

수도권 지역에서 환경대기 중 유해대기오염물질 (VOCs, Aldehydes, PAHs) 농도분포 특성 연구

Study on the Distributions of VOCs, Aldehydes, PAHs Concentration in Seoul Metropolitan Area

한진석* · 이민도 · 임용재 · 이상욱
김영미 · 공부주 · 안준영¹⁾ · 홍유덕
국립환경과학원 환경진단연구부 대기환경과, ¹⁾원주지방환경청
(2006년 5월 2일 접수, 2006년 6월 27일 채택)

Jin-Seok Han*, Min-Do Lee, Young-Jae Lim, Sang-Uk Lee,
Young-Mi Kim, Boo-Joo Kong, Jun-Young An¹⁾ and You-Deog Hong
*Air Quality Division, Environmental Diagnostics Research Department,
National Institute of Environmental Research,
¹⁾Wonju Regional Environmental Management Office*

(Received 2 May 2006, accepted 27 June 2006)

Abstract

Although concentrations of hazardous air pollutants (HAPs) are very low in the atmosphere, a growing attention has been paid on such compounds due to their high toxicity and bioaccumulation potentials into human body. In order to control and manage the amount of these materials in ambient air, it is necessary to construct monitoring system of them and to know the current concentration level of HAPs above all. In this work, a wide range of HAPs has been measured in metropolitan area to recognize the present state of HAPs in this area.

The measured concentration of VOCs was higher in order of Jeonongdong, Jeongdong, and Yangsuri. The regional difference of VOCs concentration was also highest in spring. Its total VOCs was ranged from 15.17~41.45 ppb. Benzene 0.43~2.32 ppb showed similar concentration level with the result of previous researches in Seoul. This value is a little higher than the average concentration 0.92 ppb for national ambient air quality standards in Japan. The concentration of aldehydes in this study was lower than those of other researches. Previous works in Seoul metropolitan area showed that the concentration of formaldehyde and acetaldehyde were higher than 5 ppb. The concentration of gaseous and particulate PAHs was high in order of winter, spring, and summer. More than 90% of PAHs with low molecular weight such as 2-rings and 3-rings PAHs existed in gas phase. On the other hands, PAHs with high molecular weight more than 5-rings PAHs almost existed in particulate. In spring, the concentration of gaseous PAHs was 24.38 ng/m³ in Jeongdong. Among the particulate PAHs, the concentrations of Naphthalene, Benzo(b)fluoranthene, and Benzo(g, h, i)perylene were higher than others. Especially, the

*Corresponding author.
Tel : +82-(0)32-560-7103, E-mail : nierhan@me.go.kr

concentration of Benzo(a)pyrene, a important carcinogenic pollutant, was highest in winter 0.5 ng/m^3 and ranged from 0.03 to 0.3 ng/m^3 in spring and summer, which is lower than the monitoring result in 90's. These components were mainly originated from the vehicle exhaust or heating equipment use.

Key words : Hazardous Air Pollutants (HAPs), VOCs, Aldehydes, PAHs, TSP, $\text{PM}_{2.5}$

1. 서 론

산업발달에 따른 산업화와 고도화로 인하여 오염물질이 다양해지면서 자동차, 난방, 산업시설 등에서 배출되는 먼지, 이산화질소 등 환경기준물질에 대한 관심이 최근에는 휘발성유기화합물 (VOCs), 알데하이드류 (Aldehydes), 다환방향족 탄화수소류 (PAHs) 등의 유해대기오염물질 (Hazardous Air Pollutants; HAPs)로 확대되고 있다. 대기 중 독성이 강한 물질들 중에서 특히 환경적 관심사가 높은 물질로서는 휘발성유기화합물 (VOCs), 다환방향족 탄화수소 (PAHs), 폴리클로리네이티드바이페닐 (PCBs), 다이옥신 (dioxin)과 퓨란류 (furan), 그리고 유기염소계 농약류 (organochlorine pesticides), 알데하이드류 (Aldehydes) 등을 들 수 있다 (국립환경연구원, 2004). 이외에도 니켈, 카드뮴, 납과 같이 발암성 혹은 생체농축성이 높은 중금속도 일부 포함된다.

VOCs와 알데하이드류의 경우, 대기 중에서 질소산화물의 광분해 반응에 관여하여 이차적으로 오존생성에 관련된, 소위 광화학스모그의 전구물질 (precursor)로서의 역할로 인해 이미 많은 연구들이 수행되고 있다. 또한 최근 들어서는 유해대기오염물질 측정망 운영을 통해 그 측정방법을 선정하고, 분포현황에 대한 조사를 꾸준히 실시하고 있다. 이러한 물질들은 광화학 반응에 의한 간접적인 위해성 뿐만 아니라, 그 자체로서 인체에 유해한 방향족 탄화수소나 할로겐화 탄화수소류와 같은 물질들을 포함하고 있다. PAHs의 경우, 다양한 배출원에서 배출되기 때문에 여러 경로를 거쳐 인체에 노출되는데, 도시 대기 중에 존재하는 PAHs의 경우에는 비록 저농도이지만 피폭 대상 인구가 많고 그 노출 형태가 연속적이라는 점에서 그 중요성이 더욱 부각되어 왔다 (USNRC, 1983). 도시대기는 구성요소가 매우 복잡하며, 가스상-입자상 물질들이 서로 상호작용을 일으키는 하나의 거대한 유동 시스템으로 볼 수 있다. 따라

서 대기 중의 독성오염물질 및 PAHs가 인체에 미치는 영향의 정도는 단일 물질만 존재할 때보다 더욱 커질 수 있으며, 비록 도시지역 내에 있는 주요 점오염원에 대한 집중적인 배출규제가 시행된다 하더라도 자동차 등과 같은 다양한 배출원과 각종 오염물질들의 복잡한 상호작용으로 인체보건학적 위해도는 여전히 잔재할 것으로 예상된다. PAHs에 대한 인체의 피폭 정도는 궁극적으로 대기 중에서의 PAHs 농도, 기체상과 입자상 분포, 그리고 PAHs가 함유된 먼지입자의 크기에 의해 결정되며 (백성욱, 1999), 이러한 요인은 다시 오염물질의 배출강도와 대기의 기상 조건에 의해 영향을 받게 된다.

대기 중의 유해대기오염물질은 환경에서 미량으로 존재하지만 직접적이고 장기적인 노출로 인하여 인체에 암을 유발하거나, 기형아 출산 등 심각한 질병을 유발하는 것으로 알려져 있다. VOCs 중에서 대표적인 벤젠은 인간이 호흡할 때 보유량의 약 절반 정도가 몸속으로 즉시 흡수되며 지방조직으로 이동하여 골수의 혈액형성에 영향을 미쳐 백혈병 등을 초래하는 것으로 알려져 있다. 포름알데하이드에 폭로되었을 경우에는 정서적 불안정, 기억력 상실, 정신집중의 곤란 등을 유발하며, 동물실험에서는 폐수종, 비염 등을 일으키는 것으로 보고되고 있으며, PAHs 중 벤조(a)파이렌은 대기오염물질 중 발암성이 있는 것으로 보고되고 있다.

본 연구에서는 유해대기오염물질 중에서 VOCs, 알데하이드류, PAHs 물질에 대하여 2005년 수도권 지역의 농도 분포 특성에 관하여 알아보고자 하였다.

2. 연구 방법

2.1 측정지점 및 항목

본 연구에서는 대도시 중심부와 그 주변지역을 대상으로 유해대기오염물질의 농도수준을 파악하기 위해 세 측정지점을 선정하였다. 각 측정지점은 본 연

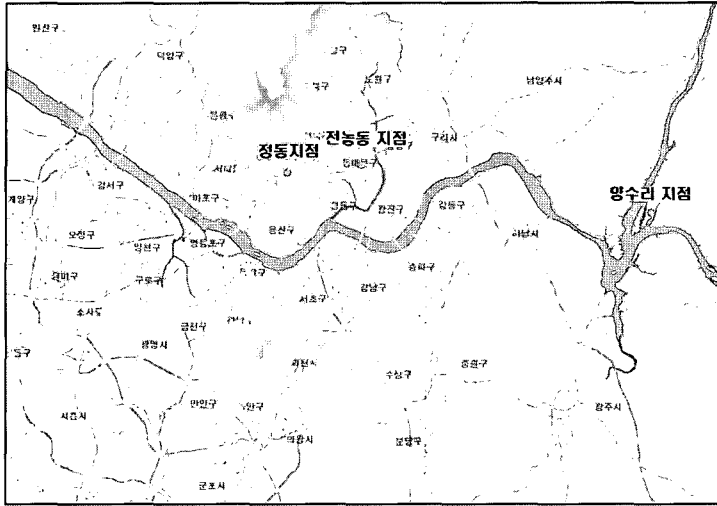


Fig. 1. Three sampling sites in seoul metropolitan area.

구의 측정목적에 부합되는 동시에 대기오염 측정망 자료를 얻기에 용이한 지역을 대상으로 하였으며, 그 결과 정동과 전농동, 양수리를 측정지점으로 선정하였다. 이때 정동은 유동인구와 교통량이 많은 전형적인 대도시의 상업지역을 대표하고, 양수리 측정지점은 이러한 대도시 주변의 교외지역을 대표하는 지점으로, 전농동 지점은 도심 내 주거지역을 대표하는 지점으로 선정하였다.

측정기간은 유해대기오염물질의 계절별 농도수준을 파악하기 위해 계절별로 8일간의 집중측정기간을 선정하여 연구를 수행하였고, 겨울철 측정은 2월, 봄철 측정은 5월, 여름철 측정은 8월에 실시하였다.

측정항목은 비교적 측정법이나 분석방법에 대한 자료 확보가 용이한 것으로, VOCs는 미국 환경청 (US EPA) TO-14A 방법에 있는 물질 43종에 대하여 실시하였으며, 알데하이드류는 TO-11A의 13종, PAHs는 TO-13A의 16종을 실시하였다.

2.2 시료채취방법

VOCs의 정량·정성분석을 위하여 TO-17A의 방법으로 연속자동채취기 (STS-25, Perkin Elmer)를 이용하여 흡착제를 채운 튜브에 시료를 채취하였다. 측정간격은 튜브 1개당 2시간 간격으로 시료를 채취하였으며 VOCs의 일변화를 파악하기 위하여 24시간 동안 연속적으로 시료를 채취하였다.

알데하이드류는 DNPH가 코팅되어 있는 실리카겔 카트리지를 이용한 2,4-DNPH 유도체화분석법을 사용하여 채취하였다. 카트리지에 채취할 때 오존에 의해 알데하이드류가 반응하는 것을 방지하기 위하여 DNPH 카트리지 전단에 오존 스크리버를 연결하여 오존을 우선적으로 걸러낸 후 알데하이드류를 채취하는 시스템을 사용하였다. 연결한 두개의 카트리지는 연속자동채취기 (STS-25, PerkinElmer)와 펌프에 연결하여 공기를 흡입시켰다.

가스상 PAHs와 TSP내에 존재하는 입자상 PAHs 성분은 EPA TO-13A 방법에서와 같이 각각 PUF (Polyurethane Foam, URG)와 석영섬유여지 (Quartz fiber filter, Whatman)를 고용량 시료채취기 (High volume air sampler, GRASEBY)를 사용하여 채취하였다. 가동 유량은 114~285 LPM으로 하여 24시간 가동하였고, 이로부터 총 채취유량은 약 326m³이 되도록 하였다. PM_{2.5} 상의 PAH 성분의 경우, 기존의 PAH 채취에 사용된 고용량 시료채취기의 필터 주입부를 개조하여 유량 16.7 LPM에서 10µm의 공기역학적 절단입경을 가지는 테플론으로 코팅된 알루미늄 사이클론 (cyclone 200030EH, URG)을 연결하여 사용하였다. 이때 사용된 사이클론의 경우 유량에 따른 절단입경 변화를 테스트해 본 결과 약 92 LPM의 유량에서 절단입경이 2.5µm로 감소하는 것으로 나타나 가동 유량을 92 LPM으로 24시간 가동하여 총

채취유량이 약 133 m³이 되도록 하였다.

2.3 분석방법

VOCs 분석은 흡착관에 흡착된 시료를 분석하기 위해서 EPA TO-17A, TO-14A를 응용하였으며 분석장치는 열탈착 시료 주입장치 (Ultra TD Auto Sampler, Markes)와 가스크로마토그래피/질량분석기 (GC/MSD, Varian Saturn 2000)로 구성된다. 시료흡착관에 흡착된 VOCs는 열탈착 장치에서 헬륨가스(순도 99.999%)를 50 mL/min으로 300°C에서 10분간 열탈착하여 -10°C로 유지되는 농축관(cold trap)에 농축한 후 다시 300°C에서 3분간 열탈착하여 질량분석기로 주입된다. 주입된 시료는 기체크로마토그래피의 컬럼에 의해 분리되며, 탈착시료는 질량분석기로 정성 및 정량하였다.

알데하이드류 분석은 2,4-DNPH를 이용하여 대상물질을 선택적으로 채취하고, Hydrazone 유도체의 형태로 추출한 후, EPA TO-11A의 방법으로 분석하였으며, 분석장치는 자외선 검출기(UV/VIS Scanning Spectrophotometer)가 장착된 고성능 액상크로마토그래피(HPLC, HP1100)로 분석하였다.

PAHs 성분 분석을 위한 시료의 전처리 방법은 PUF시료의 경우, 가속용매추출기(Accelerated Solvent Extractor, Dionex Co.)를 사용하여 고온, 고압상태에서 추출하였고, 석영섬유여지에 채취된 입자상 물질들은 1시간 동안 다단계의 초음파 추출(Sonics-JAC 4020, Jinwoo co.,)을 한 뒤 여과하여 사용하였다. 각각 추출된 시료는 1 mL로 최종 농축 후 정량용 내부표준물질(Internal standard) 5종을 주입하였다. PAHs 성분 분석을 위해 EPA-TO 13A의 분석방법을 적용하였으며, 시료분석은 내부표준법(Internal standard method)을 사용하여 가스크로마토그래피/질량분석기(GC/MSD, Shimadzu QP-5050) SIM모드를 이용하여 분석하였다. 이때 이동상 기체는 헬륨을 사용하였고, 1 mL/min으로 주입하였다. 주입구(Injector)와 검출기(Detecor) 온도는 320°C와 300°C로 설정하였고, 주입방식은 자동시료 주입장치(Shimadzu, AOC-20i/20s)를 이용하여 시료 1 µL를 주입하였다. 온도 프로그램은 EPA TO-13A 방법상의 조건과 크로마토그램의 분해능을 고려하여 최초 100°C에서 3분간 유지한 후 분당 15°C씩 280°C까지 상승시켜 10분간 유지하고, 다시 분당 15°C의 속도로 최종온

도인 320°C까지 상승시켜 43분간 유지하였다.

2.4 정도관리

VOCs는 머무름 시간에 대한 재현성 평가결과 1% 이하로 평가되었으며, 반복 정밀도는 표준물질 두 가지 농도(2, 4 ppb)를 흡착하여 수행한 결과 2 ppb의 경우 상대표준편차(RSD)가 2.4~8.9% 정도로 나타났다. 또한 개별 물질에 대한 검량선 작성결과, r²값은 0.999로 나타났다. 대부분의 물질들이 0.99 이상을 보여 우수한 결과를 보였다. 흡착된 VOCs 시료의 탈착능 및 열탈착 장치를 이용하여 분석과정에서 발생할 수 있는 시료의 손실 정도를 확인하기 위하여 VOC 표준물질 2 ppb를 주입하여 7회 반복·분석한 결과, 대부분의 VOCs 물질이 80~110%의 만족스런 회수율을 나타내었다. 흡착관의 공시험 평가는 열탈착 후 바로 분석한 결과, 극소수의 피크 들을 제외하고는 거의 완벽하게 오염물질이 제거된 것을 확인할 수 있었다. 하지만 열탈착(conditioning) 된 흡착관을 4°C 이하에서 1개월 보관 후 분석한 결과 일부 물질들이 검출되는 것을 알 수 있었다.

알데하이드류 재현성 평가 결과, 피크 머무름 시간에 대한 하루 중 재현성은 전반적으로 상대표준편차가 0.3% 이내로 매우 우수한 것으로 판단된다. 또한 표준물질의 검량선 작성 결과 0.999 이상으로 우수한 결과를 얻었다. 분석대상물질의 검출한계는 대부분의 물질이 1.02 ng 이하의 수준을 보였다.

대기 중 PAHs의 검량을 위하여 총 25종의 표준물질을 분석하였다. 내부표준물질 5종을 제외한 16종의 정량용 표준물질과 4종의 대체 표준물질의 검량선한 결과 20종 모두에서 선형성(r²)이 0.99 이상으로 높게 나타났다. PUF와 Filter의 공시료 분석 결과 나프탈렌을 제외한 모든 물질은 검출되지 않았지만, 측정지점 공시료(Field blank)의 경우 입자상 PAHs 채취용 석영섬유필터와 가스상 PAHs 채취용 PUF에서 불순물이 검출되는 것을 확인 할 수 있었다. 내부표준물질을 이용한 분석정밀도 확인 결과 상대표준편차가 6.22~7.90% 정도로 양호한 결과를 나타내었다. 가속용매추출기를 이용한 PUF 중복분석 결과, 벤젠고리 2~3개인 저분자 물질의 경우 중복분석정밀도가 10% 내외로 양호하게 나타났지만, 벤젠고리 4~5개의 고분자 물질은 정밀도 값이 20~30% 정도

로 편차가 크게 나타나는 것을 알 수 있었다. 대체표준물질을 이용한 회수율 실험 결과 현장대체표준물질의 경우 66.2~80.4%, 추출 대체표준물질의 경우 70~78.3% 정도를 나타내었다. 본 연구의 결과는 EPA TO-13A에서 허용하는 최대 상대표준편차 30% 범위 이내로 나타났고, 회수율 결과도 60~120% 범위를 만족하는 것으로 나타나, 본 연구에서 수행되어진 추출효율은 상당히 양호한 것임을 확인할 수 있었다. 저농도 수준 신뢰성을 검증하기 위하여 각 대상 물질의 검출한계를 구한 결과, 벤조(a)피렌은 20

pg 수준으로 나타났고 그 외 PAHs 물질은 5~38 pg 수준으로 나타났다.

3. 결과 및 고찰

3.1 기상 및 대기오염도

기상청자료를 이용한 측정기간 동안의 서울지역의 기상상태는 그림 2와 같다. 이때 여름철 측정기간 동안에는 전반적으로 겨울철과 봄철에 비해 흐리고 일

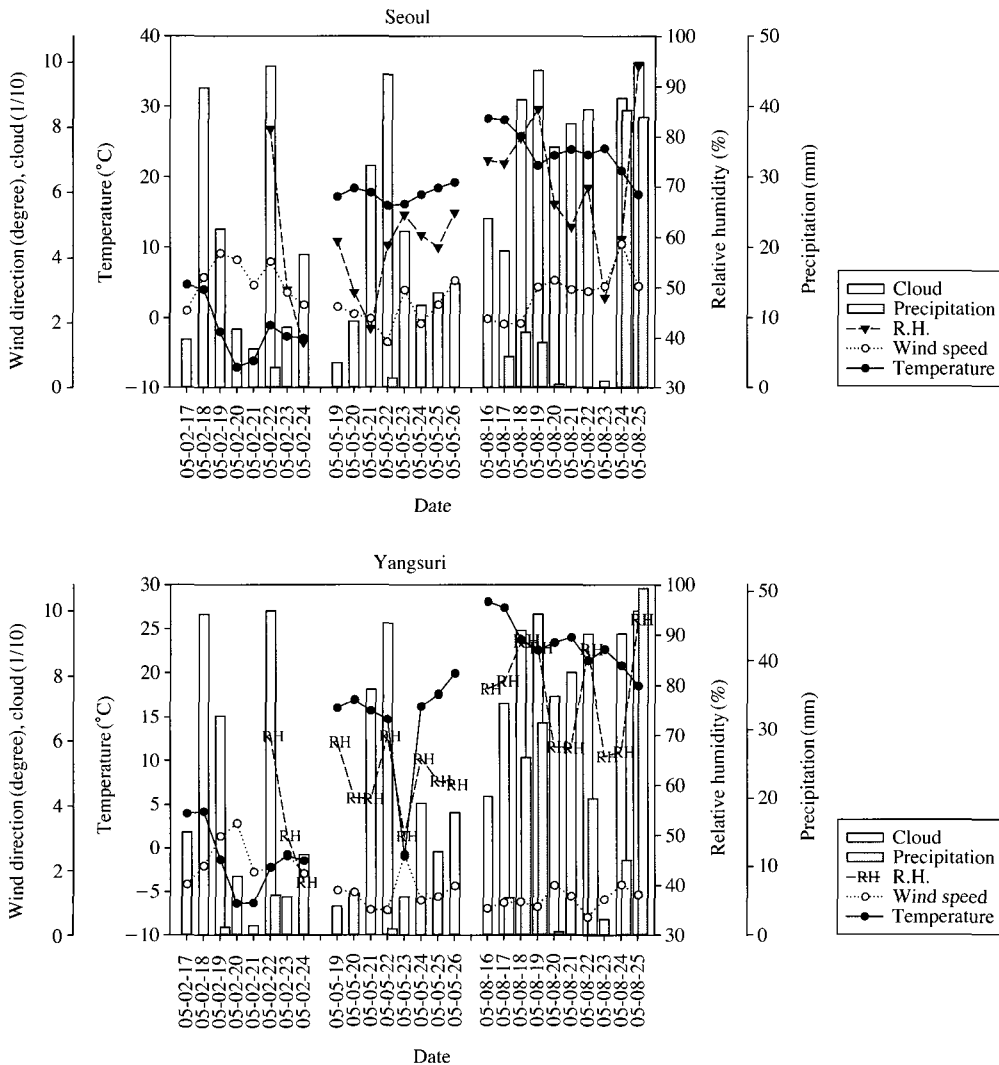


Fig. 2. Variation of meteorological parameters during sampling periods.

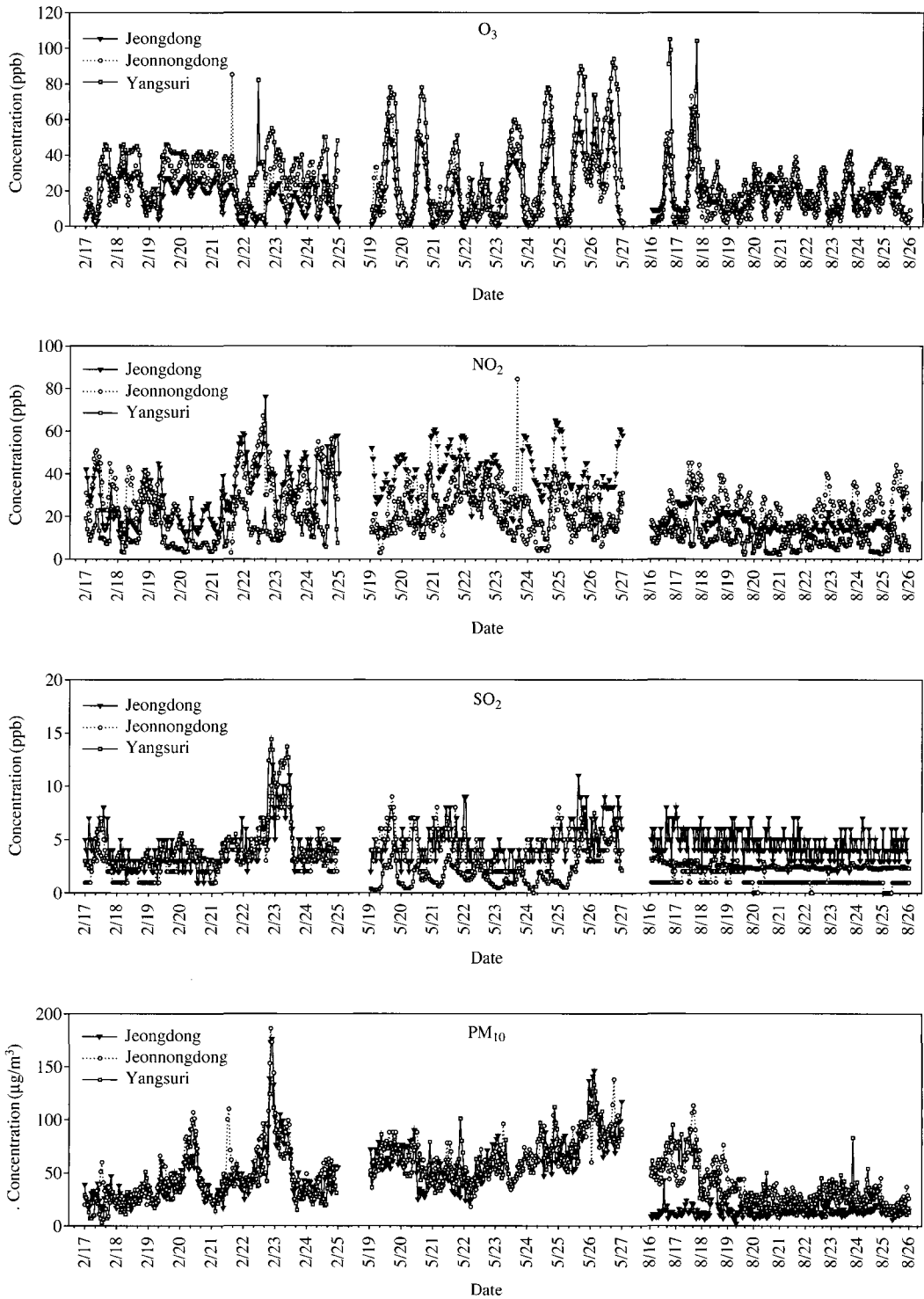


Fig. 3. Variation of air quality during intensive measurement period.

부 강수가 있었던 것으로 나타났다. 또한 일평균 풍속은 겨울철 측정기간 동안에 변화 폭이 크게 나타나 공기의 대류가 활발히 발생했을 가능성이 큰 것으로 나타났다.

계절별 측정기간 동안의 세 측정지점에서 가까운 대기질 측정소로부터 얻은 각 지점의 대기오염도는 그림 3과 같다. PM₁₀의 경우 세부거동은 다르게 나타났으나 전반적인 농도 증가추세는 세 지역에서 비슷하게 나타났다. 이때 O₃의 경우 여름철 대기 중 광화학 반응이 활성화됨에 따라 그 일변화가 뚜렷이 관찰되었는데, 그 농도의 일변화 정도는 양수리에서 가장 크게 나타나 이 지역에서의 높은 O₃ 농도는 활발한 광화학 반응에 영향을 받은 것으로 판단되어진다.

3. 2 VOCs

본 연구에서는 VOCs에 대한 농도분포 특성을 3 계절에 대하여 측정지점별로 평가하였다. VOCs에 대한 각 측정지점별 측정결과는 계절별로 구분하여 표 1에 나타내었다. 분석대상 물질들의 농도는 지점에 따라 다양한 분포로 나타났으며, 계절별 농도 변화는 특징적인 유형을 알아보기 힘든 양상으로 나타났다. 측정된 20여종의 VOCs 중에서 가장 농도가 높은 항목은 톨루엔으로 나타났으며, 벤젠 등의 방향족 화합물의 경우 계절에 상관없이 전 지점에서 모두 검출되었다.

겨울철 세 지점에서의 주요 VOCs 물질들에 대한 측정농도를 비교한 결과, 43개 항목 중에서 검출된 물질은 총 22종이며, 세 지점에서 8일평균 전체 농도 수준은 8.45~16.38 ppb로 나타났다. VOCs 항목들에

대한 전반적인 농도 분포는 주거지역인 전농동에서 가장 높은 농도를 나타내었다. 그러나 일부 물질인 벤젠, m, p-자일렌, 에틸벤젠 등은 모두 정동에서의 농도가 전농동, 양수리보다 높게 나타났다. 봄철에는 8일평균 전체 농도 수준은 15.17~41.45 ppb로 나타났으며, 겨울철과 같이 주거지역인 전농동이 가장 높았다. 여름철 VOCs 측정결과는 겨울철의 VOCs 평균 농도의 합보다 높았으나, 봄철의 VOCs 성분들의 평균농도에 비해 30% 가까이 감소되었다. 이러한 특성은 8월 집중측정기간 동안 잦은 강수현상을 보인 기상조건과 이러한 강수현상에 따른 침적에 의한 것으로 판단되어진다 (Vairavamurthy *et al.*, 1993).

클로로포름, 트리클로로에틸렌, 테트라클로로에틸렌과 같은 할로젠화 탄화수소는 대부분의 지역에서 1 ppb 이하의 낮은 농도로 나타났으나, 봄철 전농동과 정동에서 각각 2.82, 1.89 ppb로 나타났다. 이들 물질들은 주거지역인 전농동에서 높게 나타났고, 클로로포름의 경우 봄철 정동에서 가장 높은 농도가 관측되었다.

또한, 발암물질인 벤젠의 봄철 8일평균농도를 일본 (0.92 ppb)과 EU (1.5 ppb)의 대기환경연평균기준치와 비교한 결과 양수리 (0.81 ppb)와 정동 (0.99 ppb)의 경우 외국의 대기환경기준치와 유사한 값을 나타내었고, 전농동 (2.32 ppb)의 경우 다소 높게 나타나는 것을 알 수 있었다. 이는 주로 자동차 배출가스의 영향과 유기용제의 사용에 의한 것으로 추정된다.

표 2는 국내·외의 기존 연구에서 조사된 VOCs 농도 결과와 비교하여 나타내었다. 클로로포름의 경우 Singh *et al.* (1992)이 미국의 캘리포니아 샌호세에

Table 1. Average concentrations of VOCs during intensive measurement periods. (unit : ppb)

VOCs	Winter (n=48)			Spring (n=48)			Summer (n=48)		
	Jeong dong	Jeonnong dong	Yangsuri	Jeong dong	Jeonnong dong	Yangsuri	Jeong dong	Jeonnong dong	Yangsuri
Dichloromethane	ND	ND	0.06	2.48	5.46	1.95	2.91	3.42	2.17
Chloroform	ND	0.03	0.12	0.76	0.53	0.21	0.04	0.16	0.03
Benzene	1.50	1.01	0.43	0.64	2.32	1.02	1.31	1.81	0.53
Trichloroethylene	0.14	0.15	0.18	1.89	2.82	0.44	0.07	0.31	0.12
Toluene	7.04	8.44	3.25	8.93	11.64	4.37	9.94	12.06	4.05
Tetrachloroethylene	0.01	ND	0.02	0.16	0.22	0.04	ND	ND	ND
Ethylbenzene	0.32	0.25	0.23	0.81	2.88	0.59	0.98	1.57	0.52
m, p-Xylene	0.78	0.50	0.61	1.66	2.00	0.48	1.49	1.20	0.59
Styrene	0.16	0.13	0.08	1.83	1.61	1.00	0.99	1.54	0.55
1, 3, 5-TMB	0.12	ND	0.12	1.46	0.21	0.39	0.08	0.38	0.07
1, 2, 4-TMB	0.09	0.04	0.06	1.11	0.99	0.26	0.30	0.65	0.19

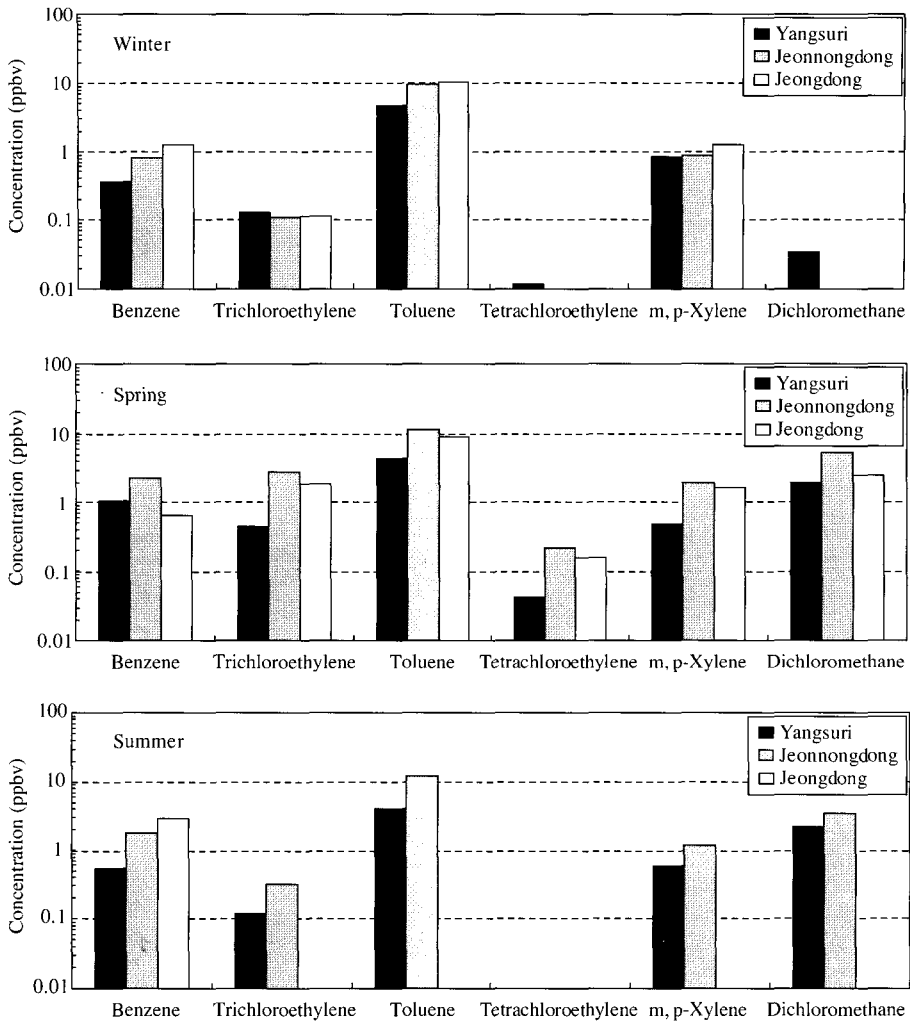


Fig. 4. Comparison of major mean VOCs concentrations in 2005.

서 측정된 값과 유사한 수준으로 나타나는 것을 확인할 수 있었다. 벤젠의 경우 나광삼 등(1998)이 측정된 서울지역의 여름철과 김용표 등(1999)이 측정된 울산지역의 여름철 결과보다 다소 높게 측정되었다. 하지만 미국의 캘리포니아 샌호세와 이탈리아 로마의 측정값에 비해 매우 낮은 값을 나타내었다.

3.3 알데하이드류

겨울철에는 세 지역 모두 알데하이드류의 농도분포가 약 1ppb 이하로 낮게 나타나는 것을 확인할 수 있었다. 포름알데하이드, 아세트알데하이드, 아크롤레

인을 포함한 탄소수가 낮은 알데하이드($C \leq 3$)보다 탄소수가 높은 알데하이드($C \geq 4$)는 대체로 0.1~0.4 ppb로 더욱 낮은 농도를 보였다. 전체 알데하이드류의 농도는 정동 < 양수리 < 전농동의 순서로 높았으며 그 농도는 각각 3.4, 4.3, 5.5 ppb였다. 같은 수도권 지역에서 측정된 여현구 등(2002)의 결과는 포름알데하이드와 아세트알데하이드가 겨울철에도 평균 5 ppb 이상의 다소 높은 농도를 보였으나, 본 연구에서는 겨울철에 평균 1 ppb 이하의 낮은 농도를 보였다. 이러한 배출특성의 차이는 샘플링 기간, 지역, 기상조건 및 교통량과 같은 국지적 요인에 의해 측정결과

Table 2. Comparison of common VOCs concentrations between selected areas in Korea and other countries. (unit : ppb)

VOCs	Singh <i>et al.</i> (1992)			Brocco <i>et al.</i> (1996)	Na <i>et al.</i> (1998)	Kim <i>et al.</i> (1999)	This study		
	Winter (San Jose, CA)	Spring (San Jose, CA)	Summer (San Jose, CA)	Year (Rome)	Summer (Seoul)	Summer (Ulsan)	Winter	Spring	Summer
Dichloromethane	1.0~10.3	0.4~4.3	0.1~8.3	-	0.3	0.8	ND~0.06	1.95~5.46	2.17~3.42
Chloroform	0.04~0.2	0.02~0.1	0.01~0.2	-	-	-	ND~0.12	0.21~0.76	0.03~0.16
Benzene	3.9~23.4	0.4~11.8	0.4~7.8	11.1	1.1	1.8	0.43~1.50	0.64~2.32	0.53~1.81
Trichloroethylene	-	-	-	-	0.2	0.2	0.14~0.18	0.44~2.82	0.07~0.31
Toluene	6.7~45.9	0.6~22.2	0.7~19.6	26.2	5.2	3.8	3.25~8.44	4.37~8.93	4.05~12.06
Tetrachloroethylene	0.1~0.9	0.01~0.3	0.01~0.3	-	-	ND	ND~0.02	0.04~0.22	ND
Ethylbenzene	1.6~14.5	0.1~0.64	0.2~4.1	4.0	0.6	0.6	0.23~0.32	0.59~2.88	0.52~1.57
m, p-Xylene	3.7~25.3	0.6~14.6	0.5~8.3	12.4	1.3	1.7	0.50~0.78	0.48~2.00	0.59~1.49
tyrene	-	-	-	-	0.4	0.4	0.08~0.16	1.00~1.83	0.55~0.99
1,3,5-TMB	0.3~2.7	0.1~1.6	0.03~0.8	4.6	-	-	ND~0.12	0.21~1.46	0.07~0.38
1,2,4-TMB	1.8~10.4	0.2~4.5	0.1~3.6	4.3	-	-	0.04~0.09	0.26~1.11	0.19~0.65

Table 3. Comparison of common Aldehydes concentrations between monitoring sites and selected areas in Korea and other countries. (unit : ppb)

Site	Formaldehyde			Acetaldehyde		
	Winter	Spring	Summer	Winter	Spring	Summer
Seoul (this study, 2005)	0.2~1	0.4~33	1.3~4.6	0.4~0.6	0.5~7.3	0.7~2.8
Seoul (Yeo <i>et al.</i> , 2002)	6.5±4.4	7.2±4.6	15.9±13	5.8±4.7	5.2±4.2	11.4±9.3
U.S Denver (Anderson <i>et al.</i> , 1996)	3.9	2.3	2.7	1.6	1	1.4
Finland road (Viskari <i>et al.</i> , 2000)	2.1	18.4	31.3	1.4	8.1	11.8
Finland suburb (Viskari <i>et al.</i> , 2000)	1.1	2.1	2.2	0.6	1.9	1.0
Japan (Nuguyen <i>et al.</i> , 2001)	1.9	-	7.0	1.5	-	6.6

의 차이가 나타난 것으로 판단된다.

봄철에는 겨울철에 비하여 지역에 따른 농도분포의 차이가 매우 컸다. 전체 알데하이드류의 농도는 정동<전농동<양수리의 순서로 높게 나타나는 것을 알 수 있었다.

여름철에는 세 지역에서 모두 포름알데하이드, 아세트알데하이드, 아세톤 이외의 성분은 검출한계 이하로 나타났다. 광화학적 생성이 활발할 것으로 기대되었던 여름철의 평균농도가 봄철에 비해 낮게 측정되었는데 이는 8월 집중축적기간 동안 잦은 강수현상을 보인 것과 관련 있는 것으로 판단되며, 알데하이드류는 분자 구조 및 용해성, 화학적 반응성 및 독성 등이 각기 다른 특성을 가지고 있으나, 많은 종류의 알데하이드류가 수용성이며, 반응성이 크다고 보고되어 있으며, 건·습식침적에 의해 대기 중에서 제거, 소멸된다고 보고되어 있다 (WHO, 1995, 1992;

Vairavamurthy *et al.*, 1993). 이러한 특성에 의해 여름철 농도가 봄철보다 낮게 나타난 것으로 판단된다.

광화문과 부천 등의 수도권지역에서 측정된 포름알데하이드와 아세트알데하이드의 국내 연구사례와 비교해 볼 때, 겨울철에 각각 6.49±4.4, 5.77±4.73, 봄철 7.24±4.59, 5.22±4.23, 여름철 15.87±12.96, 11.42±9.30 ppb로 본 연구에 비해 높게 나타나는 것을 알 수 있었다(여현구 등, 2002). 미국의 고속도로와 간선도로 사이에서 측정한 Anderson *et al.* (1996)의 연구에서 포름알데하이드는 겨울, 봄, 여름철에 각각 3.92, 2.3, 2.71 ppb의 농도를 보였으며 아세트알데하이드는 1.64, 0.99, 1.43 ppb로 나타나 본 연구의 결과와 부합되는 것을 알 수 있다.

3. 4 PAHs

PAHs 물질에 대한 계절 및 지역에 따른 배출 특

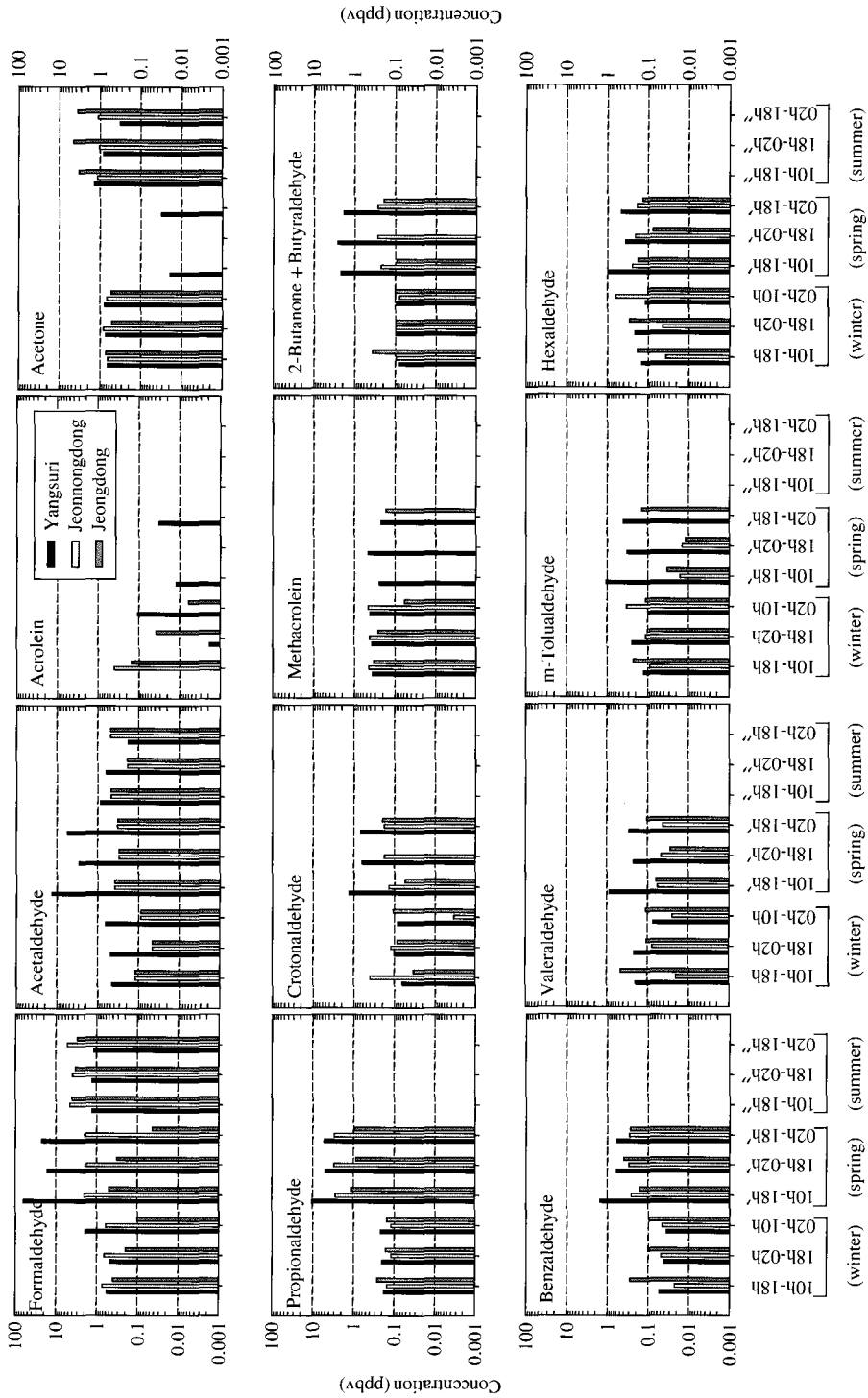


Fig. 5. Diurnal variation of aldehydes measured during all intensive measurement periods.

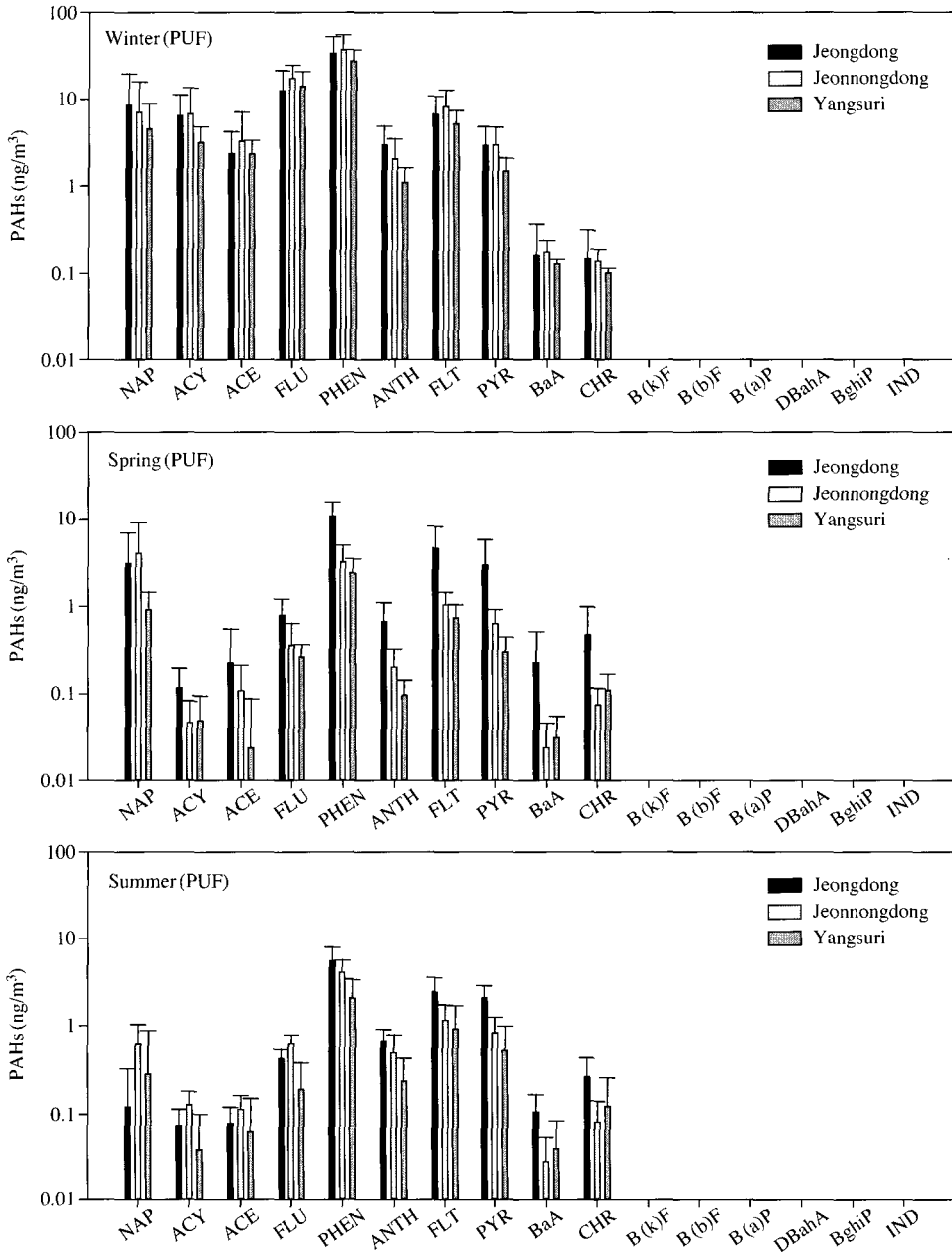


Fig. 6. Comparison of major gas-phase PAHs mean concentrations in 2005.

성을 파악하기 위하여 계절별 집중측정기간을 선정하여 지점별 환경 대기 중 PAHs 농도 수준을 파악하였다. 가스상 PAHs와 입자상 PAHs의 계절별 특성을 확인한 결과 겨울철이 높게 나타났고 다음으로

봄, 여름 순으로 나타나는 것을 확인 할 수 있었다. 지점별 특성은 주거지역과 상업지역에서 높게 나타났고, 교외지역에서는 두 지점에 비해 다소 낮게 나타나는 것을 알 수 있었다.

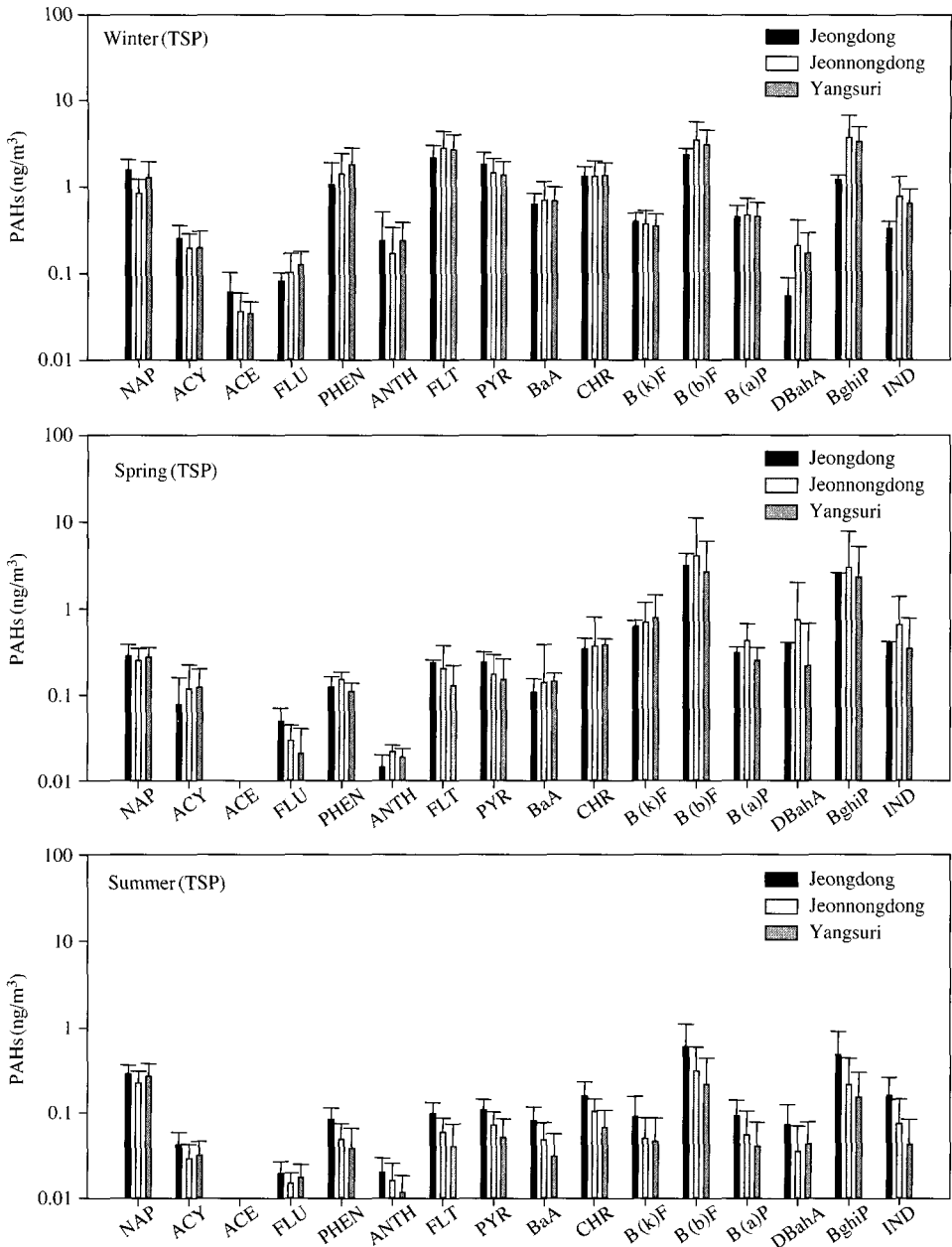


Fig. 7. Comparison of major PAHs mean concentrations of TSP in 2005.

겨울철의 경우, 가스상 PAHs 성분들의 전체 농도의 합은 주거지역 > 상업지역 > 교외지역의 순서로 높게 나타났다. 세 지역에서의 성분별 농도 수준은 Phenanthrene이 28~37 ng/m^3 으로 가장 농도가 높았

고, 다음으로 Fluorene, Fluoranthene, Naphthalene, Anthracene, Acenaphthylene의 순으로 나타났다. TSP의 경우, 벤젠고리가 2개인 Naphthalene과 4개 이상의 벤젠고리결합을 가진 Fluoranthene, Pyrene, Chr-

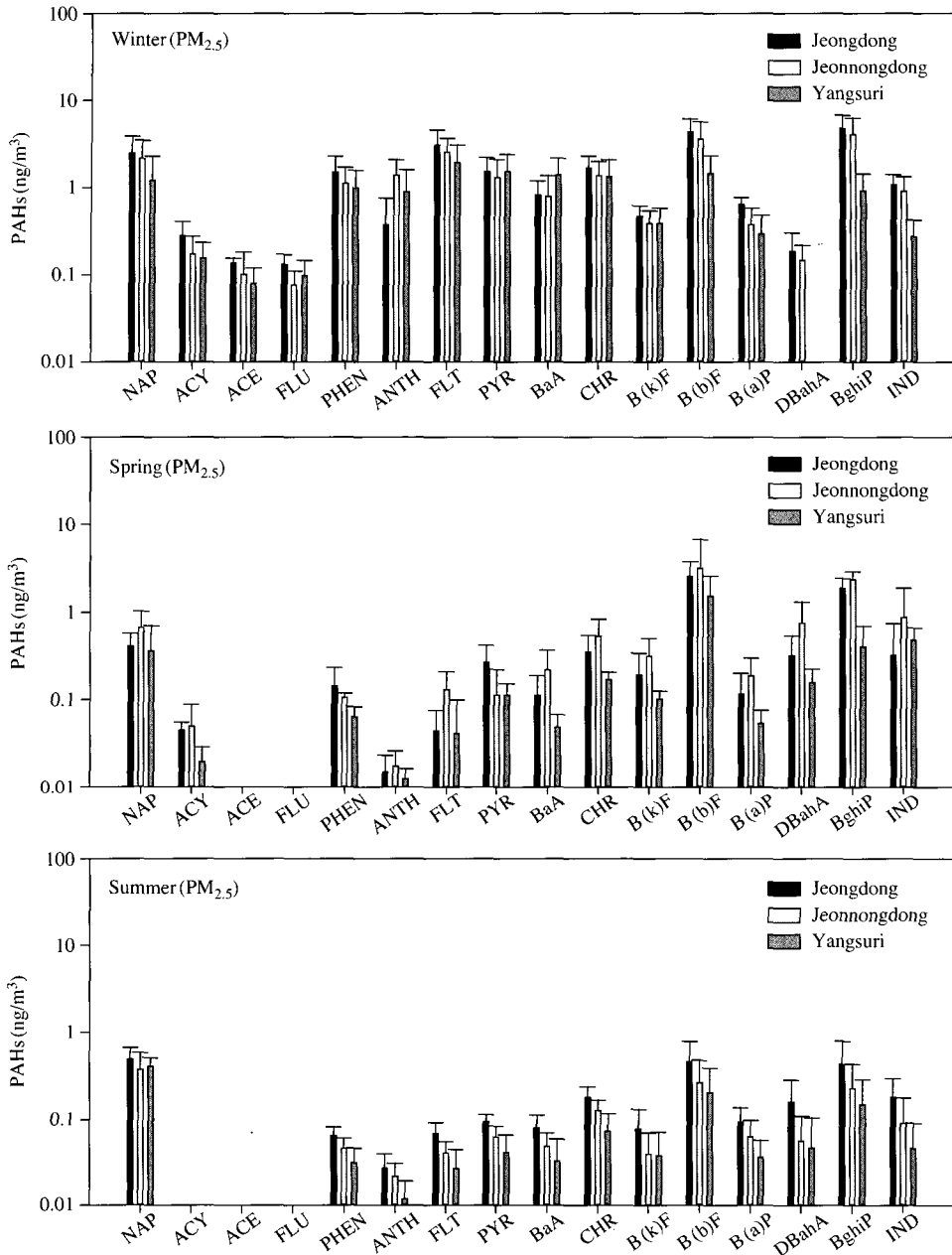


Fig. 8. Comparison of major PAHs mean concentrations of PM_{2.5} in 2005.

ysene, Benzo(b)flouranthene, Benzo(g, h, i)perylene과 같은 성분들의 농도가 1 ng/m³ 이상으로 나타났고, 환경학적 관심도가 높은 Benzo(a)pyrene의 경우 0.4~0.6 ng/m³으로 낮은 값을 나타내는 것을 알 수 있었

다.

봄철의 경우, 가스상 PAHs 성분들의 전체 농도의 합은 상업지역이 24.38 ng/m³ 가장 높았고, 다음으로 주거지역, 교외지역 순서로 높게 나타났다. 세 지역에

서의 성분별 농도 수준은 Phenanthrene이 2.5~10.5 ng/m³으로 가장 농도가 높았고, 다음으로 Fluoranthene, Fluorene, Pyrene, Naphthalene의 순으로 나타났다. 이러한 특성을 겨울철과 비교해보면 배출특성은 유사하나, PAHs의 농도가 5~8배 정도 낮게 나타나는 것을 알 수 있었다. 입자상 PAHs의 봄철 측정결과에서는 PM_{2.5}의 전체 PAHs 성분 농도의 합은 TSP 농도의 약 80~120% 정도 차지하는 것으로 나타나 겨울철과 비슷한 입경분포를 보였다. 이러한 현상은, 대기 중의 입자상 물질에 흡착된 PAHs의 90~95%가 3μm 이하의 미세입자에 흡착된다는 점을 감안할 때, PAHs의 흡착이 PM_{2.5}에서 보다 더 효율적으로 일어났에 따른 결과로 보인다. 이와 같은 현상을 설명하기 위해서는 부유 분진 입경별 크기에 따른 특성 등에 대해 보다 세밀한 연구가 필요할 것으로 보인다(박찬구 등, 2001; Van Vaecck *et al.*, 1984).

여름철의 경우, 가스상 PAHs 성분들의 전체 농도의 합은 상업지역이 11.89 ng/m³으로 가장 높게 나타났고, 다음으로 주거지역, 교외지역 순으로 높게 나타났다. 본 연구 수행 결과, 계절별 가스상 PAHs의 배출특성은 겨울철>봄철>여름철 순으로 높게 나타나는 것을 알 수 있었다. PAHs의 성분별 배출 특성은 벤젠고리가 2~3개인 저분자 물질은 90% 이상이 기체상으로 나타나는 것을 알 수 있었고, 벤젠고리 4개인 PAHs들은 입자상과 기체상으로 분배되어 나타

나는 것을 알 수 있었다. 반면에 벤젠고리 5개 이상의 PAHs들은 계절 상관없이 거의 입자상으로 배출되는 것을 알 수 있었다. 입자상 PAHs의 여름철 측정결과는 Naphthalene, Benzo(b)fluoranthene, Benzo(g,h,i)perylene 등의 PAHs 성분이 높게 나타나는 것을 확인 할 수 있었고, 환경 대기 중에서 검출되는 많은 종류의 PAHs 중 가장 중요하게 취급되는 발암성 물질인 Benzo(a)pyrene의 대기 중 농도는 여름철의 경우는 0.03~0.1 ng/m³ 수준의 농도를 나타내었다. 입자상 PAHs 계절별 배출특성을 확인한 결과 겨울>봄>여름 순으로 PAHs 배출농도가 높게 나타나는 것을 확인 할 수 있었다. 이러한 결과는 난방기와 비난방기에 따른 연료소비량의 차이 때문인 것으로 사료되며, 도시지역 대기 중 빈번히 검출되는 PAHs는 대부분이 화석연료의 불완전 연소과정에 의해 발생하므로 지역별 농도수준의 고저는 연료사용량과 거의 비례하고 있음을 알 수 있었고, 일반적으로 기온이 낮을 때 입자상 및 가스상 PAHs가 많이 검출된다는 기존의 연구결과(백성욱과 최진수, 2003)에 부합되는 것을 알 수 있었다.

본 연구의 PAHs (PM_{2.5}) 측정결과를 기존의 수도권 내 측정결과와 비교하였다(표 4). 가스상과 입자상을 포함한 전체 PAHs 성분의 연 평균 농도의 합은 Park *et al.* (2002)이 1999년 마포구 염리동에서 측정 한 결과, 89.29±74.26 ng/m³으로 본 연구의 세 지

Table 4. Comparison of PAHs concentrations with other result measured in seoul area (PM_{2.5}). (unit : ng/m³)

PAHs	Abbreviation	Particulate	Vapor	Total	Particulate	Vapor	Total
Naphthalene	NAP (2)	0.14±0.07	11.09±10.56	11.23±10.59	0.96±0.56	3.44±6.04	4.40±6.60
Acenaphthylene	ACY (2)	0.12±0.10	7.26±9.42	7.39±9.50	0.081±0.04	2.15±4.08	2.23±4.12
Acenaphthene	ACE (3)	0.21±0.17	3.14±3.18	3.35±3.25	0.06±0.05	1.14±2.04	1.21±2.09
Fluorene	FLU (3)	0.26±0.16	6.20±5.30	6.46±5.41	0.03±0.01	5.44±8.25	5.47±8.26
Phenanthrene	PHEN (3)	1.46±1.21	15.03±10.69	16.46±11.65	0.46±0.23	14.50±16.67	14.96±16.90
Anthracene	ANTH (3)	0.18±0.16	2.52±2.96	2.70±3.05	0.01±0.17	0.96±1.22	1.28±1.42
Fluoranthene	FLT (4)	2.27±2.53	5.83±4.08	8.10±6.08	0.89±0.43	3.56±3.59	4.45±4.03
Pyrene	PYR (4)	2.25±2.63	10.31±9.73	12.56±10.90	0.57±0.29	1.69±1.63	2.26±1.92
Benzo(a)anthracene	BaA (4)	1.82±2.44	0.80±0.60	2.62±2.65	0.40±0.23	0.09±0.13	0.48±0.35
Chrysene	CHR (4)	2.78±2.87	0.84±0.51	3.62±3.12	0.65±0.29	0.18±0.24	0.83±0.53
Benzo(k)fluoranthene	B (k)F (5)	4.89±5.19	N.D	4.89±5.19	0.23±0.11	N.D	0.23±0.11
Benzo(b)fluoranthene	B (b)F (5)				1.96±1.1	N.D	1.96±1.1
Benzo(a)pyrene	B (a)P (5)	2.55±3.30	N.D	2.55±3.30	0.21±0.09	N.D	0.21±0.09
Dibenzo(a, h)anthracene	DBahA (5)	0.55±0.71	N.D	0.55±0.71	0.20±0.13	N.D	0.20±0.13
Benzo(g, h, i)perylene	B (ghi)P (5)	3.21±4.28	N.D	3.21±4.28	1.70±0.73	N.D	1.70±0.73
Indeno(1, 2, 3-cd)pyrene	IND (5)	3.59±5.01	N.D	3.59±5.01	0.48±0.30	N.D	0.48±0.30
Total PAHs		26.25±29.40	63.03±47.48	89.29±74.26	9.20±4.80	33.16±43.88	42.33±48.68
Reference			Park <i>et al.</i> (2002)			This study (2005)	

점 연 평균 결과인 $42.33 \pm 48.68 \text{ ng/m}^3$ 보다 다소 높게 나타났다. 각 성분별로 살펴보면 가스상, 입자상 PAHs의 경우 벤젠고리가 2~3개인 저분자 물질들은 거의 70~120% 범위내로 유사한 배출농도를 나타내었고, 벤젠고리 4개인 PAHs들은 가스상과 입자상 모두 100~200% 내외의 농도 수준을 나타내었다. 벤젠고리 5개인 PAHs의 경우 염리동 측정결과보다 낮은 값을 나타내는 것을 알 수 있었다. 이러한 배출특성의 차이는 샘플링 기간, 지역, 기상조건 및 교통량과 같은 국지적 요인에 의해 측정결과의 차이가 나타난 것으로 판단된다. 본 연구결과와 기존 측정결과의 비교 시, 전반적인 농도수준은 다소 저 평가 되었지만, 본 연구에서 사용한 측정방법으로부터 기존의 방식과 비슷한 결과를 얻을 수 있음을 확인할 수 있었다. 기존 연구 결과와 본 연구 결과의 농도 수준을 비교한 결과 가스상 PAHs가 차지하는 비중이 큰 것으로 나타났다.

4. 결 론

본 연구에서는 일반 대기 중 HAPs 농도 수준을 파악하기 위해 기존의 측정방법 바탕으로 2005년 서울의 상업지역인 정동과 주거지역인 전농동, 교외지역인 경기도 양수리를 대상으로 하여 대기 중 HAPs 물질에 대해 조사한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

(1) VOCs 물질들의 농도는 지점에 따라 다양한 분포로 나타났으며, 계절별 농도 변화는 특징적인 유형을 알아보기 힘든 양상으로 나타났다. 측정된 20여종의 VOCs 중에서 가장 농도가 높은 항목은 톨루엔으로 나타났으며, 벤젠 등의 방향족 화합물의 경우 계절에 상관없이 전 지점에서 모두 검출되었다. 발암물질인 벤젠의 봄철 8일평균농도를 일본 (0.92 ppb)과 EU (1.5 ppb)의 대기환경연평균기준치와 비교한 결과 양수리 (0.81 ppb)와 정동 (0.99 ppb)의 경우 외국의 대기환경기준치와 유사한 값을 나타내었고, 전농동 (2.32 ppb)의 경우 다소 높게 나타나는 것을 알 수 있었다. 이는 주로 자동차 배출가스의 영향과 유기용제의 사용에 의한 것으로 추정된다.

(2) 알데하이드류 측정결과 세 지역 모두 겨울철에 1ppb 이하의 낮은 농도분포를 보였고, 봄철에는 상업

지역, 주거지역, 교외지역 순서로 높게 나타났으며 농도분포의 차이가 매우 컸다. 여름철에는 다른 측정기간과 달리 잦은 강수현상을 보였으며 봄철에 비해 낮은 농도 분포를 보였고 폼알데하이드, 아세트알데하이드 이외의 다른 항목들은 대부분 검출한계 이하로 나타났다. 알데하이드류의 시간별 분포는 크게 낮, 저녁, 새벽시간대로 나누어볼 때, 주거지역인 전농동 지역에서 측정기간에 상관없이 뚜렷한 시간대별 농도차이를 보이지 않았으나 상업지역인 정동에서는 겨울철에 낮 시간대의 알데하이드류의 농도가 높게 나타나는 경향을 보였고 그 외의 측정기간에는 시간대별 농도차이를 보이지 않았다. 양수리에서는 정동과 반대로 봄철과 여름철의 낮시간대에 알데하이드류의 농도가 높게 나타나는 것을 확인할 수 있었고, 같은 기간의 이산화질소(NO_2) 및 오존(O_3)의 농도가 높게 나타나, 자동차에서 나오는 1차 오염물질이 광화학 반응으로 2차 오염물질인 알데하이드류를 생성하는 것으로 판단된다.

(3) 가스상 PAHs의 배출특성은 겨울>봄>여름 순으로 높게 나타나는 것을 알 수 있었고, 지역별로는 상업지역인 정동과 주거지역인 전농동의 농도가 교외지역인 양수리 보다 높게 나타나는 것을 확인할 수 있었다. 가스상 PAHs의 성분별 배출 특성은 벤젠고리가 2~3개인 저분자 물질은 90% 이상이 기체상으로 나타나는 것을 알 수 있었고, 벤젠고리 4개인 PAHs들은 입자상과 기체상으로 분배되어 나타나는 것을 알 수 있었다. 반면에 벤젠고리 5개 이상의 PAHs들은 계절 상관없이 거의 입자상으로 배출되는 것을 알 수 있었다.

입자상 PAHs의 계절별 배출특성도 가스상 PAHs와 동일하게 겨울>봄>여름 순으로 높게 나타나는 것을 알 수 있었고, 지역별 배출특성 또한 상업지역과 주거지역의 농도가 교외지역 보다 높게 나타나는 것을 확인할 수 있었다. TSP와 $\text{PM}_{2.5}$ 의 성분농도 분포를 비교한 결과, $\text{PM}_{2.5}$ 의 PAHs 성분농도 분포는 TSP와 일치 하였지만, 대략적으로, TSP 농도의 80~120%를 나타내었다. 이러한 현상은, 대기 중의 입자상 물질에 흡착된 PAHs의 90~95%가 $3 \mu\text{m}$ 이하의 미세입자에 흡착된다는 점을 감안할 때, PAHs의 흡착이 $\text{PM}_{2.5}$ 에서 보다 더 효율적으로 일어난 데 따른 결과로 보인다. 또한, PAHs의 경우 입자상, 가스상 모두 타 계절에 비해 겨울철에 높은 농도 분포

를 보였는데 이는 가정난방과 자동차에 의한 PAHs의 배출이 상대적으로 큰 비중을 차지한 것으로 사료되며, 도시지역 대기 중 빈번히 검출되는 PAHs는 대부분이 화석연료의 불완전 연소과정에 의해 발생하므로 지역별 농도수준의 고저는 연료사용량과 거의 비례하고 있음을 알 수 있었다.

본 연구는 유해대기오염물질의 효과적인 관리가 필요함에 따라 국내 대기 중 HAPs 농도현황을 실제 모니터링을 통해 파악하고자 하였다. 이러한 연구 결과는 앞으로 유해대기오염물질들의 모니터링 체계를 구축하는데 있어 기초 자료로 제공할 수 있을 것으로 사료되며, 또한 간헐적인 측정으로는 정확한 현황 파악이 어려워 주기적인 모니터링시스템과 측정방법의 정립이 필요한 것으로 판단된다.

참 고 문 헌

국립환경연구원 (2004) 화학물질정보센터-유독물질정보, http://riskmap.nier.go.kr/risk_db/risk_db_04.asp (assessed in December 2004).

김용표, 나광삼, 문길주 (1999) 울산공단지역의 휘발성유기화합물 농도 : 1998년 6월 측정결과, 한국대기환경학회 1999년도 춘계학술대회 논문집, 48-49.

나광삼, 김용표, 김영성 (1998) 서울 대기 중에서 C₂~C₉ 휘발성 유기화합물의 농도, 한국대기보전학회지, 14(2), 95-105.

박찬구, 어수미, 기원주, 김기현, 모세영 (2001) 황사가 서울시 대기 중 PAHs 농도에 미치는 영향, 한국대기환경학회지, 17(2), 179-192

백성욱 (1999) 대기 중 다환방향족탄화수소-환경학적 고찰, 한국대기환경학회지, 15(5), 525-544.

백성욱, 최진수 (2003) 도시 대기중 PM₁₀에 함유된 다환방향족 탄화수소의 농도분포 특성과 주요 영향인자, 한국대기환경학회지, 19(1), 33-44.

여현구, 조기철, 임철수, 최민규, 선우영 (2002) 수도권지역에서 포름알데히드와 아세트알데히드의 계절별 발생원 특성, 한국대기환경학회지, 18(1), 11-23.

Anderson, L.G., J.A. Lanning, R. Barrel, J. Miyagishima, R.H. Jones, and P. Wolfe (1996) Source and sinks of formaldehyde and acetaldehyde: an analysis of Denver's ambient concentration data, Atmospheric

Environment, 30, 2113-2123.

Brocco, D., R. Fratarcangeli, L. Lepore, M. Petricca, and I. Ventrone (1996) Determination of Aromatic Hydrocarbons in Urban Air of Rome, Atmos. Environ., 32(4), 557-566.

Nuguyen, H.T.H., N. Takenaka, H. Babdow, Y. Maeda, S.T. de Oliva, M. M.f. Botelho, and T.M. Tavares (2001) Atmospheric alcohols and aldehydes concentrations measured in Osaka, Japan and in Sao Paulo, Brazil, Atmospheric Environment, 35, 3075-3083.

Park, S.S., Y.J. Kim, and C.H. Kang (2002) Atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons in Seoul, Korea, Atmospheric Environment, 36, 2917-2924.

Singh, H.B., L. Salas, W. Viezee, B. Sitton, and R. Ferek (1992) Measurement of Volatile Organic Chemicals at Selected Sites in California, Atmos. Environ., 26A(16), 2929-2946.

U.S. National Research Council (1983) Polycyclic Aromatic Hydrocarbons; Evaluation of Sources and Effects, National Academy of Science, Washington DC, 477p.

Vairavamurthy, A., J.M. Robert, and L. Newman (1993) Sampling of atmospheric carbonyl compounds for determination by liquid chromatography after 2, 4-dinitro-phenylhydrazine labeling, sampling and analysis of airborne pollutants, Edited by E.E. Winegar, and Keith, L.H., Lewis Publishers, 150-151pp.

Van Vaeck, L., K. Van Cauwenberghe, and J. Janssens (1984) The gas-particle distribution of organic aerosol constituents: measurement of the volatilization artifact in hi-vol cascade impactor sampling, Atmos. Environ., 18, 417-430.

Viskari, E.L., M. Vartiainen, and P. Pasanen (2000) Seasonal and diurnal variation in formaldehyde and acetaldehyde concentrations along a highway in Eastern Finland, Atmospheric Environment, 34, 917-923.

WHO (1992) Acrolein, Environmental Health Criteria 127, World Health Organization, International Programme on Chemical Safety, Geneva, Suisse, 1992.

WHO (1995) Acetaldehyde, Environmental Health Criteria 167, World Health Organization, International Programme on Chemical Safety, Geneva, Suisse, 1995.