO₂ capture process for blast furnace gas in iron and steel industries, *Energy*, 271, 127020. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2023.127020>
- Zhang, Z., Yan, X., Gao, F., Thai, P., Wang, H., Chen, D., Wang, B. (2018) Emission and health risk assessment of volatile organic compounds in various processes of a petroleum refinery in the Pearl River Delta, China, *Environmental Pollution*, 238, 452-461. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2018.03.054>
- Zhang, Z., Zhang, Y., Wang, X., Lü, S., Huang, Z., Huang, X., Zhang, Q. (2016) Spatiotemporal patterns and source implications of aromatic hydrocarbons at six rural sites across China's developed coastal regions, *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 121(11), 6669-6687. <https://doi.org/10.1002/2016JD025115>

Authors Information

송명기(국립목포대학교 환경공학과 연구교수)
(msong@mnu.ac.kr)

오세호(국립목포대학교 환경공학과 박사연구원)
(d17418202@365.mokpo.ac.kr)

최서영(국립목포대학교 환경공학과 석사연구원)(s184221@365.mokpo.ac.kr)

전하정(국립목포대학교 환경공학과 학부연구원)
(hajeong1115@365.mokpo.ac.kr)

유근혜(국립목포대학교 환경공학과 연구교수)
(fanygh89@mnu.ac.kr)

배민석(국립목포대학교 환경공학과 교수)
(minsbae@mnu.ac.kr)