

## 마산과 행암 지역으로 유입되는 다환방향족탄화수소(PAHs)의 대기 침적 플럭스 산정과 특성

이수정·문효방·최민규  
국립수산과학원 환경관리팀  
(2005년 6월 15일 접수; 2006년 2월 16일 채택)

### Estimation and Characteristics of Atmospheric Deposition Flux of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) into the Masan and Haengam Areas of Korea

Su-Jeong Lee, Hyo-Bang Moon and Min-kyu Choi  
Marine Environment Management Team, NFRDI, Busan 619-902, Korea  
(Manuscript received 5 June, 2005; accepted 16 February, 2006)

Atmospheric bulk (wet and dry) samples were monthly collected in Masan and Haengam areas of Korea, to assess the deposition flux and seasonal variation of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs). Deposition fluxes of PAHs in bulk samples were determined using gas chromatography coupled to mass spectrometer detector (GC/MSD). Particle deposition fluxes from Masan and Haengam areas varied from 13 to 87 g/m<sup>2</sup>/year and from 5 to 52 g/m<sup>2</sup>/year, respectively. PAHs deposition fluxes in atmospheric bulk samples in Masan and Haengam areas ranged from 135 to 464 µg/m<sup>2</sup>/year and from 62.2 to 194 µg/m<sup>2</sup>/year, respectively. Atmospheric deposition fluxes of particles and PAHs in this study were comparable to or slightly lower values than those from different locations in Korea and other countries. PAHs profiles of atmospheric deposition bulk samples showed slightly different from two sampling areas, however the predominant species of PAHs were similar. Indeno(1,2,3-c,d)pyrene, benzo(g,h,i)perylene, phenanthrene compounds were the most detected PAHs in deposition bulk samples. Carcinogenic PAHs occupied the contribution of approximately 30-40% of the total PAHs deposition fluxes. The non-metric multi-dimensional scaling (MDS) was used, to assess the differentiation of PAHs source between two sampling areas. The result suggests that PAHs contamination sources were different according to the location and season surveyed. There was no an apparent relationship between the PAHs deposition flux against temperature and rainfall amount, even though summer season with the highest temperature and the largest amount of precipitation showed the lowest PAHs deposition flux. Benzo(e)pyrene/benzo(a)pyrene ratio indicated that the photo-degradation process was one of important factors to the seasonal variation of PAHs with the lower deposition fluxes.

Key Words : Atmospheric deposition flux, Bulk samples, PAHs, MDS, Photo-degradation process

#### 1. 서론

다환방향족탄화수소(Polycyclic aromatic hydrocarbons, PAHs)는 탄소와 수소로 이루어진 화합물 중 2개 이상의 방향족 고리(aromatic ring)로 이루어진 유기화합물질을 말한다<sup>1)</sup>. PAHs는 주로 화석 연료의 불완전 연소과정을 통하여 생성되어 환경 중으로 배출되며, 자동차, 난방, 발전소, 공업단지 등 주로 산업 활동에 의하여 발생된다<sup>2)</sup>. 이러한 PAHs 오염은 대기<sup>3-5)</sup>, 토양<sup>6)</sup>, 강<sup>7,8)</sup>, 해양<sup>9,10)</sup> 등 전 환경 매체를 통해 광범위하게 보고되고 있다.

오염원으로부터 환경 중으로 유입된 PAHs는 생태계 내 먹이사슬(food chain)을 통하여 생물 농축(bioaccumulation) 되거나 그 농도가 증폭(biomag

Corresponding Author : Hyo-Bang Moon, Marine Environment Management Team, NFRDI, Busan 619-902, Korea  
Phone: +82-51-720-2532  
E-mail: hbmoon@nfrdi.re.kr

nification) 되어 생물과 인간에 대해 강한 발암성과 변이원성을 나타내게 된다<sup>11)</sup>. 이들 PAHs 중 벤젠환 2-3개를 가진 저분자량 PAHs는 생물에게 있어 비교적 낮은 독성과 변이원성을 나타내지만, 4-7개의 벤젠환을 가진 고분자량 PAHs는 강한 발암성과 변이원성을 나타내는 것으로 보고되고 있다<sup>12)</sup>.

다양한 발생원으로부터 대기 중으로 배출된 PAHs의 일부는 기류나 해류를 따라 장거리 수송(long-range transport)되어 오염원으로부터 멀리 떨어진 지역까지 이동하게 된다. 또한 일부는 이들 물질이 가진 반휘발성(semi-volatile)의 특성에 의하여 입자물질과 결합하거나 기체 및 에어로졸의 형태로 존재하게 되며, 광화학반응(photochemical reaction), 습·건식 침적(wet/dry deposition)과 같은 소멸과정을 통해 대기 중에서 제거되게 된다. 이러한 다양한 과정에 의해 제거된 PAHs는 수용체의 특성을 가지는 환경매체인 토양 혹은 해양에 지속적으로 잔류하게 되며, 이들 환경 내에서도 미생물 분해(microbial degradation) 등을 비롯한 다양한 소멸과정을 거치게 된다. 이러한 화학물질의 발생, 대기를 통한 이동 및 제거 경로를 포함한 환경적 운명 과정(fate process)의 모식도를 Fig. 1에 나타내었다<sup>14)</sup>.

대기 중에서 입자와 결합된 오염물질이 중력에 의해 강하하는 건식침적과 강우로 인한 습식 침적 과정은 PAHs가 배출원과 환경 매체 사이를 이동하

는 가장 중요한 경로이다<sup>15)</sup>. 이전의 많은 연구자들에 의해서 발생원으로부터 토양<sup>16)</sup>, 호수<sup>17)</sup>, 연안<sup>18)</sup>, 대양<sup>19)</sup>으로의 PAHs 수송 과정 중 가장 중요한 경로는 습·건식에 의한 대기 침적임이 지적되었다. 그러므로 대기 침적물은 대기로부터 육상이나 수환경으로의 이동과정 중 중요한 제거과정의 지표매체로서 활용될 수 있다<sup>20)</sup>. 그러나 국내의 대기 침적물에 관한 연구는 주로 강하분진의 양이나 화학적 성상 파악, 산성우(acid rain), 에어로졸의 기원 등에 집중되었으며<sup>21,22)</sup>, PAHs와 같은 독성유기오염물질에 대한 연구는 제한적으로 수행되어 왔다<sup>23,24)</sup>. 그러므로 본 연구에서는 비교적 높은 오염도를 가지는 마산 도심지역과 도심 외곽지역인 행암으로 유입되는 대기 강하물을 이용하여 PAHs의 침적 플럭스를 산정하며, 이들 플럭스의 월 변화, 기상인자와의 관계 등에 대한 연구결과를 보고하고자 한다.

## 2. 재료 및 방법

### 2.1. 측정지점 및 기간

본 연구의 대기 침적물 시료채취를 위하여 2004년 월별로 습식과 건식을 동시에 채취하는 bulk sampling 방식으로 진행되었으며, 측정기간과 기상 자료를 Table 1에 정리하였다. 시료 채취는 마산 도심지에 위치한 5층 건물의 옥상과 도심지 외곽지역인 행암의 3층 건물의 옥상에서 수행되었다(Fig. 2).

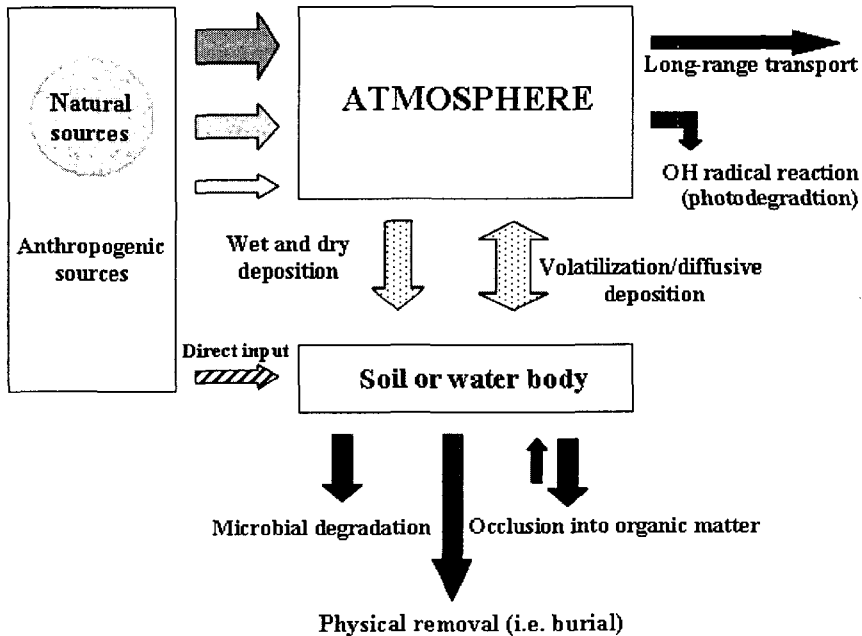


Fig. 1. Conceptual representation diagram on environmental fate processes of toxic organic contaminants from contamination sources into the environment (Modified from Sweetman and Jones)<sup>14)</sup>.

마산과 행암 지역으로 유입되는 다환방향족탄화수소(PAHs)의 대기 침적 플럭스 산정과 특성

Table 1. Sampling periods for atmospheric deposition bulk samples and meteorological parameters in Masan and Haengam areas of Korea in 2004

Locations	Sampling Month	Sampling period	Period (day)	Temperature (°C)	Rainfall (mm)
Masan	January	6-Jan-04 to 30-Jan-04	24	0.9	0
Masan	February	30-Jan-04 to 26-Feb-04	27	4.2	101
Masan	March	26-Feb-04 to 31-Mar-04	34	7.4	49.5
Masan	April	31-Mar-04 to 28-Apr-04	28	13.3	191.5
Masan	May	28-Apr-04 to 27-May-04	29	18.1	160
Masan	June	27-May-04 to 30-Jun-04	34	21.9	269
Masan	July	30-Jun-04 to 29-Jul-04	29	26.6	197
Masan	August	29-Jul-04 to 31-Aug-04	33	24.6	294.5
Masan	September	31-Aug-04 to 1-Oct-04	31	22.1	271.5
Masan	October	1-Oct-04 to 29-Oct-04	28	15.8	0
Masan	November	29-Oct-04 to 1-Dec-04	33	10.3	122
Masan	December	1-Dec-04 to 27-Dec-04	26	5.2	22
Haengam	January	6-Jan-04 to 30-Jan-04	24	1.9	0
Haengam	February	30-Jan-04 to 26-Feb-04	27	5.3	61.5
Haengam	March	26-Feb-04 to 31-Mar-04	34	7.9	43.5
Haengam	April	31-Mar-04 to 28-Apr-04	28	13.5	163.5
Haengam	May	28-Apr-04 to 27-May-04	29	17.7	104.5
Haengam	June	27-May-04 to 30-Jun-04	34	21	272
Haengam	July	30-Jun-04 to 29-Jul-04	29	25.7	135
Haengam	August	29-Jul-04 to 31-Aug-04	33	25.6	375
Haengam	September	31-Aug-04 to 1-Oct-04	31	22.2	244
Haengam	October	1-Oct-04 to 29-Oct-04	28	16.4	2.5
Haengam	November	29-Oct-04 to 1-Dec-04	33	11.2	110.5
Haengam	December	1-Dec-04 to 27-Dec-04	26	6	20

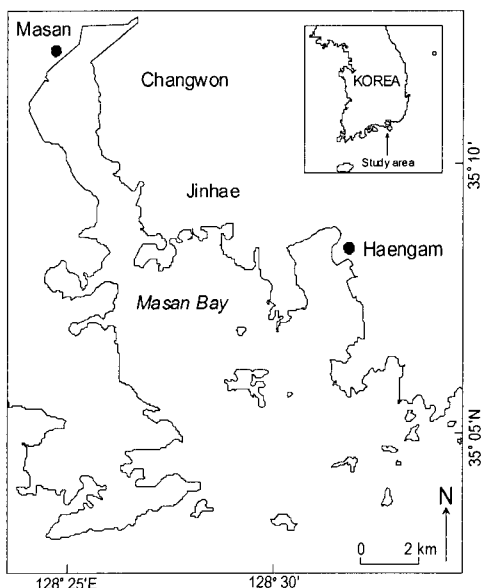


Fig. 2. Map showing the sampling locations (●) of atmospheric deposition bulk samples from Masan and Haengam areas of Korea.

두 지점 모두 해안에 인접해 있으며, 마산은 도심지로서 많은 산업단지과 자동차로 인한 오염이 예상되며 행암은 교외지역으로서 주거지, 자동차로 인한 오염이 예상되어 비교 지점으로 선정하였다.

2.2. 시료채취

본 연구에서의 대기 습·건식 침적물의 시료 채취를 위해 제작된 bulk sampler는 지면으로부터 120 cm의 높이를 가지며 내경 50 cm와 높이 50 cm의 스테인레스 재질 원통형 포집기를 사용하였다. 포집기 상단에는 분진 이외의 외적인 요소에 의한 영향을 방지하기 위하여 2 mm 격자의 스테인레스 재질의 뚜껑을 부착하였다. 대기 침적물의 시료 채취 전 강하물의 재비산을 방지하기 위하여 약 5 L의 노르말-헥산(Dioxin analysis, Kanto, Japan) 세정수를 첨가하였다.

시료 채취가 끝난 침적물은 폴리에틸렌 재질의 용기로 옮겨졌으며, 포집기 벽면에 부착된 입자물질은 노르말-헥산 세정수를 사용하여 수거하였다. 마지막으로 용기벽면에 부착된 제거되지 않은 미세입

자의 수거를 위하여 툴루엔(Ultra residue analysis, J. T. Baker, USA)으로 세정된 유리솜으로 용기 벽면을 깨끗이 닦아내어 수거하였다.

기상관측자료는 기상청(Korea Meteorological Administration, Korea)에서 발행되는 자동기상관측월보(Monthly report of automatic weather system data)를 사용하였고, 통계분석을 위해 사용된 프로그램은 SPSS Windows 11.0(SPSS. Co)와 PRIMER 5.0(Primer E, UK)이었다.

### 2.3. 시료 전처리

채취된 대기 침적시료의 분석은 유리섬유여과지(GFFs 47 mm, 0.7  $\mu\text{m}$ , Whatman, England)를 통과시킨 후 입자상과 용존상으로 나누어 진행되었다. 여과지의 전과 후의 무게차이를 이용하여 대기 입자 플럭스를 계산하였다. 용존상의 추출을 위하여 고상 디스크(ENVI-18 DISK 47 mm, Supelco, USA)를 이용한 고상추출법(Solid phase extraction, SPE)이 사용되었다. 시료의 용출속도는 breakthrough를 방지하기 위하여 15 mL/min이하로 설정하였다. 추출 전 7종의 내부 표준물질( $D_8$ -naphthalene,  $D_8$ -acenaphthylene,  $D_{10}$ -fluoranthene,  $D_{10}$ -phenanthrene,  $D_{10}$ -pyrene,  $D_{12}$ -benzo[a]pyrene,  $D_{12}$ -benzo(g,h,i)perylene, ES-2044, Cambridge Isotope Laboratories, USA)을 첨가하였다. 여과지와 고상추출 디스크, 유리솜은 건조 후 툴루엔과 아세톤(9:1) 200 mL로 4시간 동안 환류 추출(Reflux extraction)하였다. 추출된 시료는 진공 감압 농축기를 이용하여 약 10 mL 될 때까지 농축하고 노르말-헥산으로 용매 전환하였다.

용매전환된 시료는 10 mL 표선 후 600°C에서 2시간 동안 활성화된 실리카겔(Neutral, 70-230 mesh, Art No. 7734, Merck) 칼럼에 주입한 후 10% 디클로로메탄(Pesticide residue analysis, Wako, Japan)이 함유된 노르말-헥산용액 50 mL로 용출하였다. 정제된 시료는 진공 감압 농축기와 질소 농축기를 사용하여 농축한 후 최종 50  $\mu\text{L}$ 로 표선 하여 가스크로마토그래피/질량분석계(Gas chromatography/Mass spectrometer detector, Agilent 5973N, USA)로 분석하였다.

### 2.4. PAHs의 분석

본 연구에서 분석된 화합물은 다양한 PAHs 중 미환경보호청(US EPA)에서 우선 대상 오염물질로 선정되어 있는 16종의 비알킬(non-alkylated) PAHs인 naphthalene(NaP), acenaphthylene(AcPy), acenaphthene(AcP), fluorene(Flu), phenanthrene(PhA), anthracene(AnT), fluoranthene(FluA), pyrene(Pyr),

benzo(a)anthracene(BaA), chrysene(Chr), benzo(b)fluoranthene(BbF), benzo(k)fluoranthene(BkF), benzo(a)pyrene(BaP), indeno(1,2,3-c,d)pyrene(InP), di-benzo(a,h)anthracene(DbA), benzo(g,h,i)perylene(BghiP)에 대해 분석하였다.

대기 침적물 중 16종 PAHs를 분석하기 위하여 GC/MSD에 장착된 모세관 칼럼은 DB-5MS(30 m, 0.25 mm inner diameter, 0.25  $\mu\text{m}$  film thickness, J&W Scientific, USA)였다. 검출 방법은 특정 질량의 이온만을 선택적으로 검출하는 선택적 이온 모니터링(Selected ion monitoring, SIM) 모드를 사용하여 정성 및 정량 분석하였다. 대기 침적시료에 첨가된 내부표준물질의 회수율 범위는 67-109% 범위를 가지는 것으로 나타났다. 상세한 분석기기의 조건과 방법은 Moon et al.<sup>23)</sup>에 제시하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. 입자 침적 플럭스

2004년 마산과 행암 지역으로 침적된 대기 입자물질 플럭스의 월 변화를 PAHs의 대기 침적 플럭스와 함께 Fig. 3에 나타내었다. 입자 침적 플럭스는 마산 지역에서 13-87  $\text{g}/\text{m}^2/\text{year}$ 의 범위를 나타내었으며 평균 45  $\text{g}/\text{m}^2/\text{year}$ 로 조사되었다. 행암 지역의 입자 플럭스는 5-52  $\text{g}/\text{m}^2/\text{year}$ 의 범위를 나타내었으며 평균 19  $\text{g}/\text{m}^2/\text{year}$  이었다. 마산과 행암 지역에 대해 2월과 4월에 각각 가장 높은 입자침적 플럭스를 나타내었으며, 7-8월에 가장 낮은 플럭스를 나타내었다. 두 지역의 침적 플럭스의 월변화가 다소 차이가 있지만 전반적으로 겨울철에 높고 여름철에 낮아지는

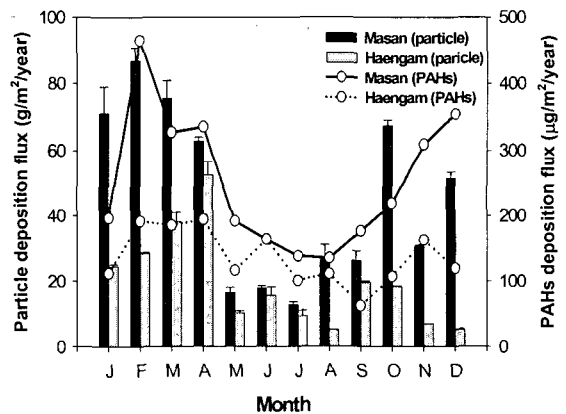


Fig. 3. Monthly variations of atmospheric deposition fluxes of particles ( $\text{g}/\text{m}^2/\text{year}$ ) and PAHs ( $\mu\text{g}/\text{m}^2/\text{year}$ ) at Masan and Haengam areas of Korea in 2004. Vertical lines in the particle bar indicate standard deviations.

전형적인 입자 침적 플럭스의 패턴을 나타내었다<sup>25)</sup>. 두 지역의 입자 플럭스를 비교하면 고정배출원 등의 산업활동이 활발한 마산 지역의 입자 침적플럭스가 도시외곽지역인 행암에서 측정된 값보다 높은 것으로 조사되었다(Student *t* test,  $p < 0.05$ ).

본 연구에서 조사된 입자 플럭스와 이전의 연구자들에 의해 측정된 결과와 비교해 보면, 부산 10-98  $g/m^2/year$ , 양수리 66-80  $g/m^2/year$ , 양평 11-15  $g/m^2/year$ , 인천 35-44  $g/m^2/year$ , 제주도 15-46  $g/m^2/year$ , 울릉도 7-28  $g/m^2/year$ 로 본 연구의 결과와 유사한 입자 침적 플럭스를 나타내었다. 그러나 국내에서 가장 높은 인구밀도를 가지는 대도시 서울에서 측정된 입자 침적 플럭스는 120-130  $g/m^2/year$ 로 본 연구의 결과보다 높은 측정치를 보였다<sup>21,22)</sup>. 외국의 경우, 미국 미시간호 주변지역 0.5-73  $g/m^2/year$ 이나 독일의 Baden-Württemberg 23-34  $g/m^2/year$ <sup>26,27)</sup>, 일본의 요코하마 15-74  $g/m^2/year$ , 동경 16-43  $g/m^2/year$ , 쯔꾸바 5-53  $g/m^2/yr$ 로<sup>28)</sup>, 본 연구에서 측정된 결과와 유사하였다.

### 3.2. PAHs의 대기 침적 플럭스

대기로부터 마산 지역으로 유입되는 PAHs의 침적 플럭스는 135-464  $\mu g/m^2/year$ 의 범위를 나타내었으며, 행암 지역의 PAHs 침적 플럭스는 62.2-194  $\mu g/m^2/year$ 를 나타내었다. 이들 두 지역의 PAHs 침적 플럭스는 입자 플럭스와 같이 도심지인 마산지역이 높게 나타났다(Student *t* test,  $p < 0.05$ ). 국제 암 연구센터(International Agency for Research on Cancer, IARC)에 의해 보고된 16종의 PAHs 중 발암성 물질로 분류되는 6종의 화합물의 침적 플럭스는 마산 지역에서 총 PAHs의 33-42%, 행암 지역에서 29-35%의 기여도를 차지하는 것으로 나타났다. 환경 중 PAHs 침적 플럭스는 지역의 도시 개발화 정도, 배출가능성이 있는 오염 배출원의 분포상황, 지형학적 위치 및 주변 영향에 따라 다양하게 나타날 수 있다<sup>25)</sup>.

본 연구가 수행된 마산과 행암 지역의 PAHs 침적 플럭스와 국내·외에서 측정된 결과를 Table 2에 정리하였다. 우리나라 부산 지역의 PAHs 침적 플럭스는 135-1,455  $\mu g/m^2/year$ <sup>23)</sup>를 나타내었으며, 인천지역의 건식 침적 플럭스는 2,993-3,650  $\mu g/m^2/year$ , 서울 지역은 2,007-8,760  $\mu g/m^2/year$  범위를, 양수리와 양평 지역의 PAHs 건식 침적 플럭스는 1,497-4,015  $\mu g/m^2/year$ <sup>22)</sup>를 나타내어, 본 연구는 이들 지역의 침적 플럭스에 비교하여 낮은 결과를 나타내었다. 외국에서 PAHs의 침적 플럭스에 대한 연구결과를 살펴보면, 헝가리의 Tihany 지역(350  $\mu g/m^2/year$ )<sup>29)</sup>, 이탈리아의 Porto Marghera 지역(123-892

Table 2. Comparison of atmospheric deposition fluxes of PAHs ( $\mu g/m^2/year$ ) with several locations from Korea and foreign countries

Locations	PAHs deposition fluxes ( $\mu g/m^2/year$ )
Masan, Korea (this study)	135 - 464
Haengam, Korea (this study)	62.2 - 194
Busan (Daeyeon-dong), Korea <sup>22)</sup>	200 - 1,455
Busan (Gijang-gun), Korea <sup>22)</sup>	135 - 460
Seoul, Korea <sup>*21)</sup>	2,007 - 8,760
Inchon, Korea <sup>*21)</sup>	2,993 - 3,650
Yangsuri, Korea <sup>*21)</sup>	1,497
Yangpyoung, Korea <sup>*21)</sup>	4,015
Tianjin, China <sup>*29)</sup>	135 - 10,147
Tihany, Hungary <sup>30)</sup>	350
Manchester, UK <sup>24)</sup>	376 - 8,833
Cadiff, UK <sup>24)</sup>	295 - 7,154
Porto Marghera, Italy <sup>31)</sup>	123 - 892
Paris, France <sup>32)</sup>	234

\*only dry deposition fluxes of PAHs.

$\mu g/m^2/year$ )<sup>30)</sup>, 프랑스의 Paris에서는 234  $\mu g/m^2/year$ <sup>31)</sup>를 나타내어 본 연구에서 측정된 결과와 유사한 값을 나타내었다. 그러나 중국의 Tianjin에서의 건식 침적 플럭스(135-10,147  $\mu g/m^2/year$ )<sup>32)</sup>, 영국의 Manchester와 Cardiff 지역 (295-8,833  $\mu g/m^2/year$ )<sup>25)</sup>은 본 연구에서 측정된 값보다 높은 플럭스를 나타내었다. 따라서 마산과 행암 지역으로 유입되는 PAHs의 대기 침적 플럭스는 국내·외 다른 지역과 비교할 때 유사하거나 낮은 것으로 판단된다.

마산과 행암 두 지역의 PAHs 대기 침적 플럭스를 Fig. 3에 나타내었다. 두 지역의 PAHs 침적 플럭스의 월변동은 통계적으로 유의성이 있는 것으로 나타났다(ANOVA,  $p < 0.05$ ). PAHs 침적 플럭스는 도심지역에서는 2월이 가장 높고 8월이 가장 낮았으며 도심 외곽지역에서는 4월이 가장 높고 9월이 가장 낮은 것으로 조사되었다. 이 결과 또한 겨울에 높고 여름에 낮은 전형적인 입자물질의 대기 침적물 패턴 결과와 유사하였다<sup>25,31)</sup>. 이러한 PAHs의 월 변동이 계절성을 가지는 이유는 겨울철 난방연료 등의 사용량 증가와 대기 역전층 두께의 감소, 기온에 따른 증기상과 입자상의 분배 등에 근거하는 것으로 보고하고 있다<sup>22)</sup>.

3.3. 입자침적 플럭스와 PAHs 침적 플럭스의 관계  
마산과 행암의 두 지역에서 측정된 입자 침적 플럭스와 PAHs 침적플럭스와의 상관도를 검토하였다.

마산 지역에서 관측된 입자 침적 플럭스와 PAHs 침적 플럭스의 상관도( $r^2$ )는 0.51을 나타내었으며, 행암 지역에서의 입자 침적 플럭스와 PAHs 침적 플럭스의 상관도( $r^2$ )는 0.33을 나타내어 두 지역 모두 입자 침적 플럭스와 PAHs 침적 플럭스의 상관성이 뚜렷하게 나타나지 않았다. 이것은 대기 중 존재하는 입자물질의 다양한 입경의 분포와 매우 밀접한 관련이 있는 것으로 판단된다. PAHs는 그들의 물리, 화학적 성질에 의해 2-3 벤젠환의 저분자량 PAHs는 대부분 기체상으로 존재하며, 4-6 벤젠환을 가지는 고분자량 PAHs는 주로 대기 중 입자에 흡착된 형태로 존재하게 된다<sup>35)</sup>. 이러한 입자물질의 입경분포는 대기 중에서 수송과 제거과정에 영향을 주게 되는데, 입경이 10  $\mu\text{m}$  이상이 되는 조대입자는 발생원 근처에서 침적되는 반면, 1  $\mu\text{m}$  이하의 미세입자는 기체와 같이 장거리로 수송될 수 있다<sup>34)</sup>. 따라서 건·습식 침적과정은 입경분포에 의해 결정되는 것으로 생각된다. Kaupp and McLachlan<sup>35)</sup>의 보고에 의하면 대기 중 PAHs는 주로 1.35  $\mu\text{m}$  이하의 입자에 60-70%가 흡착되어 있다고 보고하였으며, Kameda et al.<sup>36)</sup>도 발암성을 가지는 6종의 PAHs 화합물이 0.43-1.1  $\mu\text{m}$ 의 범위에 57-70% 분포되어 있다고 보고하였다. 그러므로 대기로부터 침적되는 입자 플럭스는 조대입자가 대부분을 차지하는 건식침적과 매우 밀접한 관련이 있는 반면, PAHs 침적 플럭스는 미세입자의 침적과 밀접한 관련이 있기 때문에 이들 두 측정치간의 상관도가 높게 나타나지 않았던 것으로 판단된다.

### 3.4. PAHs 프로파일과 지역적 오염원

PAHs의 프로파일을 통계적으로 분석하는 것은 이들 물질의 오염원을 확인하는데 도움을 주며 다양한 환경에서의 거동과 수송에 대하여 이해하는 좋은 방법이 될 수 있다<sup>37,38)</sup>. 본 연구에서 조사된 마산과 행암 지역에서의 대기 침적물의 프로파일을 총 PAHs의 농도 값에 대한 각각의 비율로 변환된 결과를 Fig. 4에 나타내었다. 두 지역의 PAHs 프로파일은 다소 차이가 있었으며 주로 마산 지역은 주로 고분자량 PAHs의 기여도가 다소 높은 반면 행암 지역은 저분자량 PAHs의 기여도가 높았다. 그러나 비교적 높은 점유율을 보이는 화학종은 유사하였다. 16종의 PAHs 화합물 중 주요한 화학종은 indeno(1,2,3-c,d)pyrene, benzo(g,h,i)perylene, naphthalene, phenanthrene, fluoranthene, pyrene, chrysene이었으며 이러한 PAHs의 프로파일 패턴은 이전의 연구 결과와 유사하였다<sup>23,31)</sup>.

일반적인 도시 대기환경에서는 자동차 등의 이동 배출원이 가장 높은 기여도를 가지는 배출원으로 알려져 있다<sup>39)</sup>. 자동차에 사용되는 연료 중 디젤은 다

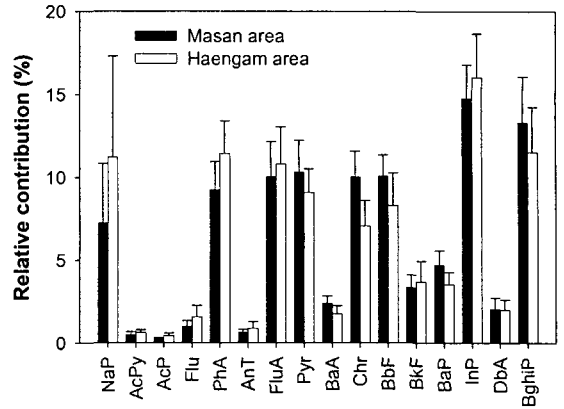


Fig. 4. Comparison of normalized PAHs profiles to the total concentrations in atmospheric deposition bulk samples from Masan and Haengam areas of Korea. Vertical lines represent the standard deviations for a contribution of each compound.

양한 PAHs 화합물 중 phenanthrene, fluoranthene, pyrene 등을 우점적으로 배출하며 가솔린을 사용하는 자동차는 indeno(1,2,3-c,d)pyrene, benzo(g,h,i)perylene와 같은 고분자량의 화합물을 환경 중으로 배출하는 특성을 가진다<sup>40)</sup>. 본 연구 수행 지역인 마산 지역과 행암 지역에서 기여도가 높은 PAHs 화학종은 indeno(1,2,3-c,d)pyrene, benzo(g,h,i)perylene, naphthalene, phenanthrene, fluoranthene, pyrene 등으로 두 지역의 주요한 오염원은 디젤과 가솔린을 사용하는 자동차 오염이 공존하고 있음을 시사한다.

마산과 행암 지역은 도심 중앙과 외곽 지역이라는 뚜렷한 지역적인 차이가 있으며, 이러한 지역적인 차이는 대기로부터 침적되는 PAHs의 오염원의 차이로 나타날 수 있다. 그러나 우리가 현재까지 제안한 프로파일의 비교·분석은 마산과 행암의 지역적 차이를 충분히 표현하기는 다소 어려움이 있는 것으로 판단된다. 따라서 이들 두 지역으로 유입되는 PAHs의 대기 침적 프로파일의 유사도 혹은 차별성을 파악하기 위하여 다변량통계분석(Multivariate Statistical Analysis) 방법 중 하나인 비행렬(non-matrix) 다차원척도법(Multi-dimensional scaling, MDS)을 이용하였다(Fig. 5). 월별 PAHs의 대기침적 자료를 변수로 하여 MDS를 수행한 결과 두 개의 큰 그룹으로 나누어 질 수 있었으며, 이는 대부분 대기 침적 시료가 채취된 지역적인 차이에 의해 나타난 결과로 판단할 수 있다. 특히 그래프의 오른쪽 상단에 위치한 PAHs의 대기 침적 자료는 마산만의 겨울철(11, 12, 2, 3, 4월) 자료로 행암 지역과 마산 지역의 여름철 자료와 차이가 있음을 알 수 있다. 이것은 마산

마산과 행암 지역으로 유입되는 다환방향족탄화수소(PAHs)의 대기 침적 플럭스 산정과 특성

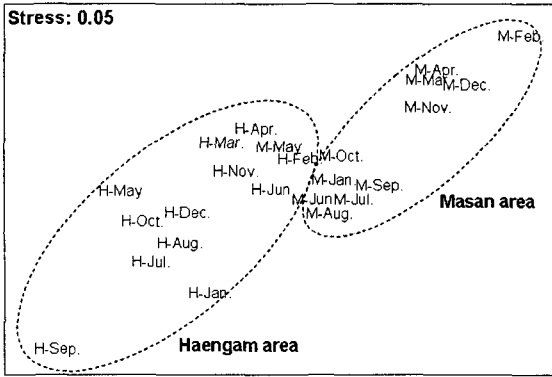


Fig. 5. The loading plot of non-metric multidimensional scaling (MDS) result of PAHs in atmospheric deposition samples from Masan and Haengam areas of Korea. Each variable in the plane indicates the sampling location (M: Masan and H: Haengam) and sampling month.

지역의 겨울철에 PAHs의 대기 침적에 영향을 미치는 주요한 발생원은 행암 지역과 다르며 또한 마산의 여름철의 발생원과의 차이가 있음을 시사하고 있다. 위에서 언급했듯이 마산지역으로 유입되는 PAHs의 침적 특성은 고분자량 PAHs의 높은 점유율에 있다. 그러므로 겨울철에 마산 지역으로 유입되는 대기 침적 PAHs는 인근의 고분자량의 PAHs를 배출하는 가솔린 자동차 뿐만 아니라 고온의 연소과정을 가지는 고정 발생원도 동시에 기여하는 것으로 판단된다. 이러한 결과로부터 행암 지역의 주요한 발생원은 마산 지역과 확연한 차이가 있음을 알 수 있어, 지역적인 차이에 의해 PAHs의 침적 특성이 다르게 나타나고 있음을 알 수 있다.

### 3.5. PAHs 침적플럭스에 미치는 기상학적 영향

대기 중에서  $10 \mu\text{m}$  이하의 입자가 운반되면서 대기 중에 잔류하는 기간은 불과 수 일 동안이며, 이것은 입자 크기나 기상현상 등에 의해 좌우된다<sup>27)</sup>. Panter et al.<sup>41)</sup>와 Lee and Lee<sup>24)</sup>의 연구에 의하면 PAHs의 대기 침적 플럭스가 계절성을 가지는 여러 가지 요인으로는 겨울철 석탄연료의 사용량 증가, 겨울철 안정된 대기, 여름의 광화학 반응에 의한 높은 분해율, 기온에 따른 PAHs의 분배 특성 등을 제시하고 있다.

본 연구 지역에서의 침적 플럭스에 대한 기온과 강수의 영향을 Fig. 6에 나타내었다. 마산과 행암 두 지역 모두 기온과 PAHs 침적 플럭스는 기온이 감소하는 겨울에 증가 하였으며 기온이 상승하는 여름에 감소하였다. 겨울에는 대기 혼합고의 감소 등 대기가 안정되는 반면<sup>42)</sup> 여름에는 대기가 불안정 하

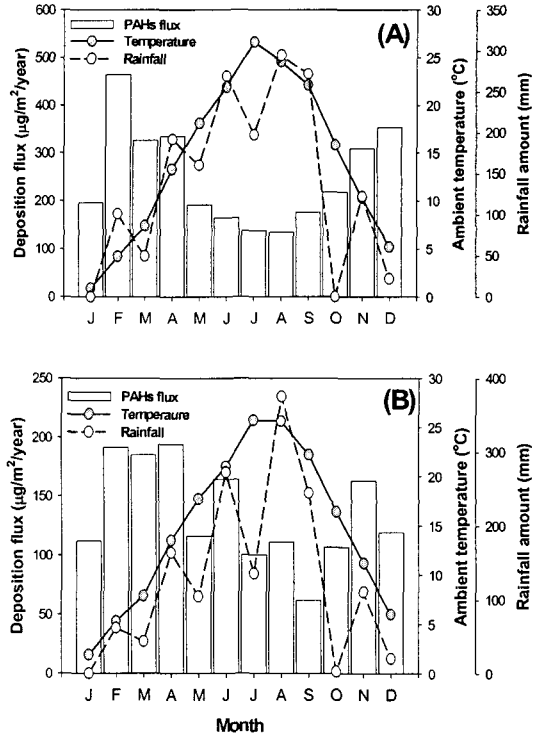


Fig. 6. Relationships of PAHs deposition fluxes against ambient temperature and rainfall amount from Masan (A) and Haengam (B) areas of Korea.

며 PAHs 화합물이 타 계절에 비하여 증기상으로 존재하므로 침적율이 감소하게 된다<sup>24)</sup>.

강수량과 PAHs의 침적 플럭스를 검토한 결과, 강수량이 증가할수록 플럭스가 증가하거나 감소하는 등의 일정한 관계는 없었지만 6-9월인 여름철 강수량이 증가하는 시기에 PAHs의 대기 침적 플럭스는 두 지역 모두에서 감소하였다. 일반적으로 유기독성오염물질의 침적 플럭스에 있어 강수량에 의한 제거 영향에 대해서는 초기 강우의 영향을 크게 받는 것으로 사료된다. Lim et al.<sup>43)</sup>의 연구에서는 강우현상 초기 5-10 mm에서 대기 입자 중 80% 이상이 제거되는 것으로 설명되고 있어 본 연구에서 나타난 결과를 잘 설명해 주고 있다.

PAHs가 대기 중에서 체류하는 동안 다양한 화학적 분해과정을 거치게 된다. 따라서 환경 중 PAHs의 분해 및 제거과정을 충분히 고려해야 PAHs 침적플럭스의 계절성을 이해할 수 있다. 환경 중에서의 benzo(e)pyrene과 benzo(a)pyrene의 광화학 분해에 대한 상대비에 관해서 몇몇 연구자에 의해 검토되어 왔다<sup>41)</sup>. Benzo(e)pyrene과 benzo(a)pyrene은 5개의 벤젠환으로 구성된 같은 분자량을 가지고 있는 화합물로서, benzo(a)pyrene은 대기 중 반감기가

5.3시간인 반면 benzo(e)pyrene은 훨씬 안정한 21.1시간의 반감기를 가지고 있다. 따라서 태양광에 노출되는 동안 benzo(a)pyrene은 매우 빠르게 분해되는 반면 benzo(e)pyrene은 상대적으로 매우 안정하기 때문에 benzo(e)pyrene/benzo(a)pyrene의 값이 크게 나타나게 된다. 그러므로 이들 물질의 상대 비값이 클수록 측정기간 동안 대기 중 광화학 반응이 매우 활발하다는 것을 의미한다.

마산 지역과 행암 지역에서 대기 침적물의 benzo(e)pyrene/benzo(a)pyrene 비 값을 Fig. 7에 나타내었다. 이들 물질의 비 값은 년 중 1.72-3.43의 범위를 나타내었다. 특히 6-8월에는 마산 지역에서 3.1-3.4, 행암 지역에서는 2.7-3.0으로 다른 월별 측정치에 비하여 높은 값을 나타내어 6-8월 동안에 대기 중에서 광화학 반응이 다른 측정 기간에 비하여 활발히 일어났음을 알 수 있다. 이것은 여름철 낮 시간에 고온과 강도 높은 태양광의 증가에 기인한다고 할 수 있다. 그러므로 대기 중에서의 광화학 반응 또한 여름철 침적플럭스가 중요한 인자 중 하나임을 알 수 있다.

#### 4. 결론

대기로부터 마산과 행암 지역으로 유입되는 PAHs의 대기 침적 플럭스를 조사하였다. 마산 지역의 PAHs 침적 플럭스는 135-464  $\mu\text{g}/\text{m}^2/\text{year}$ 의 범위를 나타내었으며 행암 지역은 62.2-194  $\mu\text{g}/\text{m}^2/\text{year}$ 로 조사되었다. 이들 PAHs 침적 플럭스는 국내의 다른 지역에서 측정된 자료나 외국에서 수행된 결과와 비교할 때 다소 낮거나 유사한 결과를 보였다. 두 지역에서 측정된 입자침적 플럭스와 PAHs 침적 플럭스의 월 변화는 겨울에 높고 여름에 낮은 전형적인 계절성을 가지는 것으로 확인되었다. 그러나 PAHs 침

적 플럭스와 입자 침적 플럭스와의 상관도는 그리 높지 않았으며, 이는 입자 플럭스는 조대입자의 건식 침적에 대부분 기인하는 반면 PAHs의 침적 플럭스는 대부분 미세입자의 유입에 의한 것으로 판단된다.

PAHs 프로파일은 두 지역에서 다소 차이를 보였으나, indeno(1,2,3-c,d)pyrene, benzo(g,h,i)perylene, phenanthrene 등 주요한 성분은 유사하였다. 비행별 다차원적도법을 이용하여 두 지역의 오염원의 차이를 분석한 결과, 마산과 행암 지역의 PAHs의 배출원은 다르게 나타났다. 특히 마산만 겨울철은 고온의 연소과정을 가지는 발생원으로부터의 기여도가 매우 큰 것으로 판단되었다. PAHs의 대기 침적에 미치는 기상인자의 영향은 기온이 감소하는 겨울에 PAHs의 침적플럭스가 증가 하였으며 기온이 상승하는 여름에 침적플럭스가 감소하는 경향을 나타내었다. 강수량은 PAHs의 증감에 미치는 일정한 관련성은 나타나지 않았지만, 강우량이 많은 여름철에 PAHs의 침적플럭스가 두 지역에서 모두 가장 낮게 나타났다. 년 중 태양광에 의한 PAHs의 분해과정을 이해하기 위하여 대기 침적물 중 benzo(e)pyrene/benzo(a)pyrene 비를 이용한 결과 6-8월에는 다른 측정 기간에 비하여 높은 값을 나타내어, 여름에 대기 중 광화학 반응이 매우 활발하게 일어나고 있음을 알 수 있었다. 그러므로 PAHs의 침적 플럭스의 변동을 설명할 수 있는 인자는 매우 다양하다고 할 수 있으며, 본 연구를 통해서 지역적 발생원, 침적되는 입자물질의 분포, 대기 온도, 강수량, 광분해 등이 PAHs 침적 플럭스에 영향을 미치는 주요한 인자임이 확인되었다.

#### 감사의 글

이 연구는 국립수산과학원(해양생태계내 유해화학물질의 거동 및 영향 연구, RP-2005-ME-020)의 지원에 의해 운영되었습니다.

#### 참고 문헌

- 1) Eisler, R., 1987, Polycyclic aromatic hydrocarbons hazards to fish, wildlife, and invertebrates. U. S. fish and wildlife service, Washington D. C. Biological Reports, 85pp.
- 2) Wild, S. R. and K. C. Jones, 1995, Polynuclear aromatic hydrocarbons in the United Kingdom environment: A preliminary source inventory and budget, Environ. Pollut., 88, 91-108.
- 3) 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, 2513-

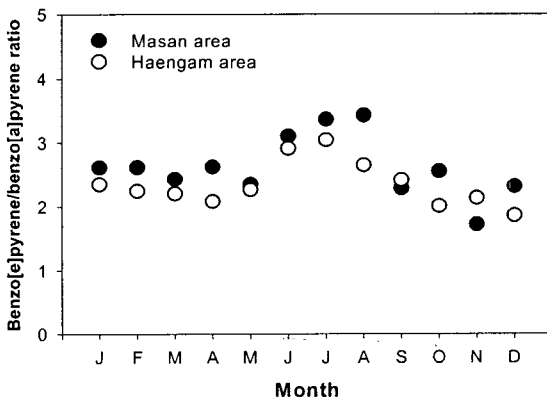


Fig. 7. Plot of benzo(e)pyrene/benzo(a)pyrene ratios in atmospheric deposition bulk samples in Masan (●) and Haengam (○) areas over a year.



- 2525.
- 4) Halsall, C. J., L. A. Barrie, P. Fellin, D. C. G. Muir, B. N. Billeck, L. Lockhart, F. Y. Rovinsky, E. Y. Kononov and B. Pastukhov, 1997, Spatial and temporal variation of polycyclic aromatic hydrocarbons in the Arctic atmosphere, *Environ. Sci. Technol.*, 31, 3593-3599.
  - 5) Simcik, M. F., H. Zhang, S. J. Eisenreich and T. P. Franz, 1997, Urban contamination of the Chicago/Coastal Lake Michigan Lake by PCBs and PAHs during AEOLOS, *Environ. Sci. Technol.*, 31, 2141-2147.
  - 6) Bakker, M. I., B. Casado, J. W. Koerselman, J. Tolls and C. Kollöffel, 2000, Polycyclic aromatic hydrocarbons in soil and plant samples from the vicinity of an oil refinery, *Sci. Total Environ.*, 263, 91-100.
  - 7) Hoff, R. M. and K. W. Chan, 1987, Measurement of polycyclic aromatic hydrocarbons in the air along the Nigara River, *Environ. Sci. Technol.*, 21, 556-561.
  - 8) Knopp, D., M. Seifert, V. Vaananen and R. Niessner, 2000, Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in contaminated water and soil samples by immunological and chromatographic methods, *Environ. Sci. Technol.*, 34, 2035-2041.
  - 9) Yunker, M. B., L. R. Snowdon, R. W. Macdonald, J. N. Smith, M. G. Fowler, D. N. Skibo, F. A. Mclaughlin, A. I. Danyushevskaya, V. I. Petrova and G. I. Ivanov, 1996, Polycyclic aromatic hydrocarbon composition and potential sources for sediment samples from the Beaufort and Barents Seas, *Environ. Sci. Technol.*, 30, 1310-1320.
  - 10) Fernandez, P., R. M. Vilanova, C. Martinez, P. Appleby and J. O. Grimalt, 2000, The historical record of atmospheric pyrolytic pollution over Europe registered in the sedimentary PAH from remote mountain lake, *Environ. Sci. Technol.*, 34, 1906-1913.
  - 11) IARC, 1987, IARC monographs on the evaluation of the carcinogenic risk of chemicals to humans. Overall evaluation of carcinogenicity: An updating of IAPC monographs volumes 1-42. Suppl. 7. International Agency for Research on Cancer, Lyon, France.
  - 12) Fernandes, M. B., M. A. Sicre, A. Boireau and J. Tronczynski, 1997, Hydrocarbon (PAHs) distributions in the Seine River and its estuary, *Mar. Pollut. Bull.*, 34, 857-867.
  - 13) Garban, B., H. Balanchoud, A. Motelay-Massei, M. Chevreuil and D. Ollivon, 2002, Atmospheric bulk deposition of PAHs on to France: Trends from urban to remote sites, *Atmos. Environ.*, 31, 1361-1368.
  - 14) Sweetman, A. J. and K. C. Jones, 2000, Declining PCB concentrations in the UK atmosphere: Evidence and possible cause, *Environ. Sci. Technol.*, 34, 863-869.
  - 15) US EPA, 1997, Deposition of toxic air pollutants to Great waters. Second report to congress, EPA-749/R-97/001B, US Environment Protection Agency, Research Triangle Park, NC.
  - 16) Jones, K. C., J. A. Stratford, K. S. Waterhouse and N. B. Vogt, 1989, Organic contaminants in Welsh soils: Polynuclear aromatic hydrocarbons, *Environ. Sci. Technol.*, 23, 540 - 550.
  - 17) Gevao, B., K. C. Jones and J. Hamilton-Taylor, 1998, Polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) deposition to and processing in a small rural Lake, Cumbria, UK, *Sci. Total Environ.*, 215, 231-242.
  - 18) Golomb, D., G. Barry, G. Fisher, P. Varanusupakul, M. Koleda and T. Rooney, 2001, Atmospheric deposition of polycyclic aromatic hydrocarbons near New England coastal waters, *Atmos. Environ.*, 35, 6245 - 6258.
  - 19) Dickhut, R. M. and K. E. Gustafson, 1995, Atmospheric washout of polycyclic aromatic hydrocarbons in the southern Chesapeake Bay region, *Environ. Sci. Technol.*, 29, 1518 - 1525.
  - 20) Koester, C. J. and R. A. Hites, 1992, Photodegradation of polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins and dibenzofurans adsorbed to fly ash, *Environ. Sci. Technol.*, 26, 502-507.
  - 21) Choi, J. C., S. Kim, M. Y. Lee and S. K. Lee, 1995, A study on water-soluble components in the dustfall matter at Cheju and Ullung Island, *J. Kor. Air Pollut. Res.*, 11, 331-337 (in Korean).
  - 22) Bae, S. Y., S. M. Yi and Y. P. Kim, 2002, Temporal and spatial variations of the particle

- size distribution of PAHs and their dry deposition fluxes in Korea, *Atmos. Environ.*, 36, 5491-5500.
- 23) Moon, H. B., S. J. Lee and H. G. Choi, 2003, Atmospheric deposition of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in urban and suburban areas of Korea, *J. Environ. Anal.*, 6, 157-167.
- 24) Lee, B. K. and C. B. Lee, 2004, Development of an improved dry and wet deposition collector and the atmospheric deposition of PAHs onto Ulsan Bay, Korea, *Atmos. Environ.*, 38, 863-871.
- 25) Halsall, C. J., P. J. Coleman and K. C. Jones, 1997, Atmospheric deposition of polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins/dibenzofurans (PCDD/Fs) and polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in two UK cities, *Chemosphere*, 35, 1919-1931.
- 26) Franz, T. P., S. J. Eisenreich and T. M. Holsen, 1998, Dry deposition of particulate polychlorinated biphenyls and polycyclic aromatic hydrocarbons to Lake Michigan, *Environ. Sci. Technol.*, 32, 3681-3688.
- 27) Wallenhorst, Th., P. Krauß and H. Hagenmaier, 1997, PCDD/F in ambient air and deposition in Baden-Württemberg, Germany, *Chemosphere*, 34, 1369-1378.
- 28) Ogura, I., S. Masunaga and J. Nakanishi, 2001, Atmospheric deposition of polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins, polychlorinated dibenzofurans and dioxin-like polychlorinated biphenyls in the Kanto Region, Japan, *Chemosphere*, 44, 1473-1487.
- 29) Bodnár, E. and J. Hlavay, 2005, Atmospheric deposition of polycyclic aromatic hydrocarbons on the Lake Balaton, Hungary, *J. Microchem.*, 79, 213-220.
- 30) Rossini, P., S. Guerzoni, G. Matteucci, M. Gattolin, G. Ferrari and S. Raccanelli, 2005, Atmospheric fall-out of POPs (PCDD-Fs, PCBs, HCBs, PAHs) around the industrial district of Porto Marghera, Italy, *Sci. Total Environ.*, 340, 81-90 (in press).
- 31) Ollivon, D., H. Blanchoud, A. Motelay-Massei and B. Garban, 2002, Atmospheric deposition of PAHs to an urban site, Paris, France, *Atmos. Environ.*, 36, 2891-2900.
- 32) Wu, S. P., S. Tao, F. L. Xu, R. Dawson, T. Lan, B. G. Li and J. Cao, 2004, Polycyclic aromatic hydrocarbons in dustfall in Tianjin, China, *Sci. Total Environ.*, 345, 115-126.
- 33) Vaeck, L. V. and K. V. Cauwenbergh, 1978, Cascade impactor measurements of the size distribution of major classes of organic pollutants in atmospheric particulate matter, *Atmos. Environ.*, 12, 2229-2239.
- 34) Baek, S. O., R. A. Field, M. E. Goldstone, P. W. Kirk, J. N. Lester and R. Perry, 1991, A review of atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons: source, fate and behavior, *Water Air Soil Pollut.*, 60, 273-300.
- 35) Kaupp, H. and M. S. McLachlan, 1999, Atmospheric particle size distributions of polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins, polychlorinated dibenzofurans (PCDD/DFs) and polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and their implications for wet and dry deposition, *Atmos. Environ.*, 33, 85-95.
- 36) Kameda, Y., J. Shirai, T. Komai, J. Nakanishi and S. Masunaga, 2005, Atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons: size distribution, estimation of their risk and their depositions to the human respiratory tract, *Sci. Total Environ.*, 340, 71-80.
- 37) Schneider, A. R., H. M. Stapleton, J. Cornwell and J. E. Baker, 2001, Recent declines in PAH, PCB and Toxaphene levels in the Northern Great Lakes as determined from high resolution sediment cores, *Environ. Sci. Technol.*, 35, 3809-3815.
- 38) Gigliotti, C. L., P. A. Brunciak, J. Dachs, T. R. Glenn, L. A. Nelson, L. A. Totten and S. J. Eisenreich, 2002, Air-water exchange of polycyclic aromatic hydrocarbons in New York-New Jersey, USA, Harbor Estuary, *Environ. Toxicol. Chem.*, 21, 235-244.
- 39) Hautala, E. L., R. Reikila, J. Tarhanen and J. Ruuskanen, 1995, Deposition of motor vehicle emissions and winter maintenance along roadside assessed by snow analyses, *Environ. Pollut.*, 87, 45-49.
- 40) Harrison, R. M., D. T. J. Smith and L. Luhana, 1996, Source apportionment of atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons collected from an urban location in Birmingham,

마산과 행암 지역으로 유입되는 다환방향족탄화수소(PAHs)의 대기 침적 플럭스 산정과 특성

- U.K., Environ. Sci. Technol., 30, 825-832.
- 41) Panther, B. C., M. A. Hooper and N. J. Tapper, 1999, A comparison of air particulate matter and associated polycyclic aromatic hydrocarbons in some tropical and temperate urban environments, Atmos. Environ., 33, 4087-4099.
- 42) Golomb, D. S., D. Ryan, J. Underhill, T. Wade and S. Zemba, 1997, Atmospheric deposition of toxics onto Massachusetts Bay- II. Polycyclic aromatic hydrocarbons, Atmos. Environ., 31, 1361-1368.
- 43) Lim, B., T. D. Jickells and T. D. Davies, 1991, Sequential sampling of particles, major ions and total trace metals in wet deposition, Atmos. Environ., 25A, 745-762.