

울산시 미세먼지의 유해대기오염물질 오염 특성

이상진 · 김성준 · 박민규 · 조인규 · 이호영 · 최성득[†]

울산과학기술원 도시환경공학부

Contamination Characteristics of Hazardous Air Pollutants in Particulate Matter in the Atmosphere of Ulsan, Korea

Sang-Jin Lee, Seong-Joon Kim, Min-Kyu Park, In-Gyu Cho,
Ho-Young Lee, and Sung-Deuk Choi[†]

School of Urban and Environmental Engineering, Ulsan National Institute of Science and Technology (UNIST)

Received October 22, 2018/Revised November 15, 2018/Accepted November 27, 2018

Recently, long-range atmospheric transport (LRAT) from China is regarded as a major reason for elevated levels of particulate matter (PM) in Korea. However, local emissions also play an important role in PM pollution, especially in large-scale industrial cities. In this study, PM samples were collected at suburban, residential, and industrial sites in Ulsan, Korea. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and heavy metals were analyzed, and a potential human health risk assessment was conducted. The concentrations of PAHs and heavy metals in total suspended particles (TSP) increased during high PM₁₀ episodes, and backward trajectory analysis verified the influence of LRAT from China during the high episodes. Furthermore, the concentrations of PAHs and heavy metals in PM_{2.5} and PM₁₀ at the industrial site were higher than those at the residential site. The risk assessment of PAHs and heavy metals in PM_{2.5} suggested no significant health effects. The highest levels of PAHs were measured in the particle size of 0.32~0.56 μm at the residential site, and those of heavy metals were detected in the particle size of 1.8~5.6 and $>18 \mu\text{m}$, reflecting different major emissions sources for both groups. On the basis of this preliminary study, we are planning long-term monitoring and modeling studies to quantitatively evaluate the influence of industrial activities on the PM pollution in Ulsan.

Key words: PAHs, Heavy metals, Risk assessment, Ulsan, Particulate matter

1. 서 론

울산시는 국내 최대 산업도시로서, 국가산업단지 2개, 일반산업단지 18개, 농공단지 4개가 조성되어 있다. 이로 인해 울산의 일 인당 지역 총생산량이 전국에서 가장 높은 수준이지만, 대기오염이 심각하여 1986년 대기보전특별대책지역으로 지정되었다.¹⁾ 울산시는 다양한 대기오염 관리 정책을 통해, 미세먼지 배출량을 줄이고 있지만, 최근 몇 년 동안 미세먼지 농도가 전국 최고 수준인 사례가 빈번하게 발생하고 있다. 특히, 중국의 장거

리 영향이 적은 여름철에도 미세먼지 고농도 사례가 발생하고 있으므로, 지역에 위치한 산업단지의 1차 배출(제조업 과정에서의 연소, 비도로 이동오염원(선박, 항공, 기차 등), 생산공정 등)²⁾은 물론이고, 휘발성유기화합물(Volatile organic compounds: VOCs)과 아황산가스(SO₂) 등의 광화학반응을 통한 2차 미세먼지 생성을 파악할 필요가 있다. 울산에는 석유화학, 비철금속, 자동차 산업, 조선중공업 단지가 위치하므로 산업별 미세먼지 배출 특성과 주변 영향도 파악해야 한다.

세계보건기구(World health organization: WHO)는

[†]To whom correspondence should be addressed.

Tel: 82-52-217-2811, Fax: 82-52-217-2859, E-mail: sdchoi@unist.ac.kr

1987년부터 PM_{10} 과 $PM_{2.5}$ 에 대한 대기질 관리지침을 제시해왔다. 미세먼지가 천식과 같은 호흡기계 및 심혈관계 질환을 유발하는 것이 규명되었으며³⁾, 2013년 세계보건기구 산하의 국제암연구소(International agency for research on cancer: IARC)는 미세먼지를 인체에서 발암이 확인된 1군 발암물질(Group 1)로 지정하였다.⁴⁾ 미세먼지는 주로 이온으로 구성되어 있으며, 유기성분과 미량금속 등 다양한 화학물질을 포함하고 있다.⁵⁾ 국내에서는 미세먼지의 중량농도 기준치 초과 여부에 대해서 주로 관심을 기울이고 있으나, 인체 위해성 차원에서는 미세먼지에 함유된 유해대기오염물질(Hazardous air pollutants: HAPs)을 주목해야 한다.

HAPs에는 다양한 오염물질이 포함되어 있는데, 가장 대표적인 물질은 다환방향족탄화수소(Polycyclic aromatic hydrocarbons: PAHs)와 중금속이다. PAHs는 두 개 이상의 방향족 고리를 가진 물질로서, 산불과 화산활동의 자연적 배출원으로부터 배출되거나, 산업단지와 자동차의 연소과정 등에서 인위적으로 배출된다.⁶⁾ 중금속 역시 토양과 암석 등의 자연기원으로 배출되기도 하지만, 대부분 화석연료 사용, 반도체 산업, 염료공장 등 산업단지에서 배출된다.⁷⁾ 이러한 HAPs 중 일부 물질들은 발암성을 나타내며, 대기 중 미세먼지를 통해 인체에 유입된다. 미세먼지는 입경이 작을수록 부피 대비 표면적이 넓어져 오염물질의 흡착이 증가하며, 체내 깊숙한 곳까지 침투한다.⁸⁾ 그러므로 미세먼지에 함유된 유해성분 분석 시, 미세먼지 배출원, 입경 분포, 농도, 인체 위해성 등을 고려해야 한다.

기존에 울산에서 수행된 미세먼지 유해성분 연구로는 주거지역과 도로변에서 발생한 미세먼지 중 중금속⁹⁻¹¹⁾, 미세먼지 입경별 중금속 분포¹²⁾, 주거지역과 도로변 PAHs^{13,14)}, 인체 위해성 평가^{15,16)}가 있다. 그러나 최근 5년간 울산시 미세먼지에 포함된 유해물질을 분석한 연구는 거의 없는 실정이다. 따라서 본 연구에서는 최근 울산시 미세먼지 오염특성을 파악하기 위해, 미세먼지 시료를 주거지역과 공단지역에서 채취하고 PAHs와 중금속을 분석하여 위해성 평가를 실시하였다.

2. 재료 및 방법

2.1. 시료채취

본 연구에서는 세 가지 사례로 나누어 시료채취를 실시하였다(Table 1). 사례 1은 미세먼지 고농도와 저농도 기간별 모니터링, 사례 2는 주거지역과 공단지역별 모니터링, 사례 3은 미세먼지 입경별 모니터링에 대한 내용이다. 사례 1에는 고용량 대기 시료채취기(High-volume air sampler: Hi-Vol, HV-700F, Sibata, Japan)에 유리섬유필터(Glass fiber filter: GFF)를 장착하여 총 부유 먼지(Total suspended particle: TSP)를 채취하였다. 시료채취 장소는 교외지역인 울산과학기술원 공학관 건물 3층 옥상이었으며, 고농도 기간 3일, 저농도 기간 2일 동안 채취하였다. TSP를 채취한 기간에 PM_{10} , $PM_{2.5}$ 농도가 환경기준을 초과한 날(PM_{10} : $75 \mu\text{g}/\text{m}^3$, $PM_{2.5}$: $35 \mu\text{g}/\text{m}^3$)을 고농도 기간으로, 초과하지 않은 날을 저농도 기간으로 선정하였다. 사례 2의 경우, 주거지역과 공단지역에서 Hi-Vol에 PM_{10} 입פק터(Particle size selector rectangular PM_{10} , Sibata, Japan)와 $PM_{2.5}$ 입פק터(Particle size selector rectangular $PM_{2.5}$, Sibata, Japan)를 장착하여 PM_{10} 과 $PM_{2.5}$ 시료를 채취하였다. 주거지역 시료채취 장소는 산업단지에 인접하고 도시대기측정소가 위치한 야음중학교 옥상이며, 공단지역 시료채취 장소는 석유화학단지 내 도시대기측정소인 (주)현대비엔지 스틸 건물 옥상이다. 사례 3에서는 주거지역에 다단입자채취기(Micro-orifice uniform deposit impactor: MOUDI, 120-R, MSP Corporation, USA)를 설치하여 11개의 미세먼지 입경별(1단: $> 18 \mu\text{m}$, 2단: $10 \sim 18 \mu\text{m}$, 3단: $5.6 \sim 10 \mu\text{m}$, 4단: $3.2 \sim 5.6 \mu\text{m}$, 5단: $1.8 \sim 3.2 \mu\text{m}$, 6단: $1.0 \sim 1.8 \mu\text{m}$, 7단: $0.56 \sim 1.0 \mu\text{m}$, 8단: $0.32 \sim 0.56 \mu\text{m}$, 9단: $0.18 \sim 0.32 \mu\text{m}$, 10단: $0.10 \sim 0.18 \mu\text{m}$, 11단: $< 0.1 \mu\text{m}$) 시료를 채취하였다. 구체적인 시료채취 지점을 Fig. 1에 나타내었다.

2.2. 시료분석

PAHs와 중금속을 대기오염공정시험방법에 준하여 분

Table 1. Information on three sampling campaigns in Ulsan, Korea

	Characteristics	Sampling day	Sample type	Sampling volume	Sampler
Case 1	High PM_{10} episodes	May 7, May 9, May 30, 2017	TSP	1007.9 m^3	Hi-Vol
	Low PM_{10} episodes	Jun 15, Jul 5, 2017	TSP	1007.9 m^3	Hi-Vol
Case 2	Residential area	Oct 26, Oct 29, 2017	PM_{10} , $PM_{2.5}$	1007.9 m^3	Hi-Vol
	Industrial area	Nov 7, 2017	PM_{10} , $PM_{2.5}$	1007.9 m^3	Hi-Vol
Case 3	Residential area	Oct 29, 2017	11 PM fractions	43.2 m^3	MOUDI

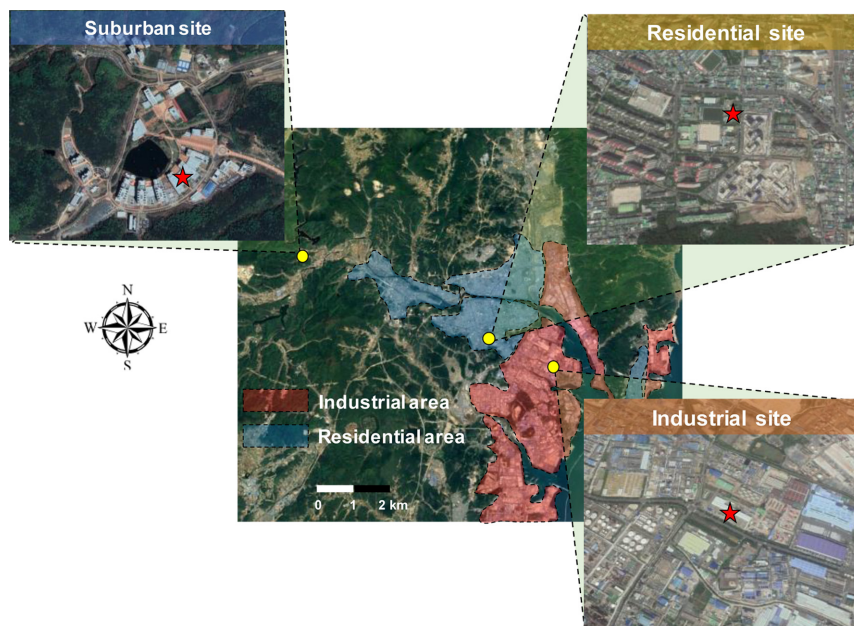


Fig. 1. Location of three sampling sites (suburban, residential, and industrial) in Ulsan, Korea.

석하였다. PAHs 분석을 위해 GFF 1/2 시료에 대체표준물질(Surrogate standards: Naphthalene- d_8 , Acenaphthene- d_{10} , Phenanthrene- d_{10} , Chrysene- d_{12} , and Perylene- d_{12})을 첨가한 후, 속실텐에 넣어 용매(Hexane: Acetone=9:1) 350 mL로 20시간 추출하였다. 추출 시료를 TurboVap II (Biotage, USA)를 이용하여 농축하고, 실리카겔 컬럼(130°C, 4시간 활성 실리카겔 5 g, 무수황산나트륨 4 g)으로 정제하였다. 시료를 컬럼에 넣고, 헥산 20 mL로 용출시켰다. 처음 용출된 20 mL 헥산은 분석에 사용하지 않았고, 두 번째 용출액(Hexane:Dichloromethane=9:1) 70 mL를 둥근바닥 플라스크에 받아서 TurboVap II와 질소농축기(MGS-2200, Eyela, Japan)를 이용하여 0.5 mL까지 농축 후, GC 바이알(vial)에 옮겼다. 마지막으로 내부표준물질(Internal standard: *p*-Terphenyl- d_{14}) 50 ng을 넣은 후, 기체크로마토그래프/질량분석기(Gas chromatograph/mass spectrometer: GC/MS, 7890A/5975C, Agilent)를 이용하여 분석하였다. 미국환경보호청(US Environmental Protection Agency: US EPA)의 우선관리대상물질 16종 중 휘발성이 강하고, 바탕 시료에서 오염되기 쉬운 Napthalene (Nap), Acenaphthylene (Acy), Acenaphthene (Ace) 3종을 제외한 13종 Fluorene (Flu), Phenanthrene (Phe), Anthracene (Ant), Pyrene (Pyr), Fluoranthene (Flt), Benz-

[a]anthracene (BaA), Chrysene (Chr), Benzo[b]fluoranthene (BbF), Benzo[k]fluoranthene (BkF), Benzo[a]pyrene (BaP), Dibenzo[a,h]anthracene (DahA), Indeno[1,2,3-cd]pyrene (IcdP), Benzo[ghi]perylene (BghiP)을 분석하였다.¹⁷⁾ 정량을 위해 5개의 검정곡선용 표준물질(Calibration standard: CS)을 10 ng/ μ L, 50 ng/ μ L, 200 ng/ μ L, 500 ng/ μ L, 800 ng/ μ L로 조제하였다. 비분할주입(Splitless) 방식으로 1 μ L를 GC에 주입하였고, 헬륨(Helium)을 운반기체로 사용하였다(1 mL/min). 모세관 컬럼(DB-5MS, 30 m $\times$ 0.25 mm, 0.25 μ m)을 이용하였으며, GC 오븐 승온 조건은 다음과 같다: 60°C (1분)→10°C/분→320°C (5분). 이온 충격 모드(70 eV, 230 °C)를 사용하여 시료를 이온화하였고, 선택 이온 모니터링(Selective ion monitoring: SIM) 방법으로 분석대상 이온을 검출하였다.

중금속 분석의 경우, US EPA IO-3 방법에 준하여 대기 입자상 시료를 습식분해하였다. GFF 1/2를 테플론(PTFE) 추출 용기에 넣고, 염산 12 mL와 질산 4 mL를 넣은 후, 흑연블록(OD-98-002P, ODLAB, Korea)으로 200°C에서 120분 동안 가열 분해하였다. 분해 시료를 PVC 흡 후드에서 30분 이상 실온(25°C)으로 방랭한 후, 원심관(Falcon, USA)에 옮겨 담고 증류수를 이용하여 최종 부피를 50 mL로 맞추었다. 이후 유도결합플라

즈마 질량분석기(Inductively coupled plasma-mass spectrometer: ICP-MS, Elan DRC-e, Perkin Elmer, USA)를 이용하여 9종 중금속(비소(As), 카드뮴(Cd), 구리(Cu), 니켈(Ni), 납(Pb), 바나듐(V), 크롬(Cr), 망간(Mn), 아연(Zn))을 분석하였다. 검정곡선 작성을 위해 표준물질 혼합액(Multi-element calibration standard 3, Perkin Elmer, USA)을 1~40 µg/L 농도 범위로 조제하여 9종 중금속을 외부정량하였다. 개별 중금속의 검정곡선 결정계수(R^2)는 모두 0.999 이상이었다.

2.3. 정도관리

분석방법의 정도관리(Quality assurance/quality control: QA/QC)로서 기기검출한계(Instrumental detection limit: IDL)와 방법검출한계(Method detection limit: MDL)를 산정하였다. IDL의 경우, 저농도 표준용액(CS1)을 기기에 주입하고 7회 반복 분석하여 얻은 농도의 표준편차에 3.14를 곱하여 산출하였다. PAHs의 IDL은 0.0004~0.002 ng/m³, 중금속의 IDL은 0.006~0.06 ng/m³였다. PAHs의 MDL을 산정하기 위해 분석시료 대신에 공시료 GFF에 표준물질(Native standard)을 주입하였다. 이후 실제시료와 동일한 절차로 분석하였으며, 7회 반복 분석하여 얻은 농도의 표준편차에 3.14를 곱하여 MDL을 산출하였다. PAHs의 MDL은 0.04~0.19 ng/m³, 중금속의 MDL은 0.13~0.36 ng/m³였다. PAHs의 회수율은 65~110%이었으며, 전체 평균은 84%였다. 중금속의 경우, 공시료 GFF에 50 µg/L 표준물질 혼합액 1 mL를 주입하고 습식분해 후, 실제시료와 동일하게 7회 반복 분석하였다. 중금속의 회수율은 95~110%로 양호한 수준이었다. 실험실 바탕시료를 분석하여 실제시료의 PAHs와 중금속 농도를 보정하였다.

2.4. 위해성 평가

위해도를 정량적으로 평가하기 위해 PM_{2.5}에 함유된 PAHs와 중금속을 대상으로 위해성 평가를 실시하였다. 물질별 독성정보 파악(Hazard identification)과 용량-반응 평가(Dose-response assessment), 평균 인체 노출량 산정(Exposure assessment), 위해지수 및 발암 위해도 산출(Risk characterization) 순으로 위해성 평가를 실시하였다.¹⁸⁾ US EPA, IARC, 미국산업위생가협회(American conference of governmental industrial hygienists: ACGIH)에서 제시한 독성정보를 Table 2에 제시하였다. 분석대상물질 중에서 용량-반응평가를 통한 독성정보자료가 부족하거나 US EPA IRIS (Integrated risk information system)에 미분류된 항목은 위해성 평가에서 제외되었다. 일일평균 인체 노출량(Life average daily dose: LADD)은 식 (1)과 같이 농도(Concentration: C), 일일 호흡률(Inhalation ratio: IR), 노출 기간(Exposure duration: ED), 노출빈도(Exposure frequency: EF), 체중(Body weight: BW), 기대수명(Average time: AT)으로 계산된다. 확률론적으로 위해성을 평가하기 위해 Crystal ball (Oracle 11.1, USA)을 이용하여 몬테카를로 시뮬레이션을 수행하였다.¹⁹⁾ 노출인자와 노출계수 선정은 환경부 유해화학물질관리법 제18조에 따른 성인 전체 평균 기준을 따랐다. 시료 개수가 적으므로 농도를 단일 값으로 입력하였고, 일일 호흡률(Mean: 13 m³/day, SD: 0.9 m³/day)과 체중(Mean: 62 kg, SD: 8.8 kg)은 정규(Normal) 분포로, 노출빈도(Max: 365일, Min: 180일, Likeliest: 345일)는 삼각(Triangular) 분포로 입력하였다.

$$LADD = \frac{C \times IR \times EF \times ED}{BW \times AT} \quad (1)$$

초과발암위해도(Excess cancer risk)를 산정하기 위해

Table 2. Toxicity data for PAHs and heavy metals classified by carcinogenic and non-carcinogenic properties

	PAHs (Carcinogenic)					PAHs (Non-carcinogenic)		Heavy metals (Carcinogenic)		Heavy metals (Non-carcinogenic)	
	BaA	Chr	BkF	BaP	IcdP	Flu	Pyr	Cd	As	Cr	Zn
US EPA	B2	B2	B2	B2	B2	D	D	B1	A	-	D
IARC	2A	3	2B	2A	2B	-	3	1	-	-	-
ACGIH	A2	A3	-	A2	-	-	-	A2	A1	A4	-
Molecular weight	228.3	228.3	252.3	252.3	276.3	154.2	202.3	112.4	74.9	52.0	65.4
Unit risk ²⁰⁾	1.1E-04	1.1E-05	1.1E-04	1.1E-03	1.1E-04	-	-	-	-	-	-
Inhalation slope factor ²⁰⁾	0.525	0.0525	0.525	5.25	0.525	-	-	0.0018	0.0043	-	-
RfD ²⁰⁾	-	-	-	-	-	0.04	0.03	-	-	1.68E-06	0.3

LADD에 개별 물질의 발암잠재력(Inhalation slope factor)을 곱하였다. 비발암 물질의 경우, LADD에 호흡 노출 참고치(Inhalation RfD)를 나누어 위해지수(Hazard quotient: HQ)를 계산하였다. US EPA는 발암물질의 허용 위해도를 $1.0E-06$ 으로 제안하였고, 비발암물질에 대해서는 기준 위해지수를 1로 설정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 미세먼지 고농도와 저농도 기간별 모니터링(사례1)

미세먼지 고농도와 저농도 기간의 TSP 농도는 각각 $132.3 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 과 $44.6 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 이었다. 울산광역시보건환경연구원에서 제공하는 PM_{10} 과 $\text{PM}_{2.5}$ 의 농도는 고농도 기간에 $101.5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 와 $39.5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 였고, 저농도 기간에는 $34.2 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 와 $20.1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 이었다. 고농도 기간의 PM_{10} 과 $\text{PM}_{2.5}$ 농도는 환경부 기준인 일평균 $75 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 와 $35 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 를 초과하였다.

TSP 시료 분석 결과, Σ_{13} PAHs 농도는 미세먼지 고농도 기간에 $1.41 \text{ ng}/\text{m}^3$, 저농도 기간에 $0.27 \text{ ng}/\text{m}^3$ 이었다(Fig. 2a). 울산시에 위치한 환경부 유해대기물질측정망의 5월 평균 Σ_7 PAHs 농도는 여천동 측정소에서 $0.69 \text{ ng}/\text{m}^3$, 신정동 측정소에서 $0.54 \text{ ng}/\text{m}^3$ 였고, 본 연구의 Σ_7 PAHs 농도는 고농도 기간에 $0.82 \text{ ng}/\text{m}^3$, 저농도 기간에 $0.14 \text{ ng}/\text{m}^3$ 였다. 시료채취 장소가 교외지역임에도 불구하고 미세먼지 고농도 기간에는 공단지역과 비슷한 수준으로 PAHs 농도가 증가하였다.

미세먼지 고농도 기간에는 고분자량(고리 5개 이상) PAHs (BbF, BkF, BaP, IcdP, DahA, BghiP)의 비율이 증가하였다. 일반적으로 입상상 PAHs는 장거리 이동의

영향을 더 많이 받으며 고분자량 물질의 비율이 높다.²¹⁾ 특히, 고농도 기간에 IcdP가 $0.23 \text{ ng}/\text{m}^3$ 으로 높게 나타났다. IcdP는 고온 연소과정에서 주로 발생하는 물질이다.²²⁾ 한편, 같은 기간 유해대기물질측정망에서는 IcdP가 검출되지 않았으므로, 교외지역의 IcdP의 검출은 외부 장거리 이동 영향일 가능성이 있다. 이를 확인하기 위해, 고농도와 저농도 기간별로 미국 해양대기청(National oceanic and atmospheric administration: NOAA)에서 개발한 HYSPLIT model을 이용하여 역궤적을 계산하였다. 미세먼지 고농도 기간 상당수의 역궤적이 중국 베이징과 톈진의 산업단지를 통과했으므로, 외부 이동 영향을 받은 것으로 보인다(Fig. 3).²³⁾ 반면, 저농도 기간에는 역궤적 대부분이 서해 부근을 통과하였으나 상대적으로 중국의 산업단지 영향은 적었다.

입상상 중금속 농도는 전반적으로 미세먼지 고농도 기간에 높은 경향을 나타냈다. 특히, As는 고농도 기간($14.3 \text{ ng}/\text{m}^3$)과 저농도 기간($2.3 \text{ ng}/\text{m}^3$)에 여섯 배 이상의 농도 차이를 보였으며, Ni, V, Mn, Zn는 두 배 이상의 농도 차이를 보였다(Fig. 2b). 대기중금속측정소의 5월 주거(야음동: $0.59 \text{ ng}/\text{m}^3$, 신정동: $0.53 \text{ ng}/\text{m}^3$) 및 공단(여천동: $8.3 \text{ ng}/\text{m}^3$)지역 농도는 본 연구의 고농도 기간 농도와 두 배 차이가 났다. 그러므로 미세먼지 고농도 기간의 As 농도는 외부 장거리 이동의 영향을 받은 것으로 추정된다. 반면, Pb와 Cd는 미세먼지 저농도 기간에 농도가 높았다. 대기중금속측정망 5월 Pb 농도는 평균 $34.2 \text{ ng}/\text{m}^3$ 로서 본 연구(고농도 기간: $16.3 \text{ ng}/\text{m}^3$, 저농도 기간: $19.4 \text{ ng}/\text{m}^3$)보다 높았다. Cd 농도 역시 대기중금속측정망은 평균 $2.1 \text{ ng}/\text{m}^3$, 고농도 기간 $0.3 \text{ ng}/\text{m}^3$, 저농도 기간 $1.2 \text{ ng}/\text{m}^3$ 로 본 연구에서 낮은 농도를 나타냈

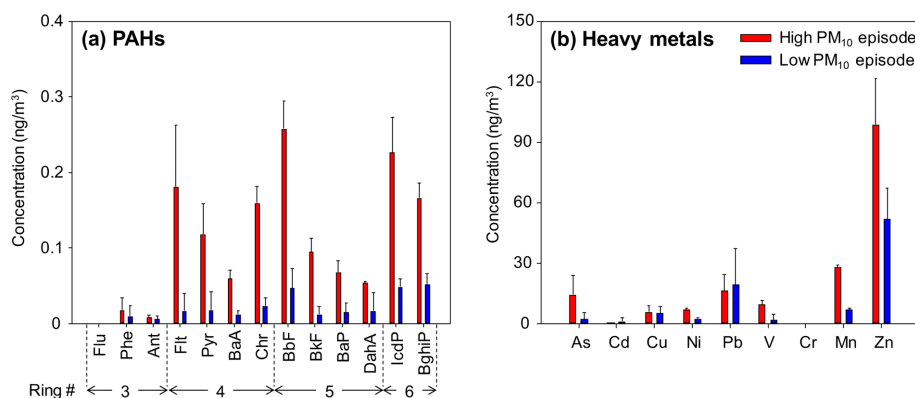


Fig. 2. Concentrations of (a) PAHs and (b) heavy metals in TSP during high and low PM_{10} episodes.

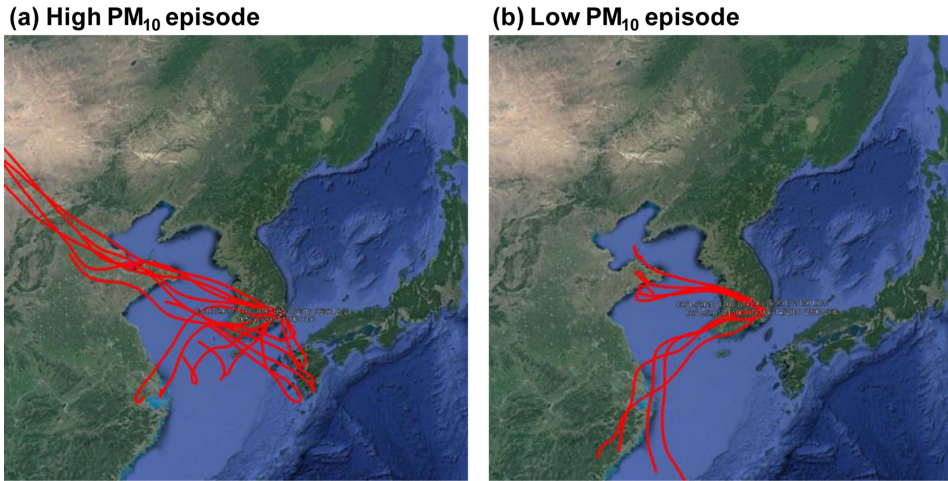


Fig. 3. Backward air trajectories during (a) high concentration (three days) and (b) low concentration (two days) episodes of PM_{10} . A starting height of trajectories was 500 m, and the trajectories were calculated every six hour.

다. 이 결과는 교외, 주거, 공단지역의 배출원 차이로 추정되며, Pb와 Cd는 장거리 이동보다 지역 오염의 영향이 더 크다고 할 수 있다.

3.2. 주거지역과 공단지역 비교 모니터링(사례2)

울산시 도시대기측정망의 PM_{10} 농도는 10월 26일 일 평균 $38.8 \mu\text{g}/\text{m}^3$, 10월 28일 일평균 $42.2 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 가을철 평균 수준이었다. PM_{10} 에 함유된 PAHs의 농도는 공단지역에서 대부분 높았다(Fig. 4). 저분자량 물질(고리 3개)과 고분자량 물질(고리 5개 이상)은 공단지역에서 확연하게 높은 경향을 보였지만, 고리 4개 물질인 Flt와 Pyr은 지역별 차이가 적었다(Fig. 4a). 반면, BaA

는 주거지역에서 더 높은 농도를 보였는데, 일시적인 현상으로 추정된다. $PM_{2.5}$ 의 경우, 모든 PAHs가 공단지역에서 높은 농도를 보였다(Fig. 4b). 공단지역 PM_{10} 과 $PM_{2.5}$ 에 포함된 Σ_{13} PAHs 농도는 각각 $0.86 \text{ ng}/\text{m}^3$, $0.83 \text{ ng}/\text{m}^3$ 으로 주거지역 $0.66 \text{ ng}/\text{m}^3$, $0.45 \text{ ng}/\text{m}^3$ 와 달리 농도 차이가 적었다. 이는 공단에서 배출되는 PAHs가 주로 $PM_{2.5}$ 에 분포하는 것으로 해석할 수 있다(이 결과를 뒷받침하는 내용을 3.3 섹션에 추가로 언급함). 유해대기물질측정망의 10월 Σ_7 PAHs 농도는 주거 $1.3 \text{ ng}/\text{m}^3$, 공단 $0.6 \text{ ng}/\text{m}^3$ 으로, 본 연구 결과(주거: $0.2 \text{ ng}/\text{m}^3$, 공단: $0.4 \text{ ng}/\text{m}^3$)보다 높았다. 특히, 유해대기물질측정망에서는 주거지역이 공단지역보다 고농도를 보였는데,

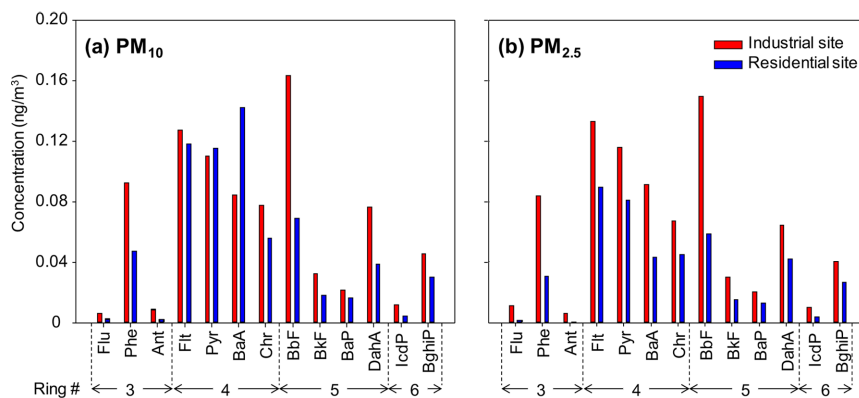


Fig. 4. Concentrations of individual PAHs in (a) PM_{10} and (b) $PM_{2.5}$ collected at residential and industrial sites.

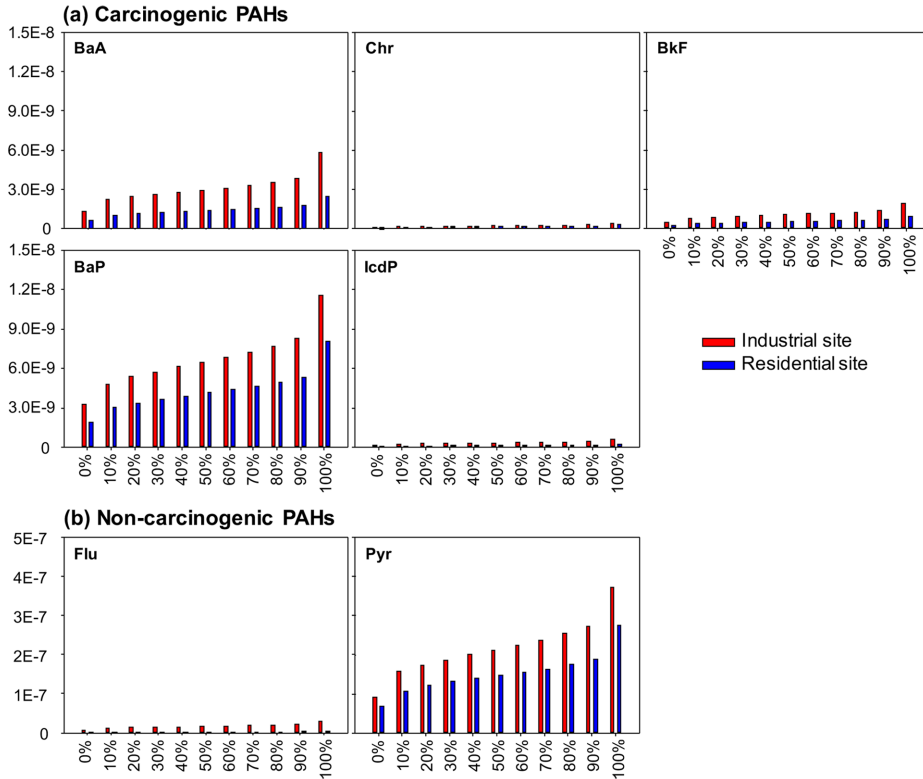


Fig. 5. Probability density functions of risk: (a) carcinogenic and (b) non-carcinogenic PAHs in $PM_{2.5}$ at residential and industrial sites.

2017년에는 10월에만 이러한 농도 경향을 보였으므로 (data not shown) 시료채취(월 2회) 문제이거나 일시적인 오염원 영향을 받은 것으로 추정된다.

$PM_{2.5}$ 에 함유된 발암성 PAHs의 위해성 평가 결과 (Fig. 5a), 기준 허용위해도 $1.0E-06$ 에 비해 상당히 낮은 수치가 산정되었으므로 인체에 심각한 영향은 없을 것으로 판단된다. 전반적으로 공단지역의 위해도가 주거지역의 위해도에 비해 높았으며, 다른 물질과 비교해서 공단지역의 BaP 위해도는 백분위 50%에서 $6.47E-09$ 로서 가장 높았다. 비발암 물질의 위해성 평가 결과 (Fig. 5b), 기준 위해지수 1보다 상당히 낮은 수치가 산정되었으므로 인체에 심각한 영향은 없을 것으로 판단된다. 단, 본 연구에서는 단기간에 일부 지점에서만 시료를 채취했으므로 본 위해성 평가 결과를 일반화하기는 어렵다.

중금속 농도 역시, PM_{10} 보다 $PM_{2.5}$ 에서 주거지역과 공단지역의 확연한 차이를 확인하였다 (Fig. 6). 공단지역에서 $PM_{2.5}$ 와 PM_{10} 에 포함된 중금속 농도가 비슷한 수준이므로, 시료 중 중금속 대부분은 미세입자에 분포한

다고 해석할 수 있다. TSP 중금속 분석 결과 (Fig. 2b)와 마찬가지로, Zn이 가장 고농도를 보였으며, Mn, Pb, Ni, Cu 등이 비교적 높은 농도를 보였다. V와 Cr은 공단지역에서만 검출되었고, V의 경우 중유 연소에서 주로 배출되는 것으로 알려졌으므로 석유화학단지와 선박의 영향을 받았다고 추정된다.²⁴⁾ Cr은 Cr^{3+} 과 Cr^{6+} 형태로 대기 중에 존재하며, 특히 Cr^{6+} 은 독성이 강하며 제철산업과 연료 연소 등을 통해 배출된다.²⁵⁾ 그러나 Cr^{6+} 은 환경대기 중 반감기가 24시간 이하로 불안정하므로,²⁶⁾ 공단지역에서 검출된 Cr 중에서 Cr^{6+} 이 차지하는 비율은 낮은 것이다.

$PM_{2.5}$ 에 함유된 발암성 물질인 As와 Cd의 위해성 평가 결과 (Fig. 7a), Cd는 주거지역보다 공단지역에서 높은 위해도를 보였다. 발암위해도는 PAHs와 마찬가지로 기준 허용위해도 $1.0E-06$ 에 비해 상당히 낮은 수치가 산정되었으므로 인체에 큰 영향은 없을 것으로 해석된다. 또한, Cr과 Zn의 비발암 위해지수는 1보다 월등히 낮으므로 (Fig. 7b), 인체에 무해한 수준이다. 그러나 일부 시

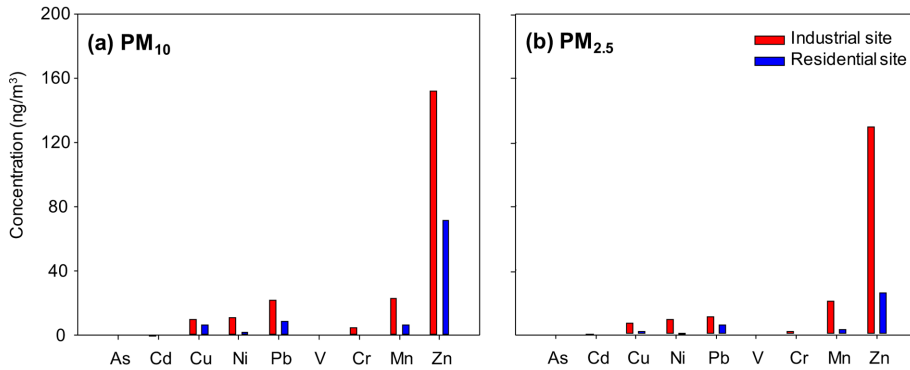


Fig. 6. Heavy metal concentrations in (a) PM_{10} and (b) $PM_{2.5}$ collected in residential and industrial area.

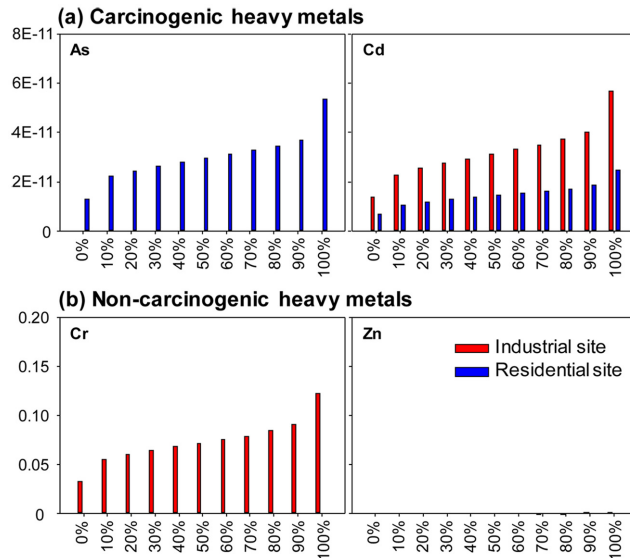


Fig. 7. Probability density functions of risk: (a) carcinogenic and (b) non-carcinogenic heavy metals in $PM_{2.5}$ at residential and industrial sites.

료를 분석하여 위해성 평가를 수행하였으므로, 추후 울산시 다수 지점에서 계절별 장기 모니터링을 수행하고 그 자료를 이용하여 위해성 평가를 수행할 필요가 있다.

3.3. 미세먼지 입경별 모니터링(사례3)

MOUDI로 측정한 미세먼지 질량농도는 입경 $1.5 \mu m$ 전후를 기준으로 전형적인 이산형 분포(bimodal distribution)를 보였다.²⁷⁾ 초대입자 영역은 $3.2 \sim 5.6 \mu m$ 에서, 미세입자 영역은 $0.18 \sim 0.32 \mu m$ 에서 높은 질량농도를 나타냈다. PAHs의 입경별 농도는 질량농도 경향과 유사한 이산형 분포를 보였다(Fig. 8). PAHs의 농도가 높은

입경($0.18 \sim 0.56 \mu m$)에서는 인체 유해성이 큰 고리 4~5개의 고분자 PAHs (BaA, Chr, BbF, BkF)의 비율이 높았다. 그러므로 앞으로는 $PM_{2.5}$ 뿐만 아니라 $PM_{1.0}$ 의 HAPs 오염특성과 위해성을 파악할 필요가 있다. 본 연구에서는 먼지 농도가 상대적으로 낮았고 11단계 입경별 시료를 분석했으므로, 입경별로 분석대상물질이 모두 검출되지는 않았다. 향후, 전처리 과정에서 회석 비율 등을 최적화하면 더 많은 물질을 검출할 수 있을 것으로 예상된다.

Cd와 Cr은 모든 입경별 시료에서 검출되지 않았다. 검출된 중금속 7종은 PAHs와는 달리 질량농도의 입경별

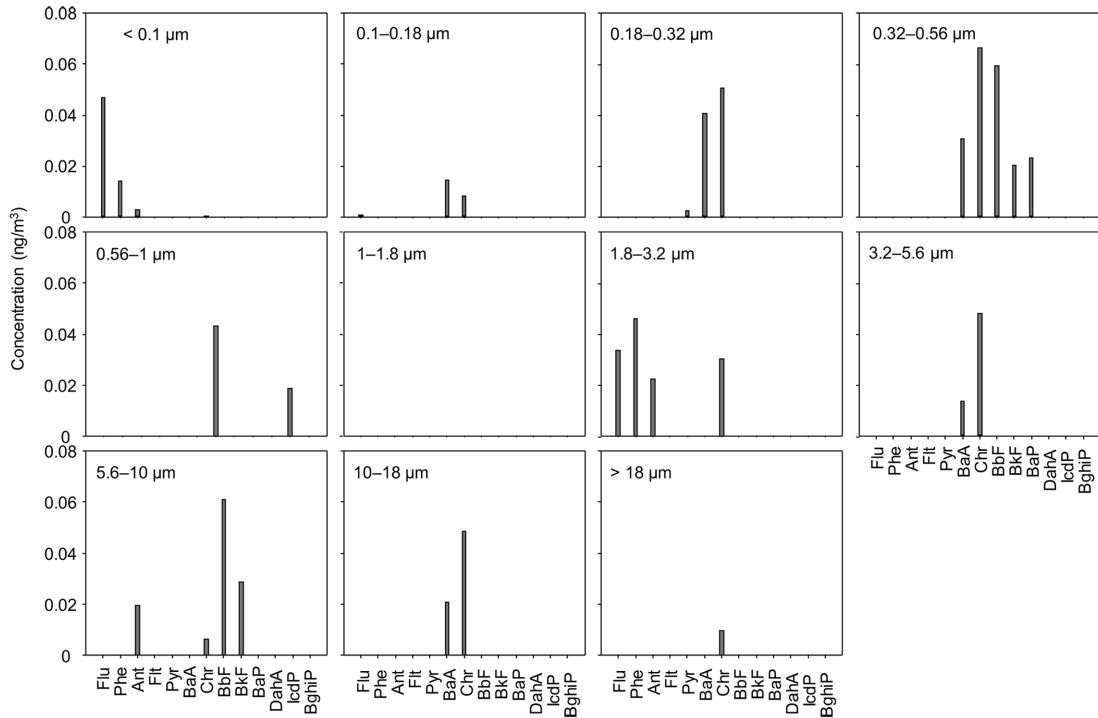


Fig. 8. Individual concentrations of PAHs in particle-size ranges.

분포와 다른 농도 경향을 보였다. 중금속 농도는 전반적으로 1.8~5.6 μm 와 >18 μm 영역에서 높았고, 1.0~1.8 μm 와 5.6~10 μm 영역에서 낮았다(Fig. 9). Ni은 가장 작은 입경(<0.1 μm)에서 높은 농도를 보였고, As, Cu, Pb, V 농도는 가장 큰 입경(>18 μm)에서 높았다. Mn과 Zn 농도는 양쪽 입경(<0.1 μm , >18 μm)에서 모두 높았다. 이와 같은 중금속 입경 분포의 차이는 서로 다른 오염원 영향으로 추정된다. 울산에서 MOUDI를 이용한 선행연구²⁸⁾와 비교할 때, >18 μm 입경을 제외하면 상대적으로 고농도를 나타내는 중금속 입경 분포가 유사하였다.

4. 결 론

본 연구에서는 세 가지 사례를 선정하여 다양한 미세먼지 시료를 채취하고 PAHs와 중금속을 분석하여 울산시 미세먼지 오염특성을 조사하였다. 미세먼지 고농도 시기에 고리 5개 이상의 고분자 PAHs의 비율이 증가하였고, 중금속 중에서는 As, Ni, V, Mn, Zn 농도가 증가하였다. 역학적 모델링 결과, 미세먼지 고농도 시기에는

중국 베이징과 톈진 산업단지의 영향을 받은 것으로 해석된다. 중국으로부터 장거리 이동 시, 교외지역에서도 공단지역 수준 이상의 HAPs 농도를 보였으며, IcdP와 As가 외부 영향을 많이 받은 것으로 나타났다. 울산시 주거지역과 공단지역의 오염수준을 비교한 결과, 공단지역에서 PAHs와 중금속 농도가 모두 높은 경향을 보였다. 특히, 고분자 PAHs의 농도 차이가 컸으며, V와 Cr은 공단지역에서만 검출되었다. 위해성 평가 결과, 공단지역이 주거지역보다 전반적으로 위해도가 높은 것으로 나타났지만, US EPA에서 제시하는 발암 허용위해도와 비발암 위해지수를 초과하지는 않았다. 그러나 본 연구에서는 일부 지점에서 소수 시료를 채취하였으므로, 충분한 위해성 평가 결과를 도출하기 위해서는 추가 연구가 필요하다. 마지막으로 입경별로 HAPs를 분석한 결과, PAHs는 초미세 영역에서 농도가 높았으므로, 인체 위해성 관리 차원에서 $\text{PM}_{2.5}$ 뿐만 아니라 $\text{PM}_{1.0}$ 을 고려할 필요가 있다. 반면, 중금속은 물질별로 초미세 영역뿐만 아니라 조대 영역에서도 농도가 높은 경우가 있으므로 다양한 배출원 영향을 받은 것으로 추정된다.

울산시는 장거리 이동의 영향뿐만 아니라 지역 산업

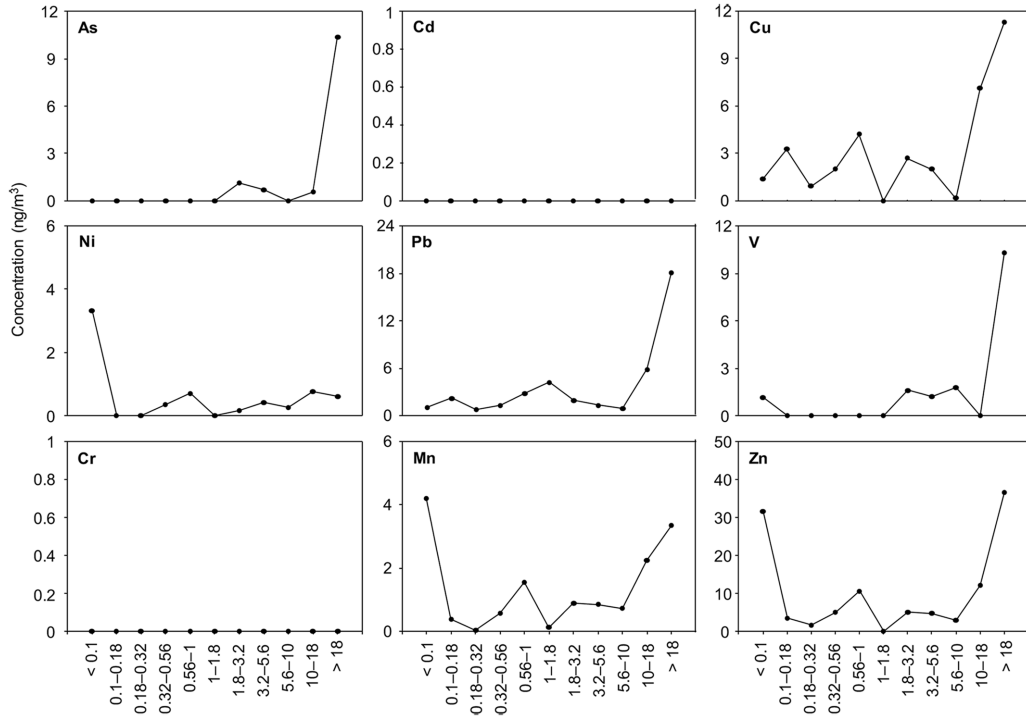


Fig. 9. Individual concentrations of heavy metals in particle-size ranges.

단지에서 배출되는 화학물질의 영향이 큰 도시이므로, 시민들의 건강과 복지를 위해 지속해서 HAPs를 모니터링해야 한다. 본 연구는 울산시 미세먼지 오염특성을 파악하기 위한 예비 연구로서 수행되었다. 향후, 울산시 미세먼지 오염특성을 더 정확히 파악하고 실효성 있는 저감 대책을 수립하기 위해서는, 지역 배출과 외부 영향을 정량적으로 파악하기 위한 모니터링과 모델링 연구를 수행해야 한다.

감사의 글

이 연구는 울산녹색환경지원센터(17-07-01)와 한국연구재단(2017R1A2B4003229, 2017M3D8A1092015)의 지원으로 수행되었습니다.

참고문헌

1. H.-D. Lee, J.-W. Yoo, M.-K. Kang, J.-S. Kang, J.-H. Jung, and K.-J. Oh, "Evaluation of concentrations and source contribution of PM₁₀ and SO₂ emitted from industrial complexes in Ulsan, Korea: interfacing of the WRF-CALPUFF modeling tools", *Atmospheric Pollution Research*, **2014**, 5, 664-676.
2. 이윤세, 최성득, 권혜옥, 김철수, 손희식, 예진, "울산지역 대기 중 아황산가스의 시공간적 오염특성(2005-2009)", *한국환경분석학회지*, **2011**, 14, 249-256.
3. S. Maji, S. Ahmed, W. A. Siddiqui, and S. Ghosh, "Short term effects of criteria air pollutants on daily mortality in Delhi, India", *Atmospheric Environment*, **2017**, 150, 210-219.
4. World Health Organization, "Health effects of particulate matter", **2011**.
5. M. G. Yasser, E. David, L. Esther, M. A. H. Carlos, and M. S. Jesus, "Chemical characterization of PM₁₀ samples collected simultaneously at a rural and an urban site in the Caribbean coast: Local and long-range source apportionment", *Atmospheric Environment*, **2018**, 192, 182-192.
6. T. N. T. Nguyen, K.-S. Jung, J.-M. Son, H.-O. Kwon, and S.-D. Choi, "Seasonal variation, phase distribution, and source identification of atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons at a semi-rural site in Ulsan, South Korea", *Environmental Pollution*, **2018**, 236, 529-359.
7. J. Lars, "Hazards of heavy metal contamination", *British Medical Bulletin*, **2003**, 68, 167-182.

8. R. M. Harrison and J. Yin, "Particulate matter in the atmosphere: which particle properties are important for its effects on health?", *Science of the Total Environment*, **2000**, 249, 85-101.
9. 문지용, 김영복, 이지영, 정기호, "울산 대기 중 중금속 분포특성", *한국분석과학회지*, **2001**, 14, 442-450.
10. T. T. T. Duong and B.-K. Lee, "Determining contamination level of heavy metals in road dust from busy traffic areas with different characteristics", *Journal of Environmental Management*, **2011**, 92, 554-562.
11. B.-K. Lee and N. T. Hieu, "Seasonal variation and sources of heavy metals in atmospheric aerosols in a residential area of Ulsan, Korea", *Aerosol and Air Quality Research*, **2011**, 11, 679-688.
12. M. T. Ny and B.-K. Lee, "Size distribution of airborne particulate matter and associated metallic elements in an urban area of an industrial city in Korea", *Aerosol and Air Quality Research*, **2011**, 11, 643-653.
13. B.-K. Lee and V. T. Vu, "Sources, distribution and toxicity of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in particulate matter", *Air Pollution*, **2010**, 99-122.
14. B.-K. Lee and T. T. T. Dong, "Effects of road characteristics on distribution and toxicity of polycyclic aromatic hydrocarbons in urban road dust of Ulsan, Korea", *Journal of Hazardous Materials*, **2010**, 175, 540-550.
15. 유승도, 차정훈, 김대선, 이종태, "미세먼지가 울산지역 초등학교의 폐기능에 미치는 영향", *한국환경보건학회지*, **2007**, 33, 365-371.
16. 정종현, 최원준, 임현호, 박동소, 손병현, "경주 주변지역 대기오염물질의 보건 환경 위해성 평가 (I)", *한국산학기술학회*, **2009**, 10, 3740-3747.
17. K. Ravindra, R. Sokhi, and R. Van Grieken, "Atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons: source attribution, emission factors and regulation", *Atmospheric Environment*, **2008**, 42, 2895-2921.
18. R. J. Kavlock, G. R. Daston, C. DeRosa, F. C. Penny, L. E. Gray, S. Kaattari, G. Lucier, M. Luster, M. J. Mac, C. I. Maczka, R. Miller, J. Moore, R. Rolland, G. Scott, D. M. Sheehan, T. Sinks, and H. A. Tilson, "Research needs for the risk assessment of health and environmental effects of endocrine disruptors: A report of the U.S. EPA-sponsored workshop", *Environmental Health Perspectives*, **1996**, 104, 715-740.
19. K. M. Thompson, D. E. Burmaster, and E. A. Crouch, "Monte Carlo techniques for quantitative uncertainty analysis in public health risk assessments", *Risk Analysis*, **1992**, 12, 53-63.
20. US Environmental Protection Agency, <http://www.epa.gov/iris>, **2018**.
21. S.-D. Choi, Y.-S. Ghim, J.-Y. Lee, J.-Y. Kim, and Y.-P. Kim, "Factors affecting the level and pattern of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) at Gosan, Korea during a dust period", *Journal of Hazardous Materials*, **2012**, 227-228, 79-87.
22. S.-O. Baek, R. A. Field, M. E. Goldstone, P.-W. Kirk, J. N. Lester, and R. Perry, "A review of atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons: sources, fate and behavior", *Water Air and Soil Pollution*, **1991**, 60, 279-300.
23. Y.-C. Hong, X. C. Pan, S.-Y. Kim, K. Park, E.-J. Park, X. Jin, S. M. Yi, Y.-H. Kim, C.-H. Park, and S. Song, "Asian dust storm and pulmonary function of school children in Seoul", *Science of the Total Environment*, **2010**, 408, 754-759.
24. H.-N. Jang, S.-H. Kim, J.-H. Lee, K.-W. Hwang, J.-I. Yoo, C.-H. Sok, and Y.-C. Seo, "Emission characteristics of fine particles, vanadium and nickel from heavy oil combustion", *Journal of Korean Society for Atmospheric Environment*, **2006**, 22, 353-360.
25. J. Kotaš and Z. Stasicka, "Chromium occurrence in the environment and methods of its speciation", *Environmental Pollution*, **2000**, 107, 263-283.
26. 강병욱, 한진석, 이민도, 이학성, 김종호, 손은성, 백성욱, "산업단지 대기 중 6가 크롬 농도 특성에 관한 연구", *한국대기환경학회*, **2009**, 25, 179-187.
27. M. Mochida, N. Umemoto, K. Kawamura, H.-J. Kim, and B. J. Turpin, "Bimodal size distributions of various organic acids and fatty acids in the marine atmosphere: Influence of anthropogenic aerosols, Asian dusts, and sea spray off the coast of East Asia", *Journal of Geophysical Research*, **2006**, 112, D15209.
28. H.-O. Kwon, M.-K. Park, S.-J. Kim, J.-S. Choi, J. Oh, J.-Y. Ahn, and S.-D. Choi, "Size distributions of atmospheric particulate matter and associated trace metals in the multi-industrial city of Ulsan, Korea", *Environmental Engineering Research*, **2019**, In press.