



논문

여수·광양지역 대기 중 입자상 다환방향족탄화수소와 프탈레이트화합물의 오염특성

Occurrence of Particulate Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Phthalates in the Ambient Air of Yeosu · Gwangyang Area

백경민, 서영교¹⁾, 백성옥*

영남대학교 대학원 환경공학과, ¹⁾국립환경과학원 대기환경과

Kyung-Min Baek, Young-Kyo Seo¹⁾, Sung-Ok Baek*

Department of Environmental Engineering, Graduate School of Yeungnam University, Gyeongsan, Republic of Korea

¹⁾Air Quality Research Division, National Institute of Environmental Research, Incheon, Republic of Korea

접수일 2019년 11월 12일
 수정일 2019년 12월 2일
 채택일 2019년 12월 6일

Received 12 November 2019
 Revised 2 December 2019
 Accepted 6 December 2019

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

Abstract Ambient air quality monitoring was carried out during the period of May 2008 to January 2009 in Yeosu-Gwangyang area, where large industrial complexes are located. The main objective of this study was to investigate the ambient concentrations and seasonal variation of particulate polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and phthalate compounds within and around the industrial areas of Yeosu and Gwangyang cities. Total suspended particles (TSP) were collected at five sites (two residential, two industrial, and one control sites) by high-volume samplers, and a total of 36 PAHs and 6 phthalates were extracted from the TSP samples, and then determined by GC/MS. There was no significant difference in TSP concentrations both seasonally and spatially. However, PAH concentrations were generally higher in Gwangyang than in Yeosu, attributing to the large iron-steel industrial complex. The average levels of benzo[a]pyrene (BaP) were 0.72 and 0.77 ng/m³ at two monitoring sites in Gwangyang, while 0.67 and 0.38 ng/m³ at two sites in Yeosu. The results showed that the most significant season for the PAH levels appeared to be winter, followed by autumn, spring, and summer. The average concentrations of PAHs in winter were 4~7 times higher than those in spring and autumn, and 7~10 times higher than those in summer. The overall average concentration of BaP (0.59 ng/m³) did not exceeded the European Union's target value of 1 ng/m³ as an annual average. Among the phthalates, di-2-ethylhexyl phthalate (DEHP) appeared to be the most abundant one, followed by di-butyl phthalate (DBP). The spatial and seasonal variations in the concentrations of phthalates showed clearly different patterns from those of PAHs, indicating that the ambient levels of these compounds were affected by fugitive emission sources and temperatures. PAH levels in the Yeosu-Gwangyang area were evaluated to be relatively higher than those measured in other areas in Korea. Therefore, from the viewpoint of hazardous air pollutants, a comprehensive air quality management strategy is required to reduce the levels of PAHs and phthalates in this 'bay' area, which is very vulnerable to air pollution due to adverse geographical conditions.

Key words: PAHs, Phthalates, Benzo[a]pyrene, Hazardous air pollutants, Yeosu · Gwangyang

1. 서론

최근 국내에서는 대기오염에 관한 관심이 미세먼지에 집중되어 있다. 그러나 미세먼지 속에 포함되어 있을 뿐만 아니라 강한 인체발암성을 가지고 있는 다환

방향족탄화수소 (polycyclic aromatic hydrocarbons, 이하 PAH)와 내분비계장애물질로 알려진 프탈레이트 화합물 (phthalates)에도 관심을 가질 필요가 있다. 이 물질들은 일반대중이 저 농도에서 장기간 노출될 경우 인체에 미치는 건강위해성이 높은 물질로서 미

국 공기청정법(Clean Air Act, 이하 CAA)에서는 유해 대기오염물질(hazardous air pollutants, 이하 HAP)로 등재하고 있으며(Baek and Jeon, 2013), 국내 대기보전법에서도 특정대기유해물질로 관리하고 있다.

PAH는 벤젠고리가 여러 개 연결된 형태의 탄소와 산소로만 구성된 물질로서 주로 화석연료 및 바이오매스의 불완전연소에 의해 생성되는 물질로 알려져 있다(Baek, 1999). 흔히 반휘발성유기화합물질(semi-volatile organic compounds, 이하 SVOC)로 분류되는 PAH는 대기 중에서 증기상과 입자상 모두 존재하지만, 발암가능성이 큰 PAH의 대부분은 분자량이 크고 휘발성이 적어 증기상보다는 입자상으로 존재하는 경우가 많다(Ré-Poppi and Santiago-Silva, 2005; Bi *et al.*, 2003; WHO, 2000). 많은 종류의 PAH 중에서도 특히 benzo[a]pyrene (BaP)은 세계보건기구(World Health Organization, 이하 WHO)에서 1급 발암성 물질로 평가하고 있어 다른 물질에 비해 더 많은 관심과 주의를 받고 있다(WHO, 2000).

한편, phthalates는 탈염산이라고 부르기도 하며 건설 재료, 케이블, 바닥재, 장난감, 식기류 등 다양한 곳에 사용되는 쓰이는 플라스틱제품을 부드럽고 유연하게 만드는 데 첨가되는 가소제이다. 또한 화장품의 용매로 사용되기도 하며, 향수의 휘발 보유제, 헤어스프레이, 피부 완화제로 사용되기도 한다(Bauer and Hermann, 1997). Phthalates 그룹에는 di-methyl phthalate (DMP), di-ethyl phthalate (DEP), di-butyl phthalate (DBP), di-2-ethylhexyl phthalate (DEHP), 및 di-octyl phthalate (DOP) 등 20여 종의 물질이 있다. 이 중에서 DBP 및 DEHP가 환경대기 중에서 특히 고농도로 검출되고 있다. 이러한 phthalates는 제조과정, 사용 중, 혹은 사용 후 매립과정에서 환경으로 방출되며, 독일의 한 연구에 따르면 가정용 폐기물 중에 존재하는 phthalates 중의 90% 이상이 PVC 가소제인 DEHP인 것으로 보고된 바 있다(Bauer and Hermann, 1997). Phthalates는 증발작용을 통해 모체로부터 떨어져 나와 공기 중으로 방출될 수 있으며, 이들 물질의 배출계수는 온도에 따라 증가하는 것으로 알려져 있다

(Wang *et al.*, 2007; Fujii *et al.*, 2003). 대기 중으로 유입된 phthalates는 기체상 또는 입자상으로 재분배되거나 대기 중에서 산화, 광분해 작용과 같은 제거 과정을 거쳐 습식 혹은 건식으로 침적된다(Teil *et al.*, 2006; Staples *et al.*, 1997).

여수시와 광양시는 다수의 산업단지들이 해안가에 조성되어 있는 산업도시로서 다양한 대기오염물질 배출사업장이 많이 입주해 있다. 통계에 따르면 여수시와 광양시의 경우 공업지역이 차지하는 면적이 매우 넓은 지역으로 인근의 순천시와 비교해 볼 때 1인당 주거, 상업, 공업지역의 면적 합에 대한 공업지역의 비율이 약 5배 정도로 많다. 순천시에서 1인당 차지하는 공업지역 면적의 비율이 13%인 것과 비교해 여수시는 64%, 광양시는 이보다 더 많은 71%를 차지하고 있다. 2008년 기준으로 산업단지 입주업체의 주요 업종은 여수산단의 경우 석유화학(50.3%) 업종이 가장 많았으며, 그 다음으로 기계(27.7%), 비금속(7.5%), 비제조(9.2%) 업종이 뒤를 이었다. 광양산단은 비제조업체가 31.1%의 비율로 가장 많았으며, 다음으로 비금속(19.7%), 기계(18.0%), 철강(16.4%), 석유화학(14.8%) 업종의 순으로 나타났다(KOSIS, 2018). 또한, 산업체 고용인원은 여수산단에 14,000여 명, 광양산단에 4,000여 명으로 총 근로자의 수는 약 1만 8천여 명인 것으로 조사되었다.

산업단지의 근로자들은 가장 직접적으로 대기오염 물질에 쉽게 노출되는 환경에 있으며, 이들뿐만 아니라 공장 외부로 배출된 오염물질들은 인근 주민들의 건강에도 해로운 영향을 줄 수 있을 것이다. 더욱이 광양만 권역에 위치한 광양제철소나 화력발전소 등 PAH 오염원에서 배출되는 물질은 대기질에 큰 영향을 미칠 수 있으며, 광양만 권역의 복잡한 풍계와 결합할 경우 고농도 대기오염 현상을 발생시킬 수도 있다(Kim and Oh, 2000). 특히 광양만과 같은 대기가 정체된 해안지역에서는 산단에서 배출된 공기덩어리가 해륙풍으로 인해 내륙으로 되돌아오는 재순환현상으로 인해 국지적으로 대기질에 악영향을 미치는 현상이 빈번하게 일어날 가능성이 매우 높다(Ainslie

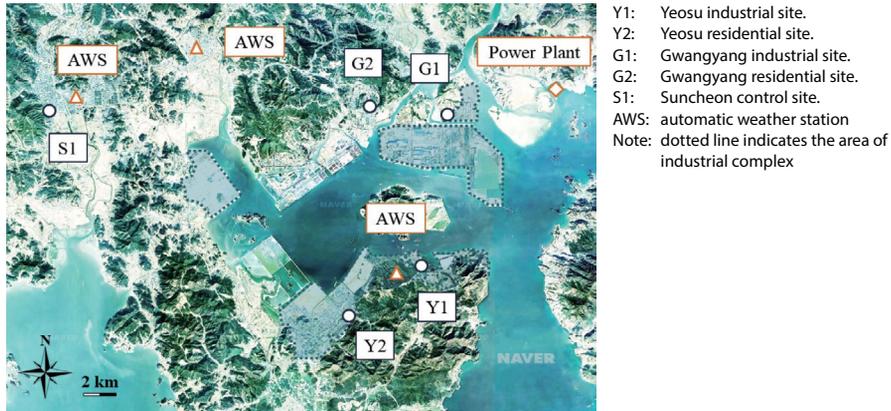


Fig. 1. Location of the TSP sampling sites.

and Steyn, 2007).

여수·광양지역에서는 그동안 고농도 오존사례 규명을 위한 연구(Kim and Lee, 2011; Son *et al.*, 2010; Ha *et al.*, 2006; Kim and Oh, 2000)와 악취 및 휘발성 유기화합물 등에 관한 연구는 비교적 많았으나(Seo *et al.*, 2014; Jeon *et al.*, 2003; Kim *et al.*, 1999), PAH와 phthalates 등 입자상 유해대기물질에 관한 연구나 조사는 거의 찾아보기 힘든 실정이었다. 따라서 본 연구에서는 여수·광양지역의 대기 중 총부유먼지(total suspended particles, 이하 TSP)에 포함된 입자상 PAH와 phthalates의 농도를 측정하여 지역 및 계절에 따른 농도분포 특성을 파악하고자 하였다. 아울러 본 연구를 통하여 대기 중 입자상 PAH와 phthalates를 동시에 분석할 수 있는 실증적 방법을 제시하여 향후 관련 연구에 유익한 정보를 제공하고자 한다. 이들 자료들은 향후 산단지역 HAP 관리를 위한 유용한 정보로 활용될 수 있을 것으로 기대된다.

2. 재료 및 방법

2.1 시료채취 장소

본 연구에서는 여수 및 광양산단 내에 위치한 공업지역(2개 지점)과 공단 인근에 위치한 주거지역(2개 지점)을 먼지시료 측정지점으로 선정하였다. 그리고

대조지점으로는 여수·광양지역과 근접하면서 비교적 산단의 영향이 적은 순천시의 주거지역 1개 지점을 선정하였다. 이들 측정지점의 위치는 그림 1에 나타내었다. 그림 1에는 측정지점 외에도 해당지역에서 주요 배출원으로 추정되는 대규모 석유화학산단과 광양제철소 및 화력발전소의 위치도 함께 표시하였다. 여수·광양지역은 공업지역의 면적이 상당히 넓기 때문에 주거지역으로 구분되어 있더라도 대부분 배후에 공업지역을 두고 있어 그 영향을 많이 받을 것으로 예상된다.

여수시 측정지점 Y1, Y2는 각각 공업지역과 주거지역으로 분류하였다. 월내동에 위치한 Y1 지점은 공업지역 내에 있는 환경시설관리공사 건물 옥상(지상 약 7 m)에서 측정했으며, 주변에 석유화학공단과 폐수처리시설이 인접해 있으나 교통량은 많지 않은 곳이다. Y2 지점의 경우 삼일동 주민센터 옥상(지상 약 8 m)이며, 이 지점은 학교와 상가들이 있는 주거지역에 위치하지만 북쪽 약 1 km 부근에 대규모 석유화학공장이 있어 토지용도상으로는 주거지역이나 공업지역의 영향을 받는 곳으로 보인다. 광양시에 위치한 G1과 G2 지점은 각각 공업지역과 주거지역으로 분류된 지점이다. G1 지점은 태인동 폐·정수장 지면으로서 다른 지점에 비해 비교적 지표고도가 높은 편(약 35 m)이며, 인근에 시멘트공장과 철강공장들이 위치하고 있어 공업지역으로 분류하였다. 광양시청

Table 1. Weather conditions during the sampling periods.

Season	Site	Temperature (°C)			Wind speeds(m/s)			Rain (mm)	Prevailing wind direction
		Mean ± SD	Min	Max	Mean ± SD	Min	Max		
Spring (2008. 5.20~29)	Yeosu	20.9 ± 3.0	16.9	25.4	3.0 ± 0.8	1.3	4.6	107.0	WNW
	Gwangyang	19.7 ± 4.0	14.2	25.3	1.2 ± 0.8	0.1	3.3	84.0	NW
	Suncheon	20.3 ± 3.3	15.6	25.1	1.7 ± 1.1	0.3	3.9	73.0	NW
Summer (2008. 8.5~14)	Yeosu	28.2 ± 2.0	25.7	32.0	2.9 ± 0.6	1.7	4.3	36.0	ENE
	Gwangyang	27.5 ± 3.1	23.3	32.7	1.2 ± 0.7	0.2	3.1	75.5	NW
	Suncheon	28.0 ± 2.6	24.4	32.4	1.0 ± 1.1	0.0	3.4	73.5	S
Autumn (2008.10.17~26)	Yeosu	19.4 ± 2.3	16.2	23.3	3.2 ± 0.8	1.8	4.9	22.5	ENE
	Gwangyang	17.2 ± 4.1	11.7	23.5	1.4 ± 0.8	0.3	3.3	31.0	NW
	Suncheon	18.1 ± 3.5	13.4	23.3	1.2 ± 1.0	0.1	3.7	33.5	NNW
Winter (2009. 1.13~22)	Yeosu	3.1 ± 2.3	0.0	6.7	3.9 ± 1.2	1.7	5.7	3.0	WNW
	Gwangyang	0.9 ± 3.3	-3.5	6.3	1.7 ± 1.0	0.3	3.8	3.5	NW
	Suncheon	2.1 ± 2.8	-1.9	6.5	1.6 ± 1.4	0.0	4.2	4.0	NNW

제1청사 건물 옥상(지상 약 20 m)에서 측정이 이루어진 G2 지점은 근처에 교통량이 많은 8차선 도로가 있으며, 상가와 아파트 단지가 많은 주거지역에 위치하고 있다. 한편, 순천시에 위치한 대조지점(S1)은 덕월동 주거지역 내에 위치한 순천제일대학 평생교육원 건물 옥상(지상 약 35 m)에서 측정하였다. 이곳은 서쪽으로는 산이 있으며, 북동쪽에는 상업지역이 분포하고 있으나 교통량이 적어 대기가 비교적 깨끗하다고 판단되는 지점이다.

2.2 시료채취 기간 및 기상상황

입자상물질은 계절에 따라 오염특성이 다르게 나타난다. 따라서 본 연구에서는 2008년 5월부터 2009년 1월까지 4계절을 포함하는 8개월 동안 현장 조사를 수행하였으며, 모든 측정지점에서 각 계절마다 연속으로 10일간 동시에 시료를 채취하였다. 표 1에는 각 계절별 측정기간과 조사대상지역인 여수, 광양, 순천지역의 기상개황을 요약하였다. 기상자료는 이 지역에 설치된 자동기상관측소(Automatic Weather System; AWS) 3곳의 자료를 수집하여 활용하였다(KMA, 2009).

조사대상지역의 지역별 기온을 비교한 결과 여수지역이 가장 높게 나타났는데, 가장 기온이 낮은 광양지역보다 0.7~2.2°C 가량 더 높았다. 여수시는 4계절 내내 약 3 m/s 이상으로 풍속이 가장 높은 지역으

로 나타났다. 이는 다른 지역의 풍속이 2 m/s 이내인 것과 비교해 상당한 차이를 보이는데, 여수지역 관측소의 고도가 다른 곳보다 6배 높은 약 70 m에 위치하고 있기 때문인 것으로 보인다. 4계절의 측정기간 모두 강수의 영향이 있었으며, 특히 봄철과 여름철에는 2~5일 동안 대부분의 지역에서 70 mm 이상의 많은 비가 내렸다. 측정기간 동안 여수·광양지역은 전반적으로 북서풍 계열의 바람이 많이 불었으나 지역에 따라 국지적인 풍향변동이 심한 것으로 나타났다.

2.3 TSP 측정방법

TSP시료는 질량유량조절기가 장착된 고용량면지 시료채취기(TE-PNY1123, Tisch Environmental Inc., USA)와 석영섬유필터(QMA filter, 8"×10", Whatman Inc., UK)를 이용하여 채취하였다. 채취유량은 550~600 mL/min로 23~24시간 동안 시료당 약 800 m³의 공기를 채취하였다. 필터의 교체는 매일 오전 11시 30분에서 12시 사이에 모든 측정지점에서 동시에 이루어졌다. 시료채취용 석영섬유필터는 HPLC 등급의 메탄올(Burdick & Jackson, USA)로 3시간 동안 초음파 세척한 후, 잔존하는 유기성분을 제거하기 위하여 400°C에서 4시간 동안 열처리하였다. 열처리가 끝난 필터는 시료채취에 사용하기 전에 항온·항습 조건(20°C, 45 ± 5% RH)의 데시케이터에서 24시간 보관 후 필터 무게를 마이크로밸런스(AR2140,

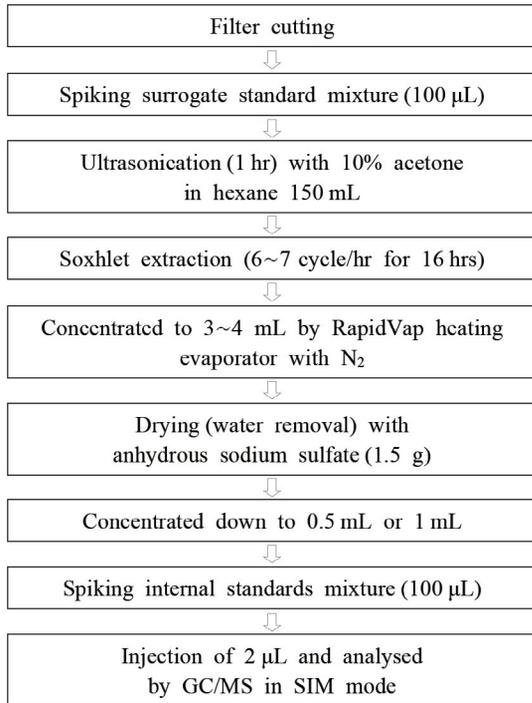


Fig. 2. Extraction and concentration procedure for analysis of particulate PAH and phthalates.

OHAUS Inc, USA)로 측정하였다. 시료 채취 후의 필터는 정확히 4등분하고, 1조각은 항온·항습 조건 (20°C, 45 ± 5% RH)의 데시케이터에서 수분을 조절 한 후 TSP 농도측정에 사용하고, 나머지 3조각 중 2 조각을 PAH와 phthalates의 추출에 사용하였다.

2. 4 PAH 및 Phthalates 분석방법

대기 중의 PAH와 phthalates는 SVOC로 분류되므로 증기와 입자상 모두 존재한다. 따라서 이들 물질의 총 농도를 측정하기 위해서는 두 상(phase)의 시료를 동시에 채취하여 각각의 농도를 합산해야 한다. 그러나 BaP, benzofluoranthenes, indeno[1,2,3-c,d]pyrene (I123P), dibenz[a,h]anthracene (DahA), dibenz[a,h]-pyrene (DahP), dibenz[a,e]pyrene (DaeP) 등과 같이 발암독성이 큰 PAH는 벤젠고리가 5개인 고분자여서 대부분 입자상으로 존재한다(WHO, 2000; Baek, 1999). 따라서 본 연구에서는 대기 중 TSP에 함유된

Table 2. Operating condition of GC/MS for PAH and phthalates analysis.

GC	Agilent Technologies 6890N				
Inlet liner	Dual-Taper Direct Connect Liner, deactivated, 4 mm id, P/N G1544-80700				
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			
	Mass range	85~350 amu			
	Quadrupole temp.	180°C			
	MS Source temp.	300°C			
Oven	Transfer line temp.	280°C			
	Oven ramp	°C/min	Temp. (°C)	Hold (min)	Total time (min)
	Initial	-	70	1	1
	Ramp 1	15	205	0	10
	Ramp 2	8	325	15	40

입자상 PAH와 phthalates를 분석대상으로 하였다. 본 연구에서 적용한 분석방법은 전반적으로 USEPA에서 제시한 독성유기물 중 PAH에 대한 공정시험법인 TO-13A를 준용하였다(USEPA, 1999).

PAH 및 phthalates의 추출은 1단계로 초음파 방법을, 2단계로 Soxhlet 방법을 적용하였다. 이때 필터 조각들이 Soxhlet의 사이폰을 막는 현상을 방지하기 위해 주문 제작한 유리 thimble (내경 2.2 cm, 길이 8 cm)을 사용하였다. 즉, 두 필터 조각을 유리 thimble에 말아 넣고 11.765 µg/mL의 PAH 대리표준물질 5종 (naphthalene-d₈, acenaphthene-d₁₀, phenanthrene-d₁₀, chrysene-d₁₂, perylene-d₁₂) 혼합액과 20 µg/mL 수준의 phthalates 대리표준물질 2종 (di-butylphthalate-d₄ 및 di-octylphthalate-d₄) 혼합액을 각각 100 µL씩 주입한 다음 추출용액 (acetone 10% in hexane) 150 mL가 든 유리병에 넣어 1시간 동안 초음파 추출하였다. 이후 2단계 추출과정에서는 유리 thimble과 추출용액을 Soxhlet 장치로 옮겨 시간당 6~7회의 순환율로 16시간 추출하였다. 추출된 시료는 자동농축장치인 RapidVap (Labconco, USA)에서 질소를 이용하여 1차로 농축시킨 다음 무수황산나트륨 카트리지를 통과시켜 수분을 제거하고, 최종적으로 0.5 mL 혹은 1 mL

까지 농축하였다. 최종 농축된 시료에 PAH 내부표준물질 혼합액(acenaphthylene-d₈, pyrene-d₁₀, benz[a]-anthracene-d₁₂, benzo[a]pyrene-d₁₂)과 phthalates 내부표준물질(1-phenyldodecane) 각 100 µL씩을 주입한 후 GC/MS로 분석하였다. 이와 같은 추출과 농축의 전반적인 과정은 그림 2에, GC/MS의 분석조건은 표 2에 각각 나타내었다.

본 연구에서 PAH의 정량·정성에 사용된 표준물질은 미국 표준시험연구소(NIST)에서 제공하는 표준참조물질(standard reference material, 이하 SRM)인 SRM2260a를 사용하였다. 표준물질로 SRM을 사용하는 이유는 공인된 기관에서 농도가 검증된 물질이라는 점 외에도, 표준용액 앰플 속에 총 36종의 PAH가 10 µg/mL 이하의 저농도로 혼합되어 있어 희석단계에서 발생할 수 있는 오차를 줄일 수 있기 때문이다. SRM2260a를 정량용 표준물질로 채택한 또 다른 이유는 상업적으로 판매되는 표준용액의 경우 대부분 고농도로 동일한 데 반하여 SRM2260a에 혼합된 개별 PAH간의 농도비는 환경대기 중 먼지에 함유된 PAH 분석대상 물질들의 농도비와 유사하므로 측정대상물질에 대한 정량오차를 줄일 수 있다는 점이다(Baek *et al.*, 2019). 한편, phthalates는 DBP와 DEHP를 포함한 6종을 분석대상물질로 선정하였다. DEHP는 phthalates를 대표하는 물질로서 이 그룹 중에서는 보건학적 위해성이 가장 많이 검정된 물질이다. Phthalates의 정성, 정량에 사용된 표준물질은 USEPA Phthalate Esters Mixture (Supelco, USA)를 사용하였다. 6개의 phthalates 물질이 혼합되어 있으며 각각의 물질은 약 2,000 µg/mL로 hexane에 용해되어 있다. 본 연구에서는 BaP 기준으로 약 1 µg/mL까지 희석된 PAH 정량용 표준용액을 약 2 µg/mL의 phthalates 정량용 표준용액과 1:1로 혼합하여 사용하였다. 이렇게 함으로써 분석 헛수를 줄이고 시료와 동일한 방법으로 PAH와 phthalates를 동시에 분석할 수 있다. GC/MS 분석 후에는 시료추출 전에 주입한 대리표준물질의 회수율을 이용하여 개별시료의 추출에 의한 손실률을 계산하고 이를 농도보정에 사용하였다. 또한 농축 완료 후 주입

한 내부표준물질을 이용하여 기기의 감도변화나 만약의 경우 시료바이알 속의 용매가 휘발하는 데서 발생하는 오차 등을 보정할 수 있었다. 정량과정에서 적용한 내부표준물질과 대리표준물질 및 각 그룹별로 적용된 PAH 및 phthalates는 물질별 약어와 함께 표 3에 나타내었다.

2.5 정도관리(QC/QA)

본 연구에 적용한 PAH와 phthalates의 분석방법에 대한 정도관리의 상세한 내용은 이미 별도의 논문으로 발표된 바 있다(Baek *et al.*, 2019; Hwang *et al.*, 2010; Park *et al.*, 2010; Seo *et al.*, 2009). 따라서 본 논문에서는 주요 내용을 요약하여 정리하였다. PAH 개별물질의 회수율을 파악하기 위해 표준혼합용액을 조제하여 실제시료와 동일한 방법으로 추출 및 농축 실험을 수행한 결과, 주요 PAH 19종에 대한 회수율은 모두 70% 이상으로 나타났다. 이는 USEPA TO-13A에서 요구하는 회수율 60~120% 범위를 만족하는 수준이었다. Phthalates의 추출 효율 역시 88~113% 수준으로 나타났다(Hwang *et al.*, 2010). 시료의 정량을 위해 GC/MS로 분석한 표준물질의 감응계수(response factor)의 재현성은 평균 4.5%였으며, 체류시간(retention time)의 재현성은 0.06%로 양호하다고 판단하였다. 한편, PAH 및 phthalates 표준용액의 농도를 단계별로 분석하여 검량선의 선형성과 상관성을 평가한 결과 R²(결정계수)값은 측정대상 PAH 중 가장 고분자인 coronene(COR)을 제외하고는 모두 0.99 이상으로 나타났다. COR의 경우 분자량이 300으로서 GC 분석에서는 재현성이 떨어지는 물질로 알려져 있다(Seo *et al.*, 2009).

방법검출한계(method detection limits, 이하 MDL)는 개별대상물질에 대한 기기검출한계보다는 약간 높은 농도의 표준물질 1 mL를 공시로 필터에 spiking하여 실제 시료와 같은 방법으로 7회 분석하였으며, 그 결과를 미국 EPA에서 권장하는 방법으로 계산하였다(USEPA, 2016). 분석대상 물질의 MDL은 채취공기유량을 800 m³로 가정하고 대기 중 농도로 환산했을 때,

Table 3. Internal standards (IS), surrogate standards (SS), and their applications to the qualification and quantification of target analytes determined in this study.

Group	SS/IS	Compound	Target analyte (abbreviation)
PAH		Naphthalene-d ₈	Naphthalene (NPTHL), Biphenyl (BIPH)
		Acenaphthene-d ₁₀	Acenaphthylene (ACNTL), Acenaphthene (ACNTN), Fluorene (FLURN)
	SS	Phenanthrene-d ₁₀	Dibenzothiophene (DBTP), Phenanthrene (PHEN), Anthracene (ANTHR), 4H-Cyclopenta[def]phenanthrene (CdefPH), Fluoranthene (FLRTH), Pyrene
		Chrysene-d ₁₂	Benzo[c]phenanthrene (BcPH), Cyclopenta[c,d]pyrene (CcdP), Benzo[g,h,i]fluoranthene (BghiF), Benz[a]anthracene (BaA), Triphenylene (TRPL), Chrysene (CHRY)
	IS	Perylene-d ₁₂	Benzo[b]fluoranthene (BbF), Benzo[j]fluoranthene (BjF), Benzo[k]fluoranthene (BkF), Benzo[a]fluoranthene (BaF), Benzo[e]pyrene (BeP), Benzo[a]pyrene (BaP), Perylene, Indeno[1,2,3-c,d]pyrene (I123P), Benzo[g,h,i]perylene (BghiP), Dibenz[a,h]anthracene (DahA), Dibenz[a,c]anthracene (DacA), Dibenz[a,j]anthracene (DajA), Picene, Benzo[b]chrysene (BbCH), Anthanthrene (ANTHN), Coronene (COR), Dibenzo[a,h]pyrene (DahP), Dibenzo[b,k]fluoranthene (DbkF), Dibenzo[a,e]pyrene (DaeP)
		Acenaphthylene-d ₈	Naphthalene-d ₈ , NPTHL, BIPH, ACNTL, Acenaphthene-d ₁₀ , ACNTN, FLURN
	IS	Pyrene-d ₁₀	DBTP, Phenanthrene-d ₁₀ , PHEN, ANTHR, CdefPH, FLRTH, Pyrene
		Benz[a]anthracene-d ₁₂	BcPH, CcdP, BghiF, BaA, Chrysene-d ₁₂ , CHRY, TRPL
		Benzo[a]pyrene-d ₁₂	BbF, BjF, BkF, BaF, BeP, BaP, Perylene-d ₁₂ , Perylene, DajA, I123P, DahA, DacA, BbCH, Picene, BghiP, ANTHN, DbkF, DahP, COR, DaeP
	Phthalate	SS	Dibutyl phthalate-d ₄ Di-n-octyl phthalate-d ₄
IS		1-Phenyldodecane	DMP, DEP, Dibutyl phthalate-d ₄ , DBP, BBP, DEHP, Di-octyl phthalate-d ₄ , DOP

PAH의 경우 대략 0.02 ng/m³ (pyrene)~0.10 ng/m³ (DaeP), phthalates의 경우 상대적으로 불확도가 높아 0.3 ng/m³ (DMP)~6.2 ng/m³ (DEHP) 수준으로 나타났다. PAH 그룹에서 비교적 고분자에 해당하는 I123P, DahP와 COR 등 분자량이 278보다 큰 물질들의 검출 한계는 다른 PAH에 비해 상대적으로 높은 것으로 나타났다. 이는 고분자 물질의 GC 칼럼 내에서의 재현성이 낮고 감도 또한 분자량이 높을수록 낮은 현상에서 기인한 것으로 판단된다. 위 결과로 미루어 볼 때 본 연구에서의 PAH 농도 중 0.1 ng/m³ 이하의 자료들에 대해서 상대적으로 불확도가 크다고 할 수 있다.

본 연구의 PAH 분석방법의 정확도 평가를 위해 SRM1649a (urban dust, NIST, USA)를 미지의 시료라고 가정하고 현장시료와 같은 방법으로 농도를 측정하였다. SRM1649a의 검증농도와 비교한 결과 BaP의 경우 평균상대오차 (mean relative error, 이하 MRE)가 14.8%로 매우 양호했으며, 비교적 농도가 낮은 물

질인 DajA와 I123P를 제외하고는 모두 30% 이내로 나타났다 (Baek *et al.*, 2018). 전처리한 바탕시료 (pre-cleaned blank filter)에 대한 분석결과 PAH와 phthalates는 검출되지 않았으며, 따라서 별도의 보정을 할 필요는 없었다. 그러나 phthalates의 경우 실험실에서 석유화학제품에 접촉될 경우 오염될 가능성이 많으므로 플라스틱제품의 사용은 가급적 피해야 하며, 실험실에서도 면장갑을 착용하고 초자류를 다루어야 한다. 이에 대한 상세한 내용을 별도의 논문 (Park *et al.*, 2010)으로 보고한 바 있다.

3. 결과 및 고찰

3.1 TSP 농도 경향

여수·광양지역 대기 중 TSP의 농도 경향은 그림 3에 나타내었다. 일반적으로 먼지 농도는 계절별 차이

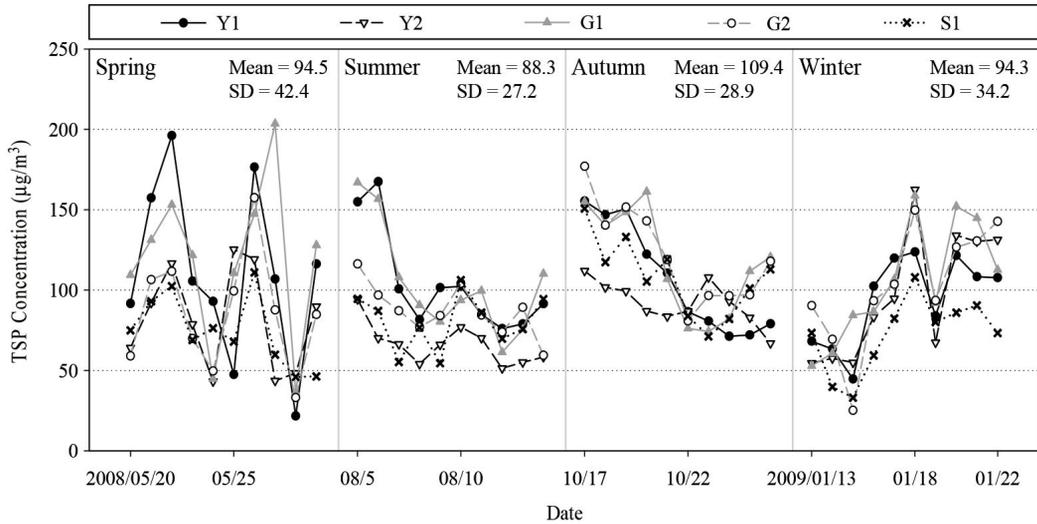


Fig. 3. Variations of TSP concentrations during the seasonal sampling periods.

가 뚜렷하게 나타나며, 특히 동절기와 봄철의 TSP 농도가 다른 계절에 비해 높게 나타나는 경향이 있다. 그러나 본 연구에서 측정한 TSP 농도 경향은 계절에 따른 차이가 크지 않은 것으로 나타났다. TSP의 평균 농도는 가을철에 가장 높았으며(109.4 µg/m³), 여름철에 가장 낮게(88.3 µg/m³) 나타났다. 봄철(94.5 µg/m³)과 겨울철(94.3 µg/m³)은 유사한 수준으로 나타났으나, 봄철 평균은 최저 농도가 나타난 2일간의 농도를 제외하면 가을철의 평균농도와 유사한 수준이었다.

봄철 측정기간에 농도가 급격히 감소한 24일과 28일은 강수의 영향으로 대부분의 지점에서 TSP 농도가 감소하였다. 가장 농도 감소가 큰 곳은 G1 지점으로 전날의 TSP 농도와 비교해 볼 때 강수의 영향이 있던 당일의 농도는 약 20~40%로 나타났다. 강수량이 비교적 적은 24일보다 28일에 내린 강수량이 약 10배 많았는데, TSP 농도가 감소한 정도도 강수량이 많았던 28일이 훨씬 크게 나타났다. 이는 강수에 의한 wash-out 효과 때문에 먼지 농도가 감소한 것으로 판단되며 이러한 현상은 포항지역에서도 관측된 바 있다(Choi and Baek, 2016).

측정지점 중 광양시의 공업지역에 위치한 G1 지점의 연평균농도(112.9 µg/m³)가 가장 높게 나타났으

며, 여수시의 공업지역인 Y1 지점(104.3 µg/m³)이 뒤를 이었다. TSP의 평균농도가 가장 낮은 지점은 순천시에 위치한 대조지점(83.7 µg/m³)이었으며, 여수시의 주거지역에 위치한 Y2 지점(84.4 µg/m³)은 대조지점의 농도와 유사한 수준으로 나타났다. 측정지점들 중 공업지역의 면적이 가장 넓은 광양시(105.4 µg/m³)가 여수시(94.3 µg/m³)와 순천시(83.7 µg/m³)보다 전반적으로 TSP 농도가 높게 나타났다. 국내 주요 산업단지도시들의 TSP 농도와 비교했을 때 여수·광양 지역은 다른 산업단지도시들에 비해 비교적 낮은 수준인 것으로 평가된다(Kang *et al.*, 2018).

3.2 PAH와 Phthalates의 검출빈도

검출빈도는 채취한 시료 수에 대한 검출된 시료 수의 비율을 말한다. 본 연구에서 측정한 36종의 PAH에 대한 검출빈도를 구간별로 나누어 표 4에 나타내었다. 총 200개의 시료 중 검출빈도가 90% 이상인 물질은 PHEN, FLRTH, pyrene, CHRY, B[b+j]E, BeP, BaP, I123P 및 BghiP를 포함하는 9종이었으며, 나머지 가운데 6종은 50% 이상 90% 미만으로 검출되었다. 검출빈도가 10% 미만인 BIPH, DaeP은 상대적으로 중요성이 적다고 볼 수 있는데, 측정대상 PAH 중

Table 4. Detection frequency of particulate PAHs and phthalates in the Yeosu-Gwangyang atmosphere.

Range	PAH (number of data = 200)
90~100%	PHEN, FLRTH, Pyrene, CHRy, B[b + j]F ^{a)} , BeP, BaP, I123P, BghiP, DEP, DBP, DEHP
50~90%	NPThL, BghiF + CcdP ^{b)} , BaA, TRPL, BkF, COR, DMP, BBP
25~50%	CdefPH, BcPH, BaF, Perylene, DajA, D[ah + ac]A ^{c)} , DbkF
10~25%	ACNTL, ACNTN, FLURN, DBTP, ANTHR, BbCH, Piecen, ANTHN, DahP
Less than 10%	BIPH, DaeP, DOP

^{a)}B[b + j]F: benzo[b]fluoranthene + benzo[j]fluoranthene

^{b)}BghiF + CcdP: benzo[g,h,i]fluoranthene + cyclo[c,d]pyrene

^{c)}D[ah + ac]A: dibenz[a,h]anthracene + dibenz[a,c]anthracene

가장 분자량이 큰 DaeP는 모든 시료에서 검출되지 않았다. 본 연구의 GC/MS 분석에서 분리되지 않는 물질은 3종으로 BghiF + CcdP, B[b + j]F, D[ah + ac]A가 해당된다. 향후 유해대기오염물질의 우선관리대상물질 선정에 있어서 대기 중 출현농도와 개별물질의 독성뿐만 아니라 검출빈도도 고려대상에 포함하여야 할 것으로 사료된다. Phthalates의 경우 DEP, DBP 및 DEHP는 모든 시료에서 검출되었으며, DOP는 어느 시료에서도 검출되지 않았다.

3.3 PAH와 Phthalates의 지점별 농도분포

여수·광양지역을 대상으로 측정한 입자상 PAH의 농도를 5개 측정지점별로 요약한 결과는 표 5에 나타내었다. 4계절 동안 측정한 총 200개 시료에 대한 입자상 PAH 농도 전체자료를 대상으로 조사한 결과 FLRTH, B[b + j]F, pyrene의 순으로 농도가 높았다. B[b + j]F이 높은 농도 순위를 나타낸 것은 실제로 높은 농도로 존재하기 때문일 수도 있지만, 개별물질인 BbF와 BjF가 합쳐져서 검출되기 때문이다. 환경학적 중요성이 높은 BaP은 평균농도 순위에서 약 6위 정도를 차지하였다. 이는 2007년 시화·반월지역에서 조사된 입자상 PAH의 측정 결과와 유사하다(NIER, 2007).

연간평균농도를 기준으로 비교해 보면 제철소가 입지한 광양지역의 PAH 농도가 전반적으로 다른 지점들에 비해 높은 것으로 나타났다. 그러나 광양지역에서 주거와 공업지역이 혼재된 G1 지점과 주거지역으로 구분한 G2 지점의 농도수준은 매우 유사하였

다. 여수지역의 경우 주거·공업혼재지역인 Y2 지점이 공업지역인 Y1보다 약 1~3배 정도 농도가 더 높았으며, BaP의 경우 여수의 주거·공업지역이 공업지역보다 1.8배 더 높은 것으로 나타났다. 여수시의 공업지역인 Y1 지점은 대조지점과 유사한 수준을 보였으며, 두 지점은 5개의 측정지점들 중에서 PAH 농도가 가장 낮게 나타났다. 인체발암성 물질로 알려진 BaP를 기준으로 각 지점들의 농도를 비교하면, 광양시의 G1, G2 지점은 각각 0.72와 0.77 ng/m³으로 가장 높게 나타났으며, 다음으로 여수시의 Y2 지점에서 0.67 ng/m³로 나타났다. 대조지점인 순천시의 S1 지점과 여수시의 Y1 지점은 각각 0.44 ng/m³와 0.38 ng/m³로 가장 낮은 것으로 나타났다. BaP의 농도가 가장 낮은 Y1 지점과 가장 높은 G2 지점은 약 2배 정도의 차이를 보였다. 여수지역이 광양지역보다 농도가 낮게 나타난 또 다른 이유는 표 1에 나타낸 바와 같이 여수지역의 풍속이 다른 지점보다 약 2배 정도로 크다는 점이다. 따라서 대기희석효과로 인하여 PAH 농도가 광양지역에 비하여 다소 낮게 나타났을 가능성도 배제할 수는 없다.

표 5에 나타낸 연간 자료 중에서 특징적인 것은 여수지역과 광양지역 모두 주요 측정지점의 농도가 주거지역보다 낮다는 점이다. 여수시의 경우, 공업지역의 입자상 PAH 평균농도 합이 7.45 ng/m³으로 주거지역의 11.29 ng/m³보다 낮으며, 광양시의 경우 공업지역 입자상 PAH 평균농도 합이 12.50 ng/m³으로 12.60 ng/m³인 주거지역보다 약간 낮았다. 최대농도로 비교할 경우 더욱 명확하게 차이를 확인할 수 있

Table 5. Summary of concentrations (ng/m³) of PAH at sampling sites in Yeosu and Gwangyang.

PAH	Yeosu city				Gwangyang city				Suncheon city	
	Industrial		Residential		Industrial		Residential		Control	
	Mean ± SD ^{a)}	Max ^{b)}	Mean ± SD	Max	Mean ± SD	Max	Mean ± SD	Max	Mean ± SD	Max
NPThL	0.18 ± 0.17	0.58	0.18 ± 0.18	0.65	0.22 ± 0.16	0.64	0.11 ± 0.17	0.82	0.09 ± 0.10	0.30
BIPH	0.03 ± 0.06	0.18	0.03 ± 0.07	0.23	0.03 ± 0.08	0.41	ND ^{c)}		ND	
ACNTL	0.04 ± 0.07	0.24	0.06 ± 0.13	0.54	0.05 ± 0.11	0.36	0.04 ± 0.09	0.40	0.02 ± 0.06	0.22
ACNTN	0.07 ± 0.14	0.44	0.02 ± 0.07	0.25	0.04 ± 0.07	0.22	0.03 ± 0.07	0.23	ND	
FLURN	0.05 ± 0.10	0.34	0.07 ± 0.15	0.58	0.08 ± 0.14	0.53	0.07 ± 0.15	0.77	0.03 ± 0.08	0.25
DBTP	0.03 ± 0.07	0.26	0.04 ± 0.09	0.28	0.03 ± 0.08	0.27	0.03 ± 0.09	0.45	0.01 ± 0.04	0.18
PHEN	0.63 ± 0.82	3.22	0.79 ± 1.19	4.64	0.95 ± 1.15	4.49	0.82 ± 1.40	7.61	0.66 ± 0.67	2.41
ANTHR	0.03 ± 0.08	0.35	0.06 ± 0.16	0.69	0.06 ± 0.11	0.35	0.06 ± 0.13	0.63	0.02 ± 0.06	0.25
CdefPH	0.07 ± 0.14	0.58	0.11 ± 0.23	0.84	0.12 ± 0.20	0.65	0.12 ± 0.25	1.31	0.06 ± 0.14	0.48
FLRTH	0.96 ± 1.35	6.17	1.42 ± 2.17	8.49	1.57 ± 1.78	6.42	1.58 ± 2.58	14.28	1.12 ± 1.09	4.01
Pyrene	0.76 ± 1.01	4.67	1.16 ± 1.73	6.67	1.26 ± 1.41	5.16	1.31 ± 2.06	10.72	0.92 ± 0.94	3.39
BcPH	0.07 ± 0.14	0.60	0.13 ± 0.26	1.09	0.12 ± 0.20	0.72	0.13 ± 0.29	1.30	0.07 ± 0.15	0.47
BghiF + CcdP	0.27 ± 0.39	1.58	0.43 ± 0.64	2.50	0.44 ± 0.58	2.33	0.51 ± 0.81	2.91	0.34 ± 0.48	1.60
BaA	0.29 ± 0.51	2.70	0.61 ± 1.13	4.94	0.58 ± 0.66	2.81	0.66 ± 1.09	5.32	0.36 ± 0.45	1.67
TRPL	0.14 ± 0.20	0.80	0.19 ± 0.29	1.27	0.20 ± 0.24	0.88	0.19 ± 0.31	1.49	0.13 ± 0.17	0.60
CHRY	0.55 ± 0.76	3.64	0.84 ± 1.29	5.36	0.94 ± 0.95	4.03	0.95 ± 1.46	7.70	0.58 ± 0.60	2.47
B[b + j]F	0.94 ± 1.15	5.23	1.38 ± 1.80	7.14	1.55 ± 1.46	6.12	1.57 ± 1.97	10.04	1.00 ± 0.94	3.86
BkF	0.24 ± 0.34	1.61	0.40 ± 0.59	2.41	0.44 ± 0.44	1.87	0.45 ± 0.65	3.37	0.25 ± 0.28	1.16
BaF	0.07 ± 0.17	0.81	0.17 ± 0.36	1.62	0.17 ± 0.26	1.12	0.17 ± 0.32	1.34	0.08 ± 0.16	0.56
BeP	0.43 ± 0.51	2.39	0.62 ± 0.82	3.17	0.71 ± 0.64	2.70	0.72 ± 0.91	4.66	0.44 ± 0.41	1.69
BaP	0.38 ± 0.55	2.74	0.67 ± 1.05	4.51	0.72 ± 0.76	3.44	0.77 ± 1.10	5.41	0.44 ± 0.47	1.98
Perylene	0.04 ± 0.09	0.46	0.09 ± 0.19	0.83	0.09 ± 0.13	0.53	0.09 ± 0.18	0.79	0.04 ± 0.08	0.28
DajA	0.04 ± 0.10	0.40	0.07 ± 0.16	0.59	0.09 ± 0.13	0.47	0.09 ± 0.17	0.81	0.03 ± 0.07	0.30
I123P	0.31 ± 0.38	1.75	0.46 ± 0.62	2.46	0.53 ± 0.51	2.15	0.55 ± 0.70	3.41	0.31 ± 0.34	1.37
D[ah + ac]A	0.06 ± 0.12	0.55	0.11 ± 0.21	0.81	0.13 ± 0.16	0.62	0.12 ± 0.23	1.09	0.05 ± 0.10	0.36
BbCH	0.02 ± 0.06	0.28	0.04 ± 0.12	0.56	0.05 ± 0.10	0.41	0.05 ± 0.13	0.58	< 0.01 ± 0.03	0.18
Piecen	0.04 ± 0.09	0.35	0.07 ± 0.15	0.60	0.07 ± 0.14	0.54	0.08 ± 0.20	0.99	0.03 ± 0.07	0.30
BghiP	0.42 ± 0.47	2.19	0.60 ± 0.78	3.13	0.71 ± 0.64	2.78	0.75 ± 0.89	4.24	0.41 ± 0.44	1.71
ANTHN	0.05 ± 0.12	0.60	0.10 ± 0.25	1.08	0.12 ± 0.20	0.90	0.13 ± 0.26	1.06	0.04 ± 0.11	0.40
DbkF	0.07 ± 0.17	0.74	0.12 ± 0.28	1.04	0.16 ± 0.22	0.69	0.16 ± 0.33	1.51	0.05 ± 0.12	0.53
DahP	0.03 ± 0.11	0.50	0.08 ± 0.19	0.70	0.07 ± 0.15	0.57	0.09 ± 0.23	1.05	ND	
COR	0.14 ± 0.18	0.70	0.17 ± 0.27	0.97	0.21 ± 0.23	0.94	0.23 ± 0.32	1.29	0.09 ± 0.16	0.52
DaeP	ND		ND		ND		ND		ND	

^{a)}SD: standard deviation; ^{b)}Max: maximum; ^{c)}ND: Not detected.

는데, 여수 공업지역의 경우 47.66 ng/m³으로 여수 주거지역의 70.64 ng/m³보다 낮았다. 광양지역에서는 공업지역의 입자상 PAH 최고농도 합이 56.15 ng/m³으로 97.58 ng/m³인 주거지역보다 낮았다. 이는 본 연구진이 시화·반월 지역에서 측정한 연구결과와 유사하다고 할 수 있다. 시화·반월 지역에서도 공업지역과 주거지역의 두 그룹 차이가 없거나 일부 물질에서는 주거지역의 농도가 더 높게 나타났었다 (NIER, 2007). 따라서 입자상 PAH는 산단에 입주하고 있는 공업시설과 함께 인근지역을 통행하는 자동차(특히

대형 경유차량)에 의한 영향도 상당하다는 점을 유추할 수 있다. 여수시와 광양시 모두 공업지역보다 주거지역의 농도가 더 높게 나타난 또 다른 이유는 지형조건과 연계하여 설명할 수도 있다. 여수시의 경우 Y2 지점은 주변에 주거와 공업지역이 혼재되어있으며 이 지점의 위치는 3면이 내륙으로 둘러싸인 광양만 안쪽에 자리잡고 있다. 일반적으로 ‘만’ 지형의 특징은 육지로 둘러싸여 있어 바람의 영향이 적기 때문에 안정된 대기상태를 가진다. 또한 측정기간 동안의 주풍향이 북서풍인 점을 고려하면 Y2 지점의 풍상

Table 6. Summary of concentrations (ng/m³) of phthalates at sampling sites in Yeosu and Gwangyang.

Phthalate	Yeosu city				Gwangyang city				Suncheon city	
	Industrial (Y1)		Residential (Y2)		Industrial (G1)		Residential (G2)		Control (S1)	
	Mean ± SD ^{a)}	Max ^{b)}	Mean ± SD	Max	Mean ± SD	Max	Mean ± SD	Max	Mean ± SD	Max
DMP	0.1 ± 0.1	0.6	0.1 ± 0.2	0.7	0.2 ± 0.4	2.2	0.1 ± 0.3	2.0	0.1 ± 0.1	0.6
DEP	9.4 ± 7.8	44.6	11.6 ± 7.9	34.3	11.1 ± 9.1	42.2	9.4 ± 7.7	34.9	10.7 ± 8.9	39.6
DBP	17.5 ± 15.7	56.5	21.2 ± 24.3	77.0	5.9 ± 3.9	21.1	8.7 ± 6.0	28.9	7.3 ± 5.8	28.1
BBP	0.2 ± 0.2	0.5	0.1 ± 0.2	0.8	0.1 ± 0.2	0.5	0.2 ± 0.2	1.0	2.1 ± 2.7	8.0
DEHP	39.8 ± 21.6	84.1	37.2 ± 18.7	106.2	28.9 ± 17.1	90.5	41.5 ± 21.0	99.2	44.4 ± 26.9	92.1
DOP	ND ^{c)}	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND

^{a)}SD: standard deviation; ^{b)}Max: maximum; ^{c)}ND: Not detected.

측에 위치한 많은 산업단지에서 배출된 PAH를 비롯한 다양한 오염물질들이 희석되거나 빠져나가기 어렵기 때문에 공업지역에 위치한 Y1 지점보다 오히려 농도가 높게 나타났다고 판단된다. 그러나 5개 측정 지점별 평균농도를 ANOVA를 통해 유의적인 차이를 분석한 결과, 측정지점들 간의 PAH 농도는 유의수준 5%에서 통계적으로 유의적인 차이는 없는 것으로 나타났다.

Phthalates의 측정결과는 표 6에 나타내었다. 6종의 phthalates 중에서는 DEHP의 농도가 가장 높으며 그 다음으로 DBP 혹은 DEP가 높게 나타났다. DOP의 경우 전체시료에서 한 번도 검출되지 않았으며 DMP와 BBP는 매우 낮은 농도를 보였다. Phthalates 중에서 가장 독성이 강하다고 알려진 DEHP의 경우 순천 지역(S1)과 광양시 주거지역(G2)에서 높은 농도가 나타났다. 그 다음으로 여수시 공업지역(Y1)이 높았으며 여수시 주거·공업지역(Y2)과 광양시 공업지역(G1)이 뒤를 따랐다. Phthalates 농도분포는 광양시에서 농도가 비교적 높게 나타난 TSP와 PAH의 경우와는 그 양상이 많이 다를 수 있다.

Phthalates의 경우 일반적으로 PAH보다 고농도로 나타난다고 보고되고 있다(Teil *et al.*, 2006; Staples *et al.*, 1997). 이는 우리 주변에 수많은 오염원이 있기 때문이며 온도가 올라가는 계절에는 생활 주변이나 쓰레기 매립장 등에 버려진 플라스틱 폐기물에서 휘발되어 방출될 수도 있다. 여수·광양지역의 경우 고농도로 DEHP와 DBP가 검출된다는 것은 주위에 이

들 물질을 배출하는 업체가 많다는 것을 의미하며, 결과적으로 이들이 환경대기 중의 phthalates 농도에 미치는 영향은 상당할 것으로 추정된다.

3.4 PAH와 Phthalates 농도의 계절변동

주로 불완전 연소 공정에 의해 생성되는 PAH는 화석연료 사용량이 증가하는 동절기에 농도가 상승하는 경우가 많다. 동절기의 농도 상승요인으로는 연소 활동뿐만 아니라 기온에 따른 증기-입자상분포(Offenberg and Baker, 1999)나 경유 차량의 겨울철 cold start 현상(Weilenmann *et al.*, 2009; Ludykar *et al.*, 1999) 등 여러 가지 이유와 관련지을 수 있다. 이와 같은 현상은 다른 많은 연구 결과(Wang *et al.*, 2016; Li *et al.*, 2009)와도 동일하다. 그림 4에는 본 연구에서 측정한 여수·광양지역의 PAH 물질의 계절별 분포특성을 box plot으로 나타내었다.

그림 4에서 볼 수 있는 바와 같이 모든 물질의 겨울철 농도가 나머지 계절보다 훨씬 높는데, 앞서 계절별 농도차이가 적게 나타난 TSP 농도 결과와는 대조적인 결과를 보이고 있다. 겨울철 PAH 농도 수준은 봄·가을철에 비해 약 4~7배 정도 높았다. 그리고 일반적으로 PAH 농도가 가장 적게 나타나는 여름철의 경우 겨울철과 농도 수준의 차이가 더 많이 나는데, 본 연구에서는 겨울철 PAH 농도가 여름철에 비해 약 7~10배 정도로 높게 나타났다. 주요 PAH 중 하나인 BaP를 대상으로 계절별 평균농도 순서를 나열해보면 가장 높은 겨울철의 평균농도(5개 지점 전체자료)는

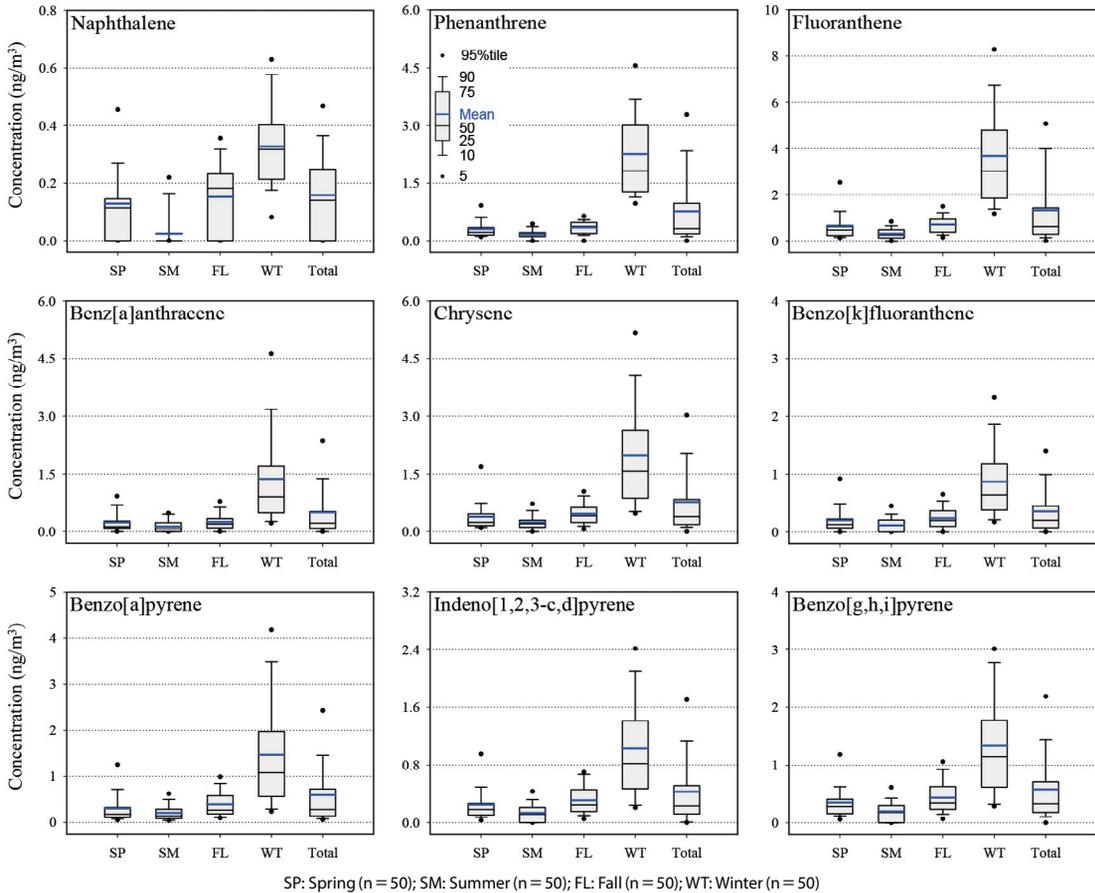


Fig. 4. Comparison of seasonal concentrations of selected PAHs in Yeosu-Gwangyang area.

1.47 ng/m³, 가을철 0.39 ng/m³, 봄철 0.31 ng/m³, 가장 낮은 여름철 0.21 ng/m³ 순으로 나타났다.

European Union (EU)에서는 BaP의 연평균 기준 목표치를 1 ng/m³로 설정하고 있는데 (European Union, 2018), 여수·광양지역에서 측정된 BaP 연평균농도 (0.59 ng/m³)는 EU의 기준을 초과하지는 않았다. 국내에서 가장 대규모로 산업단지가 형성된 시화·반월지역의 BaP 농도가 여름철에 비해 겨울철이 약 15~30 배까지 상승하고 겨울철 BaP 최대농도가 10 ng/m³을 초과했다는 점과 비교하면 (NIER, 2007), 본 연구의 측정결과는 시화·반월지역에 비해서는 낮은 수준이었다.

여수·광양지역은 광양만 권역에 속하며 주기적인

해륙풍의 순환이 일어나는 연안지역이다. Lee *et al.* (2010)은 광양만 권역에서 해륙풍이 활발하게 일어나는 경우 배출된 오염물질이 오전에는 육풍을 타고 바다로 나갔다가 오후에 해풍을 타고 재유입될 가능성이 있다고 보고한 바 있다. 국외에서도 국지풍 중 하나인 해륙풍의 변화로 인해 오염물질이 배출원으로 되돌아가는 재순환현상은 해안가에 위치한 많은 도시에서 보고된 바 있다 (Lu and Turco, 1995; Hurley and Manins, 1995). 따라서 대기가 안정되는 경향이 심해지는 겨울철에는 PAH를 비롯한 대기오염물질의 배출량이 증가하는 경우 재순환현상으로 인해 광양만 지역에 이들 물질이 희석·확산되지 못하고 축적되어 농도가 증가할 가능성을 배제할 수 없다. 따라서

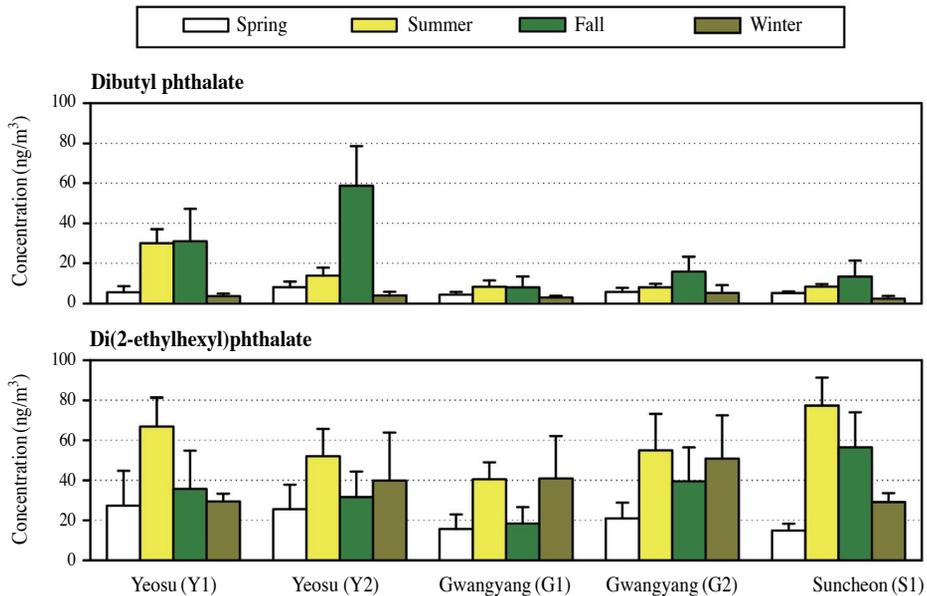


Fig. 5. Seasonal variation in concentrations of DBP and DEHP in Yeosu-Gwangyang area.

본 연구의 측정지역과 같은 연안지역에 산업단지가 조성된 곳에서는 대기오염물질의 배출량에 대한 관리뿐만 아니라, 해륙풍과 같은 기상현상에 의한 확산, 수송, 순환 등 대기과정 (atmospheric process)에 대한 연구결과를 함께 고려한 대기오염 관리대책을 마련할 필요가 있다.

그림 5에는 각 지점에서 측정한 phthalates에 대한 계절별 평균농도와 표준편차를 막대그래프로 나타내었다. DBP의 지역 및 계절별 농도를 보면 광양지역과 순천지역은 전반적으로 낮은 농도를 보이면서 계절별 농도 변화가 심하지 않은 반면에 여수지역의 두 지점은 높은 농도를 보이면서 여름철과 가을철에 고농도인 것을 볼 수 있다. 특히, 여수 주거·공업지역의 경우 가을철 평균농도가 60 ng/m³ 정도로 매우 고농도로 나타났다. DEHP의 경우 전 지역에서 여름철의 농도가 높은 편이었으며, 광양지역에서는 겨울철과 여름철의 농도가 비슷한 수준이었다. 그 다음으로 가을철의 농도가 높은 편이었으며 봄철이 가장 낮은 농도로 나타나고 있다. 본 연구에서는 phthalates를 PAH와 동일한 먼지시료에서 추출하여 방법으로 분석하였음

에도 불구하고 농도의 계절변동성은 PAH와는 판이하게 다른 양상을 보이고 있다. 이는 phthalates는 배출량뿐만 아니라 주변 온도의 영향도 많이 받는다는 것을 의미한다 (Wang *et al.*, 2007; Fujii *et al.*, 2003). 본 연구결과는 이러한 연구 결과에 부합된다고 보아진다. 본 논문은 산업단지 대기환경에서 존재하는 phthalates를 측정한 매우 드문 연구사례이다. 산업단지뿐만 아니라 일반 도시지역 환경대기 중에서 검출되는 phthalates에 대한 국내의 연구사례는 그리 많지 않으며 결과적으로 측정 자료는 절대 부족하다. 따라서 향후 HAP 관리측면에서 phthalates에 대한 보다 정교한 측정기술의 개발과 분석방법의 정도관리방법 확립 등은 여전히 중요하고도 시급한 연구과제이다.

3.5 국내 타 지역과의 PAH 농도 비교

여수·광양지역에서 측정한 입자상 PAH와 국내의 다른 지역에서 측정한 농도를 비교한 결과는 표 7에 나타내었다. 타 지역 측정결과와의 비교에는 가장 빈번히 측정된 7개 PAH를 대상으로 하였으며, 입자상 PAH의 경우 겨울철에 농도가 높으며 여름철에 낮은

Table 7. Mean concentrations (ng/m³) of selected PAHs during the cold season (November to February) in this study and other cities in Korea.

City	PM	Year	Data	BaA	CHRY	BbF	BkF	BaP	I123P	DahA	Reference
Industrial area											
Daegu	TSP	1992~1993	29	4.8	6.8	5.0	2.3	4.2	6.9	1.1	Choi (1997)
Siheung	TSP	2005~2007	22	2.7	5.2 ^{a)}		8.8 ^{b)}	2.9	2.2	0.2 ^{c)}	NIER (2007)
Ansan	TSP	2005~2007	22	2.7	5.3 ^{a)}		8.7 ^{b)}	2.9	2.3	0.3 ^{c)}	NIER (2007)
Yeosu	TSP	2008~2009	40	0.9	1.5	2.4 ^{d)}	0.7	1.0	0.8	0.2 ^{c)}	This study
Gwangyang	TSP	2008~2009	40	1.4	2.2	3.3 ^{d)}	1.0	1.6	0.7	0.3 ^{c)}	This study
Pohang	TSP	2010~2011	10	1.3	1.9	2.7	0.7	1.3	1.1	0.2	Baek <i>et al.</i> (2018)
Daesan	TSP	2011~2012	14	0.5	1.0	1.3	0.3	0.5	0.5	0.1	Tang <i>et al.</i> (2019)
Residential area											
Seoul	TSP	1991~1992	9	4.2	6.1	10.6	0.8	4.7	5.3	2.4	Park and Chung (1992)
Daegu #1	TSP	1992~1993	30	2.0	6.5	9.1	1.5	2.7	1.9	0.7	Choi (1997)
Daegu #2	PM _{2.5}	1992~1993	47	1.3	2.8	2.8	0.9	1.6	2.0	0.3	Baek and Choi (1996)
Seoul	PM _{2.5}	1998~1999	47	1.8	2.8		4.9	2.6	3.6	0.6	Park <i>et al.</i> (2002)
Chongju	PM _{2.5}	2001~2002	15	0.6	1.0	1.0	NA ^{e)}	0.6	0.3	0.1	Lee <i>et al.</i> (2003)
Siheung	TSP	2005~2007	22	3.3	5.8 ^{a)}		10.5 ^{b)}	3.9	2.7	0.3 ^{c)}	NIER (2007)
Ansan #1	TSP	2005~2007	22	2.8	5.1 ^{a)}		8.5 ^{b)}	3.2	2.4	0.2 ^{c)}	NIER (2007)
Ansan #2	TSP	2006~2007	10	3.1	6.0 ^{a)}		10.5 ^{b)}	3.6	2.6	0.1 ^{c)}	NIER (2007)
Seoul	PM ₁₀	2006~2007	20	2.5	2.5 ^{a)}	4.1	3.0	2.5	2.7	0.7	Hong <i>et al.</i> (2009)
Yeosu	TSP	2008~2009	40	1.8	2.3	3.4 ^{d)}	1.0	1.8	1.2	0.3 ^{c)}	This study
Gwangyang	TSP	2008~2009	40	1.9	2.6	3.7 ^{d)}	1.1	2.0	1.3	0.4 ^{c)}	This study
Suncheon	TSP	2008~2009	40	0.9	1.4	2.2 ^{d)}	0.6	1.0	0.7	0.2 ^{c)}	This study
Pohang	TSP	2010~2011	10	0.5	0.9	1.4	0.4	0.6	0.5	0.1	Baek <i>et al.</i> (2018)
Daesan	TSP	2011~2012	7	0.7	1.4	1.6	0.4	0.7	0.6	0.1	Tang <i>et al.</i> (2019)
Seoul	TSP	2013~2014	35	0.9	1.4	1.2	0.6	0.8	0.8	ND ^{f)}	Lim <i>et al.</i> (2016)
Suburban/rural area											
Gyeongsan	TSP	1992~1993	31	1.3	4.4	6.0	0.8	1.5	1.1	0.4	Choi (1997)
Gyeongsan	TSP	1995~1996	19	2.4	5.1	2.3	1.0	1.7	2.0	0.5	Baek and Choi (1998)
Gosan	TSP	2001~2003	27	0.2	0.5	0.6	0.4	0.1	0.3	NA	Kim <i>et al.</i> (2012)
Gosan	TSP	2001~2004	49	0.2	0.6	0.6	0.3	0.3	0.5	0.1	Kim <i>et al.</i> (2013)
Pocheon	TSP	2005~2006	12	1.3	2.6 ^{a)}		2.9 ^{b)}	1.0	0.7	ND	NIER (2007)
Ulsan	TSP	2013~2014	NA	0.1	0.3	0.5	0.2	0.2	0.2	0.1	Nguyen <i>et al.</i> (2018)

^{a)}TRPL + CHRY; ^{b)}B[b + j + k]F; ^{c)}D[ah + ac]A; ^{d)}B[b + j]F; ^{e)}NA: not available; ^{f)}ND: not detected.

동고하저 현상을 보이기 때문에 고농도가 나타나는 동절기에 측정된 결과만을 선정하였다. 표 7에 수록한 자료들의 해석에는 두 가지 유의할 점이 있다. 첫째는 각 연구의 측정시기가 달라 동시성이 결여되어 있으므로 직접적인 비교는 적절하지 않을 수도 있다. 따라서 향후 서로 다른 지역에서 동시성이 있는 자료를 얻기 위해서는 국가나 지방자치단체가 지속적인 모니터링을 할 필요가 있다. 둘째는 먼지시료의 TSP (총부유먼지), PM₁₀ (미세먼지), PM_{2.5} (초미세먼지)로 서로 다른 경우가 많아 그로 인한 측정결과에 호환성이 있는가에 대한 의문이 제기될 수 있다. 최근 들어 먼지에 관한 환경학적 관심사는 TSP에서 PM₁₀

및 PM_{2.5}로 이동하고 있는 것은 사실이다. 그러나 PAH와 프탈레이트 및 독성 중금속 등 입자상 유해물질들은 대기 중 PM_{2.5}에 지배적으로 함유되어 있다는 것은 이미 많은 연구에서 확인된 바 있다(Wang *et al.*, 2016; Lee *et al.*, 2003; Park *et al.*, 2002; Baek, 1999; Baek and Choi, 1996). 따라서 비록 먼지시료의 한계 입경 (effective cut-off size)은 서로 다르지만 PM₁₀과 PM_{2.5}는 TSP의 일부이므로 먼지에 함유된 PAH의 함량에는 큰 차이가 나타나지 않을 것으로 판단된다.

본 연구진이 2007년에 시화·반월에서 측정한 PAH 결과에 의하면 전반적으로 주거와 공업지역이 큰 차이가 없거나 오히려 주거지역이 공단지역보다 더 높

은 경향을 나타내는 경우가 있었는데, 본 연구결과와는 이와 다른 양상을 보였다. 이는 여수·광양 지역에서는 각 지역이 포함하고 있는 공업단지의 특성에 따라 고농도 오염물질의 양상에 많은 차이가 있을 수 있다는 점을 시사한다. 철강 산업단지를 포함하고 있는 광양지역의 경우 타 측정지점에 비해 입자상 PAH에서 전반적으로 높은 농도 수준을 보였으며, 석유화학 단지를 끼고 있는 여수지역의 경우는 상대적으로 낮은 농도를 보였다. 그러나 여수지역의 풍속이 다른 지점보다 월등히 컸다는 점을 고려하면 이 지역의 PAH 배출량도 상당할 것으로 추정된다. 대구지역의 경우를 보면 과거 10년 전보다 많이 개선된 것을 알 수 있으며, 90년대에 비해 최근으로 올수록 전반적으로 PAH 농도는 낮아지는 경향을 보이고 있다. 이는 그동안 시행된 각종 연료정책의 일환으로 대도시에서 청정연료를 사용한 효과로 볼 수 있다.

이와 같이 여수·광양지역의 PAH에 대한 오염도를 타 도시와 비교하여 평가해 본 결과, 전반적으로 여수·광양지역의 PAH 농도는 시화·반월지역보다는 낮았으나 다른 도시 지역에 비해서는 약간 높은 수준이라고 할 수 있다. 여수·광양지역의 경우 과거에 PAH를 측정할 사례가 거의 전무한 실정이라서 과거와 현재의 상태를 비교할 수는 없었다. 따라서 본 연구 이후에도 꾸준한 모니터링을 통하여 농도 변동 추이를 파악할 수 있어야 할 것이다.

4. 결 론

본 연구에서는 해안가에 다수의 산업단지가 조성되어 있는 여수·광양지역을 대상으로 대기 중 TSP에 함유된 입자상 PAH와 phthalates의 농도분포를 파악하는 연구를 수행하였다. TSP의 경우 계절별 농도 변동은 그리 심하지 않았다. 평균농도 측면에서는 가을철에 가장 높았고 그 다음으로 봄철과 겨울철이 유사한 수준으로 나타났다.

입자상 PAH의 농도를 측정할 결과, 철강산단이 위

치한 광양지역의 농도가 다른 지점들에 비해 전반적으로 높게 나타났다. 여수시와 광양시 모두 공업지역이 포함된 지점보다 주거지역의 PAH 농도가 더 높거나 유사한 수준으로 나타났다. 이는 여수·광양지역이 광양만 권역에 해당하며, 육지로 둘러싸인 '만'의 지형적 특성과 풍향 등의 기상조건에 의한 영향 때문이라고 판단된다. 그러나 통계적 검증 결과, 측정지점들 사이에 PAH 평균농도는 유의적인 차이가 없는 것으로 나타났다. Phthalates의 지점별 농도 역시 뚜렷한 경향을 보이지는 않았으나, 이 그룹 중에서 독성이 가장 강하다고 알려진 DEHP의 경우 여수 공업지점과 순천 주거지점이 높은 농도로 나타났다. 그 다음으로 여수 주거·대조지점이 높았으며 광양 주거·공업지점과 주거지점이 뒤를 따랐다. 모든 측정지점에서 공통적으로 DEHP의 농도가 가장 높았으며, 그 다음으로 DBP가 높게 나타났다. 이 두 물질을 제외한 다른 물질들의 농도는 매우 낮은 수준이었다.

PAH의 계절변동성을 조사한 결과 전형적인 동고하저 현상이 관측되었다. 봄과 가을철에 비해 겨울철의 농도는 약 4~7배 높았으며, 여름철보다는 약 7~10배 정도로 측정되었다. 이 지역의 BaP 평균농도는 0.59 ng/m^3 로 유럽연합의 BaP의 연평균기준(1 ng/m^3)을 초과하지는 않았다. Phthalates의 계절별 평균농도를 검토한 결과, 전반적으로 여름철의 농도가 높게 나타나는 경향을 보였으며 다음으로 가을철의 농도가 높은 편이었으며 봄철이 가장 낮은 농도로 나타났다. 연간 입자상 PAH 농도를 국내 타 지역에서의 측정결과와 비교해 보았을 때, 시화·반월지역보다는 낮은 수준이나 일반적인 대도시 지역에 비해서는 약간 더 높은 수준으로 나타났다.

본 연구의 조사대상지역인 광양만 권역의 경우 주기적인 해륙풍의 순환이 일어나는 연안지역이기 때문에 육풍을 타고 유출된 오염물질이 해풍에 의해 다시 유입될 가능성이 있다고 판단된다. 따라서 여수·광양과 같은 연안지역에 대규모 산업단지가 입지한 곳에서는 이 지역 내에서 발생하는 PAH의 배출량에 대한 관리뿐만 아니라 해륙풍과 같은 기상현상에 의

한 확산, 수송, 순환 등 대기환경용량을 함께 고려한 대기오염관리대책을 마련할 필요가 있다고 사료된다. 아울러 향후 이 지역에서 수용모델링을 통한 PAH에 대한 국지적인 배출원에 대한 오염원별 기여도 분석에 관한 연구가 필요할 것으로 사료된다.

감사의 글

본 연구는 국립환경과학원의 지원으로 수행된 ‘여수·광양지역 유해대기오염물질 조사연구, 2009’의 일환으로 수행되었습니다.

References

- Ainslie, B., Steyn, D.G. (2007) Spatio-temporal Trends in Episodic Ozone Pollution in the Lower Fraser Valley, British Columbia, in Relation to Mesoscale Atmospheric Circulation Patterns and Emissions, *Journal of Applied Meteorology and Climatology*, 46(10), 1631-1644, <https://doi.org/10.1175/JAM2547.1>.
- Baek, K.M., Seo, Y.K., Cho, B.Y., Baek, S.O. (2018) Characteristics of Hazardous Air Pollutants in the Steel Industrial City, Pohang (I) - Polycyclic Aromatic Hydrocarbons, *Journal of Korean Society for Atmospheric Environment*, 34(2), 233-243, (in Korean with English abstract), <https://doi.org/10.5572/KOSAE.2018.34.2.233>.
- Baek, K.M., Seo, Y.K., Chung, D.H., Baek, S.O. (2019) Atmospheric Occurrence and Concentrations of PAHs and Heavy Metals in Pohang, *Journal of Korean Society for Atmospheric Environment*, 35(5), 533-554. (in Korean with English abstract), <https://doi.org/10.5572/KOSAE.2019.35.5.533>.
- 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., 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 Korean Society for Atmospheric Environment*, 14(2), 117-131. (in Korean with English abstract)
- Baek, S.O., Choi, J.S. (1996) Occurrence and Behaviour of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in the Ambient Air (II) - Affecting Factors on the Concentration Variations. *Journal of Korean Society of Environmental Engineers*, 18, 573-586. (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), <https://doi.org/10.5572/KOSAE.2013.29.5.513>.
- Bauer, M.J., Herrmann, R. (1997) Estimation of the Environmental Contamination by Phthalic Acid Esters Leaching from Household Wastes. *Science of the Total Environment*, 208(1-2), 49-57, [https://doi.org/10.1016/S0048-9697\(97\)00272-6](https://doi.org/10.1016/S0048-9697(97)00272-6).
- Bi, X., Sheng, G., Peng, P., Chen, Y., Zhang, Z., Fu, J. (2003) Distribution of Particulate- and Vapor-phase n-Alkanes and Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Urban Atmosphere of Guangzhou, China, *Atmospheric Environment*, 37(2), 289-298, [https://doi.org/10.1016/S1352-2310\(02\)00832-4](https://doi.org/10.1016/S1352-2310(02)00832-4).
- Choi, J.S. (1997) Behaviour and Source Characteristics of Suspended Particulate Matter and Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in the Ambient Atmosphere, Ph.D Thesis, Yeungnam University. (in Korean with English abstract)
- 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), <https://doi.org/10.5572/KOSAE.2016.32.3.329>.
- European Union (2018) European Union air quality standards. <http://ec.europa.eu/environment/air/quality/standards.htm> (accessed on Sep. 18, 2018).
- Fujii, M., Shinohara, N., Lim, A., Otake, T., Kumagai, K., Yanagisawa, Y. (2003) A study on emission of phthalate esters from plastic materials using a passive flux sampler, *Atmospheric Environment*, 37(39-40), 5495-5504, <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2003.09.026>.
- Ha, H., Lee, S.D., Lee, J.K., Park, C.O., Moon, T.R. (2006) On Characteristics of Surface Ozone Concentration and Temporal-Spatial Distribution in Kwangyang-Bay, *Journal of Korean Society for Atmospheric Environment*, 22(5), 642-652. (in Korean with English abstract)
- Hong, S.B., Kang, C.H., Kim, W.H., Kim, Y.P., Yi, S.M., Ghim, Y.S., Song, C.H., Jung, C.H., Hong, J.H. (2009) PAHs Con-

- centrations of PM₁₀ in Seoul Metropolitan Area. *Journal of Korean Society for Atmospheric Environment*, 25(4), 347-359, (in Korean with English abstract), <https://doi.org/10.5572/KOSAE.2009.25.4.347>.
- Hwang, Y.J., Park Y.H., Seo, Y.K., Seo, K.K, Baek, S.O. (2010) Determination of Phthalates Compounds in the Atmosphere (I) - Evaluation of a Measurement Method and its Application to a Field Study, *Journal of Korean Society of Environmental Engineers*, 32(5), 443-454. (in Korean with English abstract)
- Hurley, P.J., Manins, P.C. (1995) Meteorological Modeling on High-Ozone Days in Perth, Western Australia. *Journal of Applied Meteorology*, 34(7), 1643-1652.
- Jeon, J.M., Heo, D., Kim, D.S. (2003). Trends of Volatile Organic Compounds in the Ambient Air of Yeosu Industrial Complex. *Journal of Korean Society for Atmospheric Environment*, 19(6), 663-677, (in Korean with English abstract), <https://doi.org/10.5572/KOSAE.2003.19.6.663>.
- Kang, B.W., Kim, M.J., Baek, K.M., Seo, Y.K., Lee, H.S., Kim, J.H., Han, J.S., Baek, S.O. (2018) A Study on the Concentration Distribution of Airborne Heavy Metals in Major Industrial Complexes in Korea, *Journal of Korean Society for Atmospheric Environment*, 34(2) 269-280, (in Korean with English abstract), <https://doi.org/10.5572/KOSAE.2018.34.2.269>.
- Kim, I.S., Lee, J.Y., Kim, Y.P. (2013) Impact of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAH) Emissions from North Korea to the Air Quality in the Seoul Metropolitan Area, South Korea. *Atmospheric Environment*, 70, 159-165, <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2012.12.040>.
- Kim, J.Y., Lee, J.Y., Choi, S.D., Kim, Y.P., Ghim, Y.S. (2012) Gaseous and Particulate Polycyclic Aromatic Hydrocarbons at the Gosan Background Site in East Asia. *Atmospheric Environment*, 49, 311-319, <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2011.11.029>.
- Kim, S.T., Lee, J.B. (2011) Estimating Influence of Local and Neighborhood Emissions on Ozone Concentrations over the Kwang-Yang Bay based on Air Quality Simulations for a 2010 June Episode. *Journal of Korean Society for Atmospheric Environment*, 27(5), 504-522, (in Korean with English abstract), <https://doi.org/10.5572/KOSAE.2011.27.5.504>.
- Kim, Y.S., Oh, H.S. (2000) Simulation of Atmospheric Dispersion over the Yosu Area - I. Terrain Effects. *Journal of Korean Society for Atmospheric Environment*, 16(3), 211-223, (in Korean with English abstract), <https://doi.org/10.5572/KOSAE.2000.16.3.211>.
- Kim, Y.S., Yoon, D.Y., Chang, Y.S., Moon, K.J. (1999) Offsite Consequence Analysis for Accidental Release Scenarios of Toxic Substances in the Yochon Area. *Journal of Korean Society for Atmospheric Environment*, 15(2), 151-158, (in Korean with English abstract), <https://doi.org/10.5572/KOSAE.1999.15.2.151>.
- Korea Meteorological Administration (KMA) (2009) Automatic Weather Stations (AWS), http://www.weather.go.kr/weather/observation/aws_table_popup.jsp (accessed on Feb. 2, 2009).
- Korean Statistical Information Service (KOSIS) (2018) <http://kosis.kr/index/index.do> (accessed on Dec. 19, 2018).
- Lee, H.M., Lee, H.W., Lee, S.H. (2010) Numerical Simulation and Comparison of Particle Dispersion and Air Quality with Domain Setting of Gwangyang Bay Area, *Journal of Korean Society for Atmospheric Environment*, 26(6), 591-605, (in Korean with English abstract), <https://doi.org/10.5572/KOSAE.2010.26.6.591>.
- Lee, H.S., Kang, B.W., Kwon, D.H., Yeo, H.G., Chun, M.Y. (2003) A Study on the Concentration Characteristics of Atmospheric Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in Chongju. *Journal of Korean Society for Atmospheric Environment*, E2, 89-97. (in Korean with English abstract)
- Li, Z., Porter, E.N., Sjödin, A., Needham, L.L., Lee, S., Russell, A.G., Mulholland, J.A. (2009) Characterization of PM_{2.5}-bound Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Atlanta - Seasonal Variations at Urban, Suburban, and Rural Ambient Air Monitoring Sites, *Atmospheric Environment*, 43(27), 4187-4193, <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2009.05.031>.
- Lim, H.B., Kim, Y.P., Lee, J.Y. (2016) Day and Night Distribution of Gas and Particle Phases Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) Concentrations in the Atmosphere of Seoul. *Journal of Korean Society for Atmospheric Environment*, 32(4), 408-421, (in Korean with English abstract), <https://doi.org/10.5572/KOSAE.2016.32.4.408>.
- Lu, R., Turco, R.P. (1995) Air Pollutant Transport in a Coastal Environment - II. Three-dimensional Simulations over Los Angeles Basin. *Atmospheric Environment*, 29(13), 1499-1518, [https://doi.org/10.1016/1352-2310\(95\)00015-Q](https://doi.org/10.1016/1352-2310(95)00015-Q).
- Ludykar, D., Westerholm, R., Almén, J. (1999) Cold Start Emissions at +22, -7 and -20°C Ambient Temperatures from a Three-way Catalyst (TWC) Car - Regulated and Unregulated Exhaust Components, *The Science of the Total Environment*, 235(1-3), 65-69, [https://doi.org/10.1016/S0167-6369\(99\)00015-0](https://doi.org/10.1016/S0167-6369(99)00015-0).

- doi.org/10.1016/S0048-9697(99)00190-4.
- Nguyen, T.N.T., Jung, K.S., Son, J.M., Kwon, H.O., Choi, S.D. (2018) Seasonal Variation, Phase Distribution, and Source Identification of Atmospheric Polycyclic Aromatic Hydrocarbons at a Semi-rural Site in Ulsan, South Korea. *Environmental Pollution*, 236, 529-539, <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2018.01.080>.
- National Institute of Environmental Research (NIER) (2007) Final Report of Monitoring of Hazardous Air Pollutants in Sihwa-Banwol Area. National Institute of Environmental Research. 412 p.
- Offenberg, J.H., Baker, J.E. (1999) Aerosol Size Distributions of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Urban and Over-Water Atmospheres, *Environmental Science & Technology*, 33(19), 3324-3331, <https://doi.org/10.1021/es990089c>.
- Park, S.E., Chung, Y. (1992) Airborne Suspended Particulate Concentration and Cancer Risk Assessment of Polycyclic Organic Matter in Seoul. *Journal of Korean Air Pollution Research Association*, 8(4), 247-256. (in Korean with English abstract)
- Park, S.S., Kim, Y.J., Kang, C.H. (2002) Atmospheric Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Seoul, Korea. *Atmospheric Environment*, 36, 2917-2924, [https://doi.org/10.1016/S1352-2310\(02\)00206-6](https://doi.org/10.1016/S1352-2310(02)00206-6).
- Park, Y.H., Hwang, Y.J., Seo, Y.K., Baek, S.O. (2010) Determination of Phthalates Compounds in the Atmosphere (II) - Evaluation of Experimental Artifacts and Sample Clean-up Procedures, *Journal of Korean Society of Environmental Engineers*, 32(5), 455-460. (in Korean with English abstract)
- Ré-Poppi, N., Santiago-Silva, M. (2005) Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Other Selected Organic Compounds in Ambient Air of Campo Grande City, Brazil, *Atmospheric Environment*, 39(16), 2839-2850, <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2004.10.006>.
- 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, *Journal of Environmental Health Sciences*, 35(4), 322-333, (in Korean with English abstract), <https://doi.org/10.5668/JEHS.2009.35.4.322>.
- Seo, Y.K., Suvarapu, L.N., Baek, S.O. (2014) Characterization of Odorous Compounds (VOC and Carbonyl Compounds) in the Ambient Air of Yeosu and Gwangyang, Large Industrial Areas of South Korea. *Scientific World Journal*, 18 pages, <https://doi.org/10.1155/2014/824301>.
- Son, J.H., Song, S.K., Lee, K.W. (2010) Photochemical Analysis of Ozone Levels in the Gulf of Gwangyang in the Spring and Summer of 2009. *Journal of Korean Society for Atmospheric Environment*, 26(2), 161-176, (in Korean with English abstract), <https://doi.org/10.5572/KOSAE.2010.26.2.161>.
- Staples, C.A., Peterson, D.R., Parkerton, T.F., Adams, W.J., (1997) The Environmental Fate of Phthalate Esters: a Literature Review, *Chemosphere*, 35(4), 667-749, [https://doi.org/10.1016/S0045-6535\(97\)00195-1](https://doi.org/10.1016/S0045-6535(97)00195-1).
- Tang, P.Q., Kim, S.J., Lee, S.J., Ye, J., Seo, Y.K., Baek, S.O., Choi, S.D. (2019) Seasonal Characteristics of Particulate Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in a Petrochemical and Oil Refinery Industrial Area on the West Coast of South Korea. *Atmospheric Environment*, 198, 398-406, <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2018.11.008>.
- Teil, M.J., Blanchard, M., Chevreuil, M. (2006) Atmospheric fate of phthalate esters in an urban area (Paris-France), *Science of the Total Environment*, 354(2-3), 212-223, <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2004.12.083>.
- U.S. Environmental Protection Agency (USEPA) (2016) Definition and Procedure for the Determination of the Method Detection Limit, Revision 2, USEPA Office of Water, EPA 821-R-16-006. https://www.epa.gov/sites/production/files/2016-12/documents/mdl-procedure_rev2_12-13-2016.pdf. (accessed on December 15, 2016)
- U.S. Environmental Protection Agency (USEPA) (1999) Compendium Method TO-17, Determination Of Toxic Organic Compounds in Ambient Air Using Active Sampling Onto Sorbent Tubes, 2nd Ed, <https://www3.epa.gov/ttnamti1/files/ambient/airtox/to-17r.pdf>. (accessed on Jan. 28, 2019)
- Wang, Q., Kobayashi, K., Wang, W., Ruan, J., Nakajima, D., Yagishita, M., Lu, S., Zhang, W., Suzuki, M., Saitou, T., Sekiguchi, K., Sankoda, K., Takao, Y., Nagae, M., Terasaki, M. (2016) Size Distribution and Sources of 37 Toxic Species of particulate Polycyclic Aromatic Hydrocarbons during Summer and Winter in Baoshan Suburban Area of Shanghai, China, *Science of the Total Environment*, 566-567, 1519-1534, <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.06.039>.
- 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, <https://doi.org/10.1016/>

j.atmosenv.2009.02.005.

- Wang, G., Kawamura, K., Zhao, X., Li, Q., Dai, Z., Niu, H. (2007) Identification, Abundance and Seasonal Variation of Anthropogenic Organic Aerosols from a Mega-city in China, *Atmospheric Environment*, 41(2), 407-416, <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2006.07.033>.
- World Health Organization (WHO) (2000). *Guidelines for Air Quality*. WHO, Geneva. 192 p.

Authors Information

백경민 (영남대학교 대학원 환경공학과 박사과정 학생)
서영교 (국립환경과학원 대기환경과 연구사)
백성옥 (영남대학교 대학원 환경공학과 교수)