

毒性大氣污染物質과 自動車公害

Toxic air pollutants and motor vehicle emissions

董宗仁*
Jongin, Dong

1. 緒論

活發해진 人間活動과 輸送手段의 量的膨脹과 더불어 大氣質이 惡化되고 人間生存에 위협을 느끼게 되어 이를 방지하고자 하는 努力이 시작된 것은 그렇게 오래되지는 않는다.

美國 및 日本에서 本格的으로 大氣污染과 관련하여 新規製作自動車排出가스를 規制하기 시작한 때가 1970년초부터 이므로 그 歷史가 15년에 불과하다. 그러나 그 피해가 自動車의 급속한 증가와 더불어, 단 몇분도 마시지 않으면 살수없는 空氣質의 惡化라는 관점에서 다른 環境分野보다 우선해서 년차적으로 엄격하게 排出가스 規制를 實施하여 왔다.

主要大氣污染物質의 환경기준치를 설정하고 이를 달성하기 위하여 主要自動車 排出가스의 長期的, 段階的 排出가스 規制를 시행하였으며, 대상물질로는 異속의 헤모글로빈과의 반응을 억제하기 위하여 일산화탄소, 호흡기 및 눈 등을 보호하고 시정을 개선하기 위하여 질소산화물, 옥시탄트 및 광화학스모그 등을 방지하기 위한 탄화수소, 그리고 시정악화를 방지하기 위하여 입자상물질배출을 규제한 것이다.¹⁾ 이외 대기중의 납농도를 줄이기 위하여 가솔린속의 납함량을 계속 줄여왔으나 이는 가솔린자동차의 촉매 전환장치보호라는 측면에서

자연적으로 규제가 이루어져 왔다.

현재 주요 가스상물질은 미국의 경우 규제전보다 일산화탄소가 96%, 탄화수소 96% 질소산화물 76%가 개선되어 어느 정도 안정단계에 들어 갔다고 볼 수 있다.

그러나 입자상물질규제는 디이젤자동차의 증가와 더불어 1986 ~ 1994기간동안 대폭적으로 강화되고 있다.²⁾

그러나 자동차 배출가스중에는 수백 가지의 화학물질이 존재하고 인체에 유독한 물질은 규제물질외에도 엄청 나게 많다.

따라서 1977년 8월에 개정된 美國의 大氣清淨法(CAA, clean air act)에는 “신규 제작자동차나 엔진에 사용되는 어떠한 방지장치, 시스템 또는 부품도 공중보건, 복지 및 안전에 부당한 위험을 일으키거나 일으키는 요인이 될 수 없다”(참조, CAA 202 (a) 및 CFR § 86.084-5)고 규정하고 있다.³⁾

이에 따라 미국환경청에서는 회람등을 통하여 가능한 독성물질에 대하여 경우에 따라 측정할 것을 요구하고 있다.

국내 환경보전법에도 자동차연료첨가제 사용시 현저하게 유해한 물질이 배출된다고 인정하는 때에는 그 사용을 규제할 수 있게 되어 있고 새로 제정될 자동차 배출가스 시험검사

방법 및 절차에 관한 규정에 이에 관한 사항을 추가할 움직임이 있다. 물론 미규제 물질의 규제에는 인체에 대한 피해정도나 측정 방법등의 여러가지 문제가 수반되나 장기적인 국민보건과 환경보전 측면에서 신중하게 다루어져야 되리라 봐서 여러가지 오염물질의 현황이나 분석방법등에 대하여 기술코자 한다.

2. 毒性大氣汚染物質과 그 有害性

2-1 毒性大氣汚染物質의 定義

대기중 독성오염물질에 대한 논란이 제기된 것은 70년대 후반이나 본격적인 검토가 이루어지기 시작한 것은 80년대에 들어서면서부터이다. 현재 상용으로 거래되고 있는 화학물질은 수천가지가 된다. 그러나, 대기중으로 상당량이 배출된다고 추정되는 물질수는 수백 가지에 이른다. 따라서 미국 환경청에서는 402 가지의 피해가 심하다고 인정되는 독성물질을 지정하고 있다.

그러면 우선 대기중 독성물질이란 무엇인가를 살펴보면 아래와 같은 세가지로 규정되어 질 수 있을 것이다.⁴⁾⁻⁶⁾

1. 공기중에 존재하고 인간건강에 역효과를 주며, 측정가능한 물질
2. 인간의 활동에 의하여 대부분 생성되는 물질
3. 현재 일차대기오염물질로 규정되어 있지 않은 물질

여기서, 인간건강에 대한 역효과란 암을 포함하여 심한 건강피해를 말한다.

미국은 대기청정법 제 112조에 인간보건을 보호하기 위한 충분한 정도의 안전도(ample margin of safety)를 유지하기 위하여 오염원의 배출허용기준을 설정하게 되어 있다. 원래 37종의 화학물질이 의회에 의하여 우선적으로 검토하도록 되었다. 이 물질들을 나열하면 표 1과 같다.

이 대기중 독성오염물질을 간단하게 역피라미드 형식으로 나타내면 그림 1과 같다.

표 1 1차평가대상 화학물질(37 종)

Acetaldehyde
Acrolein
Acrylonitrile
Allyl Chloride
Benzyl Chloride
Beryllium
Cadmium
Carbon Tetrachloride
Chlorobenzene
Chloroform
Chloroprene
Coke Oven Emissions
o-, m -, p - Cresol
p - Dichlorobenzene
Dimethyl Nitrosamine
Dioxin
Epichlorohydrin
Ethylene Dichloride
Ethylene Oxide
Formaldehyde
Hexachlorocyclopentadiene
Maleic Anhydride
Manganese
Methyl Chloroform(1,1,1 trichloroethane)
Methylene Chloride(dichloromethane)
Nickel
Nitrobenzene
Nitrosomorpholine
Perchloroethylene(tetrachloroethylene)
Phenol
Phosgene
Polychlorinated Biphenyls
Propylene Oxide
Toluene
Trichloroethylene
Vinylidene Chloride
O -, m -, p - Xylene

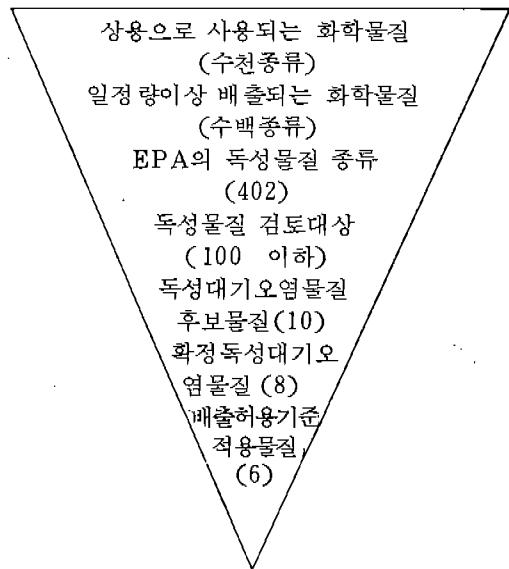


그림 1 대기중 독성오염물질 종류

이 37 가지 고려대상 중 1985년 말까지 20~25 가지의 독성대기오염물질을 지정하도록 결정되었으며 6개월 단위의 인간건강영향에 관한 조사가 실시되었다. 그 결과 다음과 같은 결론을 얻게 되었는데, 여기에서 유의할 것은 암의 원인은 대체로 실내오염과 결부되나 여기서는 실외의 독성대기오염물질에 관한 것만 고려되었다는 것이다.⁵⁾

(1) 고려대상 오염물질 중 몇 가지는 대기중 독성물질에 의한 발암의 원인인자이다.

이것으로는, 중금속물질 특히 크롬 및 비소, 석면, 불완전 연소물질, 포름알데히드, 벤젠, 산화메틸렌, 휘발유 증기, 클로로포름 같은 유기염소화합물을 들 수 있다.

(2) 15~45종의 검토대상 오염물질에 대한 연구결과, 1년에 100만명당 5.0~7.0명의 암환자를 유발시킨다. (미국 전역으로 환산하면 1년에 1,300~1,700명)

(3) 21종의 오염물질에 대하여 주 오염원 주위에 있는 사람이 일생동안 암에 걸릴 위험률은 10^{-4} 이상이고, 13종의 오염물질에 대해서는 그 확률이 10^{-3} 이상이다.

(4) 도시지역에서 10~15종의 오염물질에 노출됨으로써 추가되는 발암 확률은 10^{-3}

$\sim 10^{-4}$ 이다.

(5) 하수처리장이나 독성폐기물 처리시설 또한 많은 양의 유기화합물을 방출하므로 작지 않은 위험률을 내포하고 있다. 독성폐기물 처리시설에서의 일생 발암률은 10^{-5} 정도로 추정된다.

위와 같은 여러가지 연구를 통해서 1976년에 석면, 베릴륨, 수은 및 염화비닐 등에 대해서 배출허용기준을 설정하였고 이 벤젠과 핵방사능물질이 이미 배출허용기준대상에 추가되었고 1985년 말로 비소가 배출허용기준 대상을 질로 제안되었다. 이 외에 10개의 물질이 규제예정 리스트에 올라있다. 이에 대한 구분을 정리하면 표 2와 같다.

현재로서, NESHAP 대상물질로 추가된 비소외에, 크롬, 카드뮴, 부타디엔, 사염화탄소, 과염소에틸렌, 산화에틸렌, 이염화에틸렌, 삼염화에틸렌 및 클로로포름등에 대하여도 활발하게 작업을 추진중이다.

2-2. 독성대기오염물질의 인체유해성

독성대기오염물질은 그 자체가 폐세포 등에 독성을 가지고 하치만 인체내에서 원래 물질보다 더 독성이 강한 물질로 전환이 되기도 한다.

간이 체내에서 이런 대사작용을 일으키는 주요기관인데, 솔벤트나 다핵방향족 탄화수소 등 독성대기오염물질들을 화학적으로 다른 물질로 전환시킨다.

I) 호흡기 계통

대기오염물질의 독성은 근본적으로 호흡을 통하여 인체에 흡수됨으로써 이루어진다.⁴⁾

따라서, 이것을 구분하면 폐에 대한 독성과 다른기관에 대한 독성으로 나눌 수 있다. 우리가 흔히 말하는 일차대기오염 규제 물질 중에는 일산화탄소 및 담(미국의 경우)만이 폐 이외의 체내기관에 영향을 준다. 일반적으로 물질의 반응성이 높을수록 폐에 영향을 주고 낫을 수록 폐를 통과하여 다른기관에 영향을 준다.

석면 같은 물질은 형태학적으로 폐세포를 통과할 수 없기 때문에 폐에 대한 독성만을 나타내지만 보통 독성대기오염물질에 속하는 유기

표 2. 미국의 독성대기오염물질 평가 및 규제 대책¹⁾

일차건강피해 검토대상물질	건강피해 평가증인물질 ²⁾	규제물질로 분석증인물질	규제결정물질	NESHAP 제안물질	NESHAP 시행물질
Propylene oxide	Dibenzofurans	Beryllium	Asbestos (L)		Mercury
Chloride and HCl	Phosgene	Gasoline vapors	Beryllium (L)	Arsenic	Beryllium
Ammonia	Acetaldehyde	Asbestos	Vinyl chloride (L)		Asbestos
Zinc and Zinc oxide	Acrolein	Dioxins	Coke oven emissions (L)		Vinyl chloride
Styrene	Hydrogen sulfide	Phenol	Benzene (L)		Benzene
Naphthalene	Nickel	Formaldehyde	Arsenic (L)		Radionuclides
Toluene diisocyanate			Radionuclides (L)		
Xylenes			Mercury (L)		
Ethyl chloride			Toluene (N)		
Methyl methacrylate			POM (N)		
Maleic anhydride			CFC - 113 (N)		
Phthalic anhydride			Methyl chloroform (N)		
Copper			Epichlorohydrin (N)		
Methyl isocyanate			Manganese (N)		
Mineral fibers			Chlorobenzenes (N)		
			Vinylidene chloride (N)		
			Hexachlorocyclopentadiene (N)		
			Chloroprene (N)		
			Acrylonitrile (S/L)		
			Chromium (IL)		
			Carbon tetrachloride (IL)		
			Ethylene oxide (IL)		
			Chloroform (IL)		
			Ethylene dichloride (IL)		
			Cadmium (IL)		
			1,3-Butadiene (IL)		
			Methylene chloride (IL)		
			Perchloroethylene (IL)		
			Trichloroethylene (IL)		

1) 1986. 1. 13 현재 (미국 EPA의 office of air quality planning and standards 자료)

2) Nickel은 EPA 산하 Science Advisory Board에서 검토중이며 나머지는 평가후 SAB에서 검토 예정

3) L = CAA 112 조에 의해 규제된 물질 IR = 다른 규정에서 규제

IL = 규제예정물질

N = 규제에서 제외된 물질

NESHAP = nat'l emission standard for hazardous air pollutants

물질들은 폐에 반응성이 없는 상태로 통과하므로 일차적으로 폐에 대한 독성은 없는 편이다.

공기중 성분물질의 흡입은 대기중 농도와 호흡률에 의해 결정된다.

통상적으로 대기중 농도만 중요시 하고 호흡률은 경시되기 쉽다. 그러나, 인체의 수용한계에 대해서 감안해야 하는 것은 운동하는 사람은 통상인보다 공기교환율이 매우 높으며, 어린이들은 체격규모에 비해서 공기교환율이 특히 높다는 것이다. 어린이들과 운동하는 사람이 위험률이 높은 또다른 이유는 코로 호흡하는 것보다 입으로 호흡하는 양이 훨씬 많기 때문이다. 입자물질은 코로 호흡할때 필터작용을 하여 제거되고 아황산가스 같은 수용성물질은 용해되어 제거되기도 하기 때문에 호흡기계의 민감한 부분까지 침투가 되지 않는다. 호흡기계의

흡수정도는 가스상 물질은 크기와 형태 및 호흡기계의 공기역학적 특성에 영향을 받는다.

벤조(a)피렌같은 유기성 발암물질을 포함하는 입자물질은 폐총양이 가장 잘 일어나는 폐기관이 갈라지는 지점에 잘부착된다는 것은 특기할만한 일이다.

(2) 비호흡기계 독성

많은 유기화학물질들은 몸에 흡수되어 중간독성체를 형성하고 많은 대사작용이 일어나는 간기관에 나쁜영향을 초래한다. 특히, 사염화탄소, 클로로포름 및 삼염화에틸렌같은 염화탄화수소물질이 심하다. 이것이 일어나는 경로는 염소를 제거하는 과정에서 반응성이 높은 자유라디칼 중간체를 생성하고 이것은 세포분자를 산화시켜 불포화지방산같은 물질을 만드는 연쇄반응을 일으키는 것이다.

신장또한 종종 염화탄화수소에 비교적 많은 영향을 받는 기관으로, 간에서와 같이 유기금속대기오염물질에 포함된 중금속독성을 받는다.

간에서는 비교적 비극성물질의 영향을 받으나 신장에서는 수용성물질이 배설되고, 수은, 비소, 우라늄, 카드뮴 및 납등이 신장에 영향을 준다.

일반적으로 미량독성대기오염물질의 독성잠재력은 인체내에서의 반감기로 나타낼 수 있는데 이런 물질들은 수개월에서 카드뮴같은 경우 수십년에 달한다.

그러나 유기 솔벤트같은 경우 반감기가 수시간에서 수일이 되는 경우도 있다.

신장에서의 중금속 축적은 만성독성을 일으킬 수도 있다.

또한, 간, 신장, 폐 이외 기관과, 암외의 영향에 대해서는 별로 알려지지 않고 있으나 해산같은 휘발성 물질은 신경계 독성을 나타낸다고 알려지고 있다.

(3) 발암성

암은 정상적인 세포가 암세포로 돌연 변이를 일으키고 이것이 제어할 수 없을 정도로 성장하는 것으로 정의할 수 있을 것이다.

독성대기오염물질이 사람들의 관심을 끌고 규제되는 주된 이유가 이 암을 유발하기 때문이다. 기초적인 독성학을 거론할 때 자주 그림 2와 같은 2개의 흡수량-반응 곡선(dose-response curve)이 사용된다. 곡선A는 반응과 흡수량이 직선관계를 나타내는 것으로 thresh-

old 없이 주로 방사능관계에서 나타낸다.

이러한 개념은 정상적인 세포하나가 암세포로 바뀌는 DNA 분자에서의 특수한 변화에서 생각할 수 있는데, 이것은 발암위험성은 암분자 수의 증가에 비례적인 관계가 있다는 점을 감안할 때에 무리한 것은 아니며 많은 모델들이 이것을 기초로 만들어졌다.

곡선B는 threshold 모델로 대부분의 독성물질과 대체로 발암성 물질에도 적용되는 것으로 알려지고 있다. 이것은 인체에 나쁜 영향을 주지 않는 어느 정도의 흡수량을 인정하는 것이다.

그러나 주의할 점은 실제 threshold를 정할 수가 결코 없고 사람에 따라서 어떤 영향을 나타내는 threshold는 광범위하게 잡을 수 있다.

이것이 CAA에서 지적했듯이 충분한 정도의 안전도를 정하기가 어려운 점이다.

암유발과 관련하여 총 암발생의 85%가 환경영향이라고 자주 얘기되고 있다.

환경영향이라고 하는 것은 비유전성과 같은 말이다. 이 환경영향이라고 하는 것은 대부분 음식물과 생활습관에 기인한다. 담배연기와 환경중의 화학물질에 의한 발암정도는 논란의 대상이 되어 왔으나 대개 5~30%로 추정되고 있다.

이 숫자만으로 따져도 환경오염에 의해 일년에 사망하는 숫자는 상당히 클 것으로 사료된다. 화학물질에 의해서 유발되는 인간의 암 잠재기간은 대충 벤젠에 의한 척수백혈병의 경우, 수년에서 석연에 의한 mesothelioma의 경우 30년이상 되는 경우도 있다. 그리고 발암물질에 노출되었다하더라도 어느정도 이상 노출되지 않으면 그 영향이 없어질 수도 있다. 이는 수십년의 흡연자가 담배를 끊었을 경우 폐암에 걸릴 위험률이 훨씬 떨어지는 것으로 이해될 수가 있을 것이다. 그러나, 아직도 암을 일으킬 수 있는 요인과 반응 메카니즘에는 여러가지 논란이 계속 제기되고 있다.

2-3. 毒性大氣污染物質 發生源

일반대기오염물질도 마찬가지이지만 독성대기오염물질의 배출원은 대형산업체, 목재연소,

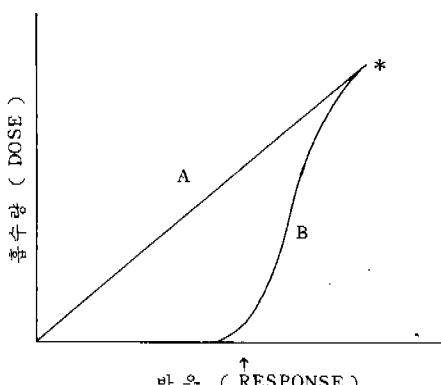


그림 2. 독성학의 기초적인 흡수량-반응곡선

가솔린 주유소, 세탁소 및 쓰레기 처리시설등의 固定汚染源과, 디이젤자동차 및 트럭등을 포함한 移動汚染源이 주요한 毒性大氣汚染物質排出施設이다. 휘발유자동차에서는 납, 휘발성 유기화합물이 배출되고 디이젤자동차로부터는 각종 발암물질을 함유하는 입자물질등이 다양 배출되고 있다.

이 외, 각종 제조공정상 배출되는 물질이 불시의 배출요인이 되기도 한다. 1983년, 인도의 보팔사건 때 Methyl Isocyanate (MIC)의 누출로 2000명 이상이 사망하고 수천명이 부상당한 경우와 같은 사고성의 일시적 대량유출이 발생원이 되기도 한다.

따라서, 위의 固定的 要因과 事故的 要因에 대하여 각각의 대책이 마련되어야 한다.

2-4. 對 策

독성대기오염물질을 규제하기 위하여 앞의 표들에서 보는 바와 같이 규제물질로 특별히 지정하여 배출농도와 배출량을 규제할 수가 있다.

그러나, 대부분의 물질이 입자물질 또는 휘발성 유기물질로 배출되므로 통상적으로 일컫는 규제물질의 저감으로 독성대기오염물질도 상당량 저감될 수 있다.

한 예로, 그림 3에서는 1966-77년(12년간) 동안의 미국의 NASN(National Air Sampling Network)에서 측정한 대표적인 발암물질로 관심을 불러 일으키는 BaP(Ben-

zo (a) Pyrene)의 대기 중 농도경향이다. 이 그림에서 볼 수 있듯이 1966-69년 평균 약 4.0 ng/m^3 수준에서 1977년경에는 1 ng/m^3 이하로 완만히 감소하는 추세를 보이고 있다. 이러한 감소추세는 난방용연료로 석탄 사용을 저감시키고 석유 및 가스사용을 확대한 것과 산업시설, 특히 코우크스로 및 정유공장 등에서의 배출규제 및 1972년부터 실시된 입자상물질 규제강화와 공개된 장소에서의 연소방지등의 시책에 의한 것이다. 그러나, 규제물질 배출허용기준강화와 독성대기오염물질 저감이 반드시 일치하지 않는 경우도 가끔 있다.

3. 자동차에 의한 독성대기오염물질 배출과 그 분석

3-1. 現況 및 問題點

대기중의 독성대기오염물질의 주요배출원으로 코우크스로, 목재연소등의 고정배출원과 자동차에 의한 이동배출원으로 대별할 수 있을 것이다. 그러나, 자동차에 의한 독성물질 배출에 관심을 갖게하는 이유는 인간의 일상생활과 매우 밀접한 관계에 있기 때문에 고정배출원처럼 격리시켜 설치할 수 없다는 점과 특히 우리나라에서는 디이젤자동차가 차지하는 비율이 다른 어느 나라보다 높기 때문에 국내외적으로 관심을 불러 일으키는 것이다.

디이젤자동차가 이렇게 문제시 될 수 있는 이유는 가솔린자동차에 비하여 입자상배출물의 배출량이 월등히 많고 이 입자상물질에는 수백종의 유기물질이 함유되어 있으며 그 입경이 다른 대기중 부유분진과는 달리 인간의 폐기관에 깊이 흡입되어 잘 배출되지 않는 $0.1 \mu\text{m}$ 정도의 크기가 대부분이기 때문이다. 또한 배출가스 저감기술 면에서도 가솔린자동차는 1970년대초부터 미국·일본을 선두주자로 각국에서 배출가스규제를 대폭 강화하여 왔기 때문에 그 동안의 축적된 저감기술을 국내자동차에 적용, 배출가스 규제를 강화하

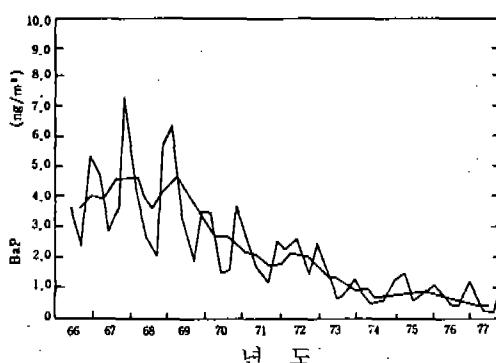


그림 3 미국의 26개 NASN에서의 대기중 BaP 농도경향 (1966-77)

는데 기술적으로 큰 어려움이 없을 것이나 디이젤자동차의 배출물질저감기술은 개발단계에 있으므로 이것이 전차종에 대하여 본격적으로 국내에 적용되기에는 아직도 상당한 기간이 요할 것으로 예상되기 때문이다.

그러나, 국내의 실정은 이용교통수단의 주종이 시내버스이고 이들이 시내 중심지역을 운행하고 있는가 하면, 시내주행이 가능한 소형트럭 및 승합차가 디이젤자동차의 주종을 이루고 있다. 유가 및 기타 정책적인 요소에 의해 디이젤자동차가 과반수를 차지하는 우리나라에서는 자동차를 제작, 판매하는 회사들이 독성대기오염물질에 대한 연구는 물론이고 규제물질에 대해서도 앞으로의 규제대책에 대해 그 저감기술개발이 매우 부진하며 소극적이다. 관련 연구기관에서의 이 분야의 연구활동과 대책마련이 요구된다고 할 수 있다.

3-2. 디이젤자동차의 배출물질

세계적으로 디이젤자동차에 관심을 갖기 시작한 것은 1970년대 후반부터이다. 일반적으로 디이젤자동차를 선호하는 이유로는 앞에서 말한 가격구조외에도 경유는 가솔린보다 약 15% 이상의 에너지를 갖고 있고 같은 크기의 가솔린자동차보다 열효율이 약 20% 정도가 좋기 때문에 전체적으로 가솔린자동차보다 같은 연료량에 대하여 주행거리가 30~40% 향상되기 때문이다.

표 3. 자동차 배출가스 배출량 비교 예

차 종	배 출 량 (g/km)			
	입 자 물 질	질소산 화 물	일산화 탄 소	탄 화 수 소
소형디이젤	0.1-0.4 0.001-0.004	0.5-2 0.2-1	0.5-3 1-3	0.05-0.8 0.08-0.5
소형가솔린	0.5-4 0.004-0.2	3-20 1-11	5-50 10-200	0.9-6 2-20
대형디이젤				
대형가솔린				

규제적용 가솔린자동차와 디이젤자동차의 배출가스 배출수준을 도표로 비교하여 보면 표 3과 같다.⁸⁾

이 표에서도 보는 바와 같이 디이젤자동차는 입자상물질이나 질소산화물의 배출량이 월등히 많다.

디이젤자동차의 입자물질이 매개체 (media) 역할을 하여 다행 방향족화합물등의 독성유기 물질이 폐기관 깊숙히 침투되어 체내에 흡수되는 등의 여러가지 이유로 해서 미국에서는 종전의 대형자동차의 매연뿐만 아니라 입자상물질에 대해서도 연차적으로 대폭 규제를 강화시키고 있다.(표 4 참조)

표 4. 디이젤자동차의 입자상물질 배출허용기준 (미국)

차 종	연 방		캘리포니아	
	년 도	허 용 기 준	년 도	허 용 기 준
승용차 (passenger car)	1986 87	0.6 0.2 " "	1984 85 86 89	0.6 0.4 " " 0.2 " " 0.08 " "
소형트럭 (light-duty truck)	1986 87	0.6 0.26 " "	1984 85 86 89	0.6 0.4 " " 0.2 " " 0.08 " "
대형자동차 (heavy-duty vehicle)	1988 91 94	0.6 g/ bhp-hr 0.25 " " (트럭) 0.10 " " (버스) 0.10 " "	→ → → →	→ → → →

참고) 매연 배출허용기준 (heavy-duty)

'70 : ACCEL 40 % (opacity)

LUG 20 %

'74 : ACCEL 20 % , LUG 15 %

PEAK 50 %

이 외, 유럽등지에서도 80년대 후반부터 디이젤자동차의 입자상물질 배출허용기준을 엄격하게 설정, 적용시키고 있다. 우리나라에서는 디이젤자동차의 점유율이 50%가 넘음에도 불구하고 입자상물질에 대한 대책은 아직 실시되지 않고 있고 다만 여지반사식에 의한 매연농도만 규제하고 있다.

근본적으로, 자동차에서는 앞에서 논의한 일반적인 독성대기오염물질이 연료나 연소, 후처리시설장착 및 기타 요인들에 의하여 여하히 배출되어서는 안 되므로 연료개량, 첨가제사용, 배출가스 정화장치 및 기타 부대장치등을 적용시킬 때는 일차적으로 이러한 관점에서 고려되어져야 한다.

알려진 바와 같이, 디이젤기관의 연소는 압축행정의 끝부분에서 연료를 분사시키면서 일어난다. 연소가 일어날 때 각 연료입자에 가까운 부분은 연료농도가 높고 입자에서 먼 곳은 산소농도가 높다. 연소는 산소농도가 높은 곳에서 시작하여 한쪽으로 진행될 것이다. 초기단계에서 입자는 산소가 부족하므로 열분해가 일어나고 불활성탄소가 형성된다. 이 입자는 계속 산화되어 없어지거나, 잔류하든지 또는 증기상의 탄화수소의 흡착에 의해 커지게 된다. 이 탄소입자들은 탄소를 핵으로 전체중량의 15~65%를 차지하는 수많은 유기화합물로 싸여 있다. 각 알갱이 입경은 약 $35\text{ }\mu\text{m}$ 이나 입자의 직경은 약 $0.16\text{ }\mu\text{m}$ 이다.

이 탄화수소의 종류는 수백종에 달하는 것으로 확인되었고 몇몇 물질들은 강한 癌原性을 나타내기도 한다.

3-3 디이젤자동차 배출입자의 유해성

디이젤자동차의 배출가스 중 입자물질은 입경이 대체로 작아서 기도의 윗부분에 걸리는 큰 입자는 호흡에 의해서 곧 제거되거나 호흡기의 하부에 걸리는 입자는 수백일 간을 머무르게 된다. 이 입자에 포함된 유기물질이 폐포등에 침투되어 발암등 역효과를 일으키게 된다.

Harris의 보고서에 의하면 디이젤자동차 입

자물질이 공기중에 $1\text{ }\mu\text{g}/\text{m}^3$ 존재할 때 1년에 폐암에 걸릴 확률이 0.05% 증가한다는 것이다.⁸⁾ 이것은 유의수준 95%로 추정한 수치인데 공기중에 $10\text{ }\mu\text{g}/\text{m}^3$ 존재한다면 70년 평생동안 폐암에 걸릴 확률은 35% 증가한다.

자동차배출물질의 돌연변이성과 발암성을 시험하기 위하여 그동안 여러가지 방법들이 개발되었는데 이에는 생물학적 방법으로 박테리아와 포유류세포를 이용한 돌연변이성 측정분석, 쥐의 난소세포를 이용한 DNA 피해측정분석 및 쥐의 새끼세포와 새암쥐 피부착색을 이용한 발암원성 측정분석 방법 등이 있다.^{8)~10),21}

이 중 Ames 시험법에 의한 디이젤자동차배출물질의 흡수량-효과의 관련성 예를 들어보면 표 5와 같다.¹⁰⁾

표 5. 흡수량-효과 관계직선의 기울기^{a)}

Assay	배 출 원					
	디이젤 자동차 oldsmobile	Nissan	가솔린 자동차	담배 연기	코우크스로 배출 가스	차 통 용 타르증기
Ames Metagenesis						
TA98+MA ^{b)}	3	14	3	1	3	1
-MA	6	12	1	0	2	0
TA100+MA	2	9	2	NA ^{c)}	3	4
-MA	2	13	2	0	3	0

a) 이 기울기는 단위 적용추출물 농도당 세포돌연변이율 및 기타 변이율임.

b) 활성여부

c) not available

이 유해성은 입자물질의 양보다는 특정물질의 선택성에 크게 좌우되기 때문에 단적으로 유해성을 말하기는 어렵다. 그러나, 사실상 디이젤자동차의 배출가스는 공기중에 회석되어 흡입되기 때문에 다른 독성대기오염물질 배출원과 비슷한 피해정도를 일으키겠지만 같은 양이라면 폐암을 일으킬 확률은 다른 배출원보다 지수적으로 서너배 높을 것이다.

표 6은 폐 발암률이 $1\text{ }\mu\text{g}/\text{m}^3$ 당 인구 10만명에 0.1인이라는 가정하에 소형차의 20%가 디이젤자동차라고 할 때의 디이젤차에 의한 추가발암률을 나타낸 것이다.⁸⁾

그러나, 한국의 대도시의 실정으로는 공기중 입자농도가 매우 높고 디이젤자동차 비율

표 6. 디이젤자동차 배기ガ스로 인한 예측
폐암발생율
단위 : 100,000 인당

인 구	총기중 입자 농도 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	연간추가 폐암발생율
주요도시거주자	0. 05 ~ 5	0. 005 ~ 0.5
고속도로 100m지점 거주자	0. 06 ~ 6	0. 006 ~ 0.6
고속도로 근무자	4 ~ 35	0. 4 ~ 3.5
시내중심가 근무자	1 ~ 30	0. 1 ~ 3

이 절반 수준이므로 실제 추가 폐암발생율은 위 표의 수치보다 수배이상 높을 가능성이 있다.

한편, 디이젤자동차에서는 가솔린자동차보다 벤조(a)피렌등 다핵방향족화합물이 수배이상 배출되며 이에 대한 연구도 많이 이루어지고 있다.⁹⁾⁻¹⁴⁾ 또한 대기오염기준치를 설정할 때 입자상물질을 $10 \mu\text{m}$ 이하로 규제할 경우 디이젤자동차가 차지하는 비중이 훨씬 높아질 것이다.

암발생의 피해외에 디이젤자동차의 입자물질과 가스상물질은 기도세포와 화학반응을 일으켜 호흡계의 면역성을 저하시키고 감염될 확률을 높힌다. 또한 알데히드류등에 의한 악취를 발생시키고 대기중 입자물질의 농도를 높게 만들어 시정을 악화시킨다.

3-4 연료에 의한 자동차배출가스 영향

자동차배출가스는 연료의 직접연소에 의해 생성되므로 연소과정외에 연료의 성상이 절대적으로 영향을 미친다.

표 7. 연료에 따른 다핵방향족화합물 배출량
단위: $\mu\text{g}/\text{gal}$

시험연료	다핵방향족화합물 배출량				
	Chry	BaP	BeP	BkF	Bghi P
A	250	56	99	57	207
B	332	122	333	64	318
C	964	216	848	242	508
(A에 대한 증가율%)	(286)	(286)	(757)	(325)	(145)

연료에 대한 화학적 변수로는 연료의 조성과 연료첨가제의 사용을 들 수 있다.

휘발유자동차의 경우 매우 강한 발암성물질의 하나인 벤조(a)피렌(BaP)은 연료중 방향족화합물의 조성에 절대적 영향을 받는다.

표 7에서는 연료중 BaP성분함량에 따른 다핵방향족화합물(PAH)의 배출량을 표한 것이다.¹⁵⁾

A : BaP 0.01 ppm

B : BaP 0.4 ppm

C : BaP 3 ppm

위에서 보는 바와 같이 연료중 BaP 함량이 증가함에 따라 비례적으로 배출가스 중 BaP 함량이 높아진다.

또한, C₁₀—C₁₄의 방향족성분도 배출가스 중 PAH농도를 높이는 역할을 한다.

다음 표는 연료 중 C₁₀—C₁₄ (PAH는 C₁₆ 이므로 해당되지 않음)를 0.7% 첨가했을 경우 배출가스 중 PAH농도변화를 나타냈다.

표 8. C₁₀—C₁₄ 성분첨가에 따른 PAH 배출량

단위: $\mu\text{g}/\text{gal}$

연료	다핵방향족화합물				
	Pyr	Chry	BaP	BeP	Bghi P
A	1150	250	56	97	207
B	2161	186	77	208	337
(A에 대한 증가율%)	(88)	(△26)	(37)	(110)	(63)

A : base fuel

B : C₁₀—C₁₄ 0.7% 첨가한 연료

이 표에서 보면 BaP 경우보다 그렇게 높은 PAH배출을 보이고 있지 않으나 C₁₀—C₁₄의 함량이 늘어 날 경우 PAH배출량도 증가할 것을 쉽게 예상할 수 있다. 따라서 시중에서 말썽을 빚고 있는 부정휘발유는 불루엔등 솔벤트를 다량으로 첨가하므로 PAH배출측면에서 매우 위험한 일이다. 또한 무연휘발유를 생산함에 있어서 방향족화합물의 함량을 증가시켜 옥탄기를 향상시키는 것은 궁극적으로 바람직

표 9. 未規制成分의 特成과 分析法

성 분	분자식	유독성	TLV(mg/m³)	포집방법	검출방법
시안화수소	HCN	유해가스	11	수산화칼륨흡수액	GC-FID
암모니아	NH ₃	자극성	18	황산흡수액	IC
유기아민류 메틸아민 디메틸아민 트리메틸아민 에틸아민 디에틸아민 트리에틸아민	CH ₃ NH ₂ (CH ₃) ₂ NH (CH ₃) ₂ N C ₂ H ₅ NH ₂ (C ₂ H ₅) ₂ NH (C ₂ H ₅) ₃ N	발암성 전단계	12 18 18 17 100	황산흡수액	GC-FID
황화수소	H ₂ S	유해가스	15	아연아세테이트흡수액	흡광법
유기황화물 황화가보닐 디메틸설페이트 디메틸디설페이트 디메틸설페이트	COS CH ₃ S CH ₃ CH ₃ SS CH ₃ C ₂ H ₅ S C ₂ H ₅	자극성		Tenax GC 저온응축 (-76°C)	GC-FPD
알데히드, 케톤 포름알데히드 아세트알데히드 아크로제인 파로파온알데히드 아세론 부틸알데히드 메틸에틸케톤 크로톤알데히드 벤조알데히드 헥산알데히드	CH ₂ O CH ₃ CHO CH ₂ CHCHO CH ₃ CH ₂ CHO CH ₃ COCH ₃ CH ₃ CH(CH ₃)CHO CH ₃ COCH ₂ CH ₃ CH ₃ CHCHCHO C ₆ H ₅ CHO CH ₃ (CH ₂) ₄ CHO	자극성	3 180 0.25 2400 590 6	2,4-DNPH	GC-FID
니켈카보닐	Ni(CO) ₄	독극물질	0.007	백	CL
디메틸니트로소아민	(CH ₃) ₂ NNO	발암성		Tenax GC	GC-MS
아황산질소	N ₂ O	광화학성		백	GC-ECD
탄화수소 메탄(류) 에틸렌(류) 아세틸렌(류) 헥산	CH ₄ C ₂ H ₄ C ₂ H ₂ C ₆ H ₆		80	백	GC-FID
톨루엔	C ₇ H ₈		375		
설페이트	H ₂ SO ₄	자극성	1	월터	LC-BCA
이산화황	SO ₂	자극성	13	과산화수소흡수액	IC

TLV : Threshold Limit Value

ECD : Electron Capture Detector

CL : Chemiluminescence

GC : Gas Chromatography

FID : Flame Ionization "

MS : Mass Spectrometry

IC : Ion "

FPD : Flame Photometric "

BCA : Barium Chloranilic

LC : Liquid "

Acid

하지 못하다고 생각할 수 있다.

자동차 연료첨가제로는 우선 휘발유 중의 납성분을 들 수 있다. 이는 입자상을 질로 배출되어 몸속으로 침투하여 큰 피해를 주는 독성물질이어서 그 함량을 엄격히 통제하고 있고(KSM 2612, TEL 기준 0.3 ml/l) 미국 등 선진국에서는 따로이 대기중 납농도기준 ($1.5 \mu\text{g/m}^3$)을 설정하고 휘발유 중 함량을 점점 낮추어 왔고, 무연화시키고 있다.

우리나라도 87년 7월부터 적용되는 신규제에 맞추기 위해 무연휘발유 생산을 서두르고 있다.

이 외 여러가지의 첨가제들이 사용되나 중금속이 함유되어 있는 물질들은 각별한 주의를 요한다.

디이젤연료첨가제로는 매연억제제로 바름계통의 화학물질과 여러가지 윤활유용 첨가제가 연구 검토되고 있으나 이것에도 환경적인 영향이 고려되어야 한다.^{16), 17)}

촉매전환장치를 사용할 경우 중간단계에서 암모니아, 아민류등이 생성되는데 이들이 PAH와 결합하여 새로운 유해물질이 생길 가능성 이 있으므로 장치개발시 이런 문제들도 고려되어야 한다.

3-5 자동차배출가스 분석

영향파괴측면외에 또 한가지 어려운 점이 있다면 배출가스중에 포함되어 있는 미량물질을 어떻게 정확하게 분리하고 분석할 것인가 하는 문제이다. 근년에 와서 여러가지 최신 기기분석장비들이 개발되어 이 분야에 많은 발전을 가져 왔다.^{18)~20)}

아직도 개발해야될 분야들이 많이 남아있지만 미규제물질의 특성과 분석법을 요약하면 표 9와 같다.

4 . 結 論

대기중에는 수많은 미량독성오염물질이 존재하고 이들은 직접, 간접으로 인체에 영향을 미친다. 발암원성등과 관련하여 최근 미국등

지에서는 독성대기오염물질을 지정하고 이에 대한 배출원규제를 확대 실시하고 있다. 독성 오염물질배출원중의 하나인 이동오염원에서도 기본적으로 독성오염물질로 지정된 물질이나 독성이 예측되는 물질이 정도이상 배출되지 않아야 한다.

자동차배출가스중에는 수백가지의 유해물질이 존재하고 이들은 연소나 연료의 성상 및 기타 요인에 의하여 큰 영향을 받는다. 따라서 연료의 성상을 결정하거나 배출가스와 관련하여 촉매전환장치 또는 연료첨가제 및 기타 장치들을 사용할 때에 독성오염물질배출도 함께 고려되어야 한다. 특히 디이젤자동차는 입자상물질과 함께 발암물질, 악취물질등이 많이 배출되며 국내에 디이젤자동차의 비중이 큰 것을 감안할 때 입자상물질의 배출규제를 실시하고 미량유해물질이 주적조사되어야 한다.

한편, 여러가지 독성미량유해물질들에 대한 분석기술이나 시료채취방법들이 국내에서 아직 확립되어 있지 않으므로 이 분야의 전문적인 연구가 요망된다.

참 고 문 헌

1. "Air quality handbook 1981-1982", Bay area air quality management district, pp. 21-22, 1981.
2. Code of federal regulations, title 40 Part 86.
3. Dietzman H. et al., "Analytical procedure for characterizing unregulated pollutant emissions from motor vehicles", Southwest Research Institute (for EPA), 1979.
4. Goldstein, B.D., "Toxic substances in the atmosphere environment", J. of air pollution control Assoc., Vol. 33, No. 5, pp. 454-467, 1983.
5. Cannon J.A., "The regulation of toxic air pollutants", ibid., Vol. 36, No. 5, pp. 562-573, 1986.
6. Dowd, R.M., "Regulating air pollutants,"

- Environ. Sci. & Tech., Vol. 17, No. 12, p. 571A, 1983.
7. Faoro, R., J. Manning, "Trends in Benzo (a) Pyrene, 1966-1977", J. of air Pollution Control Assoc., Vol. 31, No. 1, pp. 62-64, 1981.
 8. Cuddihy R.G. et al., "Health risks from light-duty diesel vehicles", Environ. Sci. & Tech., Vol. 18, No. 1, pp. 14-21, 1983.
 9. Alsberg T. et al., "Chemical and biological characterization of organic material from gasoline exhaust particles", ibid, Vol. 19, No. 1, pp. 43-50, 1985.
 10. Salmeen I.T. et al., "Ames assay chromatograms of extracts of diesel exhaust particles from heavy-duty trucks on the road and from passenger cars on a dynamometer," ibid, Vol. 19, No. 3, pp. 270-273, 1985.
 11. Harkov R. et al., "Benzo (a) Pyrene in New Jersey-Results from twenty-seven site study", J. Air Pollution Control Assoc., Vol. 35, No. 3, pp. 238-243, 1985.
 12. Kraft J., et al., "Polycyclic aromatic hydrocarbons in the exhaust of gasoline and diesel vehicles," SAE paper #810082, 1981.
 13. Brickleyer B.A., et al., "Measurement of polycyclic aromatic hydrocarbons in diesel exhaust gases", SAE paper #780115, 1978.
 14. Spindt R.S., "Polynuclear aromatic content of heavy-duty diesel engine exhaust gases", Gulf research & Dev. Co., 1977.
 15. Gross, G.P., "Gasoline composition and vehicle exhaust gas polynuclear aromatic content," Esso Research & Eng. Co., 1973.
 16. Truex, T.J. et al., "Effects of Barium fuel additive and fuel sulfur level on diesel particle emissions, Environ. Sci. & Tech.", Vol. 14, No. 9, pp. 1121-1124, 1980.
 17. Wagman J. et al., "Effect of fuel additives on the chemical and physical characteristics in automotive exhaust", Dow Chemical Co., EPA-R2-72-066, 1972.
 18. Dietzman H. et al., "Analytical Procedures for characterizing unregulated pollutant emissions from motor vehicles", Southwest Research Institute, EPA-600/2-79-017, 1979.
 19. 加地浩成, "排氣ガス中のアルデヒ類の分析", 自動車技術, Vol. 33, No. 11, pp 912~917, 1979.
 20. 陰山與史, 外 "自動車排氣ガス中の未規制成分の分析法", 自動車技術, Vol. 34, No. 11, pp 1121~1128, 1980.
 21. 차철환, "Ames 방법을 이용한 돌연변이원성의 환경 및 인체모니터링", 2000년대를 향한 환경문제와 대책(국립환경연구소), pp 143~156, 1985.