

터널 내 기체 및 입자상 다환방향족탄화수소(PAH) 분포 특성

Characteristics of Gas- and Particle-phase Polycyclic Aromatic Hydrocarbon(PAH) Distribution in Tunnels

이지이 · 이승복¹⁾ · 김진영¹⁾ · 진현철¹⁾ · 임형배 · 배귀남^{1),*}

조선대학교 환경공학과

¹⁾한국과학기술연구원 환경복지연구단

(2014년 7월 28일 접수, 2014년 9월 12일 수정, 2014년 11월 25일 채택)

Ji Yi Lee, Seung-Bok Lee, Jin Young Kim¹⁾, Hyoun Cher Jin¹⁾,
Hyung Bae Lim and Gwi-Nam Bae^{1),*}

Department of Environmental Engineering, Chosun University

¹⁾*Center for Environment, Health and Welfare Research,*

Korea Institute of Science and Technology

(Received 28 July 2014, revised 12 September 2014, accepted 25 November 2014)

Abstract

Twenty four individual polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) compounds both in gas- and particle-phase were quantified in three tunnels (Namsan Tunnel 3, Jeongneung Tunnel, Bukak Tunnel) to characterize vehiculate emission of PAHs. Gas phase PAHs were dominant in tunnels which consisted of 85% of total PAHs concentrations. Naphthalene and 2-methyl naphthalene were the most abundant gas phase PAH compounds, while the concentrations of fluoranthene and pyrene were highest in the particle phase. Most (96%) of the gas phase PAH compounds consisted of two- and three-aromatic rings whereas most of the particle phase PAHs were in four and five-rings (67%) in tunnels. Average BaP-eq concentrations of PAHs in the particle phase ($20.8 \pm 11.6 \text{ ng m}^{-3}$) was about twenty fold higher than that in the gas phase ($1.6 \pm 0.6 \text{ ng m}^{-3}$). It means that the particle phase PAHs has more adverse health effect than the gas phase PAHs even though the concentrations of the particle phase PAHs were lower than those of the gas phase PAHs. Compared to previous studies reporting diagnostic ratios for specific PAH compounds, the profile of individual PAH compounds measured in this study reflected well for the vehiculate emissions. We reported, for the first time, on the results of the profile of individual PAH compounds measured in tunnels for both gas and particle phases.

Key words : Gas-phase PAH, Particle-phase PAH, Tunnel, Vehiculate emissions, Toxicity equivalency factors

*Corresponding author.

Tel : +82-(0)2-958-5676, E-mail : gnae@kist.re.kr

1. 서 론

다환방향족탄화수소 (polycyclic aromatic hydrocarbons, PAHs)는 두개 이상의 방향족 고리가 융합된 물질들의 총칭으로, IARC (International Agency for Research on Cancer)는 PAHs 성분 중 Benzo[a]pyrene을 발암물질 (group 1)로 지정하고, 그 외 다수의 성분들을 발암가능물질 (group 2A 또는 2B)로 분류하고 있다 (IARC, 2013). 또한, 우리나라 환경부에서는 PAHs를 대기유해오염물질로 지정, 유해대기물질 측정망을 운영하면서 7종의 PAH 성분들을 모니터링하고 있다 (NIER, 2012).

PAHs는 반휘발성 유기화합물 (semi volatile organic compounds, SVOCs)로 기체와 입자 사이의 상분배가 이루어져 대기 중에 기체와 입자 상태로 존재한다. 대기 중에 분자량이 적은 PAH 성분들일수록 기체상으로 존재하려는 성질이 강하고, 분자량이 증가할수록 PAH 성분들은 입자형태로 포집된다. 유해성과 관련성이 있는 PAH 성분들은 주로 입자 상태로 존재하지만, 기체상 PAHs는 대기 광화학 반응을 통해 기존 PAHs 보다 독성이 강한 다양한 물질들을 생성한다 (Lee and Lane, 2010, 2009). 따라서 PAHs에 의한 위해성 평가가 정확하게 이루어지려면 입자상 PAHs 뿐만 아니라 기체상 PAHs 성분들의 특성도 파악되어야 한다. 하지만, 기체상 PAHs의 측정에 대한 연구는 측정 및 분석의 어려움으로 인해 입자상 PAHs의 측정에 비해 연구결과가 미비하다. PAHs와 같은 SVOCs의 기체상 및 입자상 물질을 동시에 측정하기 위하여 대용량 채취기에 필터와 백업 (backup) 흡착제를 장착하는 방법이 가장 많이 이용되고 있으며, 필터에 채취되는 성분을 입자상 PAHs, 흡착제에 채취된 성분을 기체상 PAHs로 구분하고 있다. 이때, 입자상 PAHs의 채취에는 유리섬유 필터나 석영섬유 필터가 사용되었고, 기체상 PAHs의 채취에는 대용량에서도 압력손실을 적게 유발하는 PUF (polyurethane foam)가 많이 사용되었다.

PAHs의 주요 배출원은 화석연료의 불완전 연소과정으로, 도시 대기에서는 자동차에서의 배출이 대기 중 PAHs 농도 결정에 주요 요인으로 알려져 있다 (Lee and Kim, 2007). 따라서 도시지역에서 배출되는 PAHs의 특성 및 인체 위해성 영향을 파악하기 위해

서는 자동차로부터 배출되는 PAHs의 특성을 이해하는 것이 반드시 수행되어야 한다. 자동차로부터 배출되는 오염물질을 측정하는 방법은 동력계 (dynamometer)를 이용하는 방법, 터널 측정, 원격 측정, 도로변 측정 등이 있는데, 터널은 제한된 공간 내 자동차 배출이 집중되므로 운행 중인 자동차로부터 배출되는 오염물질을 측정하기 위한 장소로 많이 이용된다 (Ghim *et al.*, 1993).

본 연구에서는 자동차 배출이 집중되는 터널에서 기체상과 입자상 PAHs 농도를 측정하여 터널 내 자동차 배출에 의한 PAHs 농도 수준 및 이에 따른 유해성 정도를 파악하고, 개별 PAH 성분들의 구성 비율을 외국의 기존 터널 및 자동차 배기가스에서 측정한 연구결과들과 비교, 분석하여 우리나라 터널 내 혼합된 자동차들에 의한 PAHs 성분들의 목록을 작성하였다.

2. 측 정

2.1 시료채취

본 연구에서는 터널별로 PAHs 농도 특성 차이가 있는지를 평가하기 위해서 서울에 위치한 3개의 터널 (정릉, 남산3호터널 및 북악터널)에서 기체상과 입자상 PAH 성분들을 각각 채취하였다. 샘플러는 기체상 및 입자상 PAHs를 동시에 채취하기 위하여 시판되고 있는 대용량 공기채취기 (Sibata DHA-1000s)에 필터로는 유리섬유 필터 (203 mm × 254 mm, Whatman EPM2000)를 사용하였고, 각 공기채취기에 3개의 PUF를 직렬 (3단)로 장착하였다. 필터는 500°C의 전기로에서 1시간 동안 구워 사용하였고, PUF는 dichloromethane으로 24시간 세척하여 사용하였다. 유량은 100 L/min으로 설정하여 오전 10시부터 오후 10시까지와 오후 10시부터 다음날 오전 10시까지 각각 1회씩, 터널별로 총 2개의 시료를 채취하였다.

2.2 시료분석

시료가 채취된 필터와 PUF는 각각 ASE (accelerated solvent extractor, Dionex ASE-200)를 이용하여 아세톤과 헥산 50 : 50 용액을 용매로 120°C, 1500 psi 조건에서 7분 동안 2회 추출하였다. 정제 과정에서 회수율을 점검하기 위하여 추출액에 100 ng씩 5개의

Table 1. Concentrations of gas and particle phase PAHs at three different tunnels during February 2005.

Compounds	Abbreviation	Bukak Tunnel						Jeongneung Tunnel						Namsan Tunnel 3					
		AM10~PM10		PM10~AM10		AM10~PM10		PM10~AM10		AM10~PM10		PM10~AM10		AM10~PM10		PM10~AM10			
		Gas	Particle	Gas	Particle	Gas	Particle	Gas	Particle	Gas	Particle	Gas	Particle	Gas	Particle	Gas	Particle		
Naphthalene	Nap	96.12	0.17	328.57	2.22	149.12	0.86	123.36	1.58	172.76	0.15	94.82	0.10						
2-Methyl-naphthalene	2MNap	122.73	0.20	438.55	1.65	138.10	0.51	139.97	0.65	217.01	0.12	99.78	0.06						
1-Methyl-naphthalene	1MNap	56.76	0.08	231.53	0.57	69.75	0.21	72.11	0.28	95.86	0.02	49.12	0.02						
Biphenyl	Bp	113.94	0.17	163.91	1.48	83.09	0.82	208.89	0.98	149.66	0.31	81.55	0.22						
2,6-Dimethyl-naphthalene	DMNap	104.00	0.22	184.70	1.23	53.90	0.39	75.57	0.53	156.46	0.18	50.57	0.15						
Acenaphthylene	Acy	144.18	0.48	146.36	1.42	97.11	1.05	191.17	1.28	205.57	0.27	60.46	0.27						
Acenaphthene	Acc	19.91	0.05	24.77	0.22	13.91	0.10	16.37	0.11	30.45	0.03	19.53	0.05						
2,3,5-Trimethyl-naphthalene	TMNap	55.04	0.25	50.41	0.59	23.00	0.22	33.92	0.30	35.92	0.10	17.37	0.08						
Fluorene	Flu	73.37	0.47	69.97	1.82	39.52	1.19	69.90	1.09	77.90	0.38	43.24	0.36						
Phenanthrene	Phen	117.37	7.52	155.26	23.60	91.78	16.93	150.20	17.25	137.89	5.88	104.97	3.66						
Anthracene	Anthr	32.86	1.69	26.46	4.57	14.24	2.57	27.84	2.99	34.81	1.38	17.51	0.74						
1-Methyl-phenanthrene	1MPhen	14.97	3.00	12.44	7.95	8.43	3.70	9.99	4.49	14.12	1.84	7.49	1.03						
Fluoranthene	Flt	26.07	25.30	21.57	77.93	6.72	43.42	14.95	56.92	30.90	25.20	18.40	12.51						
Pyrene	Pyr	20.07	30.32	16.59	95.26	4.39	45.59	9.50	60.04	26.36	31.47	14.75	13.20						
Benz[a]anthracene	BaA	0.07	11.47	0.11	32.54	0.05	10.25	0.04	18.70	0.16	14.71	0.62	5.13						
Chrysene	Chry	0.13	11.65	0.22	35.22	0.07	14.62	0.08	23.69	0.22	14.18	0.78	6.59						
Benz[b]fluoranthene	BbF	0.04	9.83	0.02	32.97	0.02	11.76	0.03	20.22	0.06	14.35	0.69	6.99						
Benz[k]fluoranthene	BkF	0.03	7.43	0.02	22.27	0.03	8.25	0.02	14.55	0.07	11.90	0.63	5.78						
Benz[e]pyrene	BeP	0.03	8.36	N.D.	28.42	0.03	9.82	0.04	15.48	0.07	13.51	0.52	5.63						
Benz[a]pyrene	BaP	0.02	6.93	N.D.	24.75	0.01	6.96	0.02	14.86	0.05	14.09	0.44	4.84						
Perylene	Per	1.02	1.66	N.D.	5.92	0.21	1.71	N.D.	3.00	0.02	2.82	0.09	1.02						
Indeno[1,2,3-cd]pyrene	Ind	0.04	9.12	0.01	34.17	0.03	10.37	0.03	22.38	0.10	24.68	0.79	9.41						
Benz[ghi]perylene	BghiP	0.06	11.20	0.02	50.24	0.05	14.46	0.07	27.63	0.12	33.00	0.99	10.95						
Dibenz[ah]anthracene	DBahA	N.D.	1.07	N.D.	0.89	0.01	1.03	N.D.	2.78	0.09	1.24	0.06	0.99						
Σ PAH		998.83	148.62	1871.49	487.91	793.59	206.79	1144.08	311.80	1386.61	211.82	685.16	89.80						
BaP-eq		1.73	12.32	1.73	39.85	0.70	13.75	1.24	27.21	2.28	22.43	1.93	8.95						

표준물질 (naphthalene-d8, acenaphthene-d10, phenanthrene-d10, chrysene-d12, perylene-d12)을 주입하고 회전증발 농축기와 질소 농축기를 이용하여 1 mL까지 농축하였다. 농축된 추출액은 4% 비활성 실리카 칼럼을 이용하여 1:1 비율로 희석한 DMC (dichloromethane)와 헥산 30 mL로 용출시켜 정제한 후 다시 500 μ L로 농축하여 분석하였다. 이때 PUF의 경우 88~125% 범위의 회수율을 나타냈고, 필터의 경우 81~102% 범위의 회수율을 나타냈다. 내부 표준물질로서 fluorene-d10과 pyrene-d10을 주입하고, GC/MSD (gas chromatograph/mass selective detector, HP 6890/HP 5973A)로 5개의 메틸 화합물과 biphenyl을 포함하여 총 24개의 물질을 분석하였다. 24개의 성분들에 대한 화학명과 약어는 표 1에 제시하였다. GC 칼럼으로는 DB-5MS (30 m long \times 0.25 mm ID \times 0.1 μ m film thickness, diphenyl-dimethyl polysiloxane phase capillary column)를 사용하였고, MS 검출기는 SIM (selected ion monitoring) 모드로 운용하였으며, 시료 1 μ L를 splitless 모드로 주입하였다. PUF의 경우 1, 2단 PUF와 3단 PUF 시료를 구분하여 분석한 후 이들 PUF 농도를 합하여 기체상 PAHs 농도를 구하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 터널 내 PAHs 농도 분포

본 연구에서는 EPA (Environmental Protection Agency)와 IARC, NTP (National Toxicology Program), EU (European Union), WWF (World Wildlife Fund) 등의 국가나 기관에서 인체에 변이원성 및 발암을 일으킬 가능성이 크다고 추정하는 PAHs 중 EPA에서 환경학적으로 중요하며, 인체에 위해도가 크다고 알려진 16종과 더불어 자동차에서 고농도로 배출된다는 alkyl-PAH 성분들을 포함하여 총 24종에 대해 분석이 이루어졌다.

표 1은 북악터널, 남산3호터널, 정릉터널에서 2005년 2월에 PM10~AM10와 AM10~PM10의 시간대별로 측정된 24종의 PAH 성분들에 대한 기체상과 입자상 농도를 정리하여 나타내었다. 2005년 2월에 세 터널들에서 측정된 총 PAHs 농도의 평균은 $1389 \pm 561 \text{ ng m}^{-3}$ (범위: $775 \sim 2359 \text{ ng m}^{-3}$)이었고, 기체상 PAHs 농도가 전체 농도의 평균 $83 \pm 5\%$ 을 차지하였

다. 터널 내 기체상 PAHs 농도는 서울 도로변 지역에서 측정된 결과 (평균 66%) (Kim *et al.*, 2012)와 대기 중에서 측정된 결과 (평균 71%) (Park *et al.*, 2002)보다 약 15% 정도 높았고, 이는 배출원에서 PAHs는 주로 기체상으로 배출되어 대기 중에서 기체/입자상평형을 통해 입자상으로 이동하는 현상으로 설명되어질 수 있다. 시간대별 터널 내 PAHs 농도 경향은 터널별로 다르게 나타났다. 북악터널과 정릉터널에서는 PM10~AM10 시간대에 PAHs의 기체상과 입자상 농도가 모두 높은 반면, 남산3호터널의 경우에는 AM10~PM10 시간대에 높은 농도를 보였다. 이는 시간대별 터널 내 자동차의 통행량과 환기시스템의 작동 여부와 관련이 있을 것으로 판단된다. 기체상 PAH 성분들 중에서는 세 터널 모두 2MNAp와 Nap, DMNAp의 농도들이 높은 값을 보였고, 다음으로 BP와 Acy, Phen들의 농도가 높았다. 입자상 PAH 성분들 중에서는 Flt와 Pyr의 농도가 가장 높게 관찰되었고, 이는 기존 외국 연구결과와 유사한 연구결과이다 (Ho *et al.*, 2009). PAH 성분들 중 발암성 물질인 BaP 성분은 99% 이상 입자상으로 존재하였고, 이들의 터널 내 평균농도는 $12.18 \pm 7.45 \text{ ng m}^{-3}$ 였고, 이는 서울 대기 중 농도 (Park *et al.*, 2002)와 도로변에서의 농도 (Kim *et al.*, 2012)에 비해 다섯 배 이상 높은 수준이다.

3.2 터널 내 PAHs 성분들의 분포 비율

그림 1에서는 PAH 성분들을 벤젠고리 수로 구분지어서 기체 및 입자상 분포비율을 살펴보았다. 터널 세 곳에서 벤젠고리로 구분된 PAH 성분들의 분포비율은 비슷하였고, 기체상에서는 벤젠고리 2개로 구성된 PAH 성분들이 59~65% 차지하였고, 벤젠고리 3개로 구성된 성분들이 다음으로 높은 비율 (32~37%)을 차지하였다. 즉, 벤젠고리 2~3개로 구성된 성분들이 전체 기체상 PAHs의 95~97%를 구성하였다. 반면, 벤젠고리 4~6개 구성된 PAH 성분들은 5% 미만으로 분포하였다. 입자상 PAHs 경우에도 터널별로 유사한 분포비율을 보였고, 벤젠고리가 4개인 성분들의 분포비율이 가장 컸고 (41~53%), 다음으로 벤젠고리 5개 (21~28%)와 벤젠고리 6개 (14~25%) 성분들의 비율이 높았다. 벤젠고리 2~3개로 구성된 성분들은 10% 미만의 분포를 보였다. 이러한 결과는 홍콩 터널에서 측정된 PAHs 성분들의 벤젠고리 수

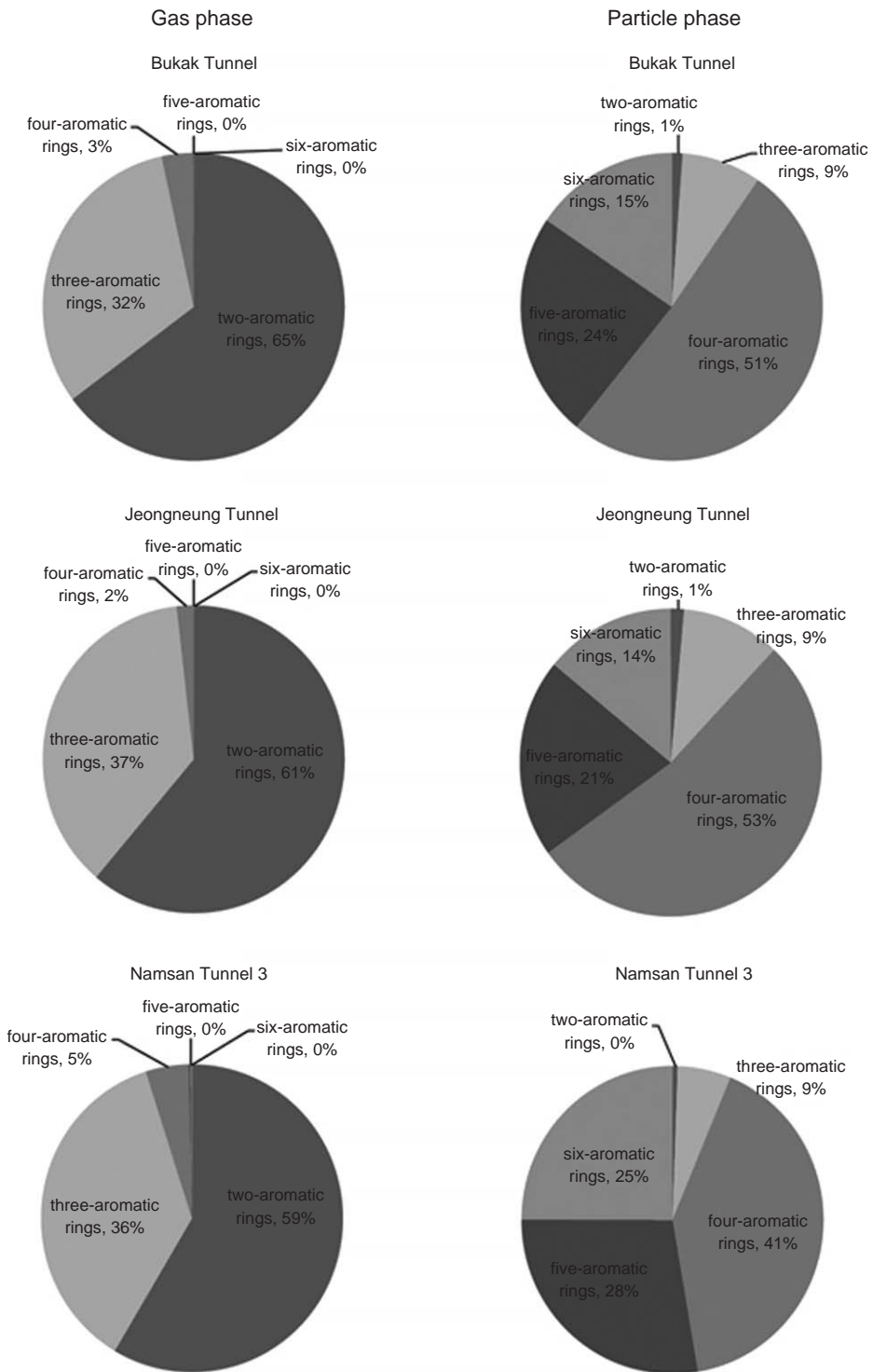


Fig. 1. Gas and particle PAHs fractions, classified by the numbers of aromatic rings of individual PAH compounds.

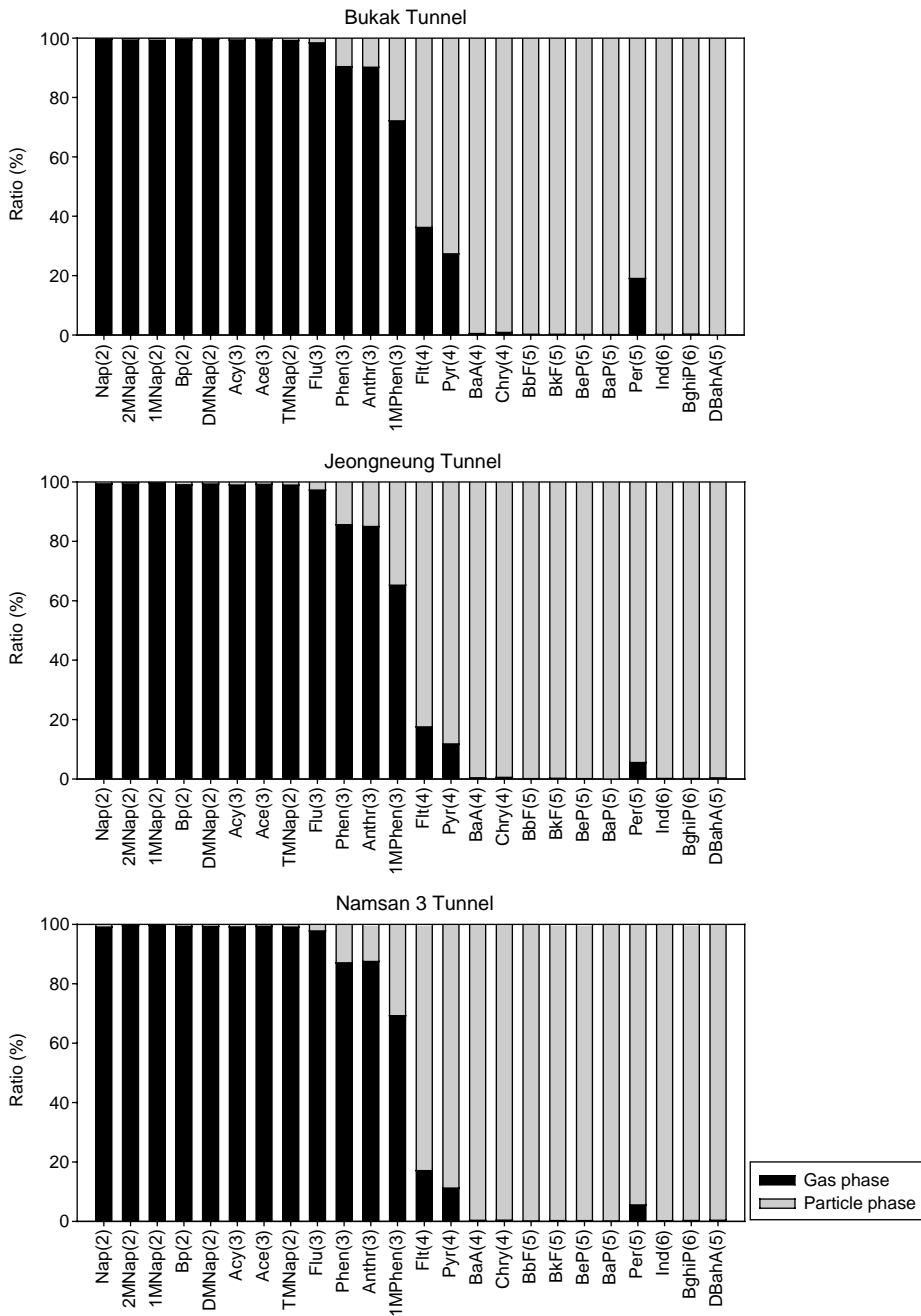


Fig. 2. Composition of individual PAH compounds in gas and particle phases at three different tunnels.

분포와 유사하다(Ho *et al.*, 2009).

터널 내 PAH 성분별 기체 및 입자상 분포를 살펴 보면(그림 2), 터널별로 개별 PAH 성분들의 기체 및

입자상 비율분포는 유사하게 나타났다. Nap를 비롯한 여러 alkyl-Nap (1MNAp, 2MNAp, DNap, TMNAp) 들과 벤젠고리 3개로 구성된 PAH 성분들 중 Ace와

Acy, Flu는 모두 99% 이상 기체상으로 존재하였다. Phen과 Anthr은 80% 정도 기체상으로 존재하였고, 1MPhen은 Phen보다 낮은 기체상 분율(약 60%)을 보였다. 벤젠고리 4개로 구성된 Flt와 Pyr은 입자상

존재비율이 80% 이상으로 더 컸고, Flt와 Pyr보다 분자량이 큰 모든 성분들은 터널 내에서 대부분(약 100%) 입자상으로 존재하였다. 터널 내 벤젠고리 3~4개의 개별 PAH 성분들의 기체 및 입자상 비율은

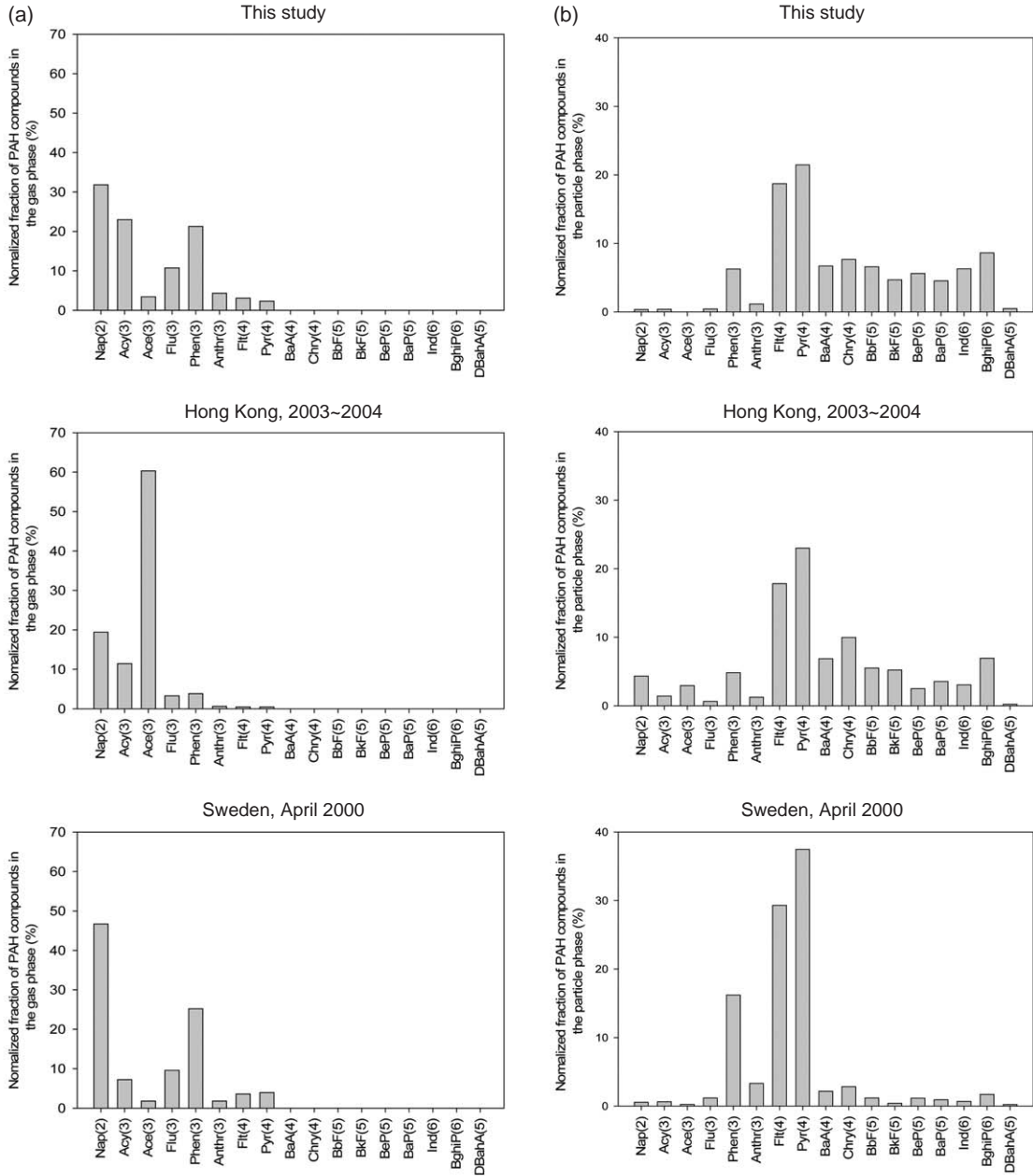


Fig. 3. Comparison of individual PAH compositions in (a) gas and (b) particle phases of this study with previous results (Ho et al., 2009; Wingfors et al., 2001).

서울시 대기 중 PAH 성분들의 기체 및 입자상 비율 (Park *et al.*, 2002)과 고산 대기에서의 분배 비율 (Kim *et al.*, 2011)과 다른 양상을 나타냈고, 이는 대기환경과 터널 내 PAHs의 형성 및 분포 메커니즘이 다를 수 있음을 의미한다.

세 곳의 터널에서 측정된 농도들을 평균하여 나타난 개별 성분들의 분포를 국외 터널에서 측정된 결과들 (Ho *et al.*, 2009; Wingfors *et al.*, 2001)과 비교하였다 (그림 3). 본 연구에서는 기체상 PAHs에서는 Nap, Acy와 Phen 성분이 각각 20% 이상으로 높은 비중을 차지하는 반면, 홍콩 터널에서는 Ace 성분이 60% 이상, 스웨덴 터널에서는 Nap과 Phen이 각각 40%와 20% 이상으로, 지역별로 다른 분포를 보였다. 반면, 입자상 PAH 성분들의 분포 비율은 본 연구와 홍콩, 스웨덴 지역 모두에서 유사하게 나타났다. PAH 성분들 중 Pyr과 Flt 성분들의 비율이 가장 높았고, 다음으로 BaA와 Chry이 높은 구성비율을 보였다.

3.3 터널 내 PAHs 농도의 유해성 평가

본 연구에서는 터널 내 PAHs에 의한 유해성 정도를 평가하기 위하여 17종의 PAH 성분들의 농도를 BaP 기준의 Toxicity equivalency factors (TEFs)로 환산한 농도 (BaP-eq)를 산출하였고, 표 2에 17종의 PAHs에 대한 TEFs 값 (Ramirez *et al.*, 2011)을 BaP-eq의 값은 표 1에 제시하였다.

터널 내의 17종의 기체상과 입자상 PAHs 농도에 대한 BaP-eq 농도는 각각 평균 $1.6 \pm 0.6 \text{ ng m}^{-3}$ (범위: $0.70 \sim 2.28 \text{ ng m}^{-3}$) 및 $20.8 \pm 11.6 \text{ ng m}^{-3}$ (범위: $8.95 \sim 39.85 \text{ ng m}^{-3}$)로, 입자상 PAHs의 BaP-eq값이 기체상 PAHs의 BaP-eq보다 20배 정도 높았다. 터널 내 기체상 PAHs 농도가 입자상 PAHs의 농도보다 10배 정도 높지만, 유해성과 관련된 PAHs 농도는 입자상으로 존재하는 PAHs에 의해 결정되어짐을 확인하였다.

터널 내 입자상 PAHs의 BaP-eq 농도와 서울 도로변에서 측정된 입자상 PAHs의 BaP-eq 농도 (Kim *et al.*, 2012)를 비교해 본 결과, 터널 내 입자상 PAHs의 BaP-eq (범위: $8.1 \sim 34.8 \text{ ng m}^{-3}$)가 도로변 (범위: $0.9 \sim 4.7 \text{ ng m}^{-3}$)보다 4~20배 높았다. 본 연구에서 계산한 BaP-eq 농도를 바탕으로 PAHs 성분들을 흡입하였을 때 발생할 수 있는 폐암발병에 대한 평가

Table 2. Proposed Toxicity Equivalency Factors (TEFs) for individual PAHs.

Compounds	TEF ^a
Naphthalene	0.001
Acenaphthylene	0.001
Acenaphthene	0.001
Fluorene	0.0005
Phenanthrene	0.0005
Anthracene	0.0005
Fluoranthene	0.05
Pyrene	0.001
Benzo[a]anthracene	0.005
Chrysene	0.03
Benzo[b]fluoranthene	0.1
Benzo[k]fluoranthene	0.05
Benzo[e]pyrene	0.002
Benzo[a]pyrene	1
Indeno[123-cd]pyrene	0.1
Benzo[ghi]perylene	0.02
Dibenz[ah]anthracene	1.1

^aRamirez *et al.* (2011)

를 실시한 결과 (WHO, 2000), 터널 내 PAHs의 노출에 의한 폐암발병 정도는 $7.0 \times 10^{-4} \sim 3.0 \times 10^{-3}$ 로, 도로변 (범위: $7.8 \times 10^{-5} \sim 4.1 \times 10^{-4}$)보다 10배 이상 큰 값이다. 이는 터널 내 PAHs 성분들의 배출에 의한 유해성 영향이 클 수 있음을 보여준다. 따라서, 터널에서 배출되는 대기오염물질에 의한 건강 피해를 최소화하기 위해서는 터널에서의 대기오염물질 목록 및 배출량에 대한 구체적인 연구와 터널 내 환기시스템의 효과적 작동에 대한 조사가 필요하다.

3.4 자동차 배출원의 특성반영에 대한 진단

PAH 성분들은 배출원별로 성분들의 분포, 특히 이성질체들의 분포 비율이 달라지는 특징을 보인다. 따라서, PAH 성분들의 분포비율을 통해 배출원 특성과 약이 어느 정도 가능하다. 본 연구에서는 터널에서 측정된 PAH 성분들의 농도분포가 자동차 배출의 특성을 잘 반영하고 있는지를 평가하기 위하여 특정 PAH 성분들의 분포 비율을 비교하였다 (그림 4). PAH 성분들 중 Ind/ (Ind+BghiP)는 가솔린 자동차에서는 0.18, 디젤 자동차에서는 0.37, 석탄연소에서는 0.56, 바이오매스에 의한 영향은 0.62로 보고되고 있다 (Gogou *et al.*, 1996). 세 터널의 측정결과에서 Ind/ (Ind+BghiP) 비는 모두 0.40~0.46 범위의 비슷한 값을 보였고, 이 값은 디젤 자동차에서 배출되는 Ind/

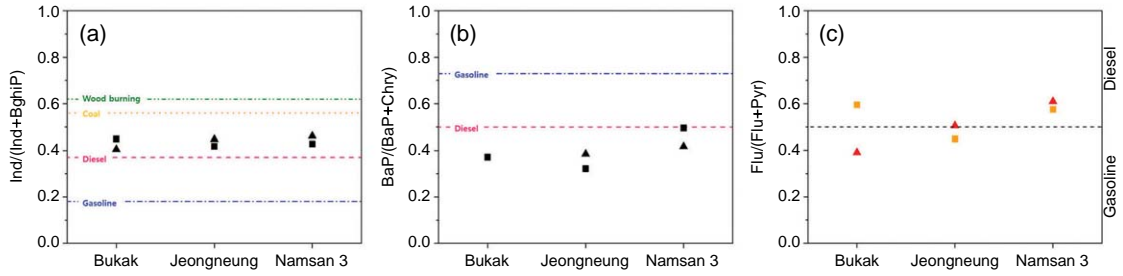
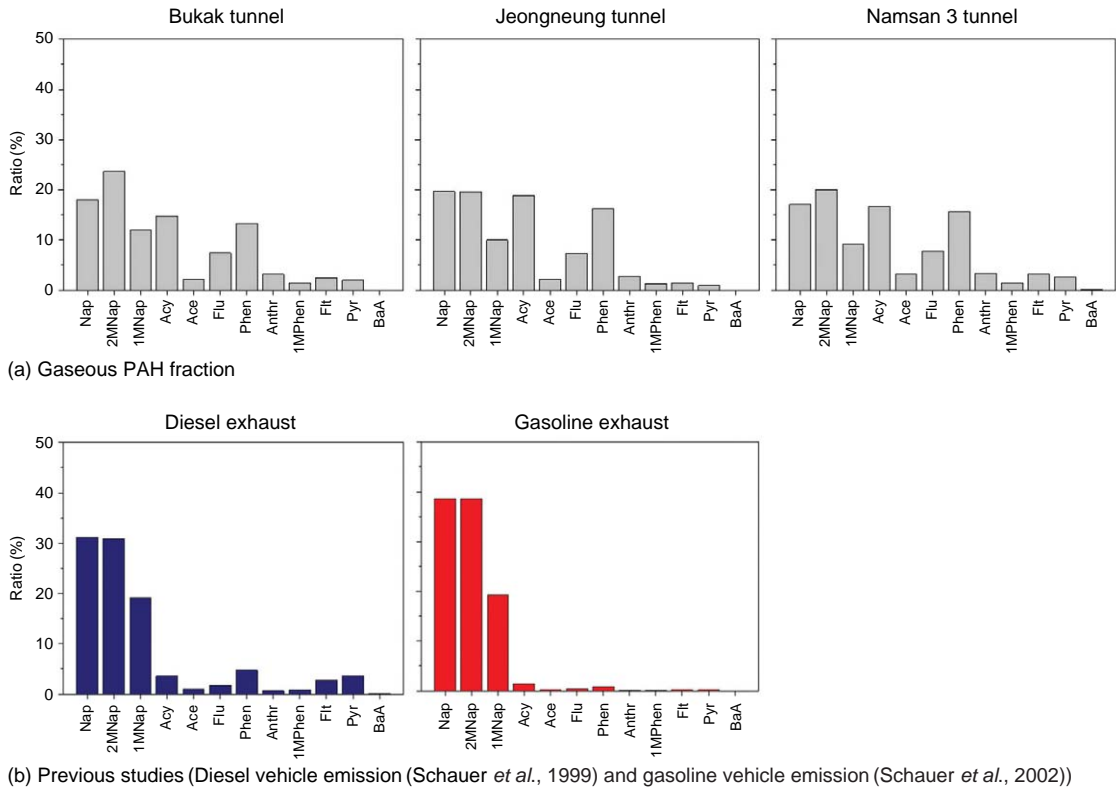


Fig. 4. Diagnostic ratios of PAH compounds at three tunnels: (a) Ind/(Ind+BghiP), (b) BaP/(BaP+Chry), (c) Flu/(Flu+Pyr).



(a) Gaseous PAH fraction

(b) Previous studies (Diesel vehicle emission (Schauer *et al.*, 1999) and gasoline vehicle emission (Schauer *et al.*, 2002))

Fig. 5. Comparison of gaseous PAH distributions at three tunnels with previous studies.

(Ind+BghiP)의 비율과 유사하였다. BaP/(BaP+Chry)의 경우는 0.5이면 디젤자동차, 0.73이면 가솔린자동차에 의한 영향으로 보고되고 있다(Guo *et al.*, 2003; Khalili *et al.*, 1995), 본 연구결과에서는 BaP/(BaP+Chry)는 0.32~0.50 범위로, 디젤 자동차 배출 비율에 가까웠다. Flu/(Flu+Pyr)는 0.5보다 크면 디젤, 0.5보다 작으면 가솔린에 의한 영향으로 분포한다고 보고

되고 있다(Ravindra *et al.*, 2006a, b; Fang *et al.*, 2004; Mandalakis *et al.*, 2002; Rogge *et al.*, 1993a, b). 본 연구에서는 Flu/(Flu+Pyr)는 0.39~0.61 범위로, 북악터널과 정릉터널, 남산3호터널에서는 모두 디젤과 가솔린 자동차 배출에 의한 비율 범위 안에 속하였다.

다음으로는 가솔린 및 디젤 자동차에서 직접 측정된 PAHs의 분포비율과 본 연구결과를 비교하였다

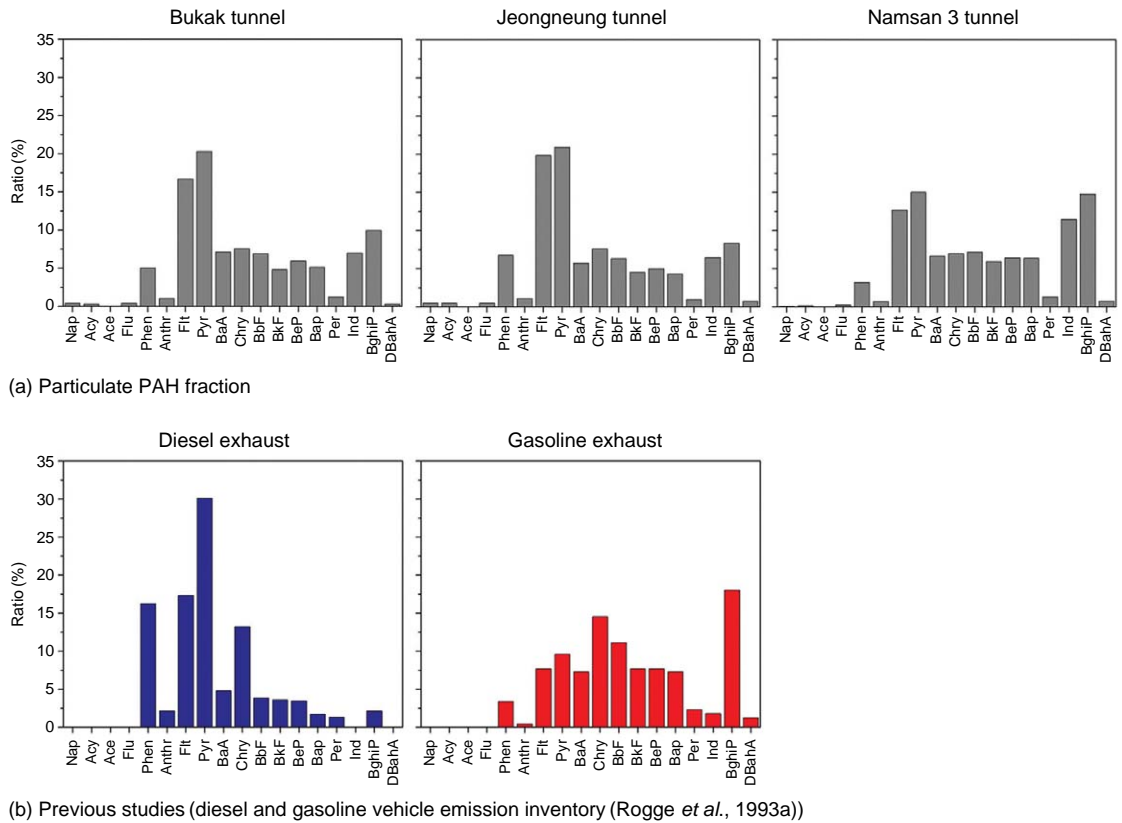


Fig. 6. Comparison of particulate PAH distributions at three tunnels with previous studies.

(그림 5와 6). 본 연구에서 측정된 세 터널에서는 기체상 PAHs의 분포 비율이 모두 유사하게 나타났고, 앞에서 설명한 바와 같이 Nap와 2MNAp, Acy와 Phen의 성분들이 지배적이었다. 가솔린 자동차와 디젤 자동차에서 측정된 결과에서는 (Schauer *et al.*, 2002; Schauer *et al.*, 1999) 본 연구결과와 동일하게 Nap와 2MNAp의 농도가 높았지만, 터널에서 높게 측정된 Acy와 Phen에 대한 비율은 낮았다. 입자상 PAHs 성분들의 분포에서는 가솔린 자동차에서 BghiP가 높은 비율을 보였고, 디젤 자동차에서는 Pyr와 Flt의 비율이 높았다(Rogge *et al.*, 1993a). 터널 내 입자상 PAHs 성분들의 분포에서는 Pyr과 Flt가 지배적이었고, BghiP와 Ind도 높은 비율을 차지하고 있었다. 앞의 결과들을 종합해 보면, 터널 내 PAHs 성분들의 농도분포는 디젤과 가솔린 자동차 배출에 의한 영향을 잘 반영하고 있다고 판단된다. 따라서, 본 연구에

서 측정된 터널 내 PAHs 성분들의 농도 및 구성분포는 국내 도심지역의 터널 내 혼합된 자동차 배출 영향을 평가할 수 있는 자료로 활용될 수 있을 것으로 판단된다.

4. 결 론

본 연구에서는 자동차 배출의 영향이 지배적일 것으로 판단되는 서울지역에 위치한 세 터널(정릉, 남산3호터널 및 북악터널)에서 PAHs의 기체상 및 입자상 PAH 성분들 24종을 측정하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 터널별 총 PAHs의 기체상 및 입자상 농도분포에서는 기체상 PAHs의 농도가 입자상 PAHs 농도에 비해 2~18배 정도 높았고, 기체상 PAHs의 비율은

평균 $83 \pm 5\%$ 로, 서울 도로변과 대기 중보다 높은 값을 보였다. 이는 배출원에 가까울수록 PAHs는 주로 기체상으로 존재하는 사실로 설명되어진다.

2. 터널 내에서 기체상 PAH 성분들 중 벤젠고리 2~3개로 구성된 Nap와 2-MNap, Acy, Phen의 비율이 큰 것을 확인하였으며, 입자상 PAH 성분들에서는 벤젠고리 4개로 구성된 Flt와 Pyr이 가장 큰 비율을 차지하였다. 본 연구에서 측정된 터널 내 PAH 성분들의 농도분포는 다른 지역의 터널에서 측정된 결과들과 유사한 분포를 보이는 것을 확인하였다. 따라서 본 연구결과는 수용모델에서 PAHs의 터널 내 자동차 운행에 의한 영향을 평가할 수 있는 목록으로 활용될 수 있을 것으로 판단된다.

3. 터널 내 PAHs의 BaP-eq는 기체상의 경우 평균 $1.6 \pm 0.6 \text{ ng m}^{-3}$ 이었고, 입자상에서는 $20.8 \pm 11.6 \text{ ng m}^{-3}$ 로, 터널 내 PAHs의 유해성과 관련된 농도는 입자상으로 존재하는 PAHs에 의해 결정되어졌다. 터널 내 입자상 PAHs의 BaP-eq 농도는 서울 대기 중 및 도로변의 농도보다 4~20배 높은 수준을 보였다. 따라서, 터널 내에서는 일반 대기보다 PAHs 배출에 의한 유해성이 클 것으로 예상된다.

감사의 글

이 논문은 환경부의 Eco-STAR project (무저공해 자동차사업단)과 2012학년도 조선대학교 학술연구비의 지원을 받아 연구되었습니다.

References

- Fang, G.C., Y.S. Wu, M.H. Chen, T.T. Ho, S.H. Huang, and Y. Rau (2004) Polycyclic aromatic hydrocarbons study in Taichung, Taiwan, during 2002-2003, *Atmos. Environ.*, 38, 3385-3391.
- Ghim, Y.S., N.H. Kyung, S.H. Cho, J.E. Son, K.C. Moon, Y. P. Kim, N.J. Baik, and T.O. Kim (1993) Measurements of gaseous pollutants in major tunnels in Seoul, *J. Korean Soc. Atmos. Environ.*, 9(4), 320-328. (in Korean with English abstract)
- Gogou, A.I., N. Stratigakis, M. Kanakidou, and E.G. Stephanou (1996) Organic aerosols in Eastern Mediterranean: components source reconciliation by using molecular markers and atmospheric back trajectories, *Org. Geochem.*, 25, 79-96.
- Guo, H., S.C. Lee, K.F. Ho, X.M. Wang, and S.C. Zou (2003) Particle-associated polycyclic aromatic hydrocarbons in urban air of Hong Kong, *Atmos. Environ.*, 37, 5307-5317.
- Ho, K.F., S.S.H. Ho, S.C. Lee, Y. Cheng, J.C. Chow, J.G. Watson, P.K.K. Louie, and L. Tian (2009) Emissions of gas- and particle-phase polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in the Shing Mun Tunnel, Hong Kong, *Atmos. Environ.*, 43, 6343-6351.
- IARC (2013) Agents classified by the IARC monographs, volume 1-107, available at <http://monographs.iarc.fr/ENG/Classification/index.php>.
- 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, 533-542.
- Kim, J.Y., J.Y. Lee, S.-D. Choi, Y.P. Kim, and Y.S. Ghim (2011) Gaseous and particulate polycyclic aromatic hydrocarbons at the Gosan background site in East Asia, *Atmos. Environ.*, 49, 311-319.
- Kim, J.Y., J.Y. Lee, Y.P. Kim, S.-B. Lee, H.C. Jin, and G.-N. Bae (2012) Seasonal characteristics of the gaseous and particulate PAHs at a roadside station in Seoul, Korea, *Atmos. Res.*, 116, 142-150.
- Lee, J.Y. and D.A. Lane (2009) Unique products from the reaction of naphthalene with the hydroxyl radical, *Atmos. Environ.*, 43, 4886-4893.
- Lee, J.Y. and D.A. Lane (2010) Formation of oxidized products from the reaction of gaseous phenanthrene with the OH radical in a reaction chamber, *Atmos. Environ.*, 44, 2469-2477.
- Lee, J.Y. and Y.P. Kim (2007) Source apportionment of the particulate PAHs at Seoul, Korea: impact of long range transport to a megacity, *Atmos. Chem. Phys.*, 7, 3587-3596.
- Mandalakis, M., M. Tsapakis, A. Tsoga, and E.G. Stephanou (2002) Gas-particle concentrations and distribution of aliphatic hydrocarbons, PAHs, PCBs and PCDD/Fs in the atmosphere of Athens (Greece), *Atmos. Environ.*, 36, 4023-4035.
- NIER (2012) Annual report of air quality in Korea 2011, National Institute of Environmental Research (NIER) of MOE, 12 pp.
- Park, S.S., Y.J. Kim, and C.H. Kang (2002) Atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons in Seoul, Korea, *Atmos. Environ.*, 36, 2917-2924.

- Ramirez, N., A. Cuadras, E. Rovira, R.M. Marce, and F. Borrull (2011) Risk assessment related to atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons in gas and particle phases near industrial sites, *Environ. Health Perspect.*, 119, 1110-1116.
- Ravindra, K., E. Wauters, S.K. Taygi, S. Mor, and R. Van Grieken (2006b) Assessment of air quality after the implementation of CNG as fuel in public transport in Delhi, India, *Environ. Monit. Assess.*, 115, 405-417.
- Ravindra, K., L. Bences, E. Wauters, J. de Hoong, F. Deutsch, E. Roekens, N. Bleux, P. Bergmans, and R. Van Grieken (2006a) Seasonal and site specific variation in vapor and aerosol phase PAHs over Flanders (Belgium) and their relation with anthropogenic activities, *Atmos. Environ.*, 40, 771-785.
- Rogge, W.F., L.M. Hildemann, M.A. Mazurek, G.R. Cass, and B.R.T. Simoneit (1993a) Sources of fine organic aerosol: 2. Noncatalyst and catalyst-equipped automobiles and heavy-duty diesel trucks, *Environ. Sci. Technol.*, 27, 636-651.
- Rogge, W.F., L.M. Hildemann, M.A. Mazurek, G.R. Cass, and B.R.T. Simoneit (1993b) Sources of fine organic aerosol: 5. Natural gas home appliances, *Environ. Sci. Technol.*, 27, 2736-2744.
- Schauer, J.J., M.J. Kleeman, G.R. Cass, and B.R.T. Simoneit (1999) Measurement of emissions from air pollution sources. 2. C1 through C₃₀ organic compounds from medium duty diesel trucks, *Environ. Sci. Technol.*, 33, 1578-1587.
- Schauer, J.J., M.J. Kleeman, G.R. Cass, and B.R.T. Simoneit (2002) Measurement of emissions from air pollution sources. 5. C₁-C₃₂ organic compounds from gasoline-powered motor vehicles, *Environ. Sci. Technol.*, 36, 1169-1180.
- WHO (2000) Air quality guidelines for Europe. 2nd ed. Copenhagen: WHO, Regional office for Europe (Copenhagen).
- Wingfors, H., Å. Sjödin, P. Haglund, and E. Brorström-Lundén (2001) Characterization and determination of profiles of polycyclic aromatic hydrocarbons in a traffic tunnel in Gothenberg, Sweden, *Atmos. Environ.*, 35, 6361-6369.