碩士學位論文

도시지역 대기 중 다환방향족 탄화수소(PAHs)의 분석 및 특성 연구

濟州大學校 大學院
化學科

제주대학교 중앙도서관
JEJU NATIONAL UNIVERSITY LIBRARY

邊 景 喜

2000年 12月

도시지역 대기 중 다환방향족 탄화수소(PAHs)의 분석 및 특성 연구

指導校授 姜 昌 禧

邊景喜

이 論文을 理學 碩士學位 論文으로 提出함

2000年 12月

변景喜의 理學 碩士學位 論文을 認准함

審査委員長 印

委 員 印

委 員 印

濟州大學校 大學院

JEJU NATIONAL UNIVERSITY LIBRARY

2000年 12月

Analysis and Characteristics of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons(PAHs) in Urban Atmosphere

Kyung-Hee Byun

(Supervised by professor Chang-Hee Kang)

제주대학교 중앙도서관
JEJU NATIONAL UNIVERSITY LIBRARY

A THESIS SUBMITTED IN PARTIAL
FULFILLMENT OF THE REQUIREMENT FOR
THE DEGREE OF MASTER OF NATURAL SCIENCE

DEPARTMENT OF CHEMISTRY
GRADUATE SCHOOL
CHEJU NATIONAL UNIVERSITY

2000. 12.

목 차

ABSTRACT ---- i
List of Tables ---- ii
List of Figures ---- iii

Ⅰ. 서 론 ---- 1
Ⅱ. 실 험 ---- 4
1. 시료 채취 ---- 4
2. 시료의 전처리 ---- 4
3. 시료의 분석 ---- 6
4. 회수율 측정 ---- 7
Ⅲ. 결과 및 고찰 ---- 8
1. 분석 데이터의 신뢰도 조사 ---- 8
2. 회수율 측정 결과 ---- 9
3. PAHs 분석 결과 ---- 11
4. 지역별 농도 비교 ---- 19
5. 계절적 농도 변화 ---- 24
6. 상분포 특성 ---- 31
7. PAHs의 입경별 분포 및 배출원 특성 ---- 33
Ⅳ. 결 론 ---- 37
참 고 문 헌 ---- 39

제주대학교 중앙도서관
JEJU NATIONAL UNIVERSITY LIBRARY

ABSTRACT

The polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs), which are one of the volatile organic compounds suspended in the air, were collected at Seoul and Cheongju city during the period of October 1998 – December 1999 by high volume air sampler (PUF sampler), $PM_{2.5}$ air sampler and MOUDI sampler. All sixteen PAHs have been analyzed by GC/MS from total 325 air samples. From the analytical results, the seasonal fluctuations of ambient PAHs concentrations at two urban areas were studied. In the results of seasonal comparison, the PAHs concentrations showed the order of winter > spring > fall > summer in Seoul, and spring > fall > summer in Cheonju. In the investigation of phase distribution between solid and vapor (PAH_{solid} / PAH_{vapor}) in the air, the analytical data have provided that PAH_{solid} / PAH_{vapor} values were under 0.144 for the low moleclular weight PAHs (below 202 molecular weight). It means the lower molecular weight PAHs are mainly existed in the vapor state in the air. On the other hand, those values showed above 1.114 for the high moleclular weight PAHs (upper 228 molecular weight), and the higher molecular weight PAHs are mainly existed in the solid state in the air. To study the distribution property of PAHs in the particulate matters, the PAHs contents according to the particle size were investigated for the aerosol samples collected using the MOUDI impactor. In this study, it has showed that almost of all PAHs were distributed more in the fine particles(below 1㎛) than the coarse particles. Theconcentration ratio of BaP / BghiP in Seoul and Cheongju was 0.80 and 0,95 repectively, which means the source of the PAHs compounds were from the liquid fuels rather than the solid fuels. And the ratio of I123P / BghiP in Seoul and Cheongju was 1.12 and 1.07 respectively, showing that the disel fuels has influenced more than the gasoline fuels in these area.

제주대학교 중앙도서관
JEJU NATIONAL UNIVERSITY LIBRARY

List of Table

Table 1. PAHs sampling in Seoul ---- 6

Table 2. PAHs sampling in Cheongju ---- 6

Table 3. GC/MSD conditions for PAH analysis ---- 8

Table 4. The analytical results of NIST standard (SRM 1649a). ---- 10

Table 5. Results of recovery test for 16 PAH compounds ---- 11

Table 6. Concentrations(ng/㎥) of PAHs during the first campaign (Oct. 29 . 1998 ~ Nov. 7. 1998) in seoul ---- 14

Table 7. Concentrations(ng/㎥) of PAHs during the second campaign (Feb. 20. 1999 ~ Mar.1. 1999) and third campaign(May 31. 1999 ~ June 9. 1999) in Seoul ---- 15

Table 8. Concentrations(ng/㎥) of PAHs during the forth campaign (Sep. 11. 1999 ~ Sep. 17. 1999) and fifth campaign (Nov. 27. 1999 ~Dec. 9. 1999) in seoul--16

Table 9. Concentration(ng/㎥) of PAHs during the first campaign (Oct. 18, 1998 ~ Oct. 27. 1998) in Cheongju ---- 17

Table 10. Concentrations(ng/㎥) of PAHs during the second (Mar. 12. 1999 ~ Mar. 21. 1999) and third campaign (June 20. 1999 ~ June 27. 1999) in Cheongju ---- 18

Table 11. Concentrations(ng/㎥) of PAHs during the forth campaign (Oct. 5. 1999 ~ Oct. 17. 1999) in Cheongju ---- 19

Table 12. Mean, maximum and minimum values of PAHs concentrations(ng/㎥) in the atmosphere of Seoul ---- 22

Table 13. Mean, maximum and minimum values of PAHs concentrations(ng/㎥) in the atmosphere of Cheongju ---- 23

Table 14. Concentrations(ng/㎥) of PAHs during the winter and summer time in Birmingham, U.K. ---- 24

Table 15. Seasonal classification of sampling time ---- 26

Table 16. Distribution factors(particulate / vapor phase) of 16 PAHs compounds in the atmosphere. ---- 33

세주대학교 중앙도서관
SEJU NATIONAL UNIVERSITY LIBRARY

List of Figures

Fig 1. Seasonal comparison of PAHs concentrations in Seoul using the high volume air sampler with quartz and PUF filters ---- 26
Fig 2. Seasonal comparison of PAHs concentrations in Cheongju using the high volume air sampler with quartz and PUF filters ---- 26
Fig 3. Seasonal comparison of PAHs concentrations in Seoul using the low volume air sampler with quartz filter ---- 27
Fig 4. Seasonal comparison of PAHs concentrations in Cheongju using the low volume air sampler with quartz filter ---- 27
Fig 5. Composition comparison of PAHs between Seoul and Cheongju in Spring using the high volume air sampler with quartz and PUF filters ---- 28
Fig 6. Composition comparison of PAHs between Seoul and Cheongju in Spring using the low volume air sampler with quartz filter ---- 28
Fig 7. Composition comparison of PAHs between Seoul and Cheongju in Summer using the high volume air sampler with quartz and PUF filters ---- 29
Fig 8. Composition comparison of PAHs between Seoul and Cheongju in Summer using the low volume air sampler with quartz filter ---- 29
Fig 9. Composition comparison of PAHs between Seoul and Cheongju in Fall using the high volume air sampler with quartz and PUF filters ---- 30
Fig 10. Composition comparison of PAHs between Seoul and Cheongju in Fall using the low volume air sampler with quartz filter ---- 30
Fig 11. Distributions of PAHs concentrations in the different particle size in Seoul. ---- 36
Fig 12. Distributions of PAHs concentrations in the different particle size in Cheongju. ---- 36

충북대학교 중앙도서관
CHUNGBUK NATIONAL UNIVERSITY LIBRARY

Ⅰ. 서 론

인체 발암의 80 % 이상이 환경인자에 의하여 유발되는 것으로 조사되고 있으며, 대기 오염물질도 환경 발암의 주요 인자로 주목되고 있다. 특히 도시지역에서의 폐암 발생률 및 사망률의 증가는 대기 오염과 관련이 있는 것으로 추정되고 있고, 이러한 관련성을 규명하기 위해 선진국에서는 역학조사와 더불어 여러 다양한 연구(National Brean of Statistics, E.P.B., 1988)가 진행되고 있다.

최근 5년간 우리 나라에서 암으로 인한 사망자수는 1년에 약 1000명 이상씩 증가하고 있고, 사망원인 중 암으로 인한 사망은 전체의 16.7 %에 달하고 있다(National Brean of Statistics, E.P.B., 1988; U.S. EPA, 1980). 각종 암발생 중 특히 폐암으로 인한 사망률의 증가 경향이 현저하여 현재 암 사망 원인 중 3번째 위치(박성배 등, 1990)를 차지하고 있다. 이렇게 암 사망률이 계속 증가하고 있는 것은 우리 나라가 급속한 공업화 정책과 1970년대 이후 경이적인 경제성장의 결과로 연료의 소비가 크게 증가하면서 이로 인한 대기오염 현상이 급속히 심화되고 있고 오염범위도 광역화되고 있기 때문인 것으로 추측된다. 연료의 소비 증가는 아황산가스나 질소산화물 등의 전형적인 오염물질외에도 대기 중에 극미량으로 존재하는 수많은 유기 오염물질들의 배출을 유발한다. 이러한 수많은 유기 오염물질들은 미량으로도 인체내 큰 위해성을 나타내며, 특히 공해문제가 심각한 대도시나 석유화학 관련업체가 밀집된 공단지역의 공해 방지를 위해서는 건강에 유해한 이들 유기 오염물질을 관리하기 위한 자체기술(Westholm R. *et al.*, 1991; Rogge W. F. *et al.*, 1991)을 확보할 필요가 있다.

다환방향족탄화수소(PAHs, polycyclic aromatic hydrocarbons)는 연소과정에서 유기탄소화합물의 불완전 연소에 의해 발생되는 대표적인 휘발성 유기 화합물질(VOC)로 대기 중에 가스상 및 입자상으로 존재한다. PAHs는 벤젠고리(benzene ring)의 구조가 두 개 이상 연결된 방향족 화합물로 대기 시료에서는 여덟 개 이상까지 발견되며, 수많은 이성질체와 가지 달린 여러 유도체 화합물로 존재(Sawieki, 1962)한다. 또 대부분이 높은 융점과 끓는점을 갖는 불용성 물질로 고리수가 증가함에 따라 휘발성이 낮아지고, 자외선을 흡수하면 강한 형광을 발하는 특성 (Santodonato *et al.*, 1981)을 갖고 있다. 일반적으로 분자량이 작을수록 빠르게 생분해 되지만 대부분의 PAHs 화합물은 매우 안정하기 때문에 대기 중에 오래 남아 있게 된다. 대기 중에서 PAHs는 상대적으로 분자량

이 작은 naphthalene, phenanthrene 등은 주로 가스상으로 존재하지만 분자량이 클수록 고체상으로 존재하며, 특히 벤젠 고리가 5개 이상인 화합물들은 모두 고체상으로 거의 분진에 흡착된 상태로 존재(Letwas J.,1993)한다. 특히 벤젠고리가 4 ~ 5개인 PAHs 화합물들은 대개 발암성을 띠고 있어 보건학적으로도 아주 중요하다. 가스상 PAHs는 대기 중에서 가스상 물질과 반응하여 화학변화를 일으키면서 아주 다양한 구조로 변환되고 그 종류는 수십 종(McDow, S.R., 1994)에 이른다. 예를 들어 광화학스모그의 조건하에서 naphthalene은 수 시간 내에 방향족 고리에 OH기가 첨가되는 반응을 일으켜 페놀류의 화합물을 생성하며, 질소산화물에 의해 니트로기($-NO_2$)도 쉽게 첨가되어 니트로화 반응(McDow *et al.*, 1994; 김 건 등, 1994)을 일으킨다. PAHs의 니트로화 유도체인 방향족 니트로 화합물(nitroarene)은 의약품, 염료, 폭발물 등의 제조과정에서 많이 사용되고 있고 대기 중에서도 쉽게 검출(Bechtold *et al.*, 1986; Matsushita *et al.*, 1983)된다. 또한 PAHs는 화산활동, 산불 등 자연적 요인에 발생되기도 하며 발생기원에 따라 다양한 특성(Westerholm *et al.*, 1991; Rorge *et al.*, 1991)을 나타낸다. 또 PAHs 화합물은 동식물의 조직, 퇴적물, 토양 및 수질 중에서도 검출(Mitra *et al.*, 1995)이 되고 있으며, 때로는 조리, 보존, 저장 방법에 따라 육류, 채소, 과일 등의 식품에서 검출되기 때문에 인체는 여러 경로로 PAHs 화합물에 노출(Hangbrauk R. P. *et al*,. 1967)될 수 있다.

제주대학교 중앙도서관
JEJU NATIONAL UNIVERSITY LIBRARY

도심 지역의 주요 오염원으로는 디젤 자동차를 비롯하여 oil, gas, 석탄 등의 화석연료를 사용하는 난방, 발전소, 쓰레기 소각 등을 들 수 있고, 오염물질은 주로 연소 과정에서 인위적 요인에 의해 배출된다. 특히 자동차는 도심 지역에서 다환방향족탄화수소의 가장 주요한 발생원이며, 이외에도 인체에 유해한 각종 대기 오염 물질을 배출하고 있다. 대기 중의 PAHs 화합물들은 발생 기원에 따라 다른 특성을 나타내고, 다양한 오염원에서 배출된 PAHs 화합물들의 대기 중에서의 반응은 태양강도, 온도, 수증기량 등의 대기 상태, 또 오존이나 질소산화물 농도에 따라 크게 영향을 받는다. 특히 태양강도는 PAHs 화합물 붕괴에 가장 큰 영향을 미치는 것(McDow *et al.*, 1994)으로 알려져 있다. 공기중의 PAHs 농도는 지역에 따라 또 계절에 따라 농도가 다르게 나타난다. 일반적으로 차량 통행이 많은 대도시나 공단 지역이 높고 계절적으로는 연료 사용이 많은 겨울철에 높은 농도(Broddin G. *et al.*, 1980)를 보인다. 이러한 여러 PAHs 화합물들은 대부분이 발암성, 돌연 변이성 물질(IRAC, 1983; U.S. NRCC, 1983; WHO, 1987)로 알려져 있으며, 일부 화합물은 미국 환경청(Environmental Protection Agency, EPA)에 의해 매우 유해한 오염물질(priority pollutants)로 분류(Lutz and Schlatter, 1993; Menzie *et al.*,

1992)되고 있다. PAHs 화합물은 일반 대기 중에 ng/m^3의 미량으로 존재하나 매우 유해한 특성 때문에 최근 PAHs 화합물의 발생원과 환경중의 농도 또 인체 노출에 대해 관심이 집중되고 있다(Menichici, 1992; Benner & Gordon, 1989; Creteny *et al*., 1985; Hirsch Y. *et al*., 1981; Pimenta *et al*., 1980; Crecelius *et al*, 1980; 이용근 등 1987). 그러나 이러한 PAHs 화합물들에 대해 우리 나라에서는 아직 기준이 설정되어 있지 않고 있고, 극미량으로 존재하기 때문에 채취, 분석 등의 관리에 많은 어려움이 따르고 있다.

본 연구는 유해성 문제가 논란이 되고 있으나 아직 국내에서는 연구가 미흡한 PAHs 화합물을 도시지역에서 채취, 분석하고, 그 특성을 규명하기 위한 목적으로 수행되었다. 이를 위해 국내 대표적인 대도시와 중소도시인 서울과 청주 지역에서 1998년부터 1999년까지 9회에 걸쳐 총 325개의 시료를 채취하고, 각각에 대해 16종의 PAHs 화합물들을 분석하였다. 이러한 분석 결과로부터 각 성분의 대기 중에서의 농도를 측정하고, 각 성분들의 계절별 변동, 상분포, 입경별 분포 및 배출원 특성 등을 다각도로 조사하였다.

제주대학교 중앙도서관
JEJU NATIONAL UNIVERSITY LIBRARY

Ⅱ. 실 험

1. 시료 채취

서울(동도중학교 옥상)과 청주(중앙중학교 옥상) 지역에 high volume air sampler (GRASEBY GPS1 PUF Sampler), $PM_{2.5}$ air sampler (URG 2000-30EH, URG VAPS), MOUDI impactor (MSP Corporation, Model 100)를 설치하고 quartz filter (Whatman, 102㎜, 47㎜와 PUF filter(polyurethane form, 60㎜ ID×76㎜ H, 32㎜ ID×80㎜ H)를 사용(Maddalena *et al.*, 1998)하여 1998년 10월부터 1999년 12월까지 서울에서 총 5회, 청주에서 총 4회의 집중측정기간을 설정하여 시료를 채취하였다. 시료는 24시간 단위로 총 325개의 시료를 채취하였고, 서울지역에서 입자상 시료(quartz 필터) 125개, 가스상 시료(PUF 필터) 57개이며, 청주지역에서 입자상 시료(quartz 필터) 92개, 가스상 시료(PUF 필터) 51개이다. 이러한 시료 채취 결과는 Table 1 및 Table 2에 요약하였다. 시료가 채취된 필터는 밀봉 후 아이스박스에 보관한 상태로 실험실로 옮겨 -20℃ 냉동고에 보관한 상태로 분석(김성천 등, 1996)하였다.

제주대학교 중앙도서관
JEJU NATIONAL UNIVERSITY LIBRARY

2. 시료의 전처리

1) Quartz filter

분진이 채취된 필터를 잘게 잘라 유리관에 넣고 methylene chloride (Fisher, HPLC grade) 30 ㎖를 가하여 초음파세척기에서 30분간 초음파추출 후 다시 Vortex mixer에서 30분간 진탕하였다. 이를 2회 반복하고 membrane filter (Whatman PVDF syringe filter, 0.45 ㎛)로 여과한 후 여액을 풍건식 증발기(Zymark, Model Turbovap 500)를 사용하여 1 ㎖로 농축(박송자 등, 1992; 전준민 등, 1993)하였다. 농축액에 내부 표준물질로 1 ppm phenanthrene-D_{10}, 50 ㎕를 마이크로 실린지를 사용하여 정확히 가하고, GC/MS 분석용 시료로 이용하였다.

Table 1. PAHs sampling in Seoul

Sampler	Sampling Time	No. of Samples	
		Quartz	PUF
High Volume (TSP)	10/29/1998 - 11/07/1998	10	10
	02/20/1999 - 03/01/1999	7	7
	05/31/1999 - 06/09/1999	10	10
	09/11/1999 - 09/17/1999	7	7
	11/27/1999 - 12/09/1999	13	13
Low Volume ($PM_{2.5}$)	10/29/1998 - 11/07/1998	10	10
	02/20/1999 - 03/01/1999	9	-
	05/31/1999 - 06/09/1999	10	-
	09/11/1999 - 09/17/1999	6	-
	11/27/1999 - 12/09/1999	13	-
MOUDI	05/311999, 06/30/1999, 06/05/1999	10	-
	06/07/1999, 06/08/1999, 06/09/1999	10	-
	12/04/1999 - 12/09/1999	10	-
	Total	125	57

제주대학교 중앙도서관
JEJU NATIONAL UNIVERSITY LIBRARY

Table 2. PAHs sampling in Cheongju

Sampler	Sampling time	No. of Samples	
		Quartz	PUF
High Volume (TSP)	10/18/1998 - 10/27/1998	10	10
	03/12/1999 - 03/21/1999	10	10
	06/20/1999 - 06/27/1999	8	8
	10/05/1999 - 10/17/1999	13	13
Low Volume ($PM_{2.5}$)	10/18/1998 - 10/27/1998	10	10
	03/12/1999 - 03/21/1999	10	-
	06/20/1999 - 06/27/1999	8	-
	10/05/1999 - 10/17/1999	13	-
MOUDI	06/21/1999, 06/25/1999, 06/26/1999	10	-
	Total	92	51

2) PUF filter

PUF(polyurethane foam) filter를 사용하여 채취한 가스상 PAHs는 초임계유체 추출장치(super-critical fluid extraction system)를 사용하여 추출하였다. PAHs 시료가 채취된 PUF 필터를 초임계유체 추출장치(Autoctave Engineering사, Model 08U-06-60-Fs)의 vessel에 넣고 여기에 methylene chloride 50 ㎖를 가한 후 초임계 상태의 CO_2를 330 atm으로 주입시켜 static extraction 방법으로 30분간 추출(Miller & Hawthoren, 1993; Hawthoren *et al.*, 1989)하였다. 이때 초임계유체 추출용 vessel은 PUF 필터의 크기에 맞도록 자체적으로 설계하여 제작하였다. 초임계유체 추출을 거친 용출액은 드라이아이스 냉각기가 부착된 용기(자체 제작)를 이용하여 회수하고 이 액을 앞의 quartz 필터에서와 동일한 방법으로 풍건식 증발기에서 1 ㎖로 농축한 후 1 ppm phenanthrene-D_{10}, 50 ㎕를 정확히 가하고, GC/MS 분석용 시료로 이용하였다.

3. 시료의 분석

제주대학교 중앙도서관

전처리를 거친 시료는 자동주입기가 부착된 GC/MSD를 사용하여 분석하였으며, GC는 Hewlett Packard, Model HP 5890 series Ⅱ이고, MS는 quadrupole type으로 HP 5972 MSD이다. 이때 GC 컬럼은 Ultra-2 (0.33 ㎛, 25 m × 0.2 ㎜, Cross linked 5 % Phenyl Methyl Silicon film thickness), 운반기체는 헬륨을 사용하였다. 또 시료 주입구의 온도 270 ℃, 검출기 온도 312 ℃이며, EPC(electronic pressure control) 기능을 이용하여 유속을 일정하게 유지시켜 최적의 분석조건을 설정하였다. 또한 MSD는 16종의 PAHs가 혼합된 표준용액(Supelco, EPA 610 Polynuclear Aromatic Hydrocarbon Mix)을 희석하여 만든 혼합용액 1 ㎕를 GC/MSD에 주입하여 최적의 분리조건을 구하고 각 PAHs에 따라 분자 이온 또는 특성 이온을 선택하여 SIM (Selected Ion Monitoring) 방법으로 분석하였으며, 이온화전압은 70 eV이다. 이러한 GC/MSD의 상세한 PAHs 분리조건을 Table 3에 수록하였다. 또한 16종 PAHs 화합물들에 대한 정량분석은 Supelco사의 EPA 610 Polynuclear Aromatic Hydrocarbon Mix를 적절한 농도로 희석한 표준용액과 phenanthrene-D_{10} 내부표준물질을 사용하여 내부표준법으로 수행하였고, PAHs 화합물과 내부표준물질과의 면적비로 검량선을 작성하여 정량하였다.

Table 3. GC/MSD conditions for PAHs analysis

Instruments	Conditions
GC/MSD	Hewlett Packard 5890 series Ⅱ/ HP 5972 MSD
Column	Ultra-2 (Cross-linked 5 % Phenyl Methyl Silicone, 25 m×0.22 ㎜ ID 0.33 ㎛ film thickness)
Injection temp.	270℃
Injection volume	1 ㎕ or 2 ㎕
Oven temperature	50 ℃(2min) —17 ℃/min→ 240 ℃ —6 ℃/min→ 260℃(1 min) —10 ℃/min→ 310℃(15min)
Column head pressure	15.3 psi
Carrier gas flow	0.9 ㎖/min (He)
Run time	38 min
Injection	splitless mode
Ionization voltage	Electron impact mode with electron energies of 70 eV
Monitoring mode	Selected ion monitoring(SIM) mode

제주대학교 중앙도서관
JEJU NATIONAL UNIVERSITY LIBRARY

4. 회수율 측정

Quartz filter의 회수율은 분진이 채취된 quartz filter(high volume air sampler와 $PM_{2.5}$ air sampler용)를 사용하여 측정하였다. 앞에서 PAHs를 추출하고 남은 분진 필터에 methylene chloride 300 ㎖를 가하여 약 20시간 정도 물중탕에서 가열, 환류시킨 다음 다시 새로운 용매(methylene chloride)로 바꾸고 재차 1시간 동안 초음파 추출하여 흡착된 PAHs를 최대한 제거한 후 이 분진 필터를 회수율 측정용 필터로 사용하였다. 여기에 표준용액 일정량을 spike하고 시료와 동일한 방법으로 추출과정을 거친 후 GC/MSD로 각 성분들을 분석하여 회수율을 측정하였다. 또한 PUF filter의 회수율은 필터를 acetone, n-hexane, methylene chloride 각각으로 1시간 씩 초음파 세척한 후 진공 건조시킨 PUF 필터에 표준용액 일정량을 spike하고 시료와 동일하게 초임계유체 추출 및 농축 과정을 거친 후 GC/MSD로 분석하여 회수율을 측정하였다.

Ⅲ. 결과 및 고찰

1. 분석 데이타의 신뢰도 조사

대기 중의 휘발성유기화합물(VOC)을 분석할 경우 아주 미량의 성분을 분석해야 하기 때문에 일반적으로 오차가 크고 재현성이 떨어지는 문제가 종종 발생한다. 특히 대부분의 시료들이 매트릭스(matrix)가 다양하기 때문에 매트릭스에 의한 방해를 최소화하기 위한 분석기술이나 경험을 필요로 하고, 분석 결과의 신뢰성을 객관적으로 평가하는 것이 바람직하다. 본 연구에서 분석 대상인 16종의 PAHs 역시 대기 중에 극미량으로 존재하는 성분들로 분석시 오차가 크게 나타날 수 있는 물질들이기 때문에 사전에 데이타의 신뢰도를 확인할 필요가 있다. 본 연구에서는 이를 위해 미국 NIST(National Institute of Standard & Tech- nology)의 표준물질을 사용하여 분석 결과의 정확성에 대해 객관적으로 평가하였다. 데이타의 정확도를 평가하기 위한 표준물질로는 NIST, SRM 1649a (urban dust/organics)를 사용하였다. 이 표준물질 일정량(0.0200 g 정도)을 취하여 시료의 분석 과정과 동일한 방법으로 전처리 및 농축 과정을 거친 다음 시료와 같은 조건으로 분석하여 얻어낸 결과를 Table 4에 수록하였다. 표의 결과는 모두 6번 반복한 분석 데이타의 평균값을 NIST의 보증값과 비교한 것으로, 두 값간의 상대표준편차는 6.0 % ~ 21.8 %의 범위를 보였으며, antracene이 가장 낮고, chrysene이 가장 높은 편차를 보였다. 결과에서 보듯이 일부 성분들에 대해서는 상대오차가 20 %를 넘어서고 있지만 매우 적은 양의 시료를 사용하여 ng/mL 단위로 분석한 결과임을 감안하면 어느 정도의 분석오차는 수용해야 할 것으로 보인다. 또한 분석 데이타의 정밀도를 확인해 본 결과 각 성분별로 신뢰한계(95 % 신뢰수준)는 0.04 ~ 0.86의 범위를 보였으며, dibenz-(a,h)anthracene 이 가장 높고, benzo(a)pyrene이 가장 낮은 신뢰한계를 나타내었다.

제주대학교 중앙도서관
JEJU NATIONAL UNIVERSITY LIBRARY

Table 4. The analytical results of NIST standard (SRM 1649a).

PAHs	Conctration (㎍/kg)			RSD(%)
	NIST Value	Mesured Value	Confidence Limit (95 %)	
Phenanthrene	4.14±0.37	4.67±0.49	4.67±0.51	12.7
Antracene	0.43±0.08	0.46±0.06	0.46±0.06	6.0
Fluoranthene	6.45±0.18	5.50±0.18	5.19±0.19	14.7
Pyrene	5.29±0.25	4.37±0.22	4.17±0.23	17.4
Benzo(a)anthracene	2.21±0.07	1.84±0.59	1.84±0.62	16.7
Chrysene	3.05±0.06	3.67±0.54	3.81±0.57	20.3
Benzo(b)fluoranthene	6.45±0.64	5.43±0.40	5.10±0.42	15.8
Benzo(k)fluoranthene	1.91±0.03	2.27±0.29	2.27±0.30	18.9
Benzo(a)pyrene	2.51±0.09	2.92±0.82	2.92±0.86	16.4
Indeno(1,2,3-cd)pyrene	3.18±0.72	2.87±0.66	2.87±0.69	9.8
Dibenzo(a,h)anthracene	0.29±0.02	0.35±0.04	0.35±0.04	21.8
Benzo(g,h,i)perylene	4.01±0.91	3.68±0.69	3.68±0.72	8.2

제주대학교 중앙도서관
JEJU NATIONAL UNIVERSITY LIBRARY

2. 회수율 측정 결과

PAHs 화합물들은 대부분 승화성 물질로 분자량이 작을수록 기체 상태로, 상대적으로 분자량이 클수록 고체 상태로 존재하며, 고체상 물질들은 주로 에어로졸에 흡착된 상태로 존재한다. 특히 이들 중에서도 naphthalene , acenaphtylene, acenaphthene, fluorene 등은 대부분 기체 상태로 존재하는 것으로 알려져 있다. 이러한 승화성 물질들은 용매로 추출하고 농축시키는 과정에서 쉽게 증기화되기 때문에 일반적으로 회수율이 아주 낮고 특히 농축시 감압증류법을 이용할 경우 이러한 손실(loss)이 크게 나타난다. 본 연구에서는 이러한 농축 과정에서의 휘발을 최소화시키기 위하여 상온(20 ℃ 내외)에서 바람으로 용매를 증발시키는 풍건식 농축기를 사용하여 이러한 오차 요인을 최소화시켰다. 또 앞

에서 기술한 방법으로 회수율을 측정하여 이를 보정하는 방법으로 전처리 과정에서 발생하는 오차를 최대한 줄였다.

Table 5의 회수율 측정 결과를 보면 quartz filter에서 PAHs 화합물들의 평균 회수율은 81.2 ~ 95.6 %로 dibenz(a,h)anthracene이 가장 높은 결과를 나타내었고, pyrene이 가장 낮은 회수율을 보였다. 또 PUF filter에서의 평균 회수율은 68.6 ~ 95.0 %로 대체적으로 quartz filter에 비해 낮으며, phenanthrene이 가장 높고 acenaphthylene이 가장 낮은 것으로 조사되었다.

Table 5. Results of recovery test for 16 PAHs compounds

PAHs	Recovery (%)	
	Quartz	PUF
Naphthalene (Naph)	81.6	68.6
Acenaphtylene (Acy)	85.9	73.4
Acenaphthene (Ace)	85.1	68.4
Fluorene (Flu)	84.7	84.4
Phenanthrene (Phen)	86.3	95.0
Antracene (Anth)	90.6	81.2
Fluoranthene (Flt)	81.6	80.2
Pyrene (Pyr)	81.2	76.0
Benzo(a)anthracene (BaA)	89.6	88.2
Chrysene (Chry)	85.6	81.2
Benzo(b)fluoranthene (BbF)	86.4	94.6
Benzo(k)fluoranthene (BkF)	89.4	74.0
Benzo(a)pyrene (BaP)	91.4	83.6
Indeno(1,2,3-cd)pyrene (I123P)	88.8	93.6
Dibenzo(a,h)anthracene (DahA)	95.6	77.8
Benzo(g,h,i)perylene (BghiP)	88.6	70.2

제주대학교 중앙도서관 JEJU NATIONAL UNIVERSITY LIBRARY

3. PAHs 분석 결과

서울지역(동도중학교 옥상)에서는 1998년 10월부터 1999년 12월까지 모두 5회의 집중측정 기간 중에 총 182개의 시료를 채취하였고, 청주지역(중앙중학교 옥상)에서는 1998년 10월부터 1999년 10월까지 모두 4회의 집중측정 기간 중에 총 143개의 시료를 채취하였다. 시료채취는 high volume air sampler와 low volume air sampler, 그리고 quartz 및 PUF 필터를 사용하였으며, 이들 시료에 대해 16종의 PAHs 성분 분석 결과를 Table 6 ~ 11에 수록하였다.

우선 서울지역에서의 집중측정 기간별로 PAHs 성분들의 농도를 비교해 보면 high volume air sampler로 측정한 서울시내 대기 중 PAHs의 전체 농도는 5차 측정(1999년 11월 27일 ~ 12월 9일) 기간에 전체 농도가 166.35 ng/m^3로 가장 높은 농도를 나타내었다. 다음으로는 2차 측정(1999년 2월 20일 ~ 3월 1일) 기간에 117.35 ng/m^3, 1차 측정(1998년 10월 29일 ~ 11월 7일) 기간에 95.22 ng/m^3, 3차 측정(1999년 5월 31일 ~ 6월 9일) 기간에 31.43 ng/m^3, 4차 측정(1999년 9월 11일 ~ 9월 17일) 기간에 23.88 ng/m^3로 대체적으로 여름철에 비해 겨울철에 훨씬 높은 농도를 나타내었다. 또 EPA에서 관리대상으로 선정하고 있는 16종의 PAHs들 중에는 대체적으로 phenanthrene, pyrene, naphthalene이 가장 높은 농도를 나타내었고, 다음으로 fluoranthene, acenaphtylene, fluorene 등이 높은 농도를 보였다. 반면에 모든 측정기간에 dibenzo(a,h)anthracene이 가장 낮은 농도를 보였고, 다음으로는 benzo(b)fluoranthene, benzo(a)pyrene, benzo(k)fluoranthene, indeno(1,2,3-cd)pyrene, benzo(g,h,i)perylene 등이 대체적으로 농도가 낮은 것으로 조사되었다. 이들 16종의 PAHs 성분들 중 상대적으로 분자량이 작고 휘발성이 가장 큰 naphthalene, acenaphtylene, acenaphthene, fluorene은 거의 대부분 PUF 필터에 포집되고, 다음으로 휘발성이 큰 phenanthrene, pyrene, antracene, fluoranthene, pyrene, benzo(a)anthracene, chrysene은 PUF와 quartz 필터에, 그리고 상대적으로 분자량이 크고 휘발성이 낮은 benzo(b)fluoranthene, benzo(k)fluoranthene, benzo(a)pyrene, indeno-(1,2,3-cd)pyrene, dibenzo(a,h)anthracene, benzo(g,h,i)perylene은 대부분 quartz 필터에 포집되고 있음을 확인할 수 있었다. 반면에 low volume air sampler 시료의 경우 1차 측정기간에만 quartz와 PUF 필터를 동시에 사용하였고 나머지 기간에는 quartz 필터만을 사용하였다. 때문에 전체적인 경향은 파악하기 어렵지만 1차 측정 결과만을 보면 전

제주대학교 중앙도서관

체 농도가 114.03 ng/m^3으로 high volume air sampler의 95.22 ng/m^3에 비해 더 높은 수치를 나타내었고, 대체적으로 휘발성이 큰 성분들의 농도가 훨씬 높게 측정되었다. 또 각 성분들의 농도를 비교해 보면 대체적으로 high volume air sampler에서와 거의 유사한 경향을 나타내고 있으나 naphthalene의 농도가 훨씬 높아 phenanthrene과 함께 가장 높은 농도를 보이고 있고, 다음으로 acenaphtylene, fluoranthene, fluorene, pyrene 등의 성분들이 높은 수치를 나타내어 휘발성이 큰 성분들의 농도가 high volume air sampler에 비해 크게 증가하는 경향을 보였다.

한편 청주지역에서는 2차 측정(1999년 3월 12일 ~ 3월 21일) 기간에 전체 농도가 71.08 ng/m^3로 가장 높은 농도를 나타내었고, 다음으로는 1차 측정(1998년 10월 18일 ~ 10월 27일) 기간에 62.03 ng/m^3, 4차 측정(1999년 10월 5일 ~ 10월 17일) 기간에 41.57 ng/m^3, 3차 측정(1999년 6월 20일 ~ 6월 27일) 기간에 14.90 ng/m^3의 순으로 조사되었다. 청주지역의 PAHs 농도 역시 여름철에 비해 봄과 가을철에 높은 농도를 보이는 것으로 조사되었다. 또한 각 PAHs 성분들의 농도 역시 서울과 유사하게 대체적으로 phenanthrene과 pyrene이 가장 높은 농도를 나타내었고, 다음으로는 fluoranthene, acenaphtylene, naphthalene, fluorene 등이 높은 농도를 보였다. 가장 농도가 낮은 성분 역시 서울과 마찬가지로 모든 측정기간동안에 dibenzo(a,h)anthracene이 었으며, 다음으로 benzo(b)fluoranthene, benzo(a)pyrene, benzo(k)fluoranthene, indeno(1,2,3-cd)pyrene, benzo(g,h,i)perylene 등이 대체적으로 농도가 낮은 것으로 조사되었다. 청주지역의 측정에서도 서울에서와 마찬가지로 low volume air sampler의 경우 1차 측정기간에만 quartz와 PUF 필터를 동시에 사용하였고 나머지 기간에는 quartz 필터만을 사용하였다. 1차 측정 결과만을 보면 전체 농도가 91.24 ng/m^3로 high volume air sampler의 62.03 ng/m^3에 비해 역시 더 높은 수치를 나타내었고, 서울지역과 동일하게 대체적으로 휘발성이 큰 성분들의 농도가 훨씬 높게 측정되었으며, 그 경향은 서울과 비슷한 것으로 조사되었다.

제주대학교 중앙도서관

Table 6. Concentrations(ng/㎥) of PAHs during the first campaign (Oct. 29 . 1998 ~ Nov. 7. 1998) in seoul

PAHs	High Volume			Low Volume		
	Quartz[a)]	PUF	Total	Quartz[b)]	PUF	Total
Naph	0.19	10.28	10.47	0.29	26.81	27.66
Acy	0.13	7.08	7.21	0.12	12.04	13.72
Ace	0.44	4.46	4.90	0.43	2.60	3.12
Flu	0.48	7.43	7.90	0.46	7.13	7.83
Phen	1.08	15.52	16.60	1.06	26.61	27.71
Anth	0.13	2.70	2.83	0.08	2.07	2.20
Flt	1.77	6.76	8.53	1.70	5.42	7.03
Pyr	1.78	15.28	17.06	1.65	5.55	7.14
BaA	1.73	1.16	2.89	0.78	1.16	1.84
Chry	2.87	0.89	3.76	2.36	1.45	3.69
BbF	1.97	-	1.97	2.94	-	2.94
BkF	2.03	-	2.03	2.46	-	2.46
BaP	2.45	-	2.45	2.04	-	2.04
I123P	3.36	-	3.36	2.09	-	2.09
DahA	0.49	-	0.49	0.25	-	0.25
BghiP	2.77	-	2.77	2.31	-	2.31
Total	23.67	71.56	95.22	21.02	90.84	114.03

a) Quartz filters trapping the total suspended particulates(TSP)
b) Quartz filters trapping the fine particles ($PM_{2.5}$)

제주대학교 중앙도서관
JEJU NATIONAL UNIVERSITY LIBRARY

Table 7. Concentrations(ng/㎥) of PAHs during the second campaign (Feb. 20. 1999 ~ Mar. 1. 1999) and third campaign(May 31. 1999 ~ June 9. 1999) in Seoul.

PAHs	2nd Campaign				3rd Campaign			
	High Vol.			Low Vol.	High Vol.			Low Vol.
	Quartz[a)]	PUF	Total	Quartz[b]	Quartz[a)]	PUF	Total	Quartz[b)]
Naph	0.17	15.95	16.12	0.16	0.13	3.62	3.75	0.28
Acy	0.09	8.52	8.60	0.04	0.09	1.82	1.90	0.10
Ace	0.39	4.52	4.91	0.46	0.12	0.93	1.05	0.09
Flu	0.34	8.57	8.90	0.33	0.15	2.37	2.52	0.29
Phen	2.28	18.03	20.31	1.71	0.74	8.14	8.88	0.69
Anth	0.22	2.71	2.93	0.13	0.09	1.87	1.96	0.08
Flt	3.20	8.40	11.60	2.85	0.37	3.01	3.38	0.34
Pyr	2.68	22.61	25.29	2.73	0.45	2.43	2.88	0.61
BaA	1.53	1.62	3.15	1.56	0.27	0.19	0.46	0.20
Chry	3.05	1.30	4.35	3.12	0.74	0.45	1.19	0.71
BbF	3.51	-	3.51	2.63	0.80	-	0.80	0.64
BkF	2.16	-	2.16	2.11	0.60	-	0.60	0.56
BaP	1.73	-	1.73	1.70	0.43	-	0.43	0.48
I123P	1.90	-	1.90	1.78	0.71	-	0.71	0.56
DahA	0.28	-	0.28	0.21	0.12	-	0.12	0.15
BghiP	1.61	-	1.61	1.35	0.80	-	0.80	0.73
Total	25.14	92.23	117.35	22.87	6.61	24.83	31.43	6.51

a) Quartz filters trapping the total suspended particulates(TSP)
b) Quartz filters trapping the fine particles ($PM_{2.5}$)

제주대학교 중앙도서관
JEJU NATIONAL UNIVERSITY LIBRARY

Table 8. Concentrations(ng/㎥) of PAHs during the forth campaign (Sep. 11. 1999 ~ Sep. 17. 1999) and fifth campaign (Nov. 27. 1999 ~Dec. 9. 1999) in seoul

PAHs	4th Campaign				5th Campaign			
	High Vol.			Low Vol.	High Vol.			Low Vol.
	Quartz[a)]	PUF	Total	Quartz[b)]	Quartz[a)]	PUF	Total	Quartz[b)]
Naph	0.05	2.13	2.19	0.10	0.14	22.3	22.45	0.15
Acy	0.02	0.56	0.58	0.04	0.25	16.73	16.98	0.07
Ace	0.05	0.36	0.42	0.06	0.06	5.03	9.09	0.13
Flu	0.02	1.20	1.22	0.10	0.26	10.70	10.96	0.38
Phen	0.21	7.70	7.94	0.39	0.64	24.85	27.49	2.7
Anth	0.06	0.5	0.57	0.03	0.33	4.29	4.62	0.62
Flt	0.36	2.83	3.22	0.23	4.92	8.17	13.09	4.15
Pyr	0.37	2.39	2.79	0.20	4.95	10.30	15.26	4.09
BaA	0.21	0.35	0.58	0.39	4.19	0.83	5.03	2.38
Chry	0.52	0.67	1.25	0.38	5.53	1.02	6.55	4.32
BbF	0.73	-	0.73	0.87	5.55	-	5.55	3.17
BkF	0.57	-	0.57	0.67	4.65	-	4.65	2.86
BaP	0.52	-	0.52	0.61	6.01	-	6.01	2.74
I123P	0.55	-	0.55	0.94	9.14	-	9.14	3.21
DahA	0.11	-	0.11	0.58	1.38	-	1.38	0.64
BghiP	0.64	-	0.64	0.64	8.10	-	8.10	2.93
Total	4.99	18.69	23.88	6.23	56.10	104.22	166.35	34.54

a) Quartz filters trapping the total suspended particulates(TSP)
b) Quartz filters trapping the fine particles ($PM_{2.5}$)

제주대학교 중앙도서관
JEJU NATIONAL UNIVERSITY LIBRARY

Table 9. Concentration(ng/㎥) of PAHs during the first campaign (Oct. 18, 1998 ~ Oct. 27. 1998) in Cheongju

PAHs	High Volume			Low Volume		
	Quartz[a)]	PUF	Total	Quartz[b)]	PUF	Total
Naph	0.14	7.81	6.47	0.27	24.78	25.15
Acy	0.10	4.01	3.08	0.09	7.38	7.35
Ace	0.34	2.04	1.79	0.35	2.18	2.29
Flu	0.31	2.93	2.91	0.18	5.71	5.71
Phen	0.84	11.82	13.02	0.80	24.06	24.59
Anth	0.11	2.01	2.08	0.10	1.72	1.79
Flt	1.29	3.65	5.18	1.20	4.60	5.63
Pyr	1.27	9.2	11.69	1.25	4.82	5.91
BaA	1.25	0.99	2.18	0.54	0.56	1.08
Chry	2.39	0.76	3.18	2.21	1.05	3.23
BbF	2.01	-	2.01	1.98	0.12	2.11
BkF	1.99	-	1.99	1.96	0.03	1.99
BaP	2.10	-	2.10	1.99	-	1.99
I123P	1.96	-	1.96	1.92	-	1.92
DahA	0.46	-	0.46	0.79	-	0.79
BghiP	1.93	-	1.93	1.70	-	1.70
Total	18.49	45.22	62.03	17.33	83.50	91.24

a) Quartz filters trapping the total suspended particulates(TSP)
b) Quartz filters trapping the fine particles ($PM_{2.5}$)

제주대학교 중앙도서관
JEJU NATIONAL UNIVERSITY LIBRARY

Table 10. Concentrations(ng/㎥) of PAHs during the second (Mar. 12. 1999 ~ Mar. 21. 1999) and third campaign (June 20. 1999 ~ June 27. 1999) in Cheongju

PAHs	2nd Campaign				3rd Campaign			
	High Vol.			Low Vol.	High Vol.			Low Vol.
	Quartz[a)]	PUF	Total	Quartz[b)]	Quartz[a)]	PUF	Total	Quartz[b)]
Naph	0.13	5.79	5.92	0.08	1.47	0.15	1.63	0.27
Acy	0.08	5.97	6.05	0.04	1.00	0.07	1.07	0.06
Ace	0.20	2.55	2.76	0.22	0.96	0.08	1.04	0.08
Flu	0.25	4.86	5.11	0.17	0.98	0.13	1.11	0.15
Phen	1.42	13.14	14.56	1.17	3.19	0.52	3.71	0.47
Anth	0.16	1.43	1.59	0.15	0.46	0.05	0.51	0.04
Flt	2.09	4.11	6.20	1.97	1.23	0.21	1.44	0.22
Pyr	2.32	8.92	11.24	2.08	1.55	0.31	1.86	0.27
BaA	1.64	0.85	2.50	1.56	0.21	0.17	0.38	0.10
Chry	2.97	0.88	3.85	3.10	0.46	0.40	0.86	0.29
BbF	3.38	-	3.38	2.42	-	0.30	0.30	0.27
BkF	1.84	-	1.84	1.90	-	0.21	0.21	0.17
BaP	1.68	-	1.68	1.73	-	0.17	0.17	0.14
I123P	2.25	-	2.25	1.84	-	0.25	0.25	0.18
DahA	0.25	-	0.25	0.17	-	0.09	0.09	0.06
BghiP	1.90	-	1.90	1.76	-	0.27	0.27	0.28
Total	22.56	48.50	71.08	20.34	11.51	3.38	14.90	3.05

a) Quartz filters trapping the total suspended particulates(TSP)
b) Quartz filters trapping the fine particles ($PM_{2.5}$)

제주대학교 중앙도서관
JEJU NATIONAL UNIVERSITY LIBRARY

Table 11. Concentrations(ng/㎥) of PAHs during the forth campaign (Oct. 5. 1999 ~ Oct. 17. 1999) in Cheongju

PAHs	High Vol.			Low Vol.
	Quartz[a)]	PUF	Total	Quartz[b)]
Naph	0.05	2.35	2.40	0.16
Acy	0.04	2.71	2.75	0.08
Ace	0.04	0.40	0.45	0.10
Flu	0.04	2.70	2.74	0.16
Phen	0.38	12.43	12.82	0.50
Anth	0.04	1.42	1.47	0.06
Flt	0.59	4.55	5.14	0.50
Pyr	0.64	4.49	5.12	0.55
BaA	0.65	0.62	1.27	0.77
Chry	1.19	1.07	2.26	1.08
BbF	1.16	-	1.14	1.26
BkF	1.02	-	1.00	1.15
BaP	0.90	-	0.89	1.32
I123P	1.02	-	0.99	1.21
DahA	0.15	-	0.15	0.67
BghiP	1.00	-	0.98	1.15
Total	7.89	32.73	41.57	10.72

제주대학교 중앙도서관 JEJU NATIONAL UNIVERSITY LIBRARY

a) Quartz filters trapping the total suspended particulates(TSP)
b) Quartz filters trapping the fine particles ($PM_{2.5}$)

4. 지역별 농도 비교

연구 기간 중에 서울과 청주 지역에서 high volume air sampler, 그리고 quartz 및 PUF 필터를 사용하여 채취한 전체 시료에 대해 각 PAHs 성분들의 평균, 최대, 최소 농도를 정리하여 Table 12 ~ 13에 수록하였다. 표의 결과는 서울 시내에서 총 5회, 그리고 청주 시내에서 총 4회에 걸쳐 채취한 시료에 대해 16종의 PAHs를 분석한 전체농도이다. 또 Table 14는 영국의 Birmingham 지역에서 1992년 겨울철(2월)과 여름철(8월) 각 한 달간씩 high volume air sampler, quartz 및 PUF 필터를 사용하여 채취한 시료 중의 PAHs 성분들을 분석한 결과이다. 표에서 보는 바와 같이 high volume air sampler로 측정한 서울시내 대기 중 PAHs의 전체 농도는 86.91 ng/m^3이고, 평균농도는 0.48 ~ 16.24 ng/m^3의 범위를 나타내었다. 이러한 성분들의 농도는 기상 조건에 따라 아주 큰 차이를 보이고 특히 채취 시간이나 계절에 따라서도 차이가 많기 때문에 단순히 농도 수치만을 비교하는 것은 문제가 있지만 Birmingham 지역의 농도와 비교해 보면 겨울철 농도(155.96 ng/m^3)보다는 낮고, 여름철 농도(28.7 ng/m^3)보다는 크게 높은 수치이다. 또 청주지역에서 high volume air sampler로 측정한 PAHs의 전체 농도는 47.41 ng/m^3이고, 평균농도는 0.24 ~ 11.03 ng/m^3의 범위를 나타내었다. 이러한 결과는 서울지역에 비해 거의 배 가까이 낮은 것으로 서울보다는 청주지역이 농도가 훨씬 낮은 것으로 조사되었다. 그러나 두 지역에서의 시료채취 시기가 다르며, 서울에서는 5회의 측정기간에 걸쳐 시료를 채취하였고, 겨울철(1999년 2월 20일 ~ 3월 1일)의 측정 농도가 포함된 반면 청주에서는 4회의 측정기간에 걸쳐 시료를 채취하였고, 겨울철에 시료 채취가 이루어지지 않았기 때문에 단순히 농도 수치만으로 오염정도를 비교하기에는 무리가 있는 것으로 보인다. 또한 최근에 미국의 New Jersey주의 교외지역인 New Brunswick에서 Gigliotti 등(2000)이 high volume air sampler와 quartz, PUF 필터를 사용하여 1997년 10월부터 1998년 8월까지 측정한 결과를 보면 phenanthrene, pyrene, benzo(k)-fluoranthene, benzo(a)pyrene의 농도가 각각 9.06 ng/m^3, 0.83 ng/m^3, 0.332 ng/m^3, 0.125 ng/m^3로, phenanthrene을 제외한 나머지 성분들의 농도가 서울, 청주보다는 훨씬 더 낮게 나타났다. 또 Simcik(1997) 등이 도심지인 Chicago에서 측정한 결과는 이들 성분들의 농도가 각각 67.7 ng/m^3, 14.9 ng/m^3, 6.89 ng/m^3, 3.08 ng/m^3 정도로 서울, 청주지역보다 오히려 더 높은 것으로 조사되고 있다. 또한 1996년 9월부터 1997년 7월에 걸쳐 이탈리

제주대학교 중앙도서관

아의 Naples시에서 high volume air sampler 및 glass 필터를 사용하여 입자상 물질에 포함된 15종의 PAHs 화합물들을 분석한 결과를 보면 전체 농도는 2 ~ 130 ng/m^3의 범위를 나타내었고, 가을과 겨울철의 농도가 여름철에 비해 1.4 ~ 4.5배 더 높은 것으로 조사(Caricchia *et al.*, 1999)되었다.

한편 이들 각 성분들간의 농도를 비교해 보면 서울지역에서는 Phen > Pyr > Naph > Flt > Acy > Flu > Ace > Chry > I123P > BghiP > Anth > BbF > BaA > BaP > BkF > DahA의 순으로 나타났고, 또 청주지역에서는 Phen > Pyr > Flt> Naph > Acy > Flu > Chry > BbF > BaA > Ace > Anth > I123P > BghiP > BkF > BaP > DahA의 농도 순서를 보였다. 두 지역 모두에서 가장 높은 농도의 의 PAHs 성분들은 phenanthrene, pyrene, naphthalene, fluoranthene, acenaphtylene, fluorene 등이고, 서로 비슷한 경향을 보이고 있다. 그리고 농도가 낮은 성분들 역시 dibenzo(a,h)anthracene, benzo(k)fluoranthene, benzo(a)pyrene 등으로 미소한 농도 차이를 보이고 있는 일부 성분을 제외하면 비슷한 경향성을 나타내고 있다. 그러나 Birmingham 지역에서는 Pyr > Phen > Acy > Flu >Ace > Naph > Flt > Chry > BaA > Anth > BbF > BghiP > I123P > BkF > DahA > BaP의 순으로 phenanthrene보다 pyrene의 농도가 더 높고, 다른 고농도 성분들도 서울과 청주 지역과는 약간 다른 경향을 보였으며, 저농도 성분들도 서로 약간 다른 경향을 나타내고 있다.

제주대학교 중앙도서관

Table 12. Mean, maximum and minimum values of PAHs concentrations(ng/㎥) in the atmosphere of Seoul

PAHs	Mean	Max	Min	SD
Naph	11.00	22.45	2.19	8.48
Acy	7.05	16.98	0.58	6.51
Ace	4.07	9.09	0.42	3.50
Flu	6.30	10.96	1.22	4.22
Phen	16.24	27.49	7.94	8.16
Anth	2.58	4.62	0.57	1.48
Flt	7.96	13.09	3.22	4.56
Pyr	12.66	25.29	2.79	9.73
BaA	2.42	5.03	0.46	1.92
Chry	3.42	6.55	1.19	2.26
BbF	2.53	5.55	0.80	2.02
BkF	2.02	4.65	0.60	1.65
BaP	2.24	6.01	0.43	2.27
I123P	3.14	9.14	0.61	3.53
DahA	0.48	1.38	0.12	0.53
BghiP	2.80	8.10	0.71	3.08
Total	86.91	176.38	23.83	64.22

제주대학교 중앙도서관
JEJU NATIONAL UNIVERSITY LIBRARY

Table 13. Mean, maximum and minimum values of PAHs concentrations(ng/㎥) in the atmosphere of Cheongju

PAHs	Mean	Max	Min	SD
Naph	4.11	6.47	1.63	2.44
Acy	3.24	6.05	1.07	2.07
Ace	1.51	2.76	0.45	1.00
Flu	2.97	5.11	1.11	1.64
Phen	11.03	14.56	3.71	4.94
Anth	1.41	2.08	1.59	0.66
Flt	4.49	6.20	1.44	2.09
Pyr	7.48	11.69	1.86	4.80
BaA	1.58	2.50	0.38	0.96
Chry	2.54	3.85	0.86	1.29
BbF	1.71	3.38	0.30	1.32
BkF	1.26	1.99	0.21	0.82
BaP	1.21	2.10	0.17	0.86
I123P	1.36	2.25	0.25	0.92
DahA	0.24	0.46	0.09	0.16
BghiP	1.27	1.93	0.27	0.80
Total	47.41	73.38	15.39	26.77

제주대학교 중앙도서관
JEJU NATIONAL UNIVERSITY LIBRARY

Table 14. Concentrations(ng/㎥) of PAHs during the winter and summer time in Birmingham, U.K.

PAHs	Winter			Summer		
	Filter	PUF	Total	Filter	PUF	Total
Naph	0.69	12.55	13.24	0.14	1.73	1.87
Acy	0.61	14.79	15.40	0.12	2.60	2.72
Ace	1.60	11.86	13.46	0.29	3.94	4.23
Flu	1.06	12.59	13.65	0.21	6.79	7.00
Phen	1.08	23.03	24.11	0.25	3.59	3.84
Anth	0.39	4.10	4.49	0.16	0.45	0.61
Flt	1.17	11.19	12.36	0.35	1.76	2.11
Pyr	2.36	35.68	38.04	0.55	2.78	3.33
BaA	1.48	4.11	5.59	0.13	0.21	0.34
Chry	2.21	4.48	6.49	0.21	0.40	0.61
BbF	1.87	0.28	2.15	0.34	0.04	0.38
BkF	1.12	0.09	1.20	0.14	0.02	0.16
BaP	0.73	0.08	0.81	0.23	0.02	0.25
I123P	1.95	0.01	1.96	0.42	<0.01	0.42
DahA	0.78	0.05	0.83	0.76	<0.01	0.76
BghiP	1.91	0.06	1.97	0.07	<0.01	0.07
Total	21.01	134.95	155.96	4.37	24.33	28.7

제주대학교 중앙도서관
JEJU NATIONAL UNIVERSITY LIBRARY

* Roy M. Harrison, D. J. T. Smith, and L. Luhana (1996) Source Apportionment of Atmospheric Polycyclic Aromatic Hydrocarbons Collected from an Urban Location in Birmingham, U.K., Environ. Sci. Technol. 30, 825-832.

5. 계절별 농도 변화

서울지역에서 모두 5회의 집중측정 기간과 청주지역에서 4회의 집중측정 기간을 계절별로 구분하고 계절별로 각 성분들의 농도를 구하여 비교하였다. 이때 각 계절별로 구분한 시료채취 기간을 Table 15에 요약하였고, 각 PAHs 성분들의 계절별 농도 변화를 Fig. 1 ~ Fig. 4에 나타내었다. Fig. 1과 Fig. 2는 high volume air sampler, 그리고 quartz(TSP)와 PUF 필터를 사용하여 서울과 청주지역에서 고체상과 가스상 PAHs 시료들을 동시에 채취하여 분석하고, 그 결과를 계절별로 비교한 그림이다. 또 서울과 청주지역에서의 PAHs 성분들간의 농도차이를 계절별로 Fig. 6 ~ Fig. 10에 비교하였다.

우선 Fig. 1의 서울지역 농도를 보면 성분들의 농도가 겨울 > 봄 > 가을 > 여름의 순으로 화석연료의 사용량이 증가하는 겨울철 평균 농도가 전반적으로 가장 높고, 여름철이 가장 낮은 전형적인 계절적 유형이 뚜렷하게 나타나고 있다. 두 계절의 농도를 비교해 보면 겨울철 농도는 1.38 ng/㎥ ~ 27.49 ng/㎥인 반면 여름철의 농도는 0.80 ng/㎥ ~ 8.88ng/㎥로 겨울철에 1.7 ~3.1배 정도 높은 것으로 확인되었다. 이처럼 동절기에 농도가 높고 하절기에 가까워질수록 낮게 나타나는 원인은 오염원의 종류와 양, 기온, PAHs 화합물 개개의 물리적 성질, 화학적 성질 등 다양한 요인을 종합적으로 고려해야 할 것으로 보인다. 다환방향족 탄화수소의 주된 발생원이 자동차 배기가스와 난방용 액체 및 고체 화석연료의 불완전 연소 과정이므로, 겨울철의 PAHs 농도 증가는 난방 등 화석 연료의 사용량과 밀접한 관계가 있음을 알 수 있다. 또 기온 및 일사량과도 밀접한 관계가 있는 것으로 보인다. 일반적으로 여름철 기온은 겨울철 기온보다 평균 20 ℃에서 25 ℃ 높고, 여름철의 높은 대기 온도는 가스상으로 존재하는 반휘발성 물질(분자량 202 ~ 228)의 분율을 증가시키는 결과를 초래한다. 따라서 여름철의 높은 기온은 PAHs 화합물의 반응속도를 증가시키며, 상대적으로 여름철에 겨울철보다 낮은 농도를 나타내게 된다. 또 여름철에는 광화학 반응으로 PAHs의 변질(photodegradation)이 일어나기 쉬운 것도 여름철 농도의 감소 원인으로 판단된다. 더욱이 우리 나라의 기후 특성상 여름철이 다른 계절보다 강우량이 훨씬 많고, 강우에 의한 rain out 효과도 무척 크게 작용하는 것으로 판단된다.

마찬가지로 청주의 경우(Fig. 2) 겨울철 시료가 미비되어 있어서 4계절 모두를 비교할 수는 없었지만 봄, 여름, 가을의 농도를 비교해 보면 봄 평균 농도가 전반적으로 가장

제주대학교 중앙도서관

높고 다음으로 가을, 여름 순으로 나타나고 있다. 또 청주지역의 봄철 농도는 0.25 ng/㎥ ~ 14.56 ng/㎥로, 여름철의 0.09 ng/㎥ ~ 3.71 ng/㎥에 비해 2.8 ~ 3.9배 높은 것으로 조사되었다. 청주에서 겨울을 제외한 봄, 여름, 가을의 PAHs 농도는 서울보다는 전체적으로 훨씬 낮은 경향을 보였지만 봄, 여름, 가을의 농도 변화 패턴은 거의 유사한 것으로 확인되었다.

Table 15. Seasonal classification of sampling time

Sites	Seoul	Cheongju
Spring	02/20/1999 ~ 03/01/1999	03/12/1999 ~ 03/21/1999
Summer	05/31/1999 ~ 06/09/1999	06/20/1999 ~ 06/27/1999
Fall	10/29/1998 ~ 11/07/1998	10/18/1998 ~ 10/27/1998
	09/11/1999 ~ 09/17/1999	10/05/1999 ~ 10/17/1999
Winter	11/27/1999 ~ 12/09/1999	-

제주대학교 중앙도서관
JEJU NATIONAL UNIVERSITY LIBRARY

또한 low volume air sampler와 quartz($PM_{2.5}$) 필터를 사용하여 입자상 PAHs 성분들을 채취, 분석한 결과를 Fig. 3과 Fig. 4에 나타내었다. 결과를 보면 서울의 경우 미세입자($PM_{2.5}$)의 PAHs 성분들 역시 겨울 > 봄 > 가을 > 여름의 농도 순으로 high volume air sampler와 동일한 결과를 나타내었다. 그리고 겨울철 농도는 0.07 ng/㎥ ~ 4.32 ng/㎥, 여름철 농도는 0.08 ng/㎥ ~ 0.73 ng/㎥의 범위로 겨울철의 농도가 여름에 비해 훨씬 높게 나타났다. 청주 지역 역시 이러한 경향은 농도 범위만 다를 뿐 서울과 동일한 패턴을 보이고 있음을 알 수 있었다.

한편 PAHs의 성분별 농도 분포(Fig. 6 ~ Fig. 10 참조)를 보면 가스상과 입자상 PAHs를 모두 채취한 high volume air sampler 시료의 경우 서울과 청주 지역에서 동일하게 phenanthrene, pyrene의 평균농도가 4계절 모두 최고치를 나타내고 있고, anthracene, dibenz(a,h)anthracene은 이들 중 가장 낮은 농도를 나타내는 것으로 조사되었다. 반면에 가스상을 제외한 입자상($PM_{2.5}$)에서의 함량만을 비교해 본 결과 chrysene, fluoranthrne, pyrene 순으로 가장 높은 농도를 나타내었고, 역시 anthracene, dibenz(a,h)anthracene은 이들 중 가장 낮은 농도를 나타내는 것으로 조사되었다.

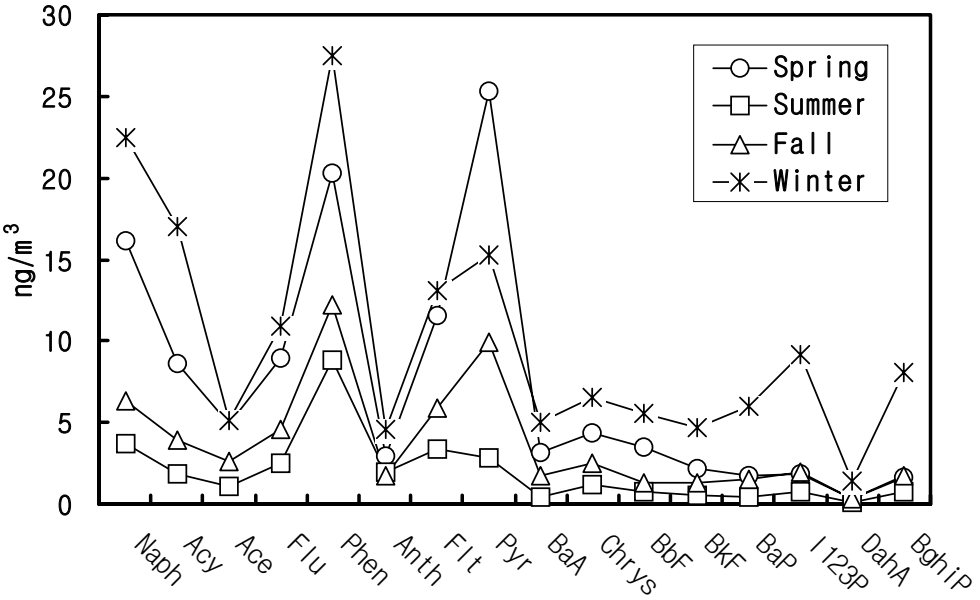

Fig 1. Seasonal comparison of PAHs concentrations in Seoul using the high volume air sampler with quartz and PUF filters

제주대학교 중앙도서관
JEJU NATIONAL UNIVERSITY LIBRARY

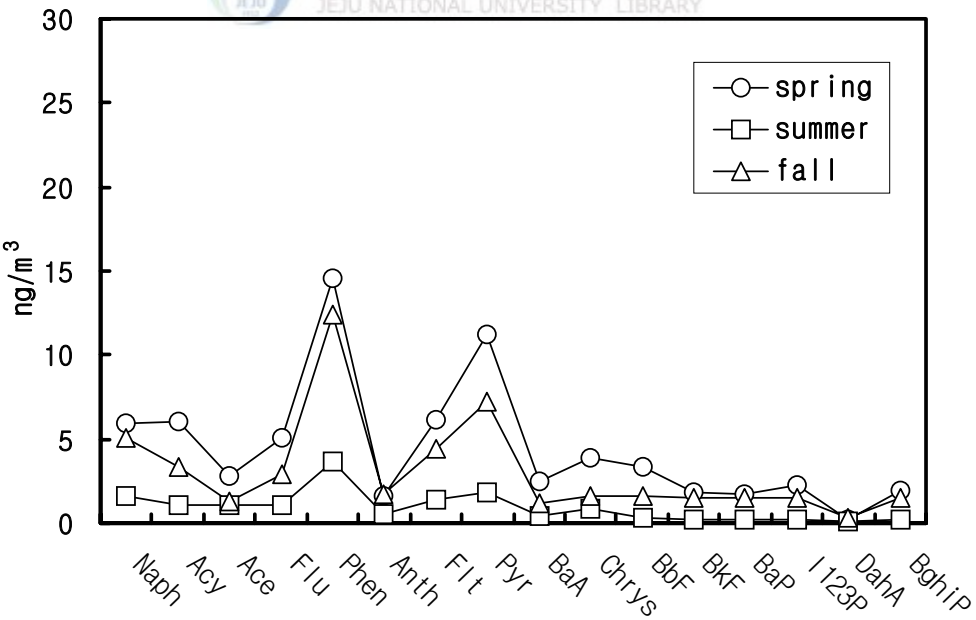

Fig 2. Seasonal comparison of PAHs concentrations in Cheongju using the high volume air sampler with quartz and PUF filters

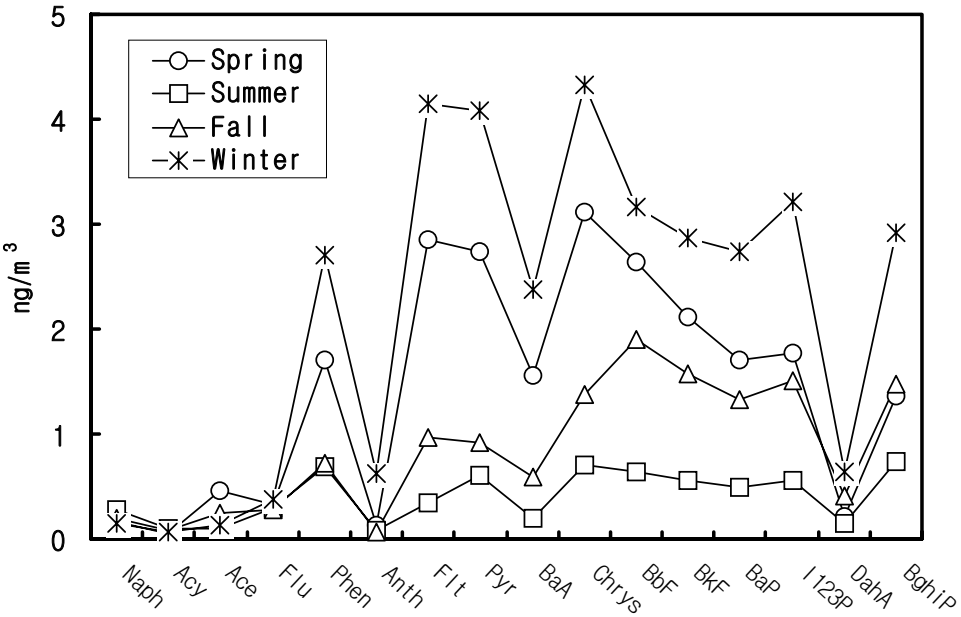

Fig 3. Seasonal comparison of PAHs concentrations in Seoul using the low volume air sampler with quartz filter

제주대학교 중앙도서관
JEJU NATIONAL UNIVERSITY LIBRARY

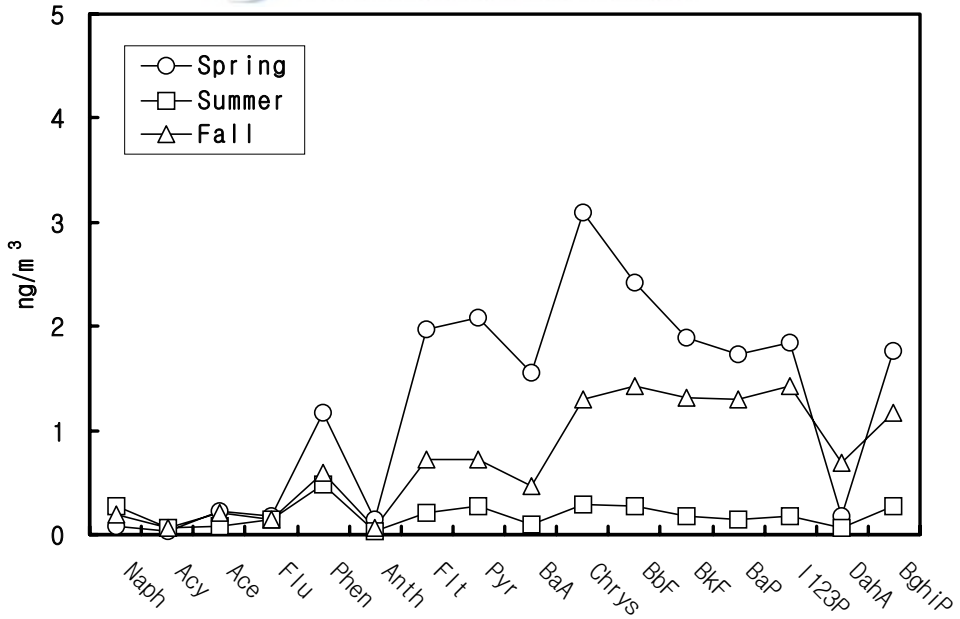

Fig 4. Seasonal comparison of PAHs concentrations in Cheongju using the low volume air sampler with quartz filter

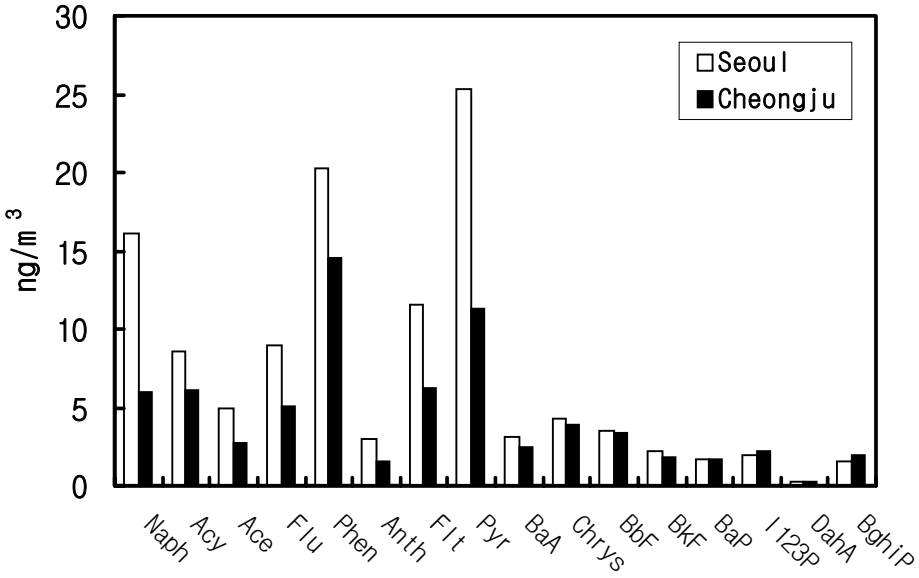

Fig 5. Composition comparison of PAHs between Seoul and Cheongju in Spring using the high volume air sampler with quartz and PUF filters

제주대학교 중앙도서관
JEJU NATIONAL UNIVERSITY LIBRARY

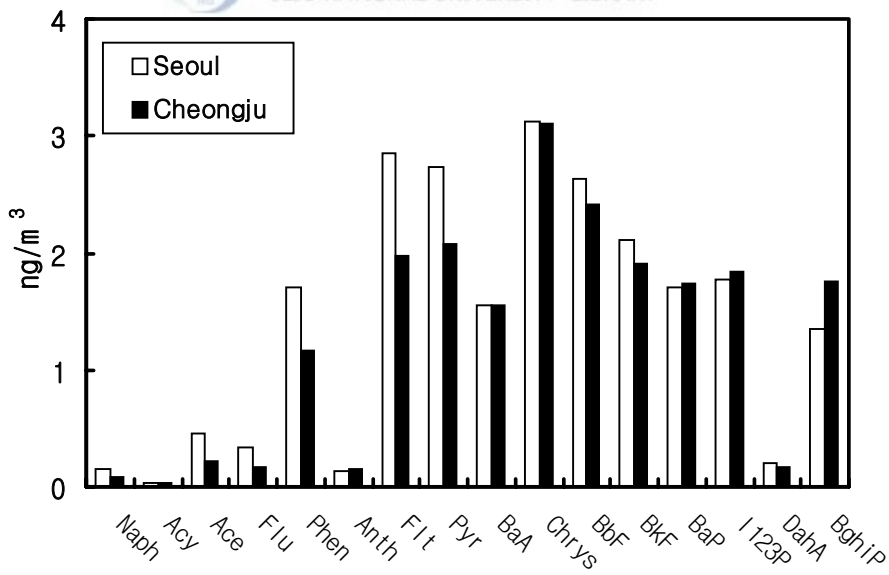

Fig 6. Composition comparison of PAHs between Seoul and Cheongju in Spring using the low volume air sampler with quartz filter

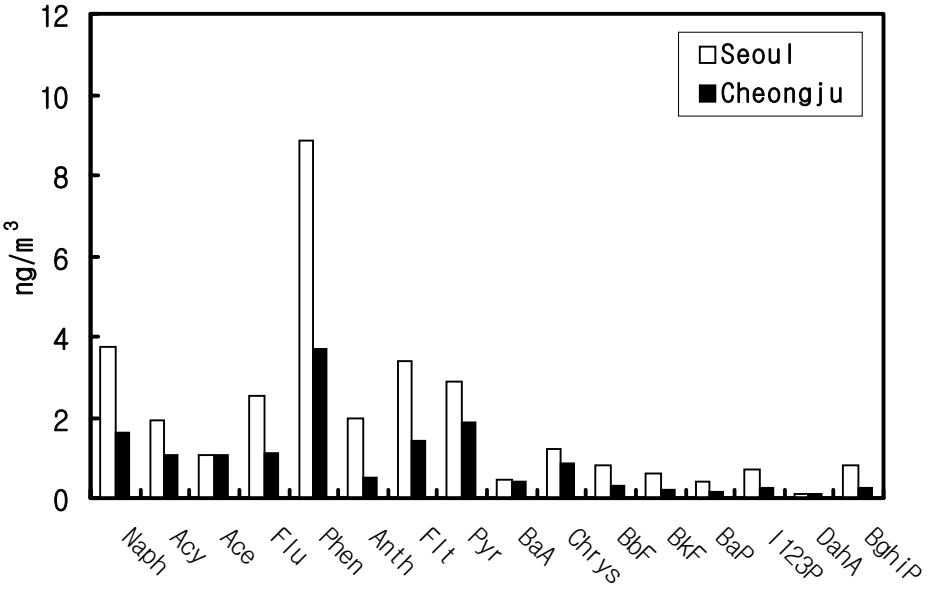

Fig 7. Composition comparison of PAHs between Seoul and Cheongju in Summer using the high volume air sampler with quartz and PUF filters

제주대학교 중앙도서관
JEJU NATIONAL UNIVERSITY LIBRARY

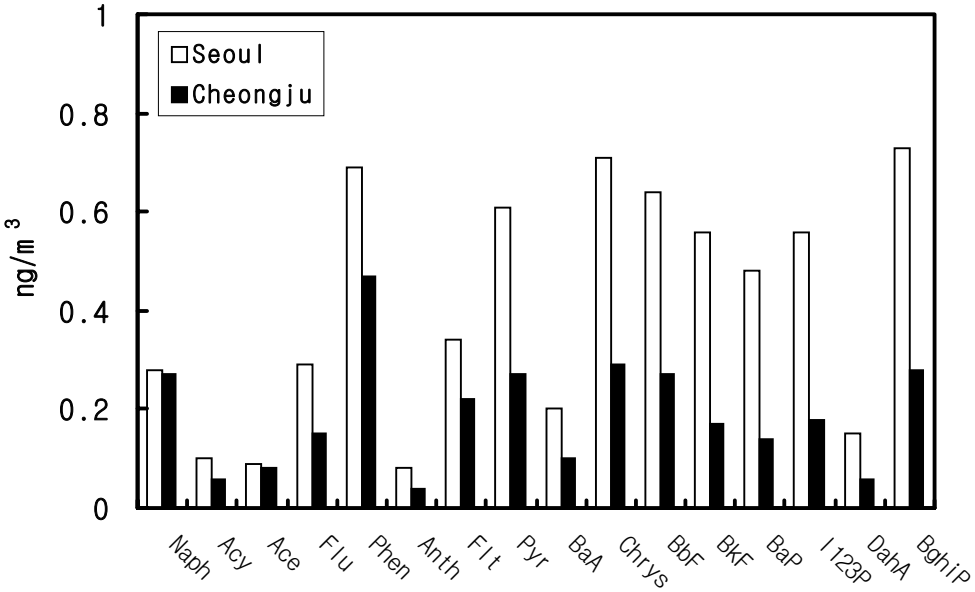

Fig 8. Composition comparison of PAHs between Seoul and Cheongju in Summer using the low volume air sampler with quartz filter

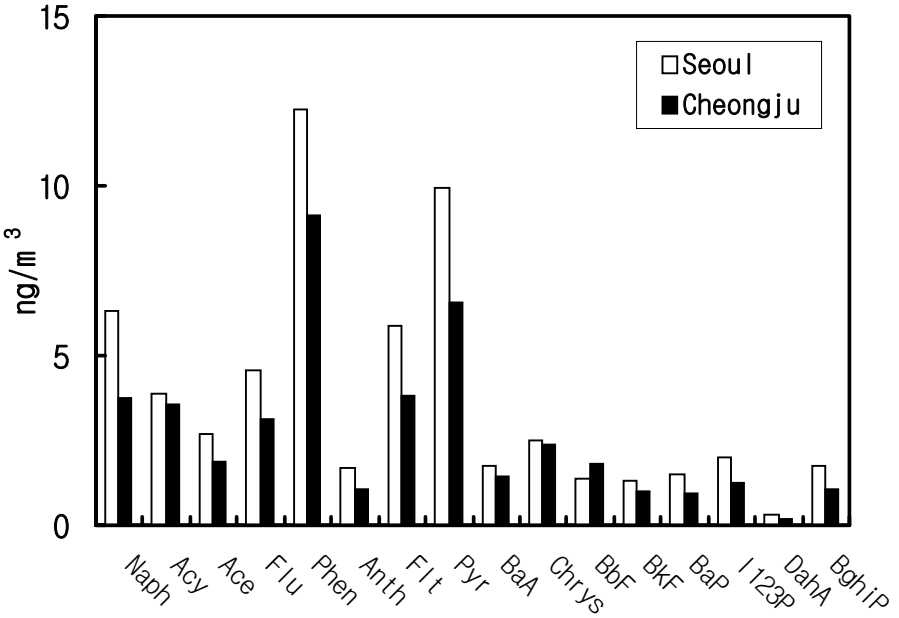

Fig 9. Composition comparison of PAHs between Seoul and Cheongju in Fall using the high volume air sampler with quartz and PUF filters

제주대학교 중앙도서관
JEJU NATIONAL UNIVERSITY LIBRARY

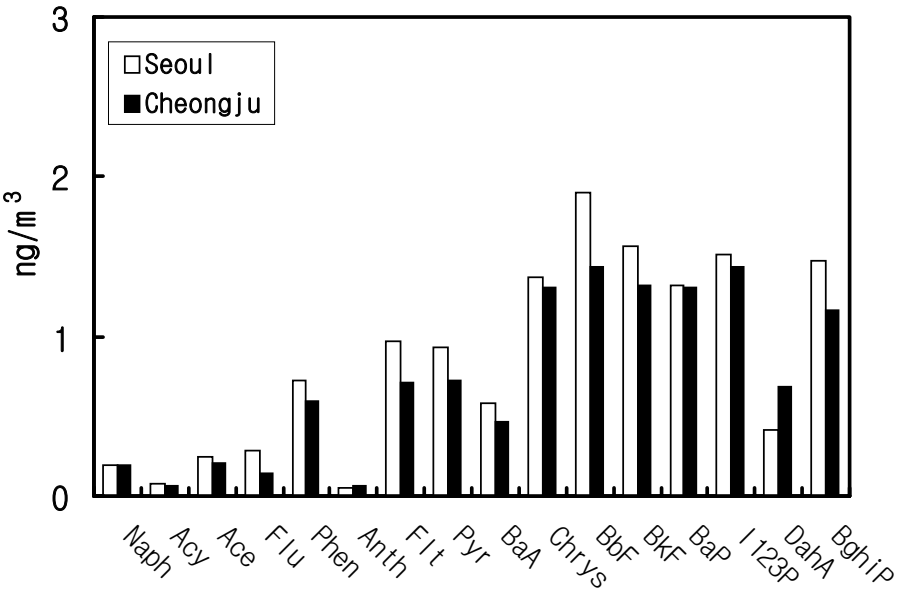

Fig 10. Composition comparison of PAHs between Seoul and Cheongju in Fall using the low volume air sampler with quartz filter

6. 상분포 특성

우리 나라는 급속한 경제성장과 공업화 과정에서 연료의 소비 증가로 다량의 대기오염물질을 배출하고 있다. 특히, 도심지역에서는 자동차 통행량 증가로 다환방향족 탄화수소를 비롯해서 인체에 유해한 각종 대기오염물질이 대기 중으로 배출되고 있다. 다환방향족 탄화수소는 가스상 및 입자상으로 대기 중에 존재하며, 이들 입자상 PAHs는 일반적으로 처음에는 가스상으로 생성되나 연소원에서 배출된 후 응결과정 및 가스상 PAHs가 주변 입자에 흡착됨으로써 결과적으로 대부분의 PAHs는 비표면적이 큰 미세입자에 흡착되어 존재(US EPA, 1980)하게 된다. 자연 발생원과 인위적인 발생원에서 대기 중으로 방출된 PAHs 화합물들은 대부분 입자상으로 존재하나, 에어로졸 크기분율 사이에서 PAHs의 분포는 PAHs 분자량, 대기온도, 및 배출오염원으로부터 거리에 의존하는 것으로 확인되었으며, 부분적으로 가스상으로도 존재한다고 알려져 있다. 일반적으로 PAHs화합물들 중 벤젠고리가 4개인 fluoranthene, pyrene, chrysene, benzo(a)anthrene 등은 대부분 디이젤 차량 등에서 배출되는 것으로 알려져 있고, 상온에서 약 50 % 정도가 가스상으로 존재한다. 그러나 분자량이 큰 Benzo(b)fluoranthrene, benzo(k)fluoranthrene, benzo(a)pyrene, dibenz(a,h)anthracene, benzo(g,h,i)perylene, indeno(1,2,3-cd)pyrene 등은 대기 중에서 주로 입자상 물질로 존재하고, 동물실험 결과 강한 발암성을 나타내는 것으로 알려져 있다. 이처럼 PAHs 화합물의 상분포는 분자량, 대기온도, 배출오염원 특성 등에 따라 달라질 수 있고, 또 시료가 포집되는 동안에 대기조건 변화에 따라서도 계속 변할 수 있다. PAHs 화합물의 대기중의 분포 특성을 조사하기 위한 연구는 이러한 여러 가지 요인이 종합적으로 작용하기 때문에 적지 않은 어려움이 따른다.

제주대학교 중앙도서관

본 연구에서는 high volume air sampler(PUF sampler)와 quartz 및 PUF filter를 동시에 사용하여 서울과 청주지역에서 이러한 상분포 특성을 측정하였다. 대체적으로 이렇게 PAHs 화합물을 채취했을 때 두 종류의 필터에 채취된 성분들은 휘발성이 크고 분자량이 작은 가스상 성분들은 주로 PUF filter에 분포되고 상대적으로 분자량이 큰 고체상 성분들은 분진에 흡착된 상태로 quartz filter에 분포한다. 두 종류의 필터에 포집된 16종의 PAHs 화합물 분석 결과로부터 가스상과 고체상 분포 (PAH_{soild} / PAH_{vapor})를 구하고 그 결과를 Table 13에 수록하였다. Table 13에 의하면 분자량이 202 이하인 naphthalene, acenaphtylene, acenaphthene, fluorene 등과 같이 벤젠 고리가 2개인 저분자와 벤

젠고리가 3 ~ 4개인 phenanhrene, antracene, fluoranthene, pyrene 은 PAH_{soild} / PAH_{vapor} 의 값이 서울에서 0.144, 청주에선 0.185 이하의 값을 보여 주고 있어 이들 물질은 대부분 가스상태로 존재하는 것으로 나타났다. 반면에 분자량이 228(benzo(a)anthracne) 이상인 화합물들에서는 서울의 경우 1.114, 청주의 경우 1.262 이상의 값을 보였고, 주로 고체 상태로 존재하고 있는 것으로 조사되었다. 또한 벤젠고리가 5개 이상이고 분자량이 상대적으로 큰 benzo(b)fluoranthene, benzo(k)fluoranthene, benzo(a)pyrene, indeno(1,2,3-cd)pyrene, dibenz(a,h)anthracene, benzo(g,h,i)perylene 등은 대부분 고체상으로 존재하는 것으로 나타났다.

제주대학교 중앙도서관
JEJU NATIONAL UNIVERSITY LIBRARY

Table 16. Distribution factors(particulate / vapor phase) of 16 PAHs compounds in the atmosphere.

PAHs	Seoul	Cheongju
Naph	0.02	0.04
Acy	0.03	0.03
Ace	0.11	0.11
Flu	0.05	0.08
Phen	0.08	0.09
Anth	0.07	0.08
Flt	0.22	0.29
Pyr	0.14	0.19
BaA	1.11	1.26
Chry	2.00	2.13
BbF	-	-
BkF	-	-
BaP	-	-
I123P	-	-
DahA	-	-
BghiP	-	-

제주대학교 중앙도서관
JEJU NATIONAL UNIVERSITY LIBRARY

7. PAHs의 입경별 분포 및 배출원 특성

대도시 및 공업단지 등에서 문제가 되고 있는 부유 분진의 관리를 위해 정부에서는 총부유분진(TSP)외에 1995년부터 PM_{10} 분진의 환경기준을 설정하여 관리해 오고 있다. 그러나 최근 PM_{10}보다 $PM_{2.5}$가 건강에 미치는 영향이 더 큰 것으로 밝혀지면서 이에 대한 관심이 크게 증가되고 있다. 일반적으로 도시형 분진의 질량 분포는 크기가 1 ㎛ 이하와 5~15 ㎛의 범위에서 최대 질량 분포를 갖는 이산형(bimodal) 분포를 나타내고 있는 것(Whitby, 1972)으로 알려져 있다. 우리 나라 도시의 대기 부유분진 역시 직경 2.1~4.1 ㎛을 경계로 하여 이산형 분포를 이루는 전형적인 도시형 분진의 형태라는 것이 이미 보고된 바 있다(신훈중 등, 1996; 박성은과 정용, 1992; 한의정등, 1986). 다양한 입경의 부유 분진은 그 크기에 따라 인체로의 침투부위가 달라지기 때문에 오염물질의 입

경 분포를 파악하는 것은 매우 중요하다. 특히 7㎛ 이하의 미세 입자는 상기도를 거쳐 폐 내의 폐포와 기관지까지 도달하여 인체에 매우 유해한 것(US EPA, 1996, Saffiotio et al., 1983)으로 알려져 있다. 미세 입자들은 또한 SO2, NOx 및 VOCs와 같은 가스상 배출원의 화학적 변환에 의한 2차 오염물질을 더 많이 포함하고 있는 것으로 확인(Mizohata *et. al.*, 1986 : Kasahara *et al.*, 1984)되고 있다.

PAHs 화합물들을 포함하여 발암성 물질들을 함유하고 있는 부유 분진은 대개 10㎛ 이하의 입자가 문제가 되고 있으며, PAHs 화합물들의 경우 거의 90% 이상이 미세 입자에 편중되어 있는 것으로 알려져 있다. Offenberg와 Baker(1999)가 1994년 7월부터 1995년 1월에 Chicago에서 측정한 연구 결과에 의하면 PAHs 화합물들은 주로 0.45 ~ 1.4㎛의 입자에서 최대 농도를 나타내는 것으로 확인되고 있다. 또 Venkataraman 등(1994)의 연구결과에 의하면 1㎛ 이하의 미세분진에 PAHs의 농도가 가장 높게 분포되는 것으로 조사되고 있다. 이처럼 대기 중의 PAHs 대부분이 폐포내 침입율이 높은 부유 입자 중에 존재하기 때문에 이들 흡입성 분진 중의 발암성 PAHs는 환경 발암과 관련이 클 것으로 보인다.

국내에서 측정한 분진중의 입경별 PAHs의 농도분포를 보면 주로 0.39 ~ 0.68㎛에서 최대농도를 보이고, 단지 fluoranthrene만이 다른 PAHs들과 달리 주로 0.69 ~ 1.3㎛의 입자에 주로 분포되고 있는 것으로 조사되었다. 그러나 이 연구에서는 입경별 분리 한계인 effective cutpoint가 0.38㎛로써 그 이하의 분진입자에 대한 세부 입경분포는 파악되지 않은 상태이다.

제주대학교 중앙도서관

본 연구에서는 분진의 입자크기별 PAHs 함량을 조사하기 위해 9단의 MOUDI 임팩터를 사용하여 서울과 청주지역에서 3일간 분진을 채취하였다. 그리고 각 단별로 분진중의 PAHs 성분을 분석하였고, 그 결과를 Fig. 11과 Fig. 12에 나타내었다. Fig. 11의 서울지역 측정 결과를 보면 대부분의 PAHs 화합물들이 직경 1.0㎛ 이하의 입자에 흡착되고 있고, 휘발성이 작은 분자량 178(phenanthrene) 이상의 물질들은 대부분 이러한 분포 경향을 보이고 있음을 알 수 있다. 특히 1.0㎛ 이하의 입자 중에서도 0.32 ~ 0.18㎛의 미세 입자에 가장 많이 분포되고 있음을 확인할 수 있었다. 더욱이 청주에서의 측정 결과에서는 서울에서와는 달리 0.18㎛ 이하의 입자에서 PAHs가 가장 많이 분포되는 경향을 나타내는 것으로 조사되었다.

한편 PAHs 화합물들의 배출원 특성을 검토해 보면 Sawicki(1962)는 BaP / BghiP의

농도비가 0.6 정도이면 주로 액체연료로부터 PAHs 화합물들이 배출되고, 1.5 정도이면 고체연료에 의해 PAHs가 발생한다는 연구 결과를 발표하였다. 또 국내에서는 손동헌 등(1991)이 서울시내에서 측정한 결과를 기초로 BaP/BghiP의 농도비가 0.86으로 PAHs 화합물의 배출원이 고체연료보다는 벙커C유, 디젤, 자동차 가솔린 등 액체 연료에의해 영향을 많이 받는 것으로 조사 결과를 발표한 적이 있다.

본 연구 결과에서는 총 측정기간의 평균농도로부터 BaP/BghiP의 농도비를 구해 본 결과 서울지역이 0.80, 청주지역이 0.95의 결과를 나타내었다. 이러한 결과는 손동헌 등의 발표와 거의 유사한 결과로 두 지역에서 발생되는 PAHs 화합물들이 모두 고체연료보다는 액체연료에 의해 배출되고 있음을 의미한다. 또 Caricchia 등(1999)의 연구 결과에 의하면 I123P/BghiP의 비가 0.4 정도면 PAHs가 주로 가솔린 엔진으로부터 발생되고, 이 비율이 1에 가까울수록 디젤 엔진으로부터 발생되는 것으로 발표하고 있다. 본 연구에서 측정된 평균농도로부터 이러한 I123P/BghiP의 비를 구해 본 결과 서울지역에서는 1.12, 청주지역에서는 1.07의 수치를 보였다. 이는 PAHs의 배출이 가솔린보다는 디젤엔진에 의해 영향을 많이 받고 있음을 의미하며, 우리 나라 도시지역의 경우 버스, 트럭 등과 같이 디젤유를 다량으로 소모하는 차량에 대해 조속히 관리가 이루어져야 할 것으로 판단된다.

제주대학교 중앙도서관
JEJU NATIONAL UNIVERSITY LIBRARY

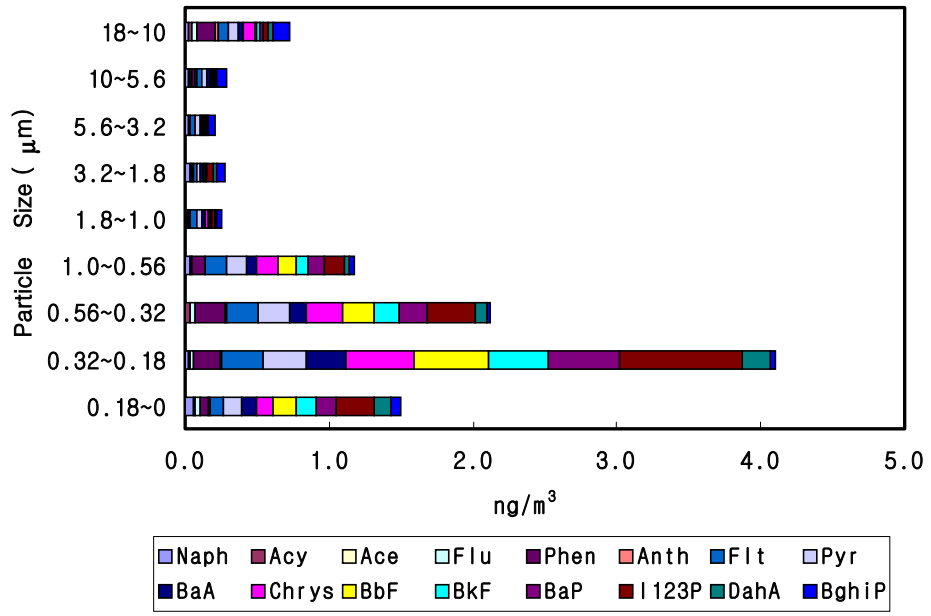

Fig 11. Distributions of PAHs concentrations in the different particle size in Seoul.

제주대학교 중앙도서관
JEJU NATIONAL UNIVERSITY LIBRARY

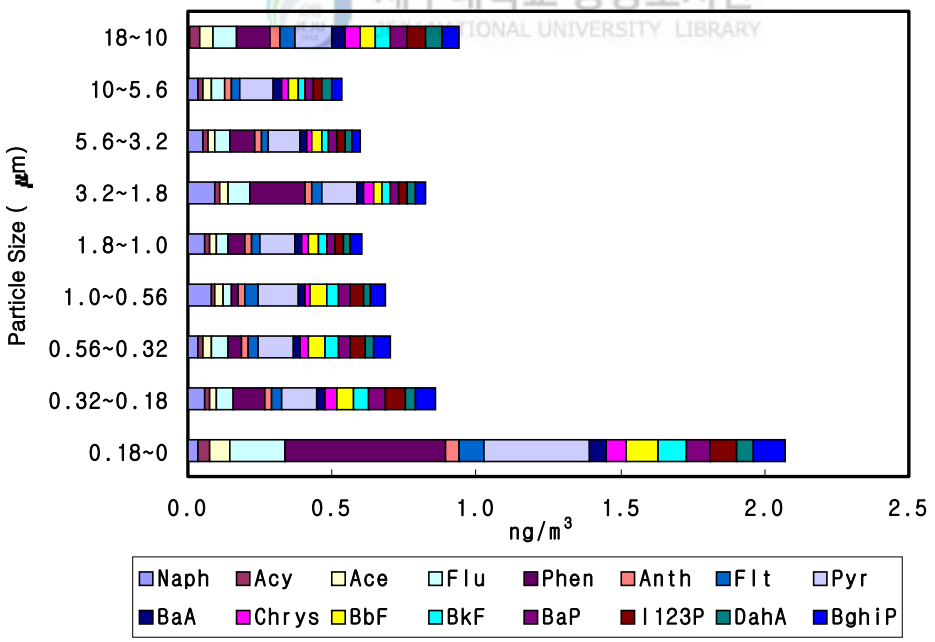

Fig 12. Distributions of PAHs concentrations in the different particle size in Cheongju.

Ⅳ. 결 론

서울과 청주 지역에 high volume air sampler, $PM_{2.5}$ air sampler, MOUDI impactor를 설치하여 1998년 10월부터 1999년 12월까지 시료를 채취하고, 16종의 PAHs 화합물의 농도를 분석하였다. 분석 결과로부터 PAHs 화합물의 지역별 농도, 계절별 농도 변화, 상분포 특성, 입경별 농도 분포 및 배출원 특성을 조사한 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. NIST 표준물질을 이용하여 PAHs 분석의 정확도를 측정한 결과 상대표준편차는 6.0 % ~ 21.8 %의 범위를 보였고, 분석 데이타의 정밀도는 0.04 ~ 0.86 범위의 신뢰한계(95 % 신뢰수준)를 나타내었다. 또 분석시 16종 PAHs 성분들의 평균 회수율은 quartz 필터에서 81.2 ~ 95.6 %, PUF 필터에서 68.6 ~ 95.0 %의 범위를 나타내었다.

2. High volume air sampler로 측정한 서울지역의 PAHs 농도는 5차 측정기간(1999년 11월 27일 ~ 12월 9일)에 166.35 ng/m^3로 가장 높은 농도를 나타내었고, 4차 측정기간(1999년 9월 11일 ~ 9월 17일)에 23.88 ng/m^3로 가장 낮은 값을 보였다. 또 청주지역은 2차 측정기간(1999년 3월 12일 ~ 3월 21일)에 71.08 ng/m^3로 가장 높고, 3차 측정(1999년 6월 20일 ~ 6월 27일) 기간에 14.90 ng/m^3로 가장 낮게 조사되었다. 또한 대체적으로 여름철에 비해 겨울철에 훨씬 높은 농도를 나타내었으며, PAHs 성분들 중에는 phenanthrene, pyrene, naphthalene이 가장 높은 농도를 나타내었고, dibenzo-(a,h)anthracene이 가장 낮은 농도를 보였다. 또한 low volume air sampler 시료의 경우 전체적으로 high volume air sampler 시료에 비해 높은 농도를 나타내었고 특히 naphthalene을 비롯해 휘발성이 큰 성분들의 농도가 더 증가하는 경향을 보였다.

3. 서울시내 대기 중 PAHs의 전체 농도는 86.91 ng/m^3이고, 각 성분의 평균농도는 0.48 ~ 16.24 ng/m^3의 범위를 나타내었다. 이를 영국의 Birmingham 지역과 비교해 본 결과 겨울철 농도(155.96 ng/m^3)보다는 낮고, 여름철 농도(28.7 ng/m^3)보다는 크게 높은 것으로 조사되었다. 또 청주지역의 PAHs의 전체 농도는 47.41 ng/m^3이고, 성분별 평균농도는 0.24 ~ 11.03 ng/m^3의 범위로 서울지역에 비해 청주지역이 배 가까이 농도가

제주대학교 중앙도서관
JEJU NATIONAL UNIVERSITY LIBRARY

낮은 것으로 조사되었다.

4. 계절별로 PAHs의 농도를 비교해 본 결과 서울지역은 겨울 > 봄 > 가을 > 여름의 순으로 겨울철 농도는 1.38 ng/㎥ ~ 27.49 ng/㎥의 범위를 보였고, 여름철의 농도는 0.80 ng/㎥ ~ 8.88ng/㎥ 범위로 겨울철에 농도가 1.7 ~3.1배 정도 높은 것으로 확인되었다. 청주지역의 PAHs 농도는 겨울철 시료가 누락되어 있어서 봄, 여름, 가을의 농도만을 비교하였고, 결과 봄 > 가을 > 여름의 농도 순으로 봄철의 농도 0.25 ng/㎥ ~ 14.56 ng/㎥에 비해 여름철의 농도는 0.09 ng/㎥ ~ 3.71 ng/㎥로 봄에 2.8 ~ 3.9배 더 높은 것으로 조사되었다.

5. PUF sampler와 quartz 및 PUF 필터를 동시에 사용하여 고체상과 가스상 PAHs 성분의 상분포 특성을 측정한 결과, 가스상과 고체상 분포(PAH_{soild} / PAH_{vapor})는 분자량이 작은 naphthalene, acenaphtylene, acenaphthene, fluorene 등은 서울에서 0.05, 청주에서 0.08 이하, phenanhrene, antracene, fluoranthene, pyrene 등은 서울에서 0.144, 청주에서 0.185 이하로 대부분 가스상태로 존재하는 것으로 나타났다. 반면에 분자량이 228 이상인 화합물들에서는 서울의 경우 1.114, 청주의 경우 1.262 이상의 값을 보였고, 주로 고체 상태로 존재하고 있는 것으로 조사되었다.

제주대학교 중앙도서관

6. 9단의 MOUDI 임팩터를 사용하여 입자크기별로 분진을 채취하고, 입경별로 PAHs 성분을 분석하여 PAHs 성분의 분포 특성을 조사한 결과 대부분의 PAHs 화합물들이 직경 1.0 ㎛ 이하의 입자에 흡착되고 있고, 특히 0.32 ~ 0.18 ㎛의 미세 입자에 가장 많이 분포되는 경향을 나타내는 것으로 조사되었다.

7. PAHs 화합물들의 배출원 특성을 조사해 본 결과 BaP / BghiP의 농도비가 서울지역이 0.80, 청주지역이 0.95로 두 지역에서 발생되는 PAHs 화합물들이 모두 고체 연료보 다는 액체연료에 의해 배출되는 것으로 확인되었다. 또 I123P / BghiP의 비를 구해본 결과 서울지역에서는 1.12, 청주지역에서는 1.07의 값을 보여, PAHs의 배출이 가솔린보다는 디젤 연료의 사용에 의해 더 영향을 많이 받는 것으로 확인되었다.

참 고 문 헌

1. 김성천, 이태정 및 김동술 (1996) 수원지역 PM-10 중 다환방향족탄화수소의 농도변화에 관한 연구, 한국대기보전학회지, 12(3), 341-350.
2. 박성배외, 1990, 돌연변이원성을 지표로한 대기부유분진의 평가, 과학기술처 보고서.
3. 박성은, 정 용 (1992) 서울시 대기 부유 분진의 농도와 다환방향족유기 물질에 의한 발암 위해성, 한국대기 보존학회지, 8(40), 247-256.
4. 박송자, 표희수, 김연제, 박경수, 김미숙 (1992) 발암성 대기오염물질에 관한 연구, 한국과학기술연구원 보고서.
5. 신훈중, 이태정, 김동술 (1996) 대기 부유 분진 중 미량 금속 원소의 입경별 농도 분포에 관한 연구, 한국대기 보존 학회지, 12(1), 67-77.
6. 이용근 외 3인 (1987) 열분해 가스크로마토그래피에 의한 대기입자상 물질중의 타이머트래프 고무성분의 정량, 한국대기보전학회지, 3(2), 39-45.
7. 전준민, 김윤신 (1993) 서울시 지하상가 공기중 다환방향족 탄화수소의 농도조사에 관한 연구, 한국대기보전학회, 9(1), 81-92.
8. 한희정, 정 용, 권숙표 (1986) 한 도시 분진 유해성 입도 분포에 대한조사 연구, 예방의학회지, 19(1), 130-136.
9. Baek S. O, (1988) significance and behavior of polycyclic aromatic hydrocarbons in urban ambient air. ph.D. Thesis, Imperial College of Science and Technologe, University of London.
10. Bechtold W. E., T. R. Henderson and A.L. Brooks, Isolation (1986) Identification and Bacterial Mutagenicity of 2-Nitro-9-fluorenone from Diesel-Exhaust Particle Extracts, Mutation Research, 173, 105.
11. Benner, B.A., G.E. gordon, and S.A. Wise (1989) Mobile source of atmospheric polycyclic aromatic hydocarbons:a roadway tunnel study, Environ, Sci. Technol., 23(10), 1269-1277.
12. Broddin, G., Cautreels, W., and Cauwenberghe, K. V. (1980) On the aliphatic and polyaromatic hydrocarbon levels in urban and background aerosols from Belgium and Netherlands, Atmospheric Environment, 14, 895.

제주대학교 중앙도서관 JEJU NATIONAL UNIVERSITY LIBRARY

13. Caricchia A. M., S. Chiavarini, and M. Pezza (1999) Polycyclic aromatic hydrocarbons in the urban atmospheric particulate matter in the city of Naples(Italy), Atmos. Environ., 23, 3731-3738.
14. Crecelius E. A. *et al*., Background air particulate Chemistry near Colstrip, Montana, ibid., 14, 4, 422-428.
15. Gigliotti Cari L., Dachs Jordi, Nelson Eric D., Brunciak Paul A., and Eisenreich Steven J. (2000) Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in the New Jersey Coastal Atmosphere, Environ. Sci. Technol., 34, 3547-3554.
16. Harrison Roy M., Smith D.J.T., and Luhana (1996) Source Apportionment of Atmospheric Polycyclic Aromatic Hydrocarbons Collected from an Urban Location in Birmingham, U.K., Environ. Sci. Technol. 30, 825-832.
17. Hawthorne, Steven B., Krieger, Mark S. and Miller, David J. (1989) Supercritical carbon dioxide extraction of polychlorinated biphenyls, polcyclic aromatic hydrocarbons, heteroatom-containing polycyclic aromatic hydrocarbons, and n-alkanes from polyurethane foam sorbents, Anal. Chem. 61, 736-740.
18. Hirsch Y., Peleg M., Luria M. (1981) Characterigation of suspended dust particles in the Jerusalem air, Environ. Sci. Technol., 15, 12, 1456-4560.
19. IRAC (1983) Polynuclear aromatic compounds, Part 1 chemical, environmental and experimental data, 32, 410-430.
20. Kasahara, M. Takahashi, K. and Shimada, M. (1984) Identification and apport-ionment of release sources of particulate matters in the atmosphere, J. Japan Soc. Air Pollut., 19(5), 337-358.
21. Lutz, W.K. and J. Schlatter (1993) The relative importance of mulagens and carcinogens in the diet. Pharmacol. Toxicol., 72, 104-107.
22. Maddalena, Randy L., Mckone Thomas E. and Kado, Norman Y. (1998) Simple rapid extation of polycyclic aromatic hydrocarbons collected on polyurethane foam adsorbent, Atoms. Environ., 32(14/15), 2497-2503.
23. McDow, S.R., Q.R. Sun, M. Valentiainen, Y, S. Hong, Y.L. Yao, T. Fister, R. Q. Yao, and R.M. Kamens (1994) Effect of composition and state of organic component on PAHs decay in atmospheric aerosols, Environ. Sci. Technol.,

제주대학교 중앙도서관
JEJU NATIONAL UNIVERSITY LIBRARY

28(12), 2147-2153.

24. Menichini, E. (1992) Urban air pollution by polycyclic aromatichydrocarbons : levels and source of variability, The Sci. of the Total Environ, 116, 109-135.

25. Menzie, C.A., B.B. Potocki, and J. Santodonato (1992) Exposure to carcinogenic PAHs in the environment. Environ. Sci. Technol., 26(7), 1278-1284.

26. Miller, David J., Hawthorne, Steven B. (1993) Solventless collection of analytes by rapid depressurization after staic supercritical fluid extraction, Anal. Chem. 65, 1038-1042.

27. Mitra, S. and B. Ray (1995) Patterns and sources of polycyclic aromatic hydro-carbons and their derivatives in indoor air, Atoms. Environ, 29(22), 3345-3356.

28. Mizohata, A., Matsuda, Y., Sakauto, K and Kadowaki, S. (1986) Chemical composition of particulate air pollutions, J. Japan Soc. Air Pollut., 21(2), 83-103.

29. National Breau Statistics, E.P.B., 1988, Composition of major causes of death, Social indicators in Korea, 210-211.

30. Offenberg J. H. and Baker J.E. (1999) Aerosol Size Distributions of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Urban and Over-Water Atmospheres, Environ. Sci. Technol., 33, 3324-3331.

31. Pimenta J. A., Wood G.R. (1980) Determination of free and total carbon in suspended air particulate matter collected on glass fiber filters, Ibid., 14, 5, 556-561.

32. Ramdahl T., Bechver A., BjΦresth (1982) Nitrated Polycyclic aromatic hydro-ca-rbons in urban air particles, ibid., 16, 12, 861-865.

33. Rogge W. F., L. M. Hildemann, M, A. Mazurek, G. R. Cass, and B. R. T. Simonit (1991) Source of fine organic aerosol : I. Charbroilers and meat-cooking operations, Environ. Sci. Technol., 25161, 1112

34. Saffiotti U., F. Cefis, L.H. Kolb, and P. Shubik (1964) Experimental studies of the conditions of exposure to carcinogens for lung cancer induction, J. Nat. Cancer Inst., 33, 135-141.

35. Santodonato. J., Howard, and D. Basu (1981) Health and Ecological Assessment

제주대학교 중앙도서관

of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons, Center for Chemical hazard Assessment Syracuse Research Corporation Syracuse, New York 13210.

36. Simclik, M. F.; Zhang, H,; Elsenreich, S.J.; T.P. (1997) Environ. Sci. Technol., 31, 2141-2147.
37. US EPA (1996) Air Quality Criteria for Particulate Matter, Office of Research and Development Washington D.C. 20460, EPA/600 /P-95/øø 1bF, 1, 3-80～3-83.
38. US EPA (1980) POM Source and Ambient Concentration Data : Review and Analysis, Washington, D.C., EPA Report No. 600/7-80-044. March.
39. U.S. National Research Council (1983) Polycyclic aromatic hydrocarbons; Evaluation of Sources and Effects. National Academy of Science. Washington DC., 477.
40. Westerholm, R., J. Almen, H. Li, u. Rannug K.E.Egeback, and K.Graqq (1991) Chemical and biological characterization of particulate semivolatile, and gas phase-associated compound in diluted heavy-duty diesel exhausts:a comparison of three different semivolatile-phase samplers, Environ. Sci. Technol., 25, 332-338.
41. W. F., L. M. Hildemann, M.A.Mazurek, G.R. Cass, and B.R.T. Simoneit (1991) Source of fine organic aerosol : Ⅰ. Charbroilers and meat-cooking operations, Environ. Sci. Technol., 25(6), 1112.
42. Whitby, K. T., R.B. Husar, and B.Y.H. Liu (1972) The aerosol size distribution of Los Angeles Smog, J. of colloid and interface Science, 39, 210.
43. WHO (1987) Air Quality Gulity Guidelines for Europe. WHO Pub. European Ser. 23.
44. Wild S. R., K. C. Jones, A. E. Johnston (1992) The polynuclear aromatic hydrocarbon(PAH) content of herbage from a long-term grassland experiment, Atmos. Environ., 26, 7, 1299-1307.

제주대학교 중앙도서관