한국대기보전학회지 제 14 권 제 6 호
J. KAPRA Vol. 14, No. 6 (1998) pp. 577 ~ 588
Journal of Korea Air Pollution Research Association

대기 부유분진중 다환방향족 탄화수소류의 계절적 입경농도 분포 변이

Seasonal Variation of Size Distributions of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Air Particulates

정 용 · 박 성 은 · 황 만 식
연세대학교 환경공해연구소

(1998년 5월 30일 접수, 1998년 10월 8일 채택)

Yong Chung, Seongeun Park and Mansik Hwang
Institute for Environmental Research, Yonsei University, C.P.O. Box 8044, Seoul, Korea

(Received 30 May 1998; accepted 8 October 1998)

Abstract

Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) are products of incomplete combustion and, in urban area atmosphere, are mainly traffic or heating in origin.

Size-segregated aerosol samples were collected on the sixth story of Shinchon on the Yonsei campus, using a high-volume cascade impactor, between August 1994 and September 1995. Ten PAHs were analyzed by GC/MSD. The size distribution of PAH-containing particulates followed approximately a log-normal relationship with the majority of PAH content associated with particles below 3.0 μm. PAHs concentration in submicron particles increased during the winter months.

The Mass Median Diameter (MMD) value of annual particulates in the heavy traffic area of Shinchon shows about 1.6 μm. The MMD values of air particulate in winter were the lowest values and similar to that in summer, while MMD values of seasonal PAHs were generally lower than 1.0 μm.

Among the PAHs, MMD values of PAHs with the more than 5 benzen ring were averagely lower than those with 4 benzen rings. Especially MMD's of dibenzo (a, h) anthracene in winter was clearly lower than in summer. This reason may be caused by fuels used for heating.

In this area, 50 ~ 80% PAHs mass was particles smaller than 1.0 μm aerodynamic diameter in size range, and the MMD values of PAHs lower than those of other country's area.

Key words : Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs), Air particulates, Size distribution, Mass median diameter

1. 서 론

대기 중에는 차량, 소각시설, 난방 등 다양한 오염원에서 발생되는 오염물질들이 부유입자에 흡착되어 분포하게 된다. 이들은 호흡을 통해 체내로 흡수되어 건강상 해로운 영향을 유발하는데 우리 나라의 도심의 대기분진은 연간 오염도가 감소추세에

있으나 여전히 그 오염수준이 높아 문제시 되고 있다(환경부, 1997).

도시 대기의 가장 큰 오염원은 자동차 연료와 난방 등에서 발생되는 연소 배출물로서 인체에 암을 유발하는 것으로 알려져 있는 다환방향족 탄화수소류(polycyclic aromatic hydrocarbons, 이하 PAHs)가 함유되어 있어 관심의 대상이 되어왔다(WHO, 1987; Bjorseth, 1983; Grimmer, 1983). 지금까지 도시 대기 중에는 약 500여종의 PAHs가 동정된 바 있으나(NAS, 1983) 대개 6~15종의 PAHs가 검출된다(Santodonato *et al.*, 1981).

일반적으로 비교적 작은 분자량 갖고 있는 PAHs는 자연중에서 상대적으로 급격히 생분해되나 대부분의 PAHs류는 매우 안정하기 때문에 자연중에 오래 남아 있게 된다. 또한, 대부분이 높은 융점과 끓는점을 갖고 있는 강한 불용성 물질로서 고리(Ring)수가 증가함에 따라 휘발성이 유의하게 낮아지는 성질 때문에 분진등에 흡착되어 대부분이 입자상 물질로 존재하며, 자외선을 흡수하면서 강한 형광을 발하는 특성을 갖고 있다(Santodonato *et al.*, 1981). 따라서 작은 분자량을 가진 PAHs는 대기 조건에서 주로 가스상으로 존재하며, 큰 분자량을 가진 PAHs는 부유분진에 흡착되어 존재하게 된다. 특히 벤젠고리가 4~5개의 PAHs들은 대개 발암성을 띄고 있어, 보건학적으로 더욱 중요하다 할 수 있겠다.

한편, PAHs를 포함한 미량의 발암성 물질들을 함유하고 있는 부유분진은 대개 10 μm 이하의 입자가 문제가 되는데 일반적으로 도시형 분진의 질량분포는 이봉형(bi-modal)을 이루며 크기는 1 μm 이하와 5~15 μm의 범위에서 최대질량분포를 갖는다고 알려져 있다(Whitby, 1972). 우리 나라 도시 대기의 입경분포 역시 직경 2.1~4.1 μm을 경계로 하여 이봉성분포를 이루는 전형적인 도시형 분진의 형태라는 것이 이미 보고된 바 있다(신훈중 등, 1996; 박성은과 정 용, 1992; 한의정 등, 1986).

다양한 입경의 부유분진은 그 크기에 따라 인체로의 침투 부위가 달라지기 때문에 오염물질의 입경분포를 파악하는 것은 매우 중요하다. 특히, 7 μm 이하의 미세 입자는 상기도를 거쳐 폐내의 폐포와 기관지까지 도달하며 세부 입경별로 다른 침착부위를 갖고 있다(US EPA, 1996; Saffioti *et al.*, 1983). 체내로 흡입된 benzo(a)pyrene는 상기도의 비인두(nasopharyngeal tract)와 기관기관지(tracheobroncial tract)에 각각 5%, 7%가 침착되며 폐 부분에는 39%가 침착되는 것으로 알려져 있다(Natusch and Wallace, 1974). 이러한 물질별 입경별 농도와 침착부위에서의 흡수율 등을 파악하는 것은 인체위해를 평가하는데 있어 불확실성 측면에서 매우 중요한 요인이 된다.

우리 나라에서 대기 중에 존재하는 오염물질에 대한 입경분포에 관한 연구는 중금속에 대한 여러 세부 입경별 보고 예(이태정과 김동술, 1997; 천만영 등, 1997; 임영욱과 정 용, 1989)는 있으나 아직까지 PAHs에 대해서는 미세, 조대 입자에서의 농도차이가 조사되었을 뿐(백성옥과 최진수, 1996; 정용 등, 1995; 조기철 등, 1994) 여러 세부 입경범위내에서의 분포범위는 조사된 바 없다.

따라서 도시 대기의 차량증가에 의한 PAHs의 배출과 거동이 매우 중요하게 다루어지고 있는 가운데, 이 연구에서는 대기 중 분진의 입경별 오염특성을 조사하고 또한 PAHs의 여러 입경별 오염분포를 파악하여 폐포 침착(lung dosimetry)에 대한 기초자료로 사용코자 하는데 연구 목적이 있다.

2. 실험방법

2.1 시료채취

입경별 부유분진을 포집하기 위하여 신촌도로 주변의 연세대 의과대학 6층 건물 위에서 High volume cascade impactor air sampler (US, Anderson)를 설치하여 1994년 9월부터 1995년 7월까지 48~72시간을 주기로 매달 2~3회/1주일씩 포집하였다. 분진의 포집은 총 7단계로 구분되어지는데 유효입경(effective cutoff diameter, dp)은 10.1 μm, 4.1 μm, 2.0 μm, 1.2 μm, 0.68 μm, 0.38 μm이다.

2.2 시료의 전처리

분진포집에 사용한 필터는 glass fiber filter (General metal works, USA)로서 1단에서 6단은 모두 5.625×5.375 inches로 동일한 크기를 사용하였고, back up 필터는 8×10 inches의 크기를 사용하였다. 필터는 시료 채취 전후 항온·항습시켜 칭량하여 분진의 량을 측정하였다. 분진에 흡착된 PAHs를

추출하기 위해 일정량의 dichloromethane (Merch, HPLC grade)을 용매로 하여 초음파 추출기에서 20분씩 3회 추출·농축한 뒤 정량 분석하기 전 2 ml로 최종 부피를 맞추었다. 추출용매인 dichloromethane은 분진 중 PAHs를 추출하기 위한 가장 적합한 용매로 알려져 있다 (Nielsen, 1992; NIOSH, 1990).

2.3 정량분석

PAHs 표준용액 (Supelco)을 희석하여 만든 10 μg/ml 농도의 혼합용액 2 μl를 GC/MSD (Hewlett Packard 6890 series GC, 5972 MSD; scan mode)에 주입하여 최적의 분리조건을 구하고, 각 PAHs의 질량스펙트럼을 얻은 후 각각의 PAHs에 따라 분자량이온과 특성이온을 선택하여 SIM (Selected Ion Monitoring)방법으로 분석할 수 있는 macro program을 작성하였다. 이 경우 분석기기의 mass calibration과 tuning이 필요한데, 본 기기 system에서는 표준물질인 perfluorotributylamine (PFTBA)를 사용하여 m/z 69를 base peak로 하여 m/z 219와 m/z 502가 각각 50%와 5% 정도를 유지하도록 하였다.

본 연구에서 정량한 PAHs는 벤젠고리가 4개인 fluoranthene부터 고리가 5개인 dibenzo(a, h)anthracene까지 총 10종이었다. 각 물질마다 분자량이 같은 이성질체가 많고 그들의 fragment 이온들도 같기 때문에 질량분석기 (MSD)를 사용하기 위해서는 분리도가 좋아야 한다. 이러한 GC 분리에 가장 큰 영향을 미치는 요인은 각 화합물의 분자량과 증기압의 차이로써 표준물질에 대하여 Oven 온도조건과 시간을 변화시키고, EPC (electronic pressure control) 기능을 이용하여 유속을 일정하게 유지하여 최적의 분석조건을 설정하였다.

분석기기인 GC/MSD에서의 PAHs 분석조건과 선택된 ion은 다음 표 1과 표 2와 같다.

Table 1. GC/MSD condition for polycyclic aromatic hydrocarbons analysis.

GC/MSD : Hewlett Packard HP 6890 series, HP 5972 MSD
Column : Supelco HP-5MS (30 m × 0.25 mm I.D., 0.25 μm film thickness)
Injection temp. : 280°C
Oven temp. :
50°C —15°C/min→ 230°C —5°C/min→ 260°C (5 min)
—10°C/min→ 310°C (3 min)
Injection volume : 2 μl
Column head pressure : 20 psi
Run time : 29 min
Splitless mode

Table 2. Molecular ion, selected Ions and detection limits of PAHs.

Peak No.	Compounds	Retention time (min)	M+[a]	Selected Ions	MDL[b] (ng/sheet)
1	Fluoranthene	11.27	202	202 101	15
2	Pyrene	11.70	202	202 101	20
3	Benzo(a)anthracene	14.76	228	228 114	20
4	Chrysene	14.88	228	228 114	20
5	Benzo(b)fluoranthene	18.49	252	252 126	30
6	Benzo(k)fluoranthene	18.60	252	252 126	25
7	Benzo(a)pyrene	19.84	252	252 126	50
8	Indeno(1, 2, 3-cd)pyrene	23.35	276	276 138	25
9	Dibenzo(a, h)anthracene	23.47	276	276 138	25
10	Benzo(g, h, i)perylene	23.93	278	278 139	25

[a] M+ : Molecular ion
[b] MDL : Method detection limits (unit : ng/sheet)

2.4 정확도 검증

본 시료를 분석하기에 앞서 US NIST (National Institute of Standard & Technology)의 표준물질 (Standard Reference Material)인 SRM 1649 (urban dust/organics)를 분석함으로써 본 실험실의 QC (quality control) test를 수행하였다(표 3). 그 결과 SRM 1649에 농도(Certified concentration)가 명시되어 있는 benzo(a)anthracene, benzo(a)pyrene, benzo (g, h, i)perylene, indeno(1, 2, 3-cd)pyrene 및 fluoranthene 등 5가지 물질과 참고농도(reference concentration)로 보고되어 있는 PAHs 중 본 실험의 분석 대상이 아닌 triphenylene과 측정되지 않은 dibenzo (a, h) anthracene을 제외한 모든 PAHs가 검출되었다. 농도가 명시된 5가지 PAHs들은 target value의 68% ~ 89%로 측정되었고 benzo(a)anthracene은 67.9%로 이중 가장 낮은 값으로 측정되었다. SRM 1649에 참고농도로 나타낸 나머지 PAHs의 농도를 비교한 결과 모두 102 ~ 118%의 범위를 나타내고 있어 비교적 정확한 결과를 보여주고 있었다. 검출된 9종의 PAHs의 상대표준편차값도 3.0% ~ 12.6%의 범위로 상당히 재현성 있는 결과를 나타내고 있다.

3. 결과 및 고찰

3.1 분진의 오염도 및 입경별 농도분포

신촌의 한 지역에서 48시간 또는 72시간을 주기로 하여 매달 주 2 ~ 3회씩 약 1년간(1994 ~ 1995) 포집한 부유분진의 오염도는 표 4와 같다. 계절별 부유분진의 총 오염도는 봄철이 224.9 μg/m³으로 가장 높았으며 봄 > 겨울 > 가을 > 여름의 순으로 분진 오염도가 낮아졌다. 이와 같은 결과는 봄철 황사현

Table 3. The analytical results of NIST SRM 1649. (Unit : μg/g (n = 6))

Compounds	Certified value	This work		Precision RSD (%)	Accuracy (%)
		Mean	Range		
Fluoranthene	7.1[a]	6.3	5.9 ~ 6.9	6.5	88.7
Pyrene	7.2[b]	7.4	6.6 ~ 8.2	11.2	102.4
Benzo(a)anthracene	2.6[a]	1.8	1.4 ~ 2.0	8.6	67.9
Chrysene	3.6[b]	4.3	3.8 ~ 4.6	7.8	118.2
Benzo(b)fluoranthene	6.2[b]	6.5	5.8 ~ 6.9	6.2	105.0
Benzo(k)fluoranthene	2.1[b]	2.4	2.1 ~ 2.9	12.6	113.9
Benzo(a)pyrene	3.0[a]	2.3	2.1 ~ 2.5	4.3	76.4
Indeno(1, 2, 3-cd)pyrene	3.3[a]	2.5	2.0 ~ 3.0	9.6	75.6
Dibenzo(a, h)anthracene	*[c]	-	-	-	-
Benzo(g, h, i)perylene	4.5[a]	3.7	3.0 ~ 4.4	3.0	82.0

[a] certified value (by GC/FID) [b] reference value [c] not reported

Table 4. Seasonal concentrations of air particulates in Shinchon area. (Unit : μg/m³)

Size (μm)	Sep ~ Nov, 1994 (n = 9)		Dec, 1994 ~ Feb, 1995 (n = 9)		March ~ May, 1995 (n = 8)		June ~ Aug, 1995 (n = 7)		Annual (n = 33)	
	Mean ± S.D.	%	Mean ± S.D.	%	Mean ± S.D.	%	Mean ± S.D.	%	Mean ± S.D.	%
10.1 <	27.1 ± 7.9	19.1	25.4 ± 9.4	15.6	34.5 ± 20.0	15.3	10.9 ± 7.6	11.6	27.9 ± 14.5	16.7
4.1 ~ 10.1	25.5 ± 6.6	18.0	24.0 ± 7.1	14.7	51.0 ± 43.7	22.7	11.9 ± 8.2	12.6	31.8 ± 27.1	19.0
2.0 ~ 4.1	12.2 ± 4.2	8.6	12.8 ± 3.4	7.8	21.2 ± 17.7	9.4	5.5 ± 5.3	5.9	14.5 ± 10.8	8.7
1.2 ~ 2.0	13.4 ± 7.0	9.6	13.8 ± 4.4	8.4	19.2 ± 9.6	8.6	9.5 ± 11.2	10.1	14.9 ± 7.9	9.0
0.68 ~ 1.2	16.0 ± 7.6	11.3	16.1 ± 6.0	9.9	20.0 ± 7.8	8.9	13.5 ± 17.7	14.4	17.1 ± 8.4	10.3
0.38 ~ 0.68	15.9 ± 6.5	11.2	15.9 ± 6.0	9.8	19.3 ± 6.4	8.6	9.6 ± 12.7	10.2	16.1 ± 7.1	9.6
< 0.38	31.9 ± 9.7	22.5	55.2 ± 16.4	33.8	59.6 ± 27.8	26.5	33.1 ± 15.4	35.2	44.5 ± 20.4	26.7
Total	141.9 ± 41.1	100	163.2 ± 33.5	100	224.9 ± 102.6	100	94.0 ± 77.0	100	161.6 ± 59.2	100

n : Number of sheet

상과 겨울철 난방에 의한 영향을 받는 우리 나라의 일반적인 대기 분진오염도의 특성을 잘 반영하는 결과로 이번 시료채취 기간동안에 황사 현상이 있어 봄철 오염도가 특이적으로 높았다고 할 수 있다.

한편, 이러한 대기 부유분진의 입경별 분포 특성을 대수분포화시킨 단위입경당의 농도로 표현해 보면 그림 1과 같다. 여기서 dC/Ct는 전체입경중 주어진 입경에서의 분진농도($\mu g/m^3$)와 총분진량($\mu g/m^3$)이며, dLogDp는 대수변환시킨 각 층에 포집되는 부유입자들의 입경(μm)이다.

연소지 오염원으로부터 발생된 분진의 질량 분포는 약 0.1 μm 입경주위에서 피크를 이룬다고 알려져 있으며(Hildemann *et al.*, 1991), 폐 및 폐포까지 침착되는 입경 1.1 μm 이하의 분진은 전체분진의 54 %를 차지한다고 알려져 있다(Leaderer *et al.*, 1978). 그간 우리 나라의 대기분진의 입경분포 유형은 입경 2.1 μm을 기준으로 이산형(bimodal)의 분포를 한다는 것 외에도 총 분진량의 약 30%가 입경 1 μm 이하에 분포하며 그 비율은 겨울철이 여름철에 비해 높다고 알려져 있다(한의정, 1986). 또한, 기관지나 폐포에까지 침착될 수 있는 분진의 비율은 전체 분진의 각각 45%와 30%를 차지하고 있다(이용근 등, 1985).

주로 상업과 교통혼잡지역으로 알려져 있는 이 지역 분진의 단위 입경별 분포 특성은 다른 도시 대기와 마찬가지로 입경 2.1 μm을 사이로 하여 이산형(bimodal)의 분포를 나타내고 있음을 이전 연구에서 보고한 바 있다(박성은과 정 용, 1992). 이번 조사결과에서도 입경 분포 특성은 2.1 μm을 기준으로 하여 이산형의 분포를 보이고 있으나 계절별로 큰 차이가 있었다. 특히, 다른 계절과는 달리 봄철의 경우 4.1~10.1 μm 영역의 조대입자가 큰 부분을 차지하고 있었으며 겨울철의 경우 0.38 μm 주변의 미세입자가 큰 봉우리의 형태를 이루고 있었다. 가을철의 경우에는 겨울철과 유사한 분포형태를 띄나 2.1 μm 이하의 미세입자쪽이 겨울에 비해 적어 봄부터 계절을 거듭할수록 점차 조대입자의 비율이 낮아지면서 겨울철의 미세입자의 비율이 증가하는 쪽으로 변해가는 과정을 볼 수 있다.

대기 중 분진의 질량분포를 파악하기 위한 가장 일반적인 방법은 분진의 입경과 포집된 분진의 누적질량과의 관계를 알아보는 것으로(Lee, 1972) 이

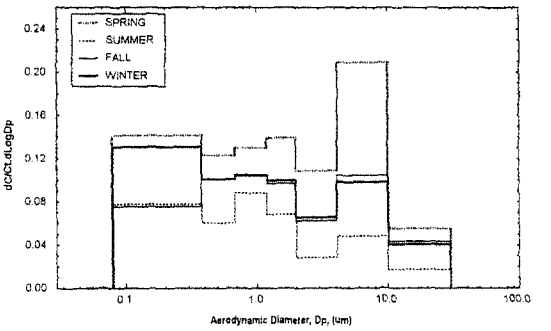


Fig. 1. Seasonal aerodynamic diameter distributions of air particulates in Shinchon area.

는 각 유효입경크기(effective cutoff diameter, ECD)를 y축으로 하는 로그 스케일과 백분율(%)로 표시된 x축의 각 ECD 이하의 누적질량의 함수로서 표현된다(그림 2). 대부분의 분진 입경분포는 로그형의 정규분포를 띄며 입자크기의 중앙값(mass median diameter, MMD)은 50% 질량 누적점이라고 본다. 또한, 기하 표준편차(geometric standard deviation; σ_g)는 대략 이러한 분포의 기울기에 해당되며, 그 값은 분진 입경의 50%에 해당하는 값에 대한 84% 값의 비로 찾을 수 있는데, 이 값은 주어진 분진 입경 범위에서의 퍼짐 정도와 변화 정도를 나타내 준다(Katz and Chan, 1980; Pierce and Katz, 1975).

그림 2는 이번 연구 기간동안 조사된 분진의 입경별 누적분포로써 분진 누적량과 입경간에는 선형적인 관계가 있다는 것을 확인할 수 있었으며 이를 통해 표 5와 같은 분진의 계절별 MMD와 σ_g를 구할 수 있었다. 여기서 MMD 값이 크다는 것은 분진의 전체 농도중에서 분진 입경이 큰 입자들이 상대적으로 많이 존재한다는 것을 의미하는데, 이 지역 분진의 MMD는 연간 평균 1.6 μm으로 조사되었다. 계절적으로는 겨울철이 여름철에 비해 약간 작은 것으로 보아 겨울철 인위적 발생원에서 생성되는 미세분진의 량에 전체분진의 영향을 받으나 계절적으로 큰 차이는 없는 것을 알 수 있다. 또한 σ_g가 계절적으로 큰 차이를 보이지 않아 계절적 오염도의 분포폭은 일정하다는 것을 알 수 있었다.

여기서 한 가지 특이할 점은 봄철 분진의 오염도는 중국에서 불어오는 황사입자에 상당한 영향을 받으나 MMD 값은 크게 변하지 않았다는 것이다.

Table 5. Mass median diameter (MMD) and geometric standard deviation (σ_g) of air particulates in Shinchon area.

Seasons	No. of sample	Total mass (μg/m³)	MMD (μm)	σ_g (μg/m³)	≤ 1 μm[a]	≤ 2 μm[b]
					Cumulative %	Cumulative %
Spring	8	224.9	1.63±0.33	5.55±0.64	35.7±6.7	55.3±5.2
Summer	7	94.0	1.58±0.01	5.53±0.01	37.5±2.9	56.4±0.6
Fall	9	141.9	1.60±0.10	5.84±0.28	37.6±1.8	55.8±1.5
Winter	9	163.2	1.54±0.03	5.63±0.19	38.7±0.7	56.9±0.5
Average	33	161.6	1.59±0.16	5.64±0.35	37.4±3.2	56.1±2.4

[a] Cumulative concentration of less than 1 μm particle diameter
[b] Cumulative concentration of less than 2 μm particle diameter

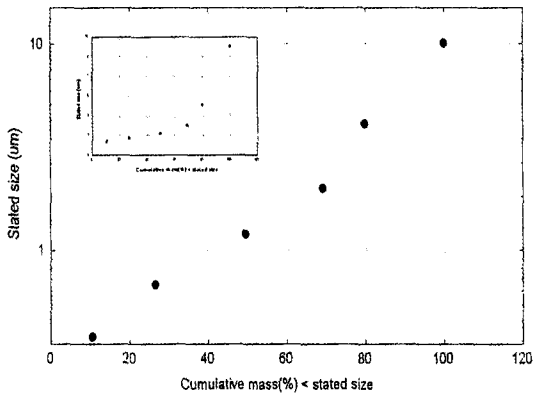


Fig. 2. Least squares plot of average cumulative mass of air particulates in Shinchon area.

즉, 자연적인 발생원에서 기인하는 큰 입자이기 때문에 MMD를 높일 것이라는 당초 예상과는 달리 큰 입자의 증가폭만큼 미세입자의 량도 상대적으로 증가하여 전체 분진의 MMD에는 큰 영향을 주지 않은 것으로 판단되었다.

한편, 대기 중 분진의 MMD에 관한 그동안의 다른 연구들을 조사해보면 캐나다 도심 대기의 경우 당시 총분진의 량이 67.2~108.1 μg/m³이었을 때 MMD는 평균 3.0 μm (1.5~4.3 μm)으로 조사된 바 있으며 (Pierce and Katz, 1975), 산업화된 도시에서는 2.4~3.3 μm으로 보고된 바 있다 (Hamilton *et al.*, 1980). 국내의 경우 흑석동의 대기분진의 MMD는 3.8 μm인 것으로 (손동헌 등, 1986), 불광동의 대기분진의 MMD는 평균 3.2~3.5 μm이며, 황사현상시 4.8 μm로 증가함을 보고한 바 있다 (이민희 등, 1988; 한의정 등, 1986).

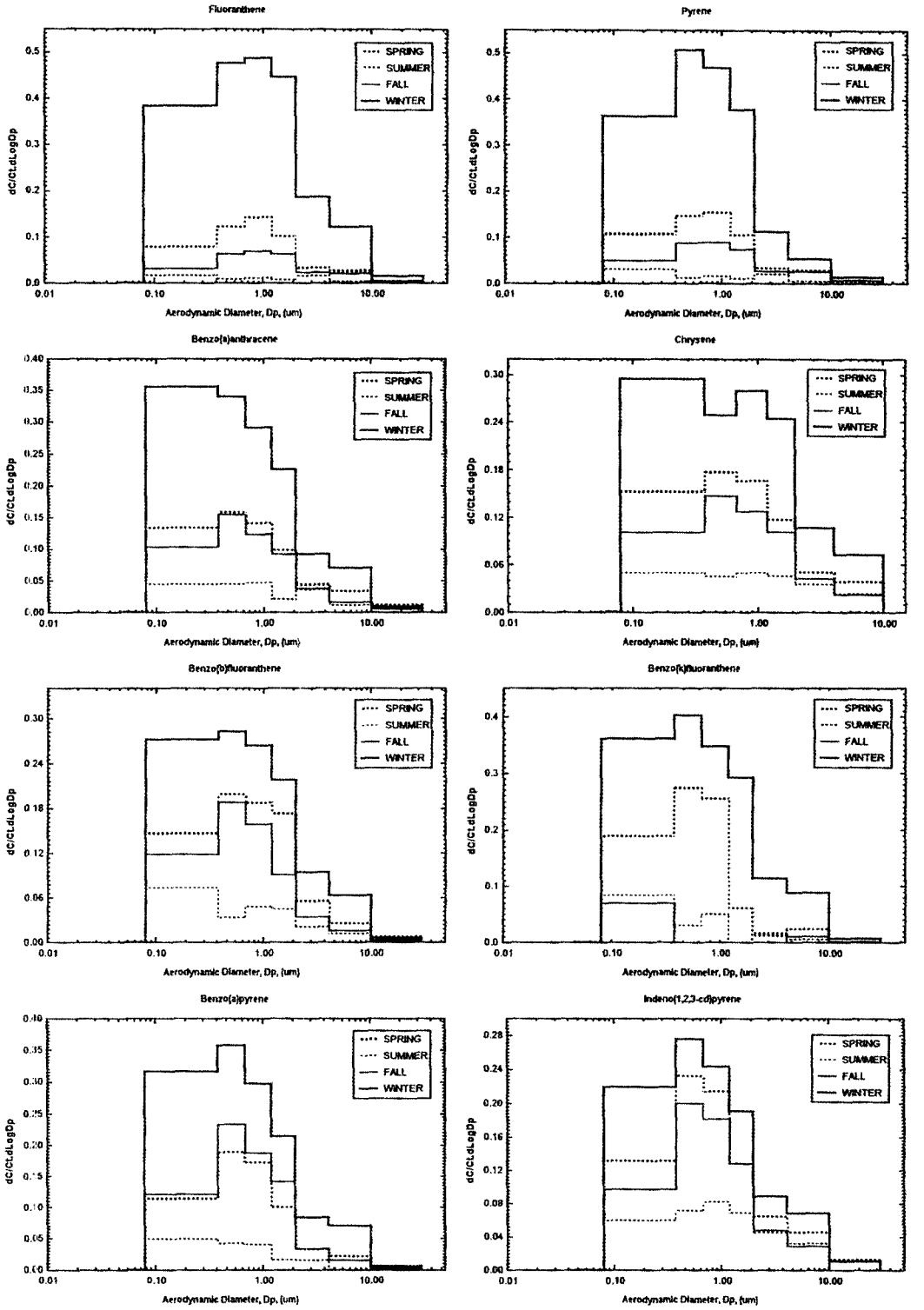
이상의 연구결과들과 비교하여 볼 때, 이번 연구는 입경 2 μm 이하의 입자가 누적농도의 약 50%를 차지하고 있어 다른 연구결과에 비해 분진의 오염도도 높을 뿐만 아니라 MMD도 낮아 이 지역 대기분진은 교통 혼잡지역이라는 특성으로 인한 차량 발생원에 의해 미세 분진이 큰 영향을 받고 있다고 평가해 볼 수 있다.

3. 2 PAHs의 입경별 농도분포

입경과 관련된 PAHs의 농도는 시료채취 지역의 위치와 계절, 배출원과 관련되어 있다 (Pierce and Katz, 1975). 그동안의 국내 연구보고에 의하면 대기 중 PAHs 오염도는 2.0 μm을 기준으로 한 미세 입자에 전체농도의 90% 이상이 존재하며, 여름철에 비해 겨울철에 높은 오염도를 보이는 특성을 갖고 있다 (조기철 등, 1994; 박성은과 정 용, 1992; 손동헌 등, 1991).

7단계의 입경별 PAHs의 오염도 분포를 조사한 본 연구 결과를 그림 3에 나타내었다. 벤젠 고리가 4개인 fluoranthene, pyrene, chrysene, benzo(a)anthracene는 대부분 디이젤 차량 등에서 배출되는 것으로 알려져 있으며 상온에서 가스상으로도 약 50%가 존재한다. Benzo(b)fluoranthene, benzo(k)fluoranthene, benzo(a)pyrene, dibenzo(a, h)anthracene, benzo(g, h, i)perylene과 indeno(1, 2, 3-cd)pyrene은 대기 중에서 주로 입자상 물질로 존재하며 동물실험결과 강한 발암성을 나타내는 것으로 알려져 있다.

그림에 나타낸 바와 같이 각 PAHs는 부유분진과는 다른 입경분포 형태를 띄고 있음을 알 수 있는데 주로 0.39~0.68 μm의 입경에서 피크를 이루는


Fluoranthene
Pyrene
Benzo(a)anthracene
Chrysene
Benzo(b)fluoranthene
Benzo(k)fluoranthene
Benzo(a)pyrene
Indeno(1,2,3-cd)pyrene
SPRING
SUMMER
FALL
WINTER
dC/Ct.dLogDp
Aerodynamic Diameter, Dp, (um)

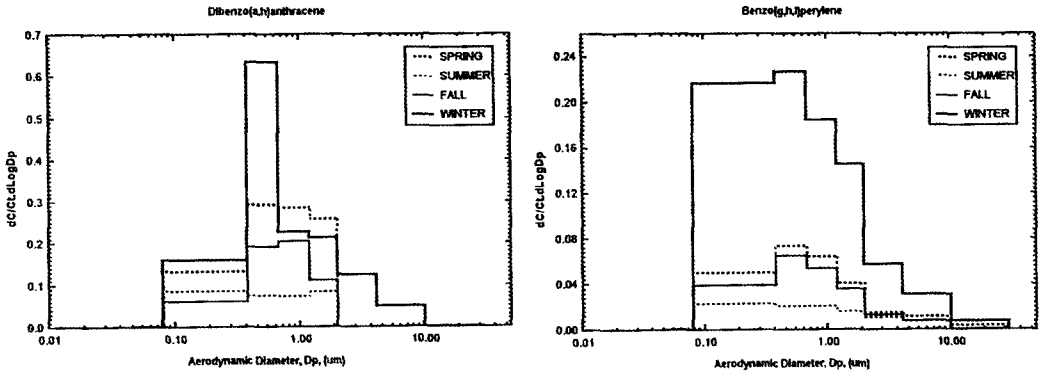


Fig. 3. Size distributions of PAHs measured in traffic area.

일산형 분포를 나타내고 있다. 계절적으로도 분포의 형태는 유사하나 겨울철에 높은 농도를 보이고 있으며 다만 fluoranthene만이 다른 PAHs와는 다른 0.69~1.3 μm 입경을 정점으로 하는 일산형의 분포를 나타내었다.

이 연구에서는 가장 낮은 입경으로 분리할 수 있는 effective cutpoint가 0.38 μm로써 그 이하의 분진 입자에 대한 세부 입경분포는 파악할 수 없었으나 1 μm 이하의 세부입경에서 PAHs의 농도를 조사한 Venkataraman 등(1994)의 연구결과에 비추어 보면 작은 입경분포에서 이산형의 분포를 하고 있어 0.3 μm 이하의 세부 입경에 대한 PAHs 농도분포를 더 자세히 조사해 볼 필요가 있겠다.

PAHs 농도는 계절별로 그 값이 다르게 나타나는데 이는 오염원(배출원)의 종류와 양, 기온, PAHs 개개물질의 물리적 · 화학적 성질 등에 따른 복합적인 요인에 의한 것이다. PAHs 농도는 겨울철에 65~75%가 높으며, MMD는 여름이 겨울보다, σ_g는 겨울이 여름보다 높고 또한 benzo(a)pyrene 함량이 여름에서 겨울철로 갈수록 증가하고 그 결과로 인해 MMD가 겨울철에 낮아진다는 연구결과들이 있다(Menichini, 1992; De Maio and Corn, 1966).

이번 연구에서 조사된 각 PAHs의 MMD 값과 σ_g을 표 6에 나타내었다. 대부분의 PAHs가 사계절 모두 1 μm 이하의 MMD를 나타내며 계절적으로는 여름철이 가장 높은 값을 보이는 일반적인 특성을 나타내고 있었다. 이 가운데 fluoranthene, pyrene과 chrysene 등은 여름철 MMD가 1 μm 이상으로 높아져 계절적으로 여름에 차이를 보이며 그 외 봄, 가을, 겨울에는 각 물질별로 MMD의 변동에 큰 차이가 없었다고 볼 수 있다.

여기서 황사와 관련된 또 하나의 특징은 dibenzo(a, h)anthracene을 제외한 대부분의 PAHs들이 봄에 가장 낮은 MMD를 보이고 있다는 사실이다. 이번 시료채취가 봄철 황사현상시 이루어진 까닭에 계절별 평균 분진 농도는 겨울철보다 봄철이 더 높았으며 MMD는 겨울철에 가장 낮았다. 그러나 PAHs의 농도는 겨울철에 가장 높았는데도 MMD는 겨울보다 봄에 더 낮게 나타난 것이다. MMD가 낮다는 것은 호흡성 먼지에 상대적으로 PAHs가 많이 존재한다는 것을 의미하는데 특이하게 봄에 가장 낮은 것을 볼 때 미세 황사입자에 PAHs가 많이 함유되어 있음을 알 수 있으며, 이는 최근에 많이 대두되고 있는 PAHs의 장거리 이동을 의심해 볼 수 있다.

물질별로는 벤젠고리 4개 이하보다 5개 이상의 PAHs가 평균적으로 MMD가 낮았으며 dibenzo(a, h)anthracene은 겨울철 MMD가 0.25 μm로 가장 낮고 여름철에 비해 현격하게 낮아져 겨울철 난방에 의한 영향을 많이 받는 것을 알 수 있었다.

한편, 유효입경 10.1 μm 이하 분진중에 함유된 입자상 PAHs 중 1 μm 이하의 입경에서 50~70%를 차지하고 있으며, 입경 2 μm 이하의 입경에는 60~90%가 함유되어 있는 것으로 나타났다. 이는 1.0 μm이하의 PAHs 농도가 전체의 40~60%를 차지한다는 일부 조사보고(Pierce and Morris, 1975)와 비교해 볼 때 이 지역 미세 분진에 PAHs 함유량이 더

Table 6. Mass median diameter (MMD) and geometric standard deviation (σ_g) of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in air particulates.

Component	Seasons	MMD (μm)	σ_g (ng/m^3)	≤ 1 μm[a] Cumulative %	≤ 2 μm[b] Cumulative %
Fluoranthene	Spring	0.66±0.02	3.89±0.11	60.3	77.6
	Summer	1.26±1.32	2.99±3.05	41.7	63.6
	Fall	0.79±0.16	3.78±0.36	55.9	73.6
	Winter	0.70±0.28	3.73±0.48	58.6	76.6
Pyrene	Spring	0.63±0.03	4.13±0.21	61.2	77.9
	Summer	1.18±1.24	3.15±3.22	44.2	65.1
	Fall	0.74±0.15	4.03±0.37	57.1	74.0
	Winter	0.67±0.29	3.82±0.48	59.5	77.2
Benzo(a)anthracene	Spring	0.66±0.08	4.54±0.38	59.4	75.0
	Summer	0.93±0.95	3.84±3.87	52.0	69.6
	Fall	0.57±0.16	4.26±0.68	62.7	79.1
	Winter	0.59±0.26	4.15±0.47	62.1	78.7
Chrysene	Spring	0.66±0.06	4.36±0.16	59.5	75.5
	Summer	1.11±1.12	3.72±3.72	47.2	65.2
	Fall	0.63±0.13	4.10±0.54	60.9	77.7
	Winter	0.75±0.20	3.59±0.29	57.5	76.0
Benzo(b)fluoranthene	Spring	0.62±0.10	3.98±0.33	61.7	78.8
	Summer	0.90±0.98	3.31±3.32	52.7	72.4
	Fall	0.42±0.09	4.57±0.33	69.3	84.8
	Winter	0.61±0.25	3.94±0.46	61.7	79.0
Benzo(k)fluoranthene	Spring	0.36±0.13	4.46±0.37	72.8	88.6
	Summer	0.71±0.94	3.13±3.41	56.2	78.3
	Fall	1.90±1.58	2.87±2.15	31.2	53.0
	Winter	0.59±0.27	3.98±0.37	62.5	79.6
Benzo(a)pyrene	Spring	0.49±0.04	4.50±0.58	66.1	81.9
	Summer	0.54±0.55	3.56±3.57	66.8	85.4
	Fall	0.46±0.08	4.24±0.56	68.2	84.6
	Winter	0.55±0.28	4.21±0.51	63.9	80.3
Indeno(1, 2, 3-cd)pyrene	Spring	0.54±0.03	4.18±0.15	64.5	81.0
	Summer	1.03±1.04	3.82±3.82	49.3	66.9
	Fall	0.55±0.11	4.02±0.24	64.7	81.6
	Winter	0.63±0.27	4.15±0.49	60.5	77.1
Dibenzo(a, h)anthrathene	Spring	0.50±0.02	3.37±0.10	69.6	89.0
	Summer	0.54± -	3.21± -	-	-
	Fall	0.45±0.10	3.40±0.30	72.3	91.6
	Winter	0.25±0.59	6.83±16.00	67.0	82.4
Benzo(g, h, i)pyrene	Spring	0.55±0.01	4.65±0.21	63.2	78.5
	Summer	0.90±0.92	4.00±4.01	52.5	69.5
	Fall	0.50±0.09	4.50±0.49	66.9	82.1
	Winter	0.58±0.24	4.26±0.45	62.3	78.6

[a] Cumulative concentration of less than 1 μm particle diameter
[b] Cumulative concentration of less than 2 μm particle dia

크다는 것을 알 수 있다.

표. 7은 그동안 여러 지역의 연구자들에서 조사된 각 PAHs에 대한 MMD를 본 연구결과와 비교·정리한 것이다.

이 가운데 PAHs의 입경별 MMD에 대한 가장 오래된 연구로서 헝가리의 Budapest에서 조사된

Table 7. Mass median diameter (MMD) as measured in different investigations.

PAHs \ Country	In this study (n=11)		Budapest, Hungary[1] (n=3)	City, Canada[2] (n=20)	Suburban, Canada[3] (n=25)		City, Belgium[4] (n=2)	Urban / Rural, Belgium[5] (n=4)		Tunnel, U.S[6] (n=2)
	MMD	σ_g	MMD	MMD	MMD	σ_g	MMD	MMD	MMD	MMD
Fluoranthene	0.59	5.01	–	–	–	–	–	–	–	0.16, 0.10
Pyrene	0.47	5.77	–	–	–	–	–	–	–	0.06, 0.09
Benzo(a)anthracene	0.44	5.93	–	–	1.6~2.4	2.1~3.2	–	–	–	0.10, 0.08
Chrysene	0.50	5.59	–	–	1.6~2.7	1.9~2.9	–	–	–	0.17, 0.08
Benzo(b)fluoranthene	0.37	6.06	–	–	–	–	–	0.58, 0.70	0.96, 1.00	0.26, 0.07
Benzo(k)fluoranthene	0.60	4.89	–	0.7	0.3~2.9	2.8~12.0	–	0.12, 0.08		
Benzo(a)pyrene	0.41	5.44	0.3	0.6	0.3~2.6	2.6~11.7	0.5~0.9	0.58, 0.77	0.95, 0.86	0.20, 0.07
Indeno(1, 2, 3-cd)pyrene	0.61	4.72	–	–	–	–	–	–	–	0.06, 0.08
Dibenzo(a, h)anthracene	0.67	3.38	–	–	–	–	–	–	–	0.21, 0.07
Benzo(g, h, i)perylene	0.44	5.57	–	–	1.2~2.0	2.3~3.3	–	0.53~0.71	0.72~0.97	0.13, 0.07

[1] by Casella sampler (Ref; Kertesz-Saringer *et al.*, 1971)
[2] by Andersen sampler with 4 stages (Ref; Albagli *et al.*, 1974)
[3] by Andersen sampler with 4 stages (Ref; Pierce and Kartz, 1975)
[4] by Andersen sampler with 8 stages (Ref; De Wiest, 1978)
[5] by Andersen cascade impactor (Ref; Van Cauwenberghe, 1986)
[6] by Hering Low-pressure impactor (Ref; Venkataraman *et al.*, 1994)

benzo(a)pyrene의 MMD는 0.3 μm였으며 Van Cauwenberghe (1986)의 연구에 의하면 도시지역에 비해 시골지역에서 PAHs의 MMD는 높아 도시지역의 인위적 발생원에 의한 대기오염 영향을 받는 것으로 알려져 있다. 이번 조사결과 우리 나라 도시 대기 PAHs의 MMD는 캐나다를 비롯한 여러 도시 지역에서 조사된 MMD와 비슷하거나 보다 낮은 수준이라고 할 수 있는데, Tunnel (Venkataraman *et al.*, 1994)에서 조사된 값보다는 대부분 높은 것을 확인할 수 있었다. 즉, 이 지역의 대기 중의 PAHs는 가솔린 및 디젤 차량 등 인위적 발생원에 의해 영향을 많이 받는 대표적인 도심의 특성을 나타내고 있으나, 대기확산 등에 의한 기류의 이동이 제한되어 있는 Tunnel 내에서보다는 차량배출로 인한 영향을 적게 받고 있다고 해석된다.

이 외에 우리 나라에서도 지역적인 특성에 따라 PAHs의 오염도 및 MMD는 차이가 있을 것으로 예상되는데 신촌 지역과 불광지역에서의 중금속 성분의 MMD 연구에서도 신촌지역이 낮은 것으로 조사되어 (임영욱과 정 용, 1986) 인위적 오염원에서 발생되는 오염물질 (Pb, Fe, Zn, SO_4^{2-})의 경우 일반적으로 낮은 MMD를 가진다고 결과와 일치하고 있다 (Natusch and Wallace, 1974), 따라서 이 번 조사결과 분석된 PAHs의 MMD는 약 0.5 μm 정도로서 호흡기 기관내의 영향은 매우 클 것으로 예상되나 교통지역이 아닌 다른 지역일 경우 다른 양상을 나타낼 수도 있다고 판단된다.

4. 결 론

도시 대기의 차량증가로 인한 PAHs의 배출과 거동이 매우 중요하게 다루어지고 있는 가운데 교통혼잡지역인 신촌의 한지역에서 대기 중 분진의 입경별 분포 및 분진중 함유된 PAHs의 입경별 오염분포를 파악하였다.

그 결과 분진의 경우 봄부터 계절을 거듭할수록 점차 조대입자의 비율이 낮아지면서 겨울철의 미세입자의 비율이 증가하는 쪽으로 변하는 분포를 보이고 있었으며, 이 지역의 MMD는 연간 평균 1.6 μm으로 조사되었다. 분진의 MMD가 겨울철에 가장 낮고 여름철과 큰 차이가 없었다는 특징을 갖는 반면, PAHs의 경우 대부분이 사계절 모두 1 μm 이하의 MMD를 나타냈으며 봄철에 가장 낮은 MMD값을 보였다. 그리고 PAHs 가운데에는 벤젠고리 5개 이상의 화합물이 고리 4개 이하의 PAHs보다 평균적으로 MMD가 낮았으며, dibenzo(a, h)anthracene은 겨울철 MMD가 여름철에 비해 현격하게 낮아져 난방에 의한 영향을 고려해 볼 수 있었다. 이상의 결

과를 토대로 이 지역의 PAHs 개개물질의 입경별 오염특성은 교통기관의 연소배출물과 난방에 영향을 많이 받고 있으며 그외 황사에 의해서도 미세입자에서의 PAHs 농도가 영향을 받는다는 것을 알 수 있었다.

또한 PAHs의 MMD에 관한 이번 결과수준을 국내의 다른 자료가 조사된 바 없어 비교할 수는 없었으나 캐나다를 비롯한 여러 다른 도시 지역에서 조사된 MMD값과 비교해 볼때에 매우 낮은 수준이라고 할 수 있다. 따라서 이 지역 분진의 경우 미세입자에 함유된 PAHs의 비율이 훨씬 높아 이를 호흡하는 지역주민의 경우 만성적인 노출로 인한 호흡기관내 영향이 우려된다. 이러한 인위적 오염원에서 발생하는 오염물질의 경우 일반적으로 낮은 MMD를 보이고 있어 PAHs와 같은 미량오염물질에 대한 인체 영향은 지속적으로 조사되어야 할 것이며 이번 연구를 바탕으로 PAHs의 입경별 폐포침착(lung dosimetry)에 대한 추후 연구가 진행될 수 있을 것이다.

감 사

이 논문은 1994년 학술진흥재단의 대학부설연구소 연구과제 연구비에 의하여 연구되었으며 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

박성은, 정 용 (1992) 서울시 대기부유분진의 농도와 다환방향족 유기물질에 의한 발암위해성, 한국대기보전학회지, 8(40), 247-256.

백성옥, 최진수 (1996) 환경대기 중 다환방향족 탄화수소의 출현양상과 거동 (1) -지역적 및 계절적 농도분포, 대한 환경공학회지, 18, 465-480

손동헌, 강춘원 (1986) 대기 중 중금속의 입경분포에 관한 연구, 한국대기보전학회지, 2(3), 57-63.

신훈종, 이태정, 김동술 (1996) 대기부유분진중 미량 금속원소의 입경별 농도분포에 관한 연구, 한국대기보전학회지, 12(1), 67-77.

이민희, 한의정, 원양수 (1988) 황사현상이 분진의 입도분포와 화학조성에 관한 연구, 한국대기보전학회지, 4(2), 57-66.

이용근, 김만구, 원정호 (1985) Andersen 시료채취기를 이용한 도시대기 중 부유입자상 물질의 입도분포 측정, 한국대기보전학회지, 1, 93-98.

이태정, 김동술 (1997) 수원지역 입자상 오염물질의 오염원 기여도의 추정, 한국대기보전학회지, 13(4), 285-296.

임영욱, 정 용 (1989) 호흡성 분진중의 중금속 오염도에 관한 조사연구, 한국대기보전학회지, 5(1), 68-78.

정 용, 신동천, 박성은, 황만식, 이 현 (1995) 대기 부유분진중 발암성 유기추출물의 화학적 조성 및 돌연변이원성, 환경성 발암원 돌연변이학회지, 15(2), 131-139.

조기철, 이승일, 김달호, 허귀석, 김희강 (1994) 도시대기부유분진중 다환방향족 탄화수소의 농도 및 입경분포 특성, 한국대기보전학회지, 10(1), 57-63.

천만영, 조기철, 여현구 (1997) 도시 대기 중에 부유하는 미세입자중 음이온의 농도분포 특성, 한국대기보전학회지, 13(1), 1-7.

한의정, 정 용, 권숙표 (1986) 한 도시 분진의 유해성 입도분포에 대한 조사 연구, 예방의학회지, 19(1), 130-136.

환경부 (1997) 환경백서.

Albagli, A., H. Oja and L. Dubois (1974) Size-distribution pattern of polycyclic aromatic hydrocarbons in airborne particulates, Environ. Lett., 6, 241-251.

Bjorseth, A. (Ed.) (1983) *Handbook of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons*, M. Dekker, New York.

De Wiest, F. (1978) Any factors influencing the dispersion and the transport of heavy hydrocarbons associated with airborne particles, Atmos. Environ., 12, 1705-1711.

DeMaio, L. and M. Corn (1966) Polynuclear aromatic hydrocarbons associated with Particulates in Pittsburgh Air, J. Air Pollut. Contr. Assoc., 16, 67-71.

Grimmer, G. (Ed.) (1983) *Environmental Carcinogens*: Polycyclic Aromatic Hydrocarbons, CRC Press, Boca Raton, FL.

Hildemann, L.M., G.R. Markowski, M.C. Jones and G.R. Cass (1991) Aerosol, Sci. Technol., 14, 138-152.

Kartz, M. and C. Chan (1980) Comparative distribution of eight polycyclic aromatic hydrocarbons in airborne particulates collected by conventional high-volume sampling and by size fractionation, Environmental Science & Technology, 14(7), 838-843.

Kertesz-Saringer, M., E. Meszaros, and T. Varkonyi (1971) On the size distribution of benzo(a)pyrene contain-

ing particles in urban air, Atmos. Environ., 5, 429-431.

Leaderer, BP, DM Bernstein, JM. Daisey, MT. Kleinman, TJ. Kneip, EO. Knutson, M. Lippman, PY. Lioy, KA Rahn, D. Sinclair, RL. Tanner, and GT. Wolff (1978) Summary of the New York summer aerosol study (NYSAS), JAPCA, 28(4), 321-7.

Lee, R.E. (1972) The size of suspended particulate matter in air, Science, 178, 567-575.

Menichini, E. (1992) Urban air pollution by polycyclic aromatic hydrocarbons: Levels and sources of variability, The Science of the Total Environment, 116, 109-135.

National Academy Science (1983) *Polycyclic Aromatic Hydrocarbons*: Evaluation of Sources and Effects, National Academy press, Washington DC.

Natuch, D.F.S. and J.R. Wallace (1974) Urban aerosol toxicity: The influence of particle size, Science, 186, 41(65), 695-699.

Nielsen, P.A. (1992) Mutagenicity studies on complex environmental mixtures: selection of solvent system for extraction, Mut. Res., 276, 117-123.

NIOSH (1990) *Manual of Analytical Method*, Ohio, NIOSH.

National Research Council (1983) *Polycyclic Aromatic Hydrocarbons*, National Academy Press, Washington D.C.

Pierce, R.C., and K. Morris (1975) Dependency of polynuclear aromatic hydrocarbon content on size distribution of Atmospheric aerosols, Environmental Science & Technology, 9(4), 347-353.

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.

Santodonato, J., P. Howard, and D. Basu (1981) *Health and Ecological Assessment of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons*, Center for Chemical hazard Assessment Syracuse Research Corporation Syracuse, New York 13210.

US EPA (1996) Air Quality Criteria for Particulate Matter, Office of Research and Development Washington D.C. 20460, EPA/600/P-95/ø ø 1bF Vol. 1, 3-80~3-83.

Van, C.K. (1986) Sampling, size distribution, reactivity and analysis of organic aerosol constituents, In Aerosols, Research, Risk Assessment and Control Strategies Lee S.D. *et al.* Eds, Lewis Publishers, Cheisea, Michigan. Printed in USA, 151-171.

Venkataraman, C., J.M. Lyons, and S.K. Friedlander (1994) Size distributions of polycyclic aromatic hydrocarbons and elemental carbon. 1. Sampling, Measurement Methods, and Source Characterization, Environmental Science and Technology, 28, 555-562.

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, 203.

WHO (1987) *Polynuclear Aromatic Hydrocarbons* (PAHs), In *Air Quality Guideline for Europe*. WHO Reg. Pub., Eur., Series No. 23, Ch. 11, 105-117.