

## 도시 대기 중 PM<sub>10</sub>에 함유된 다환방향족탄화수소의 농도분포특성과 주요 영향인자

### Characteristics of and Affecting Factors on the Concentrations of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons Associated with PM<sub>10</sub> in the Urban Atmosphere

최진수·백성옥\*

영남대학교 토목도시환경공학부 대기환경연구실  
(2000년 10월 10일 접수, 2002년 10월 16일 채택)

Jin-Soo Choi and Sung-Ok Baek\*

*School of Civil, urban, and Environ. Eng., Yeungnam University, Kyungsan 712-749, Korea*

(Received 10 October 2000, accepted 16 October 2002)

#### Abstract

The atmospheric concentrations of particulate polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) associated with PM<sub>10</sub> were determined in Taegu metropolitan area. Sampling was undertaken every five days throughout one year period from 1993 to 1994 at four sites, representing a residential, a commercial, an industrial, and a sub-urban area, respectively. Benzo (e) pyrene, benzo (k) fluoranthene, and chrysene were found to be the most abundant compounds during the study period. The concentrations of benzo (a) pyrene, one of carcinogenic PAHs, ranged 2.0~4.8 ng/m<sup>3</sup> in winter and 0.5~1.5 ng/m<sup>3</sup> in summer season, indicating a marked seasonal variation. It was found that there were very similar patterns in the relative profiles of PM<sub>10</sub>-bound PAH concentrations among the four sampling sites, while the absolute levels of each PAH were significantly different from each site. In addition, the patterns of summer to winter concentration ratios for each PAH were almost identical between the different sites. Despite difficulties due to the lack of good markers for specific sources in the target compounds, we were able to evaluate and describe the effects of vehicle emissions and space heatings, using relative profiles of PAHs, winter to summer (W/S) ratios, PAH-to-PAH ratios, and the result of principal component analysis. As a consequence, it was concluded that the vehicle emissions in urban and sub-urban areas are likely to be a major contributor for PAH loadings in the ambient atmosphere during the non-heating season, while the contributions of residential heating and local industrial oil burning emissions were highly significant in heating season.

**Key words** : PAHs, PM<sub>10</sub>, Benzo (a) pyrene, Vehicle Exhaust, Multivariate analysis

---

\* Corresponding author  
Tel : +82-(0)53-810-2544, E-mail : sobaek@yu.ac.kr

## 1. 서론

다환방향족탄화수소류 (Polycyclic Aromatic Hydrocarbons; PAHs (이하 PAH))는 불완전 연소과정에서 주로 생성되며 공기, 물, 토양 다양한 환경매체 내 어디에나 존재하고 있다. 현재까지 공기 중에는 대부분의 parent PAH를 포함하여 thia-, aza-, oxa-arenes, alkyl- 및 nitro-PAHs 등 약 500여 종류가 보고되고 있으나, 대부분의 PAHs 관련 연구들은 Benzo (a) pyrene (BaP) 및 몇몇 소수의 PAHs를 대상으로 수행되어 왔었다 (Tomatis, 1990). BaP는 이미 인체 발암성물질로 알려져 있으며 (WHO, 2000), 영국과 일본 등 선진국에서 국가 대기질기준이 설정되어 있기도 하다 (국립환경연구원, 2000; 백성욱과 김기현, 1998). 뿐만 아니라 독성평가와 관련된 여러 연구에서 제안되었던 개별 PAH에 대한 독성등가계수 (Toxic Equivalency Factors)는 학자마다 다소 차이가 있지만 (Petry *et al.*, 1996), 공통적인 사항은 dibenzo (a, h) anthracene (DahA), benzo (a) anthracene (BaA) 등도 BaP에 대한 상대적인 잠재독성계수가 1로서 BaP에 버금갈 정도로 그 독성이 상당한 것으로 평가되고 있다 (USEPA, 1993).

자동차 배기가스에서 배출되는 PAHs는 무엇보다도 연료에 함유된 PAHs 함량 및 연료 중의 방향족 화합물의 함량에 큰 영향을 받는다고 알려져 있다 (백성욱, 1999; Marr *et al.*, 1999). 또한 각종 연료첨가제의 불완전 연소과정에 의한 PAH 배출증가 가능성도 높다고 보고되고 있다 (Mi *et al.*, 1998). 따라서 차량통행에 의한 PAHs의 배출은 대부분의 도시 지역에서 전체 PAHs의 배출량에 상당한 점유율을 가질 것으로 추정된다 (Lim *et al.*, 1999).

한편, 미국에서의 PAHs 배출량 추정에 따르면 나프탈렌을 포함한 주요 16가지의 PAH에 대한 배출은 산불이나 가정에서의 목재연소 및 생활용품 사용 등 2~3가지 범주에 의한 PAH 배출량이 전체 배출량의 절반 이상을 차지하고 있는 것으로 보고된 바 있다 (USEPA, 1998). 우리나라의 경우 식생과 생활용품 등을 고려할 때 상당한 차이가 있지만, 근래에 발생한 대형 산불사고와 같은 에피소드를 제외하면 가정난방과 자동차에 의한 PAH의 배출은 상대적으로 큰 비중을 차지할 것으로 예상된다.

본 연구에서는 다양한 지역의 특성을 대변할 것으로 판단되었던 대구 및 인근의 교외지역을 포함한 4개 지점에서 1년의 기간에 걸쳐 채취된 환경대기 중 PM<sub>10</sub>에 함유된 16가지 입자상 PAH의 분석 자료를 통해 이들 화합물질에 대한 지역적 농도분포와 계절적인 농도변동 특성을 파악하고, 다른 지역에서 측정되었던 PAH의 농도분포 수준과 비교 고찰하고자 하였다. 또한 대기 중 입자상 PAHs 농도의 상대적인 profile, 겨울과 여름철의 농도 비, 특정 PAH간의 상대비 및 주성분분석 등 다양한 방법을 통해 지역별 및 계절별로 환경대기 중 PAH 농도 분포특성과 패턴에 미치는 영향을 차량이나 가정난방 등 도시지역의 주요 PAH 배출원의 특성과 결부시켜 평가하고자 하였다.

## 2. 재료 및 방법

본 연구는 1993년 12월부터 1994년 11월까지 1년 간에 걸쳐 그림 1에 나타난 바와 같이 대구시를 중심으로 대명동 (Site A-주거지역), 삼덕동 (Site B-상업/주거 복합지역), 노원동 (Site C-공업지역) 및 대구 근교에 위치한 경산시 대동 (Site D-교외지역) 등 토지이용도가 서로 달라 지역 특성이 상이할 것으로 예상되는 4개 지점을 선정하여 환경대기 중 PM<sub>10</sub> 시료를 채취하였다. 먼지시료는 석영섬유여지 (Whatman QM-A)와 PM<sub>10</sub> inlet (Graseby Andersen/GMW G1200)가 부착된 Hi-Vol 샘플러 (Sierra-Andersen 2000)를 이용하여 1.12 m<sup>3</sup>/min의 유량으로 채취하였다.

측정주기는 각 지점당 매월 임의로 한 주를 선정하고 일주일간 24시간 연속 채취를 원칙으로 하였으며, 각 지점당 매월 채취된 7개의 시료 중 강우 등에 의해 먼지농도가 현저히 낮은 먼지시료는 분석과정에서 제외시켜 측정 자료의 신뢰성과 대표성을 높이고자 하였다.

PM<sub>10</sub> 시료에 함유되어 있는 입자상 PAH 시료의 추출에는 Soxhlet 장치와 DCM 용매가 사용되었으며, 추출된 PAH 시료는 질소흐름 하에서 농축단계와 Water사의 Sep-Pak plus 실리카 미니컬럼 카트리지를 이용한 정제과정을 각각 거쳤다. 최종 시료는 분석을 용이하게 하기 위해서 아세토니트릴로

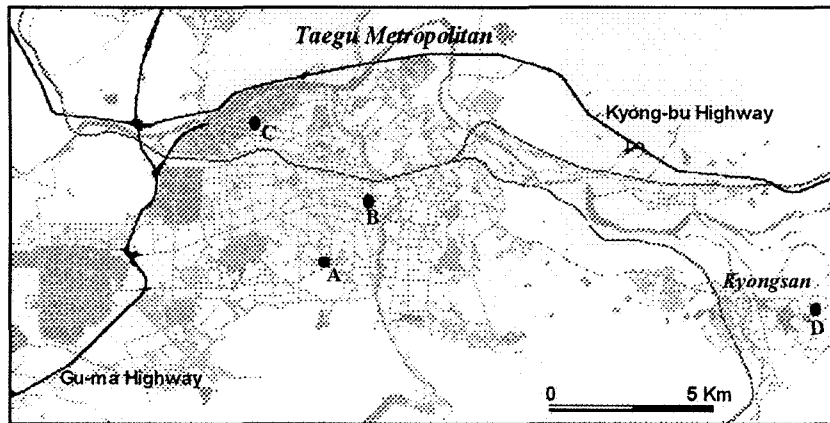


Fig. 1. Sampling sites for PAHs associated with PM<sub>10</sub>. (A-residential; B-commercial/residential; C-industrial; D-suburban areas)

용매변환시킨 뒤 자외선검출기와 형광검출기가 부착된 역상 HPLC 시스템 (Shimadzu HPLC System, Japan)에 도입되었다. 분석에 이용된 이동상은 아세트니트릴과 물의 혼합액으로 분당 1 mL의 유량으로 기울기 용리가 이루어졌으며, 컬럼은 C<sub>18</sub>이 충전된 Hypersil Green PAH (4.6 mm i.d. × 10 cm, Shandon, U.K.)가 이용되었다. 본 연구에서 사용하였던 HPLC를 이용한 PAH의 추출 및 분석방법, 추출능, 분석의 재현성 및 정밀성 등에 관한 보다 자세한 사항들은 선행 연구에 나타나 있다 (백성욱과 최진수, 1996; 백성욱 등, 1994).

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1 지역적 및 계절적 입자상 PAH의 농도분포 특성

본 연구에서 측정된 대구와 인근 교외지역 4개 지점에서 채취된 PM<sub>10</sub> 시료 중에 함유된 입자상 PAH의 평균농도와 편차 등은 각 물질의 약어와 함께 표 1에 나타내었다. 전반적인 PAH의 농도분포는 PM<sub>10</sub>의 농도와 비례하여 공업지역에서 가장 높은 농도를 보여주었다. 전반적으로 볼 때 측정된 PAHs 중에서 benzo (e) pyrene (BeP)가 가장 고농도로 나타났으며, pyrene (PYR)과 chrysene (CHRY) 등이 그 다음으로 높은 농도를 나타내었다. Anthan-

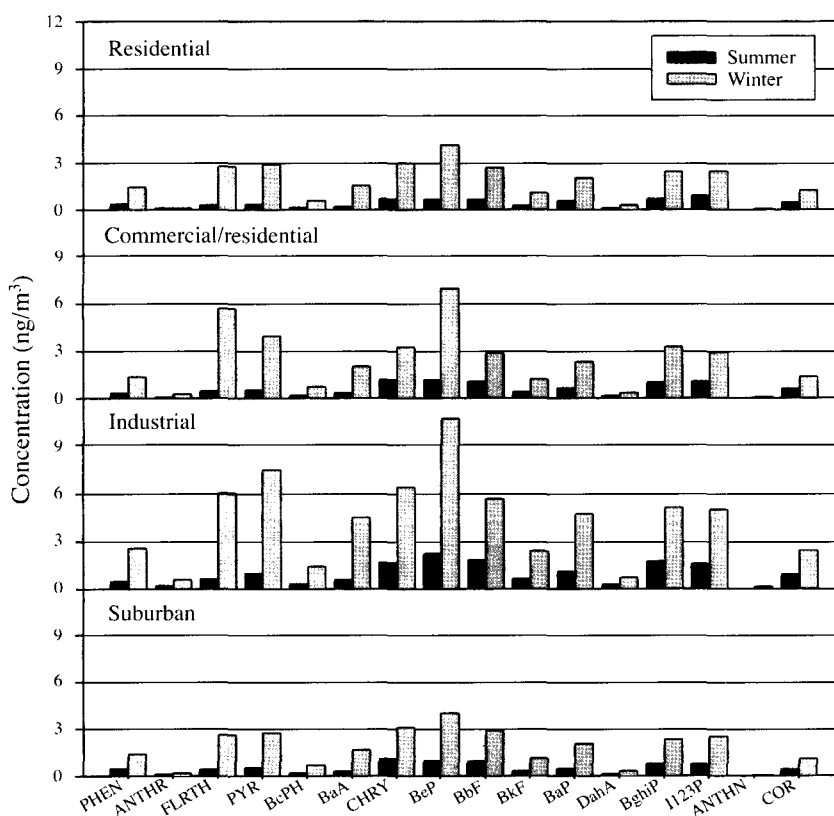
therene (ANTHN)은 측정 대상물질 중 가장 낮은 농도로 검출되었다. 표 1에 요약된 환경대기 중 입자상 PAHs의 전반적인 농도 분포는 국내·외에서 보고되고 있는 측정결과와 비교해 볼 때 대체로 유사한 수준을 나타내고 있다.

환경대기 중 PAH에 관한 연구결과를 보면, 주로 독성이 강한 소수의 PAH만을 대상으로 한 제한된 연구가 많을 뿐만 아니라 개별 PAH에 대하여 다양한 지역에서 조사된 농도 수준을 일일이 요약하기는 매우 어렵다. 따라서 한 예로서 독성이 강한 BaP 한 성분만 가지고도 지역적인 농도수준과 변동 특성을 어느 정도 설명할 수 있을 것으로 보인다. BaP의 최대농도는 17.5 ng/m<sup>3</sup>으로서 겨울철 공업지역에서 측정되었으며, 그 평균농도를 보면 주거지역과 상업지역 그리고 교외지역에서 1.2~1.4 ng/m<sup>3</sup>으로 나타난 반면 공업지역은 평균 2.8 ng/m<sup>3</sup>으로 다른 지역에 비하여 농도가 거의 2배 정도 되는 것으로 조사되었다.

최근에 수원시에서 측정된 PM<sub>10</sub> 중 입경 범위별 입자상 PAH의 농도자료에서는 비록 단기간에 측정된 자료이기는 하나 BaP이 평균 1.0 ng/m<sup>3</sup> (최대값 7.1 ng/m<sup>3</sup>)으로 비교적 다른 PAH에 비해 높게 나타났으며, 6종의 PAH에 대한 대기 중 농도수준은 BaP, PYR, benzo (b) fluoranthene (BbF), CHRY, fluoranthene (FLUR)의 순으로 보고된 바 있다 (손정화 등, 2000). 또한 대구시 도심에 위치한 지점에서 채

**Table 1. Summary of atmospheric mean concentrations ( $\pm$  s.d) of particulate PAHs associated with PM<sub>10</sub> at four sampling sites of Taegu metropolitan area.**

PAH (ng/m <sup>3</sup> )	Abbe.	Residential	Commercial/ residential	Industrial	Suburban
Phenanthrene	PHEN	0.87 $\pm$ 0.93	0.84 $\pm$ 1.23	1.53 $\pm$ 2.31	0.92 $\pm$ 0.80
Anthracene	ANTHR	0.11 $\pm$ 0.10	0.19 $\pm$ 0.34	0.41 $\pm$ 0.77	0.14 $\pm$ 0.14
Fluoranthene	FLUR	1.46 $\pm$ 1.99	2.93 $\pm$ 9.99	3.33 $\pm$ 5.77	1.51 $\pm$ 1.80
Pyrene	PYR	1.50 $\pm$ 2.18	2.09 $\pm$ 4.18	4.19 $\pm$ 6.97	1.63 $\pm$ 1.99
Benzo (c) phenanthrene	BcPH	0.34 $\pm$ 0.38	0.46 $\pm$ 0.62	0.84 $\pm$ 1.07	0.43 $\pm$ 0.49
Benzo (a) anthracene	BaA	0.80 $\pm$ 1.04	1.11 $\pm$ 1.65	2.44 $\pm$ 3.19	0.96 $\pm$ 1.23
Crysene	CHRY	1.76 $\pm$ 1.77	2.12 $\pm$ 2.32	3.83 $\pm$ 3.83	2.08 $\pm$ 2.01
Benzo (e) pyrene	BeP	2.23 $\pm$ 2.76	3.68 $\pm$ 5.64	6.12 $\pm$ 6.67	2.48 $\pm$ 3.10
Benzo (b) fluoranthene	BbF	1.59 $\pm$ 1.46	1.87 $\pm$ 1.67	3.62 $\pm$ 3.01	1.90 $\pm$ 1.78
Benzo (k) fluoranthene	BkF	0.62 $\pm$ 0.58	0.77 $\pm$ 0.75	1.45 $\pm$ 1.35	0.71 $\pm$ 0.69
Benzo (a) pyrene	BaP	1.22 $\pm$ 1.26	1.42 $\pm$ 1.59	2.83 $\pm$ 2.92	1.24 $\pm$ 1.45
Dibenz (a, h) anthracene	DahA	0.21 $\pm$ 0.19	0.25 $\pm$ 0.29	0.50 $\pm$ 0.49	0.21 $\pm$ 0.18
Benzo (ghi) perylene	BghiP	1.47 $\pm$ 1.32	2.02 $\pm$ 1.94	3.35 $\pm$ 2.95	1.55 $\pm$ 1.44
Indeno (1, 2, 3-cd) pyrene	I123P	1.59 $\pm$ 1.32	1.85 $\pm$ 1.81	3.20 $\pm$ 2.63	1.60 $\pm$ 1.60
Anthanthrene	ANTHN	0.04 $\pm$ 0.05	0.05 $\pm$ 0.12	0.08 $\pm$ 0.10	0.03 $\pm$ 0.04
Coronene	COR	0.79 $\pm$ 0.60	0.95 $\pm$ 0.81	1.62 $\pm$ 1.31	0.76 $\pm$ 0.72
PM <sub>10</sub> ( $\mu$ g/m <sup>3</sup> )	PM <sub>10</sub>	87.1 $\pm$ 37.5	103.2 $\pm$ 50.2	122.6 $\pm$ 40.7	83.1 $\pm$ 40.1

**Fig. 2. Comparison of mean concentrations of PAH associated with PM<sub>10</sub> during heating (winter) and non-heating (summer) periods.**

취된 TSP에 함유된 BaP의 농도자료에서는 평균농도가 여름철 0.5, 겨울철 1.6 ng/m<sup>3</sup>으로 각각 보고되었으며(백성욱과 최진수, 1996), 손동헌 등(1991)이 서울지역을 대상으로 1987년에서 1년간 측정된 TSP 중에 함유된 BaP의 평균농도는 3.8 ng/m<sup>3</sup>으로 나타났다. 국외에서는 로마에서 1993년부터 6년간에 걸쳐 측정된 PM<sub>10</sub>에 함유된 BaP의 농도수준은 1.3~1.8 ng/m<sup>3</sup>이었으며(Menichini *et al.*, 1999), 그리스의 6개 지역에서 측정된 TSP 중 BaP의 농도는 0.4~2.2 ng/m<sup>3</sup>의 수준으로 보고된 바 있다(Papageorgopoulou *et al.*, 1999).

한편 PAH의 농도분포와 변동을 고찰하기 위해서 난방연료의 사용량 유무에 따라 크게 난방기(10~3월)와 비난방기(4~9월)로 나누어 계절별 및 지역별 평균농도를 비교하여 그림 2에 나타내었다. 난방기의 경우 전반적인 농도 분포는 공업지역이 가장 높았으며 주거지역과 교외지역은 비슷한 농도수준을 보인 반면, 비난방기에는 예상과는 달리 주거지역이 교외지역과 비교해서 거의 유사하거나 오히려 낮은 수준을 보여주었다. 따라서 도시지역 대기 중에 빈번히 검출되는 PAH는 대부분이 화석연료의 불완전 연소과정에 의해 발생하므로 지역별 농도수준의 고저는 전반적인 경향은 연료사용량과 거의 비례하고 있음을 알 수 있다.

### 3.2 여름과 겨울철 농도 비를 이용한 배출원 영향평가

본 연구에서는 표 2에 나타낸 바와 같이 겨울/여름 PAH 농도비(이하 W/S비)를 가지고 특정 배출원과 관련하여 평가하고자 하였다. 전반적으로 볼 때 벤젠고리가 4개 이상인 BaA를 포함하여 보다 고분자인 PAH는 전반적으로 겨울이 여름철보다 2~8배까지의 높은 농도를 나타내는 것으로 조사되었다. 한여름과 한겨울에 측정된 자료를 이용한다면 이러한 W/S비는 더 큰 차이를 가지게 될 것이다. 그리고 본 연구에서 사용한 여름철과 겨울철의 분류특성과 의미를 같이하여 차량에 의한 PAH의 배출량은 연중 일정하다고 가정하면 W/S비의 차이는 대부분 가정과 산업체의 난방시설의 가동이 대기 중 PAH 농도증가에 가장 큰 요인이 될 수 있는 것으로 판단된다.

미세먼지의 W/S비에서 겨울철이 여름철에 비해

**Table 2. Winter to summer ratios of particulate PAH and PM<sub>10</sub> concentrations.**

PAH	Sampling site*			
	A	B	C	D
PHEN	4.0	3.9	5.1	3.1
ANTHR	1.3	2.7	2.9	1.6
FLUR	8.7	11.6	9.1	6.1
PYR	8.4	6.9	7.5	5.0
BcPH	4.1	3.6	4.4	3.6
BaA	7.7	5.6	7.4	5.5
CHRY	4.3	2.8	3.9	2.8
BeP	6.1	5.9	4.7	4.2
BbF	4.0	2.7	3.2	3.1
BkF	4.0	3.1	3.6	3.5
BaP	3.5	3.4	4.3	4.6
DahA	3.3	2.3	2.3	2.5
BghiP	3.4	3.2	3.0	2.9
I123P	2.8	2.8	3.3	3.5
ANTHN	7.0	4.5	4.7	5.0
COR	2.6	2.2	2.7	2.5
PM <sub>10</sub>	1.3	1.2	1.2	1.3

\* A-residential; B-commercial/residential; C-industrial; D-suburban areas.

평균 20~30% 밖에 증가하지 않았지만 4개 지역에서 측정된 PAH의 W/S비를 보면 ANTHN과 BeP는 높은 값을 보여주었으며, Anthracene (ANTHR)은 다른 PAH에 비해 매우 낮았다. 대기 중 PAH의 상분포에 관한 연구결과에서 상 분배가 뚜렷하게 나타나는 PAH에 대해 입자상의 존재비율은 보통 벤젠고리가 3개인 PAH에 대한 겨울과 여름의 입자상 존재 비가 약 3~4배 정도, 그리고 벤젠고리가 4개 정도인 PAH는 약 1.5배 정도 각각 변화하는 것으로 보고되었다(최진수, 1998; 백성욱과 최진수, 1996).

따라서 휘발성이 비교적 높은 몇몇 PAH들의 경우 단지 기온차이에 의한 겨울철 입자상 PAH 점유 비율의 증가변화 영향, 여름철 시료채취과정에서 휘발성에 의한 상대적인 손실영향 및 다른 PAH들의 경우 W/S비가 보통 3.0 정도로 나타나는 것 등을 종합적으로 고려해 볼 때 FLUR, PYR 및 BaA 등 높은 W/S비를 보여주었던 이들 저분자 PAH들의 실질적인 W/S비는 다른 PAH에 비해 오히려 낮은 수치를 가진다고 하겠다. 또한 phenanthrene (PHEN)과 ANTHR의 경우는 겨울이 여름철에 비해 상대적으로 낮은 비를 갖는다고 할 수 있다. 바꾸어 표현하면, 이들 PAH의 주 배출원은 겨울철 일반적인 다

큰 주요 PAH 배출원에 의한 배출영향을 상대적으로 적게 받거나 아니면 여름철 이들 PAH의 특정 배출원의 영향을 상대적으로 많이 받을 수 있다는 의미와도 상통한다고 하겠다. 그러나 이러한 입자상 PAH의 W/S 비를 가지고 계절에 따른 PAH profile의 상대적인 차이를 설명하는데는 지역별 PAH 농도 혹은 배출강도의 증감을 고려하지 않는 한계점을 가지고 있다.

### 3.3 특정 PAH에 대한 상대비를 이용한 배출원 영향평가

배출원 영향을 평가하기 위한 또 다른 방법의 하나로써 개별 입자상 PAHs와 BeP 농도의 상대적인 비를 이용하여 지역적 및 계절적 농도변동과 주요 PAHs 배출원의 특성과 연계하여 해석하고자 하였다. BeP는 여러 가지 발생원에서 비교적 균일하게 배출되고 있고 대기 중 먼지 중에 흔히 검출되는 화합물의 하나이다. 따라서 특정 배출원에 고유한 지표물질이 될 수 없고 상대적으로 반응성이 낮고 대기 중 체류시간이 길기 때문에 정규화하거나 PAHs profile 특성을 파악하기 위해 상대적인 농도비를 계산하는데 benzo (k) fluoranthene (BkF)과 함께 많이 이용되어 왔다 (Simcik *et al.*, 1999; 백성욱과 최진수, 1996; Venkataraman and Friedlander, 1994; Li and Kamens, 1993).

그림 3에서 볼 수 있는 바와 같이 여름철의 경우 주거지역에서 indeno (1, 2, 3-c, d) pyrene (이하 I123P), benz (b) fluoranthene (이하 BbF) 및 BaP이 타 지역이나 동일한 지역의 겨울철에 비해 상대적으로 높게 나타나고 있는 것 외에는 4개 지역에서의 PAHs 농도의 상대적 비율이 뚜렷이 구분되는 특징은 찾기 어려웠다. BeP에 대한 CHRY, benzo (g, h, i) perylene (이하 BghiP), I123P와 coronene (이하 COR)의 비는 겨울철에 비해서 오히려 중유와 같은 연료유의 소비량이 적은 여름철에 약간 높게 나타났다. 이러한 화합물들은 차량의 배기가스에서 주로 많이 발생하는 PAHs로 알려져 있으며 (Smith and Harrison, 1996), 다른 발생원에 의한 PAH의 발생량이 상대적으로 적고 자동차 통행량은 연중 일정하다고 볼 때, 여름철에는 차량으로 인한 배출영향이 겨울철에 비하여 상대적으로 높게 나타날 수 있음을 간접적으로 시사해 주고 있다. 특히, CHRY, BghiP, I123P 및

COR과의 비는 여름철과 겨울철의 차이가 크고 공업지역에서 보다는 도심에 위치하고 있는 주거지역과 상업지역에서 높게 나타나고 있다.

USEPA 연구에 의하면 16개의 PAH를 대상으로 1차 오염물질 배출원에 의한 배출량을 산출한 결과에 의하면 자동차관련 PAH의 배출량은 전체 13가지 범주의 주요 배출원 중 약 0.6% 밖에 차지하지 않는다고 보고한 바 있다 (USEPA, 1995). 그러나 몇몇 문헌에 따르면 벤젠 고리가 5개 이상인 대부분의 PAH는 차량에 의한 배출의 영향이 큰 것으로 보고되고 있으며, 심지어 환경대기 중에 관측된 BkF의 약 70% 그리고 BaP의 약 80% 정도가 차량에 의한 영향으로 추정된 바 있다. 또한 벤젠 고리가 5개 이상인 BbF, dibenz (a, h) anthracene (이하 DahA), I123P 등은 거의 차량에 의해 배출된다는 보고도 있으며 (Venkataraman and Friedlander, 1994), 경유차량 배기가스에서는 FLRTH, CHRY와 PYR이 비교적 많이 배출되는 반면 휘발유차량 배기가스에서는 BghiP의 농도가 높게 나타나는 것으로 보고되고 있다 (USEPA, 1995; Venkataraman and Friedlander, 1994).

환경대기 중 검출된 PAH 농도에서 차량에 의한 배출 기여분을 평가하고 있는 연구에서는 BghiP와 COR는 거의 자동차 배기가스에서 고농도를 배출되고 있기 때문에 이들 화합물의 대기 중 농도수준은 시료채취 지역 주위의 교통밀도와 깊은 관계를 가지고 있는 것으로 밝히고 있다 (Freeman and Cattell, 1990; Morandi *et al.*, 1987).

따라서 각 문헌에 나타나 있는 차량배출에 의한 PAH Profile의 특성과 차량배출로 판단되는 PAH들의 상대적인 농도 비, 그리고 본 연구 결과 등을 종합적으로 고려해 볼 때 대구지역을 중심으로 4개 지점에서 측정된 환경대기 중 입자상 PAHs에 대한 차량배출 기여분을 직접 정량적으로 평가하기는 어려우나 도심에 위치하고 있는 주거지역 및 상업지역과 같은 비교적 차량통행량이 많은 곳에서의 차량에 의한 기여분은 상당할 것으로 판단된다. 또한 BeP에 대한 상대비는 대부분의 개별 PAH가 겨울철보다 여름철에 높게 나타나고 있지만 FLRTH, PYR, BaA와 같은 몇몇 성분들은 겨울철이 여름철에 비해 다소 높게 나타나는 특징을 보여주었으므로 겨울철 난방관련 연소원에 의한 배출이 큰 영향을 주었을 것으로 사료된다.

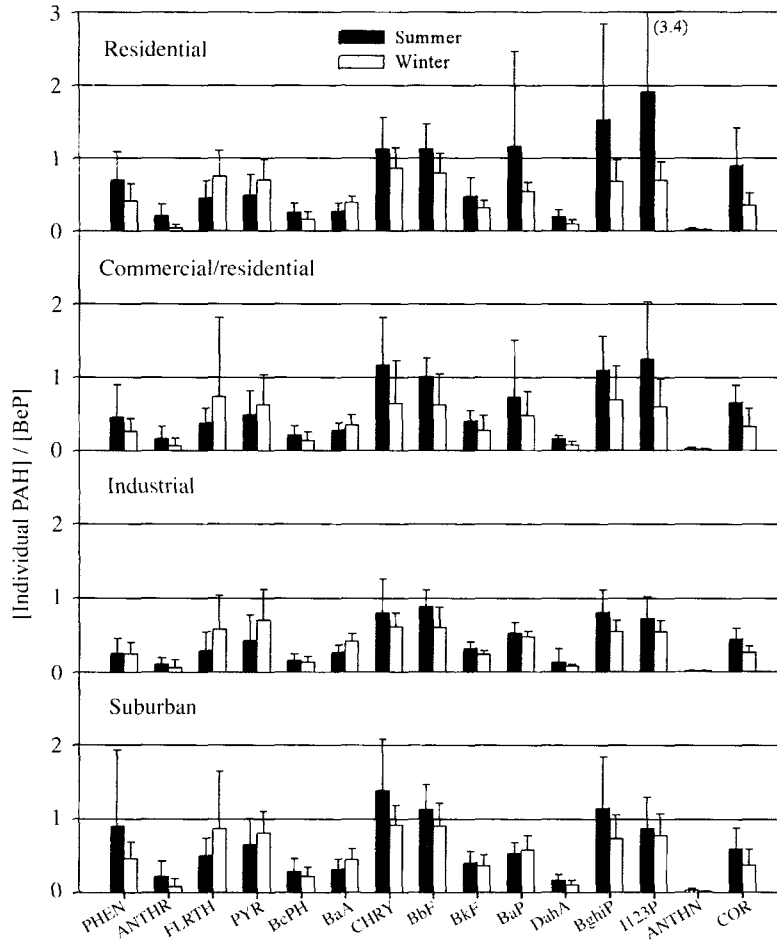


Fig. 3. Comparison of mean ratios ( $\pm$ s.d) of individual PAH to BeP at four sampling sites during heating (winter) and non-heating (summer) periods.

한편, BeP에 대한 상대 비 이외에도 몇몇 연구가들에 의해 경유 및 휘발유 차량과 목재연소 등과 같은 몇 가지 주요 배출원에서의 PAHs 배출특성을 고려한 특정 PAHs 농도의 상대 비를 적절히 이용하여 주변대기 중 검출된 PAHs의 농도 profile 특성에 미치는 배출원의 영향을 평가하는 비교적 간단한 방법이 이용되기도 했다. 표 3에는 휘발유차량과 경유차량, 도로먼지, 경유와 중유연소 보일러 등 주요 PAH의 배출원에서의 조사된 PAHs 상대 비와 본 연구에서 각 지역별로 조사된 대기 중 특정 PAHs 농도간의 상대 비를 각각 계산하여 비교하여 보았다.

특히 문헌에 나타난 수치들은 측정 및 분석방법의 차이가 있어 직접적인 비교는 어려우나 특정 배출원에 대한 배출 특성은 참고할 만한 가치가 있다고 보아진다.

표 3에서 알 수 있는 몇 가지 특징적인 사항은 PHEN/ANTHR의 비해서 4개 지역 모두 겨울철에 감소하고 있어 무연탄 등의 연소원에 의해 ANTHR의 배출이 상대적으로 증가한 영향으로 판단되며, BaA/CHR의 비가 겨울철 상대적인 증가는 난방연료의 연소 영향이 나타나는 것으로 보인다. CHR/BeP의 비에서는 겨울철이 여름철에 비해 상대적으로 낮은 값을 보이고 있는데 이는 지역에 관계없이

**Table 3. Comparisons of PAH-to-PAH ratios between emission sources and atmospheric profiles observed in this study.**

	PHEN/ ANTHR	Bap/ BghiP	BaA/ CHRY	CHRY/ BeP	BeP/ BaP	BaA/ BaP	BaP/ COR	BbF/ COR	BaP/ I123P	BkF/ I123P	FLRTH/ PYR	Remark
<b>Source profile</b>												
Gasoline				2.2		0.7	1.2	0.2	3.8	0.2		1
				1.2		3.7	2.3		3.5			2
	3.4~8	0.3~0.4	0.28~1.2		1.1~1.3							3, 4
Diesel				1.6		1.7	1.9	1.8	1.1	0.3		5
						0.9			1.2	0.5		6
	7.6~8.8	0.46~0.81	0.17~0.36		2~2.5							3, 7
					2.2	2.1			0.8			2
Street dust	8				1.4							4
Coal combustion	3	0.9~6.6	1~1.2		0.84~1.6							4
Diesel shoot	36.59		0.15									8
B-C boiler	3.0	0.9	3.8	0.5	0.6	0.3	4.5	2.7	0.4	0.1	1.1	9
Diesel boiler	2.6	3.5	5.0	0.2	0.8	0.6	1.3	0.9	8.7	6.4	10.3	
<b>Ambient concentration profile in this study</b>												
A-summer	39.0	0.8	0.3	1.0	1.2	0.4	1.2	0.6	0.6	0.3	0.9	
winter	20.1	0.8	0.5	0.7	2.0	0.8	1.7	0.9	0.8	0.4	1.0	
B-summer	17.5	0.7	0.3	1.0	1.7	0.5	1.1	0.6	0.7	0.4	0.9	
winter	15.3	0.7	0.6	0.5	3.0	0.9	1.7	0.9	0.8	0.4	1.4	
C-summer	17.0	0.6	0.4	0.7	2.0	0.5	1.2	0.7	0.7	0.4	0.7	
winter	18.5	0.9	0.7	0.6	2.2	0.9	2.0	1.0	0.9	0.5	0.8	
D-summer	45.0	0.6	0.3	1.1	2.2	0.7	1.0	0.7	0.6	0.4	0.8	
winter	28.0	0.9	0.5	0.8	2.0	0.8	1.9	1.0	0.8	0.4	1.0	

Remark: 1) Grimmer *et al.* (1983); 2) Menichini *et al.* (1999); 3) Rogge *et al.* (1993); 4) Smicik *et al.* (1999); 5) Tong *et al.* (1999); 6) May *et al.* (1999); 7) Khalili *et al.* (1995); 8) Wang *et al.* (1999); 9) Li *et al.* (1999).

겨울철 BeP의 농도가 높기 때문이며, BeP/BaP의 비에서 교외지역에서 겨울철보다 여름철이 약간 높은 값을 보이는 지역적인 차이를 보여주고 있었다.

경유나 휘발유 차량에 배출특성을 평가하는 데는 COR, I123P 및 FLRTH 등이 indicator로서 많이 사용되어 왔는데 표 3에서 나타난 우측의 5가지 특정 PAH간의 상대비를 살펴보면 4개 지점 모두 여름과 겨울철에 값의 큰 변화가 거의 없음을 알 수 있다. 이러한 것은 바로 교통관련 배출원이 계절에 관계 없이 연중 일정하게 존재하기 때문인 것으로 판단된다.

### 3. 4 $\Sigma$ PAH에 대한 농도기여도를 통한 배출원 영향평가

각 시료채취 지점별로 PAHs의 농도는 그 주변의 PAH 배출강도가 큰 배출원의 영향을 많이 받을 수 있으므로 서로 대등한 입장에서 지역간의 혹은 개별 PAH간 점유율의 변화를 통해 파악하고자 16가지 입자상 PAHs 농도의 합( $\Sigma$ PAH)에 대한 개별

PAHs의 농도 점유율(혹은 분율)을 각각 요약하여 표 4에 나타내었다.

벤젠고리 수를 기준으로 할 때 측정지역에 관계 없이 벤젠고리가 5개인 화합물이 약 36% 그리고 고리 4개인 화합물이 34% 정도로 비슷한 점유율 나타내 보였고, BeP, CHRY, BbF 및 I123P 4가지의 PAH가 총 PAHs의 약 55%를 차지하고 있었다. 대체로 4개 지역 모두 상대적인 개별 PAH의 농도 점유율의 변화는 크게 나타나지 않고 있으며, BaP나 DahA 등 독성이 강한 PAH 등도 4개 지역에서 그 상대적인 점유율의 변화 또한 크게 나타나지 않고 있음을 알 수 있다. 이는 시료채취 지점에 대해서 지역 특성적이고 고유한 PAHs 배출원이 존재하지 않음(시료채취 지점의 대기 중 PAH의 농도 패턴에 큰 영향을 줄 수 있는 특정 PAHs 배출원이 존재하지 않음)으로 인한 것으로 평가할 수 있다. 결국 대기 중 입자상 PAHs 농도의 지역적 고저 차이의 유발은 지역적으로 특정 배출원의 상이함에서 기인되는 것이 아니라 배출특성이 유사한 PAHs 배출원의



분포정도와 그 배출강도의 차이에서 나타나는 것으로 판단된다.

자동차를 포함한 각종 주요 배출원에서 20가지의 PAHs를 대상으로 한 연구 결과(Khalili *et al.*, 1995)에 따르면, 배출원에서 총 PAH 중량당 벤젠고리의 수에 따라 차지하는 무게 점유율이 휘발유차량과 코크스오븐에서는 벤젠고리가 2개인 naphthalene이 50% 이상 차지하는 것으로 나타났으며, 경유차량과 목재연소에서는 오히려 벤젠고리 3개인 PAH가 50% 이상 차지하는 배출특성을 보여 주었다.

본 연구에서는 비교적 휘발성이 높은 naphthalene과 acenaphthylene, acenaphthene 및 fluorene 등과 같은 저분자 PAH에 대한 분석이 이루어지지 않았고 methyl-PAHs 이외에도 경유차량에 의한 PAHs 배출의 지표로 흔히 사용하는 nitro-PAHs (Iris and Neumann, 1999)에 대한 분석이 뒤따르지 않았기 때문에 본 연구에서 상대적인 무게 (혹은 농도) 구성비율만 가지고는 경유와 휘발유 차량에 의한 배출영향을 구분하여 평가하기는 매우 어려웠다. 그러나 경유와 휘발유 차량의 영향을 구분하기는 어렵지만 BbF, BghiP, I123P 등 벤젠고리가 5개인 PAH들은 주로 차량에 의한 배출영향이 큰 것으로 알려지고 있어 (Venkataraman and Friedlander, 1994) 시료 채취 지역 모두 유사한 차량배출에 의한 기여율을 가진

다고도 할 수 있다. 특히 차량연료는 제조회사에 따라 그 조성과 첨가물의 함량에도 상당한 차이가 있으므로 다른 나라에서 조사된 차량에 의한 PAH 배출특성과 다를 수 있지만, 대부분이 전술한 바와 같은 저분자 영역의 PAH 뿐만 아니라 경유차량에 의한 PAHs의 배출특성은 주로 알킬기가 붙은 PAHs나 nitro-PAHs의 분석이 수반되지 않는 한 휘발유와 경유차량의 배출원 영향을 구분한다는 것은 매우 어려울 것으로 보인다.

### 3.5 주성분분석을 통한 배출원 특성평가

지역적인 PAHs 배출원 특성을 평가하기 위해 PAHs 자료군에 대하여 주성분분석기법을 적용하였으며, 그 결과 중 도심에 위치한 지역만 표 5에 나타내었다. 각 지역별 공통적으로 혹은 독특하게 첫 번째의 주성분과는 별도로 구분이 되며 또 다른 주성분에서 높은 인자부하량을 갖는 PAHs들을 살펴 보면 PHEN, ANTHR, PYR, FLRTH, ANTHN, BcPH, CHRY, DahA 등의 순으로 나타났다. 주성분분석 결과 첫째와 둘째의 주성분이 구분되어 나타나는 것은 그 발생원 차이에서 오는 경우도 있겠으나, 개별 PAH의 상대적인 반응성의 차이에서 유발될 수도 있다. 즉, 제2 주성분에 높은 인자 부하량을 가지는

Table 4. Contribution percentages of individual particulate PAH to ΣPAH.

PAH	Residential	Commercial/Residential	Industrial	Suburban
3-ring				
PHEN	5.5	3.6	3.7	5.3
ANTHR	1.0	0.9	1.2	1.0
4-ring				
FLRTH	7.3	9.9	6.8	7.3
PYR	7.6	8.1	9.0	8.3
BcPH	2.1	2.1	2.1	2.4
BaA	4.2	4.5	5.5	4.8
CHRY	10.6	10.5	10.3	12.3
5-ring				
BeP	12.4	15.3	14.9	13.2
BbF	9.9	9.3	10.3	11.0
BkF	3.8	3.7	3.9	4.0
BaP	7.9	6.6	7.3	6.4
DahA	1.3	1.3	1.6	1.3
6-ring				
BghiP	9.6	9.6	9.6	9.1
I123P	11.0	9.3	8.9	8.9
ANTHN	0.2	0.2	0.2	0.2
7-ring				
COR	5.7	5.2	4.8	4.7
ΣPAH	100%	100%	100%	100%

Table 5. Result of PCA for particulate PAHs data in a commercial/residential site.

Variables	Factor 1	Factor 2	Factor 3	Factor 4
PYR	0.51	0.76	0.34	0.07
BcPH	<b>0.71</b>	<b>0.56</b>	0.17	0.27
BaA	<b>0.69</b>	<b>0.61</b>	0.33	0.14
BeP	<b>0.73</b>	<b>0.51</b>	0.33	0.10
BaP	<b>0.76</b>	<b>0.53</b>	0.26	0.23
DahA	<b>0.67</b>	<b>0.50</b>	0.02	0.47
BghiP	<b>0.80</b>	0.40	0.34	0.27
I123P	<b>0.81</b>	0.47	0.25	0.21
COR	<b>0.87</b>	0.23	0.09	0.35
BbF	<b>0.86</b>	0.34	0.16	0.25
BkF	<b>0.80</b>	0.49	0.25	0.22
CHRY	<b>0.77</b>	0.25	<b>0.55</b>	0.11
FLRTH	0.20	0.16	<b>0.92</b>	0.10
PHEN	0.42	<b>0.77</b>	0.39	0.11
ANTHR	0.31	<b>0.78</b>	-0.04	0.39
ANTHN	0.28	0.18	0.14	<b>0.88</b>
Eigenvalues	7.21	4.19	2.03	1.70
% of Variance	45.1	26.2	12.7	10.6

\* Bold letters are factor loadings greater than 0.5

PAH들은 16가지의 PAH 중 휘발성이 비교적 강하고 대기 중 반응성이 있는 화합물로서 첫 번째 주 성분과 특징적으로 구분할 수 있다.

각 배출원에서의 PAHs 배출계수와 source profile과 관련된 문헌(Jenkins *et al.*, 1996; USEPA, 1992, 1995; Morandi, 1987)과 비교해 볼 때 정확히 특정 배출원에서만 많이 배출되는 것으로는 단정하기는 어렵다. 그럼에도 불구하고 비교적 공통적인 특징은 제1 주성분에는 무연탄의 연소(PYR, BeP 등) 및 휘발유 차량에 의한 배출원(PYR, CHRY, DahA, BghiP, COR 등)에 밀접한 관련이 있는 것으로 보인다. 반면에 제2 주성분은 도시쓰레기의 소각 및 목재의 연소(PYR, BaA, BeP, BaP, DahA 등)와 석유를 사용하는 공간난로의 영향(PHEN), 무연탄의 연소(ANTHR) 등과 관련된 복합적인 배출원의 영향을 보이고 있는 것으로 추정된다. 또한 제3 주성분은 경유를 사용하는 화물차에 의한 배출(FLRTH, CHRY 등)과 관련이 있는 것으로 보인다. 그러나 도출된 각 주성분에 특정의 PAH가 높은 인자부하량을 가지고 있다 하더라도 이러한 PAH들은 위와 같이 특정 발생원에 고유하게 나타나는 지표물질이라고는 볼 수 없으며, 특히 연료의 연소관계에서 우리나라 산업장에서 가장 많이 사용하고 있는 B-C 유의 연소에서는 아직까지 뚜렷한 PAHs의 배출 profile에 관한 자료가 부족한 상태여서 각 측정 지점별로 도출된 주성분의 양상은 명확하게 구분하기는 어려웠다.

#### 4. 결 론

도시 대기 중 PM<sub>10</sub>에 함유된 PAHs의 측정자료를 통해 벤젠고리 4~5개를 가지는 PAHs의 분포는 16가지 입자상 PAHs의 전체의 70% 이상 점유하고 있는 것으로 나타났다. 지역에 관계없이 B두케(e) pyrene이 가장 고농도, 그리고 anthanthere이 가장 낮은 수준으로 검출되었고 지역적 그리고 농도분포 수준과 계절적인 농도변동 특성을 파악할 수 있었다.

PAHs 농도 profile 특성, 특정 PAH에 대한 상대비, 개별 PAH에 대한 겨울과 여름의 상대비, 주성분분석 등 다양한 방법을 통해 도시지역의 입자상

PAHs 농도분포와 변동에 영향을 미치는 주요 배출원으로서 가정난방과 차량의 영향을 결부시켜 설명하고자 하였으나 그 영향의 정량화 하는데는 한계가 있었다. 몇 가지의 한계점들은 수용모델링의 통한 접근방법의 시도와 그 전개과정에서도 공히 부딪히는 문제점이기도 하다.

PAHs를 대상으로 하는 수용 모델링에 내재된 문제점은 특정 배출원에 대한 적절한 지표물질의 결여 및 source profile이 마련되지 못하고 있다는 점을 지적할 수 있다. 그러나 무엇보다도 PAHs와 같이 반응성 있는 유기물질의 경우 배출원과 receptor 간의 확산과정에서 일어날 수 있는 광분해나 화학적 변환 및 소멸과 같은 대기 중 물리·화학적 과정에 대한 영향을 적절히 고려하기 어렵다는 점이 중요한 사안으로 지적되고 있다.

우리나라는 저황 연료의 확대보급과 청정연료의 사용의무화, 석탄산업 합리화 등 국가적인 환경에너지 정책에 의해서 90년대 중반부터 연료의 종류나 조성 및 수급과 그 소비패턴에도 많은 변화를 가져왔으므로 화석연료의 연소와 밀접한 관계를 가지는 PAHs의 배출특성에도 또한 상당한 변화가 있을 것으로 예상된다. 따라서 아직 대기질 환경기준에는 설정되어 있지 않고 있지만 국제적인 추세와 PAHs의 독성을 고려한다면 비록 B두케(a) pyrene과 같은 단일성분에 대해서라도 범국가적인 제어 및 관리방안이 마련되어야 하며, 그 우선 연구과제로서 주요 PAHs의 배출원에 대한 emission inventory가 시급히 작성되어야 할 것으로 사료된다.

#### 참 고 문 헌

- 백성욱, 김기남, 최진수(1994) HPLC를 이용한 대기분진 중 다환방향족탄화수소의 농도측정, 대한환경공학회지, 17(1), 85-99.
- 백성욱, 최진수(1996) 환경대기 중 다환방향족탄화수소의 출현양상과 거동(1) - 지역적 및 계절적 농도분포, 대한환경공학회지, 18(4), 465-480.
- 백성욱(1999) 대기 중 다환방향족탄화수소-환경학적 고찰, 한국대기환경학회지, 15(5), 525-544.
- 손동현, 권창호, 정원태, 허문영(1991) 대기부유분진중 다환방향족탄화수소 및 중금속의 농도, 한국대기환경학회지, 7(1), 17-22.

- 손정화, 황인조, 김동술 (2000) 대기 중 PM-10의 오염원 추정을 위한 다환방향족탄화수소와 무기원소자료의 예비통계분석 - 1996년 2월~6월까지 대규모 영통진실지역 주변을 중심으로, 한국대기환경학회지, 16(1), 11-22.
- 최진수 (1998) 환경대기 중 부유먼지 및 다환방향족탄화수소의 거동과 발생원별 특성평가, 박사학위논문, 영남대학교, 334p.
- Freeman, D.J. and F.C. Cattell (1990) Wood burning as a source of atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons, *Environ. Sci. Technol.*, 24(10), 1581-1585.
- Grimmer, G., J. Jacob, and K.W. Naujack (1983) Profile of the polycyclic aromatic compounds from crude oils Part 3. inventory by GCGC/MS-PAH in environmental materials, *Analytical Chemistry*, 314, 29-36.
- Harrison, R.M., D.J.T. Smith, and L. Luhana (1996) Source apportionment of atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons collected from an Birmingham, U.K., *Environ. Sci. Technol.*, 30(3), 825-832.
- Iris, Z.B. and H.G. Neumann (1999) Polycyclic nitroarenes (nitro-PAHs) as biomarkers of exposure to diesel exhaust, *Mutation Research*, 441, 135-144.
- Jenkins, B.M., A.D. Jones, S.Q. Turn, and R.B. Williams (1996) Emission factors for polycyclic aromatic hydrocarbons from biomass burning, *Environ. Sci. Technol.*, 30(8), 2462-2469.
- Khalili, N.R., P.A. Scheff, and T.M. Holsen (1995) PAH source fingerprints for coke ovens, diesel and gasoline engines, highway tunnels, and wood combustion emissions, *Atmos. Environ.*, 29(4), 533-542.
- Li, C.K. and R.M. Kamens (1993) The use of polycyclic aromatic hydrocarbons as source signatures in receptor modeling, *Atmos. Environ.*, 27A, 523-532.
- Li, C.T., H.H. Mi, W.J. Lee, W.C. You, and Y.F. Wang (1999) PAH emission from the industrial boilers, *J. of Hazardous Materials*, A69, 1-11.
- Lim, L.H., R.M. Harrison, and S. Harrad (1999) The contribution of traffic to atmospheric concentrations of polycyclic aromatic hydrocarbons, *Environ. Sci. Technol.*, 33(20), 3538-3542.
- Marr, L.C., T.W. Kirchstetter, and R.A. Harley (1999) Characterization of polycyclic aromatic hydrocarbons in motor vehicle fuels and exhaust emissions, *Environ. Sci. Technol.*, 33(18), 3091-3099.
- Menichini, E., F. Monfredini, and F. Merli (1999) The temporal variability of the profile of carcinogenic polycyclic aromatic hydrocarbons in urban air: a study in a medium traffic area in Rome, 1993-1998, *Atmos. Environ.*, 33, 3739-3750.
- Mi, H.H., W.J. Lee, S.J. Chen, T.C. Lin, T.L. Wu, and J.C. Hu (1998) Effect of the gasoline additives on PAH emission, *Chemosphere*, 36(9), 2031-2041.
- Morandi, M.T., J.M. Daisey, and P.J. Liroy (1987) Development of a modified factor analysis/multiple regression model to apportion suspended particulate matter in a complex urban airshed, *Atmos. Environ.*, 21(8), 1821-1831.
- Papageorgopoulou, A., E. Manoli, E. Touloumi, and C. Samara (1999) Polycyclic aromatic hydrocarbons in the ambient air of Greek towns in relation to other atmospheric pollutants, *Chemosphere*, 39(13), 2183-2199.
- Petry, T., P. Schmid, and C. Schlatter (1996) The use of toxic equivalency factors in assessing occupational and environmental health risk associated with exposure to airborne mixtures of polycyclic aromatic hydrocarbons, *Chemosphere*, 32(4), 639-648.
- Rogge, W.F., L.M. Hildemann, M.A. Mazurack, G.R. Cass, and B.R.T. Simoneit (1993) Sources of fine organic aerosol 2. noncatalyst and catalyst-equipped automobiles and heavy-duty diesel trucks, *Environ. Sci. Technol.*, 27, 636-651.
- Simcik, M.F., S.J. Eisenreich, and P.J. Liroy (1999) Source apportionment and source/sink relationships of PAHs in the coastal atmosphere of Chicago and Lake Michigan, *Atmos. Environ.*, 33, 5071-5079.
- Smith, D.J.T. and R.M. Harrison (1996) Concentrations, trends and vehicle source profile of polynuclear aromatic hydrocarbons in the U.K. atmosphere, *Atmos. Environ.*, 30(14), 2513-2525.
- Tong, H.Y. and F.W. Karasek (1984) Quantitative of polycyclic aromatic hydrocarbons in diesel exhaust particulate matter by high-performance liquid chromatography fraction and high-resolution gas chromatography, *Analytical Chemistry*, 56, 2129-2134.
- USEPA (1992) Speciate ver 1.5 for CMB7.0, VOC/PM specification database management system, Radian Corporation, Research Triangle Park, North Carolina 2771.
- USEPA (1993) Provisional Guidance for Quantitative Risk Assessment of PAHs, Document No. EPA/600/R-

- 93/089, Office of Research and Development, Washington DC.
- USEPA (1995) Locating and Estimating Air Emissions from Sources of Polycyclic Organic Matter. External review draft report, Research Triangle Park, NC, Radian No. 298-130-43.
- USEPA (1998) Handbook for Air Toxics Emission Inventory Development, Vol. I: Stationary Sources, Office of air quality planning and standards, Research Triangle Park, EPA-454/B-98-002.
- Venkataraman, C. and S.K. Friedlander (1994) Source resolution of fine particulate polycyclic aromatic hydrocarbons using a receptor model modified for reactivity, *J. Air & Waste Manage. Assoc.*, 44, 1103-1108.
- Wang, Z., M. Fingas, Y.Y. Shu, L. Sigouin, M. Landriault and P. Lambert (1999) Quantitative characterization of PAHs in burn residue and soot samples and differentiation of pyrogenic PAHs from petrogenic PAHs - The 1994 mobile burn study, *Environ. Sci. Technol.*, 33(18), 3100-3109.
- WHO (2000) Guidelines for Air Quality, WHO, Geneva, 190 pp.