

浮遊粉塵중 多環방향족 탄화수소에 관한 연구 서울 흑석동 지역을 중심으로

孫 東 懲 · 李 圭 軾 · 許 文 翁*

중앙대학교 약학대학 · *강원대학교 약학과

(Received September 27, 1986)

A Study on Polynuclear Aromatic Hydrocarbons in Atmospheric Particulate Matters
—Based on the data aquired in Heukseok-Dong, Seoul—

Dong Hun Sohn, Kyu Sik Lee and Moon Young Heo*

College of Pharmacy, Chung-Ang University, Seoul 150 and *Department of Pharmacy,
Kang-Weon National University, Chunchon 200, Korea

Abstract—This paper describes on the distribution of polynuclear aromatic hydrocarbons (PAHs) in various size of atmospheric particulate matter (A.P.M.). A.P.M. in Seoul city were collected on quartz fiber filter according to particle size using an Andersen high volume air sampler from Feb. 1983 to March 1984. And 7 PAHs [benzo(a)pyrene, benzo(k)fluoranthene, benzo(ghi)perylene, benzo(e) pyrene, perylene, chrysene, and pyrene] were analyzed by high performance liquid chromatography. The concentration of A.P.M. showed spring-winter maxima and summer-autumn minia. The A.P.M. was lowest in the concentration at the 1.1~3.3 μm particulates, and the concentration increased as the particle size increased or decreased. But the concentrations of PAHs increased with the decrease in the particle size, and were predominant in winter. The correlations among the PAHs were high. And therefore, benzo(a)pyrene concentration could be considered as the representative of PAHs.

대기부유분진중에는 여러가지 발암물질이나 발암촉진물질들이 함유되어 있다.^{1,2)} 이들 발암관련물질중 가장 주목되고 있는 것은 다환방향족탄화수소(Polynuclear Aromatic Hydrocarbons, 이하 PAHs로 약함)화합물이다. PAHs에는 인체내에서 대사적 활성화를 받아서 DNA등 생체고분자와 공유결합을 형성하여 발암성 및 생리적 유해작용을 하는 물질들이 많다. 이중에서도 특히 benzo(a)pyrene은 가장 발암성이 강한 물질로 알려져 있으며 환경중 존재량도 많은 편이다.

PAHs는 석탄, 석유, 벙커 C유, 가솔린등 화석연료의 연소시 불완전 연소 생성물로서 발생된다. 또한 콜타르, 피치, 폐기물 중에도 함유되어 있다.^{3~7)} 이러한 화석연료의 연소 및 각종 생산활동의 결과로 대기를 비롯한 각종 환경중에 분포, 축적되고 있다.^{8~10)} 특히 대기부유분진중 0.1~10 μm 의 입경을 가진 입자들은 기관지나 폐포내 침착률이 매우 높아서, 이들중에

PAHs가 고농도로 함유되어 있다면 더욱 폐암유발가능성이 높아지게 된다.¹¹⁾ 한편 PAHs는 주로 인위적발생원에서 발생되기 때문에 동기와 같은 화석연료소비가 많은 계절에 방출량이 많다고 알려져 있다.¹⁵⁾

이에 저자들은 대도시 대기부유분진중 발암관련성분, 특히 PAHs의 존재상태를 파악할 목적으로 서울시 대기중 부유분진을 입경별로 포집하여 부유분진량, PAHs 중 benzo(a)pyrene, benzo(k)fluoranthene, benzo(ghi)perylene, benzo(e)pyrene, perylene, chrysene 및 pyrene의 대기농도 및 입도분포를 조사하고 그 계절적 변동에 대하여 검토하였기에 보고하는 바이다.

실험 방법

시약—Benzo(a)pyrene, pyrene, chrysene, benzo(ghi)perylene(이상 和光純藥, 특급), perylene,

benzo(e)pyrene(이상 Aldrich Chemical 사) 및 benzo(k)fluoranthene (R.K. Chemical 사)를 PAHs 표준물질로서 사용하였고, ethanol, alumina basic (70~230mesh ASTM), sod. hydroxide(이상 E. Merck), benzene, acetonitrile, DMSO(이상 Burdick & Jackson Lab., HPLC 급), 증류수(증의제약, 주사용)를 시료중 PAHs의 추출 및 HPLC분석용 시약으로 사용하였다.

장치—대기 부유분진 포집 장치로서 Andersen high volume air sampler(Dylec, model AH 600—柴田화학, model HVC 1,000)을 사용하였고 포집여지는 석영섬유여지(Pallflex product사제, 원형 필터 직경 30cm, Back-up 필터 20×25cm)를 사용하였다. 또한 PAHs분석용 고속액체크로마토그라프는 Shimazu LC-3A를 사용했으며, 검출기로서 형광포니터(FR-530)를 사용하였다. 분리칼럼은 Zorbax ODS(Du pon't제 250×4.0mm I.D.)를 장착하였다.

대기 부유분진의 포집—1983년 2월 10일부터 1984년 3월 29일까지 서울시 동작구 흑석동 중앙대학교 약대 4층 옥상에서 Andersen high volume air sampler를 사용하여 포집하였다. 포집기간중 6회는 48시간 또는 72시간 동안 5단분별포집 [$>7.0\mu\text{m}$ 이상 (stage-1), $3.3\sim7.0\mu\text{m}$ (stage-2), $2.0\sim3.3\mu\text{m}$ (stage-3), $1.1\sim2.0\mu\text{m}$ (stage-4), $<1.1\mu\text{m}$ (back-up filter)]하였고, 32회는 24시간동안 2단분별포집 [$>2.0\mu\text{m}$ (stage-3), $<2.0\mu\text{m}$ (back-up)]하였다. 석영섬유여지는 포집전 Na_2SO_4 포화수용액의 항온항습데시케이터 (25°C , 상대습도 50%) 내에 보관하여 항량이 되게 한후 칭량하고, 포집후에도 전기 데시케이터내에 24시간 보관후 칭량하여 중량차에 의해 부유분진량을 산출하였다.

PAHs의 추출 및 전처리—대기부유분진이 표집된 입경 $1.1\mu\text{m}$ 이하의 back-up 필터는 둘로 접어서 직경 40mm의 벨트 펀치를 써서 절단하고 폭 약 5mm 정도로 잘라 시험판에 넣고 에탄올 2ml를 가해 충분히 적신후 벤젠 6ml를 가해 혼화하였다. 다음 기포를 제거하고 초음파추출 장치에서 15분간 추출한 후 다시 기포를 제거하

고 15분간 초음파추출하였다. 이어서 3,000rpm으로 10분간 원심분리하고 alumina basic 2g을 충진한 유리칼럼을 통하여 용출시킨 후, 벤젠 2ml씩 3회 용출시킨다. 용출액을 감압농축기 (40°C 이하)에서 중발 농축하고 벤젠 2ml를 가해 잔사를 녹인후 5% NaOH 2ml를 가해 vortex 미서로 2분간 교반하고 3,000rpm으로 10분간 원심분리하였다. 상동액 1.0ml를 취해 감압농축하고 잔사에 dimethyl sulfoxide 0.5ml를 가해 용해시킨 것을 HPLC용 검액으로 하였다. 1~4 stage 필터는 여지의 1/4을 정확히 결취하여 이하 back-up 필터와 동일한 방법으로 추출 및 전처리하였다.

HPLC분석조건—추출및전처리한 HPLC용 검액 일정량을 주입하였다. 이때 컬럼은 Zorbax ODS(Du pon't제, 250×4.0mm I.D.)를 사용하였으며 이동상은 acetonitrile: water(9 : 1), 유량은 1.0ml/min., 컬럼온도 30°C 및 압력 100kg/cm²이었다. 한편 각 PAHs의 형광검출과정¹³⁾은 pyrene(Ex. 340 Em. 395nm), chrysene (Ex. 272, Em. 364nm), benzo(k)fluoranthene (Ex. 370, Em. 406nm), perylene (Ex. 413, Em. 474nm), benzo(e)pyrene(Ex. 335, Em. 379nm), benzo(a)pyrene (Ex. 370, Em. 406nm) 및 benzol(ghi)-perylene (Ex. 385, Em. 410nm)를 사용하였으며 상기 분석조건하 retention time은 각각 7.5, 8.4, 10.9, 11.0, 11.2, 12.3 및 16.3분이었다. 각 PAHs의 회수율과 변동계수는 각각 95.73(1.11), 100.00(1.88), 97.5(1.71), 100.00(1.33), 101.50(2.96), 104.00(3.85) 및 101.20%(2.64%)로서 양호하였다. 또한 검량선도 거의 직선으로서 상관계수는 0.99였다.

실험결과 및 고찰

대기 부유분진—1983년 2월부터 1984년 3월까지 대기부유분진농도를 Table I에 나타내었다. 조사기간중 대기부유분진 평균농도는 $164.90\mu\text{g}/\text{m}^3$ 으로서 $51.17\sim387.87\mu\text{g}/\text{m}^3$ 의 범위를 나타내었다. Table II에서 부유분진 농도의 계절적 변동은 하기(6~8월)에 $123.79\mu\text{g}/\text{m}^3$ 으로서 가장 낮

Table I—Concentrations of A.P.M. and polynuclear aromatic hydrocarbons in Seoul.

Sampling date	A.P.M. ^a ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	PAHs concentration (ng/m^3)						
		B(a)P ^b	B(k)F ^c	B(ghi)P ^d	B(e)P ^e	Perylene	Chrysene	Pyrene
830210	88.68	1.82	— ^f	—	—	—	—	—
830223	360.09	17.28	14.08	26.23	53.31	4.49	35.88	21.39
830309	149.38	4.31	—	—	—	—	—	—
830323	72.20	1.79	1.54	9.54	2.38	0.93	6.19	1.96
830413	166.92	—	—	—	—	—	—	—
*830420	387.87	1.14	—	—	—	—	—	—
830427	130.34	0.30	—	3.52	1.03	0.23	1.93	0.22
*830503	194.42	1.34	—	—	—	—	—	—
830511	252.28	1.72	—	—	—	—	—	—
830528	228.32	1.59	1.86	8.92	5.99	0.60	3.24	4.96
830608	227.07	0.66	—	—	—	—	—	—
830622	118.83	1.05	0.25	4.58	1.52	0.58	0.30	0.34
830713	162.77	0.84	—	—	—	—	—	—
*830721	118.82	0.09	—	—	—	—	—	—
830727	60.31	1.31	0.05	4.03	0.88	0.19	0.10	0.08
830819	97.27	0.71	—	—	—	—	—	—
830825	81.48	0.77	0.06	—	0.11	0.03	0.70	2.21
830915	120.04	1.20	—	—	—	—	—	—
830929	159.39	0.12	1.64	2.73	0.79	0.52	5.97	8.73
831001	51.17	0.85	0.38	0.43	1.25	0.11	1.92	2.38
831007	166.66	5.53	3.42	9.63	9.72	1.16	10.69	12.42
831013	113.68	0.98	—	—	—	—	—	—
831016	109.50	3.42	—	—	—	—	—	—
*831020	214.20	8.54	—	—	—	—	—	—
831026	182.90	5.41	—	—	—	—	—	—
831110	136.60	3.99	—	—	—	—	—	—
831123	104.33	3.47	3.36	6.27	0.01	0.83	9.40	14.29
831215	117.59	—	—	—	—	—	—	—
831228	197.46	12.40	15.32	20.31	48.60	3.86	22.04	58.93
840112	211.52	9.90	8.17	12.35	73.92	4.98	21.01	74.68
*840118	248.51	—	—	—	—	—	—	—
840125	101.34	—	—	—	—	—	—	—
840209	198.16	13.70	13.37	17.88	43.74	3.28	29.21	76.82
840224	189.59	—	—	—	—	—	—	—
840307	147.35	12.00	12.48	17.43	28.04	4.34	30.95	35.62
840314	193.36	—	—	—	—	—	—	—
*840321	267.24	8.38	10.90	14.84	23.91	1.92	23.41	26.96
840329	135.39	7.88	9.51	15.86	17.15	2.31	21.52	27.41
Mean	164.90	4.20	6.02	10.91	18.38	1.79	13.20	21.73
S.D.	73.48	4.55	5.56	7.09	22.54	1.68	11.80	24.97

a; atmospheric particulate matter, b; benzo(a)pyrene, c; benzo(k)fluoranthene d; benzo(ghi)perylene,
e; benzo(e)pyrene, f; not determined, *; samplings for 5 stage

Table II—Seasonal change of A.P.M. and PAHs levels in Seoul(1983. 2~1984. 3.).

Season	A.P.M ^a		PAHs(ng/m ³)						
	μg/m ³	F/T ^b	B(a)P ^c	B(k)F ^d	B(ghi)P ^e	B(e)P ^f	Perylene	Chrysene	Pyrene
Spring(March-May)	193.76	0.49	4.05	7.25	11.69	13.08	1.72	14.54	16.19
Summer(June-Aug.)	123.79	0.56	0.78	0.12	4.31	0.84	0.27	0.37	0.88
Autumn(Sep.-Nov.)	136.15	0.58	3.34	2.20	4.77	2.94	0.66	7.00	9.46
Winter(Dec.-Feb.)	190.33	0.59	11.02	12.74	19.19	54.89	4.15	27.04	57.96

a; atmospheric particulate matter, b; fine particle/coarse particle+fine particle, c; benzo(a)pyrene, d; benzo(k)fluoranthene, e; benzo(ghi)perylene, f; benzo(e)pyrene. These values are obtained from Table I.

고 춘기(3~5월)와 동기(12~2월)에 각각 193.76, 190.33 μg/m³으로서 농도가 높았다. 조대입자(>7μm)와 미세입자(<2μm)는 기원이 다르므로 이들의 기여도 대소가 입도분포의 형을 결정한다고 생각되어 F/T(미세입자 총입자)를 다음식 (1)로 정의하였다.

$$F/T = \frac{[\text{미세입자의 농도}]}{[\text{조대입자의 농도}] + [\text{미세입자의 농도}]} \quad (1)$$

이 식에서 조대입자는 Andersen sampler의 1~3 stage (2.0μm 이상)까지이며, 미세입자는 4 stage와 back-up 필터 (2.0μm 미만)까지이다. Table II에서 조사기간중 부유분진의 F/T는 평균 0.55였으며 춘기가 0.49로서 가장 작았다. 이는 춘기에 중국대륙으로부터 불어오는 황사현상에 의한 토사등에서 유래되는 자연발생기원의 조대입자가 대기중에 많기 때문으로 보인다. 동기에는 부유분진농도가 춘기와 비슷하지만 F/T는 춘기 0.49보다 훨씬 큰 0.59로서 인위발생기원의 미세입자가 많이 분포하고 있음을 알 수 있다.

PAHs—Table I에서 benzo(a)pyrene의 대기농도는 조사기간중 평균 4.20ng/m³이었으며 0.09~17.28ng/m³의 범위를 나타내었다. Table II에서 계절변동은 역시 화석연료의 소비가 많은 동기에 11.02ng/m³으로서 높았으며, 하기에는 0.78ng/m³으로서 매우 낮았다. 富田¹⁴⁾는 일본大阪의 대기중 benzo(a)pyrene 농도가 동기 35.6, 하기 21.2ng/m³으로서 동기가 높다고 보고한 바 있으며, Broddin¹⁵⁾, 童玉¹⁶⁾들도 이와 같은 benzo(a)pyrene 농도의 계절변동을 보고한

바 있다. 동기의 고농도는 각종 난방시설의 가동으로 인한 화석연료의 대량사용이 그 원인으로 보인다. 또한 기타 PAHs들도 모두 동기에 그 농도가 훨씬 높았다. 한편 benzo(k)fluoranthene은 평균 6.02ng/m³이었으며 0.05~15.32ng/m³의 범위를 나타내었다. Benzo(ghi)perylene은 평균 10.91ng/m³이었으며 0.43~26.23ng/m³의 범위를 나타내었고, benzo(e)pyrene은 평균 18.38ng/m³, 0.01~73.92ng/m³의 범위를 나타내었다. Perylene의 경우는 평균 1.79ng/m³, 0.03~4.98ng/m³의 범위를 chrysene은 평균 13.20ng/m³, 0.10~35.88ng/m³의 범위를 나타내었다. 또한 PAHs중 가장 강력한 발암성물질인 Benzo(a)pyrene과 기타 PAHs농도사이의 상관관계는 Table III과 같았다. Benzo(a)pyrene과 benzo(k)fluoranthene과의 상관계수가 0.955로 가장 높았으며 모두 양호한 상관관계를 나타내주었다. 따라서 환경공기중에 존재하는 여러 가지 PAHs중 benzo(a)pyrene은 발암성지표물질로 사용될 수 있으리라 본다. 이러한 상관성 결과는 松下¹⁷⁾의 연구결과와 일치하는 것 같다.

입경분포—대기부유분진및 각 PAHs의 농도에 대한 입경분포를 Table IV에 나타내었다. <1.1, 1.1~2.0, 2.0~3.3, 3.3~7.0μm 및> 7.0μm의 5단 분급포집하여 부유분진 및 PAHs의 농도분포를 %로 나타내었다. 부유분진의 경우 1.1~3.3μm의 입경을 가진 입자의 농도가 낮으며 입경이 작아지거나, 키짐에 따라 농도가 높아지는 분포를 보여주고 있다. 폐내 침착률이 높은 1.1μm이하 입자가 35.99%정도 분포하였

Table III—Correlation between benzo(a)pyrene and the other polynuclear aromatic hydrocarbons in Seoul air.

X	Y	Regression Y=aX+b	Equation	Correlation coefficient
B(a)P ^a	PAHs	a	b	r
B(k)F	1. 160	-0.703	0.955	
B(ghi)P ^c	1. 324	3. 399	0.861	
B(e)P ^d	4. 541	-4. 449	0.866	
Perylene	0. 332	0. 031	0.906	
Chrysene	2. 315	0. 200	0.920	
Pyrene	4. 257	-4. 350	0.878	

a; benzo(a)pyrene, b; benzo(k)fluoranthene,
c; benzo(ghi)perylene, d; benzo(e)pyrene.

다. 그러나 benzo(a)pyrene은 1. 1 μm 이하 입자 중 81.59%로서 부유분진중 총 benzo(a)pyrene의 상당부분이 작은 입경을 가진 입자중에 분포하고 있음을 알 수 있다. 한편 기타 PAHs들도 1. 1 μm 이하 입자중 57.42~88.08% 정도 분포하고 있었다. 이중 발암성이 있는 benzo(ghi)perylene의 78.17%, Benzo(e)pyrene의 88.08%, chrysene의 61.60%가 1. 1 μm 이하 입자중 분포하고 있었다. 이와같이 입경이 작은 입자중에 많이 함유된 발암성 PAHs는 폐포에까지 용이하게 침입, 축적되어 DNA등 생체 고분자문질과 비가역적인 화학적 수식을 하게 된다.

결 론

Andersen high volume air sampler를 사용하여 서울특별시 동작구 흑석동 소재 중앙대학교 약학대학 4층 옥상에서 1983년 2월부터 1984년 3월까지 대기부유분진을 포집하여 부유분진 및 다환방향족탄화수소의 농도를 입경 및 계절별로 분석하였다. 다환방향족탄화수소의 분석은 고속 엑체크로마토그라프를 사용하였다. 조사기간중 평균대기부유분진농도는 164.90 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 이었으며, 춘기(3~5월)와 동기(12~2월)에 높았으며 하기(6~8월)에 가장 낮았다. 대기부유분진의 입도 분포는 입경 1.1~3.3 μm 의 농도가 낮고 이보다 입경이 크거나 작은측의 농도가 높은 경향을 보여 주었다.

다환방향족탄화수소의 농도는 동기에 높았으며 입경이 작을수록 높은 농도를 나타내었다. 한편 조사기간중 평균농도는 benzo(a)pyrene 4.20, benzo(k)fluoranthene 6.02, benzo(ghi)perylene 10.91, benzo(e)pyrene 18.38, perylene 1.79, chrysene 13.2 및 pyrene 21.73 ng/m^3 이었다.

Table IV—Average concentrations of A.P.M. ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) and PAHs(ng/m^3), and their particle size distribution.

	<1.1 μm		1.1~2.0 μm		2.0~3.3 μm		3.3~7.0 μm		>7.0 μm	
	concn. ^f	%	concn.	%	concn.	%	concn.	%	concn.	%
A.P.M. ^a	7.51	35.99	13.59	6.23	19.31	8.85	24.55	11.25	82.22	37.68
Ba(P) ^b	1.19	81.59	0.43	11.00	0.18	4.90	0.07	1.79	0.04	1.02
B(k)F ^c	9.14	83.85	1.21	11.10	0.49	4.50	0.02	0.18	0.04	0.37
B(ghi)P ^d	11.60	78.17	1.84	12.40	0.87	5.86	0.34	2.29	0.19	1.28
B(e)P ^e	21.06	88.08	1.10	4.60	0.99	4.14	0.41	1.71	0.35	1.46
Perylene	1.48	77.08	0.26	13.54	0.13	6.77	0.04	2.08	0.01	0.52
Chrysene	14.42	61.60	5.22	22.30	1.86	7.95	0.83	3.55	1.08	4.61
Pyrene	15.48	57.42	5.21	19.32	2.89	10.72	1.87	6.94	1.51	5.60

a; atmospheric particulate matter, b; benzo(a)pyrene, c; benzo(k)fluoranthene, d; benzo(ghi)perylene
e; benzo(e)pyrene, f; concentration

문 헌

- 1) Shabad, L.M., and Smirnov, G.A.: Aircraft engines as a source of carcinogenic pollution of the environment, *Atmospheric Environment*, **6**, 153 (1972).
- 2) Lamb, S.I., Petrowski, C., Kaplan, I.R., and Simoneit, B.R.T.: Organic compounds in urban atmosphere; A review of distribution, Collection and analysis, *JAPCA*, **30**, 1098 (1980).
- 3) 松下秀鶴, 嵐谷圭一, 小谷野道子, 半田隆: ガソリン中の多環芳香族炭化水素の簡易邊速分析法, 大氣汚染研究, **11**, 44 (1976).
- 4) 松下秀鶴, 嵐谷圭一: コールタール及びピッチ中のBenzo(a)pyreneの簡易迅速分析法, 分析化學, **25**, 76 (1976).
- 5) 松下秀鶴, 江角凱夫, 鈴木彰, 半田隆: コールタール中の多環芳香族炭化水素の分析法, *Japan Analyst*, **21**, 1471 (1972).
- 6) 富田絹子, 互家敏男, 春木孝祐: 大阪市大氣中多環炭化水素量, 日本公衛誌, **20**, 525 (1973).
- 8) 松下秀鶴, 加藤辛彦, 久松由東: 都市地区における土砂中のBenzo(a)pyreneの分布, 大氣汚染學會誌, **15**, 348 (1980).
- 7) 松下秀鶴, 江角凱夫, 鈴木彰: 石油中の多環芳香族炭化水素の分析, 分析化學, **21**, 331 (1972).

- 9) 關本善則: Benzo(a)pyreneによる地方都市の土壤汚染, 安全工學, **21**, 85 (1982).
- 10) 森康明, 内藤昭治, 松下秀鶴: 微分分光螢光度法による多環芳香族炭化水素の定量, 分析化學, **31**, 663 (1982).
- 11) 大喜多敏一: 大氣保全學, 產業圖書, 東京, p. 205 (1982).
- 12) Katz, M. and Chan, C.: Comparative distribution of eight polycyclic aromatic hydrocarbons in airborne particulates collected by conventional high-volume sampling and by size fractionation, *Environ. Sci. Technol.*, **14**, 838 (1980).
- 13) 鹽崎卓哉, 田邊潔, 松下秀鶴: 高速液體クロマトグラフィーによる大氣浮遊粉塵中多環芳香族炭化水素多成分分析法, 大氣汚染學會誌, **19**, 300 (1984).
- 14) 富田絹子, 互家敏男, 春木孝祐: 大阪市大氣中炭化水素量, 日本公衛誌, **20**, 625 (1973).
- 15) Broddin, G., Cautreels, W., and Cauwenbergh, K.V.: On the aliphatic and polyaromatic hydrocarbon levels in urban and background aerosols from Belgium and Netherlands, *Atmospheric Environment*, **14**, 895 (1980).
- 16) 児玉泰, 石西伸: 大氣中のBenzo(a)pyrene分布, 大氣汚染研究, **10**, 732 (1976).
- 17) 松下秀鶴: 環境空氣中の多環芳香族炭化水素の分析法, 大氣汚染研究, **10**, 723 (1976).