

## 자동차 배기가스 중 입자상 탄소성분 내 PAHs의 정성적 비율 추정

### The Qualitative Rate Estimation of PAHs in Carbon Compounds of Particles in Vehicles Exhaust Gas

김중범<sup>1),2)</sup> · 이경빈<sup>2)</sup> · 김진식<sup>2)</sup> · 김창환<sup>3)</sup> · 차용호<sup>4)</sup>  
권순박<sup>5)</sup> · 배귀남<sup>1)</sup> · 김신도<sup>2),\*</sup>

<sup>1)</sup>한국과학기술연구원 환경복지연구단, <sup>2)</sup>서울시립대학교 환경공학과, <sup>3)</sup>(주)태원시바타

<sup>4)</sup>한국환경공단 환경분석처, <sup>5)</sup>한국철도기술연구원 교통환경연구팀

(2014년 7월 23일 접수, 2014년 9월 19일 수정, 2014년 10월 8일 채택)

Jong Bum Kim<sup>1),2)</sup>, Kyoung Bin Lee<sup>2)</sup>, Jin Sik Kim<sup>2)</sup>, Chang Hwan Kim<sup>3)</sup>  
Yong Ho Cha<sup>4)</sup>, Soon Bark Kwon<sup>5)</sup>, Gwi Nam Bae<sup>1)</sup> and Shin-do Kim<sup>2),\*</sup>

<sup>1)</sup>Center for Environment, Health and Welfare Research Center,  
Korea Institute Science and Technology (KIST)

<sup>2)</sup>Department of Environmental Engineering, University of Seoul,

<sup>3)</sup>Taewon SIBATA Co., Ltd.,

<sup>4)</sup>Korea Environment Corporation, Department of Environment Analysis

<sup>5)</sup>Transportation Environmental Research Team, Korea Railroad Research Institute (KRII)

(Received 23 July 2014, revised 19 September 2014, accepted 8 October 2014)

### Abstract

Since the emergence of domestically produced automobiles in 1964, the number of automobiles in circulation in South Korea has increased constantly. With this rapidly increasing number of automobiles, automobile-induced environmental pollution has become an issue of great concern, especially with regard to air pollution. Of the carbon composites contained in automobile exhaust gas, PAHs are known to be carcinogenic and highly deleterious to humans and thus need to be urgently mitigated. To address this issue of PAHs, this study was conducted to estimate qualitative of particulate PAHs contained in carbon composites in automobile exhaust gas, by capturing all particulate matter discharged from the latter. To allow for differentiated analyses, the automobiles investigated were divided into 4 groups: gasoline vehicle, motorcycle, diesel vehicle, and LPG vehicle. Samples were analyzed using two methods. First, in-depth analysis was performed on organic carbon (OC) and elemental carbon (EC) composites with analysis parameters, using the Thermal Optical Transmittance Method (NIOSH 5040). Second, for the examination of particulate PAHs, GC/MSD was used to analyze the 16 PAH species specified by the Environmental Protection Agency (EPA). The analyses yielded the findings that diesel vehicles had the highest mass concentration (2,007 µg/

\*Corresponding author.

Tel : +82-(0)2-6490-2860, E-mail : [sdkim@uos.ac.kr](mailto:sdkim@uos.ac.kr)

m<sup>3</sup>), followed by motorcycle (1,066 µg/m<sup>3</sup>), LPG vehicle (392 µg/m<sup>3</sup>), and gasoline vehicles (270 µg/m<sup>3</sup>). The highest carbon concentrations in total particulate matter by vehicle weight were produced from LPG vehicle (79.8%), followed by gasoline vehicle (77.4%), motorcycle (69.8%), and diesel vehicle (59.1%).

**Key words :** TOT Method, PAHs, PM<sub>10</sub>, OC/EC, Vehicles

## 1. 서 론

1964년 국산 자동차가 보급되기 시작하면서 국내 자동차 수는 꾸준히 증가하고 있다. 1970년 126,660대였던 등록대수가 2012년 18,870,533대로 1970년 대비 149배나 증가하였다. 자동차 1대당 인구수도 총대수 대비 1998년 4.5명에서 2012년 2.7명으로 감소하였다(KOSIS, 2014). 이러한 급속한 자동차수 증가는 대도시의 교통혼잡과 더불어 많은 환경오염을 야기시키고 있다. 특히 이동오염원은 대기오염에 많은 영향을 미치며, 대기오염에 대한 기여율이 규제물질을 대상으로 전국 평균 약 50%를 차지하는 등 수도권 지역에서는 대기오염 규제물질 중 미세먼지에 대한 기여율이 매우 높은 것으로 나타났다(Kim *et al.*, 2008). 대기 중 미세먼지를 저감하기 위해 구성성분 규명 등 많은 노력을 기울여 왔지만 꾸준한 차량대수와 이동량 증가에 따라 수송부문에서의 저감효과는 미비한 실정이다. 현재 조사된 바에 의하면 자동차 배기가스에서 PM, NO<sub>x</sub>, SO<sub>x</sub>, O<sub>3</sub>, PAHs, HC, CO<sub>2</sub>, 알데하이드류 등이 배출되고, 자동차 배기가스 성분 중 PM, PAHs나 HC는 자동차에 의한 대기배출 기여도가 매우 크며, 그 중 자동차 배기가스에서 발생하는 미세먼지에 대한 탄소성분의 비율이 매우 높은 것으로 보고되고 있다(Kim, 2007). 탄소성분은 일반 대기오염 물질 중 PM<sub>10</sub>의 30~40%를 차지하고 있고, PM<sub>2.5</sub>에서는 50% 이상을 차지하고 있는 것으로 보고되고 있다(NIER, 2006). 그리고 유류를 연료원으로 사용하는 이동오염원에 있어서 주요성분으로 배기가스의 미세먼지에 대한 탄소성분의 배출특성을 파악하는 것은 자동차에 의한 대기오염 저감을 위해 매우 중요하다.

자동차 배기가스에서 배출되는 탄소성분 중 특히 PAHs는 유기물의 불완전 연소시 발생하며, 미량으로도 암을 유발시킬 수 있는 돌연변이원성 발암성 물질

로 많은 사회적 관심을 받고 있다. 현재까지 보고된 자료에 의하면 약 500여종의 PAHs 화합물이 존재하고, 대부분의 PAHs는 입자상으로 존재하지만 그 분자량과 주변 기온에 따라 부분적으로는 가스상 형태로도 존재한다고 알려져 있다(Choi and Baek, 1999). IARC (International Agency Research Cancer)는 PAHs 성분 중 benzo(b)fluoranthene과 benzo(k)fluoranthene은 인체에 대한 발암물질(Group 2A)로, benzo(a)pyrene, Chrysene 및 fluorene 등을 포함한 다수의 성분들을 발암가능물질(Group 2B)로 분류하고 있다(Keith and Walker, 1993). Benzo(a)pyrene이 발암물질로 보고된 이래 PAHs 중 일부 화합물질은 그동안 여러 동물실험 및 역학연구에서 인간 및 동물에 발암성 및 돌연변이원성이 있는 물질로 알려져 관심이 증가되고 있다(Park *et al.*, 2005). 자동차 배기가스에서 PAHs는 저온에서는 벤젠고리가 2~3인 방향족 탄화수소가 기상으로 배출되며, 고온에서는 벤젠고리가 4~5인 방향족 탄화수소로 입자상물질에 흡착되어 배출되는 것으로 알려져 있다(WHO, 2000). 또한 가스상으로 존재하는 PAHs는 대기 중의 히드록시라디칼(OH·), 혹은 니트로기(-NO<sub>2</sub>)가 첨가되어 페놀류와 방향족 니트로화합물(nitroarene)을 형성하며, 이러한 화합물들은 발암성 외에도 피부염, 기관지염, 호흡장애 등 여러 가지 복합적인 장애를 야기시킬 수 있다(Hong *et al.*, 2009).

수도권을 중심으로 입자상 PAHs에 대한 연구가 지속적으로 수행되고 있으며, Lee *et al.* (2008)과 Kim *et al.* (2012)은 서울 신촌에서 PAHs의 농도를 각각 15.1 ng/m<sup>3</sup>과 12.7 ng/m<sup>3</sup>으로 보고하였고, Hong *et al.* (2009)은 종로와 용인에서 PAHs의 농도를 19.5 ng/m<sup>3</sup>와 14.1 ng/m<sup>3</sup>로 Park *et al.* (2010)은 서울 관악구에서 16.5 ng/m<sup>3</sup>로 보고하였다. 그리고 Han *et al.* (2006)은 서울 전농동의 PAHs 농도를 9.2 ng/m<sup>3</sup>로 보고하는 등 수도권 지역의 대기 중에서 9.2~19.5 ng/m<sup>3</sup>으로 PAHs가 분포되어 있는 것을 확인할 수 있었다. 이처럼

럼 많은 위해성과 문제점을 야기시키는 PAHs는 자동차 수와 수송량의 증가로 자동차에서의 배출이 점점 증가할 것으로 예상되고, 이로인한 피해 또한 지속적으로 증가할 것으로 판단된다.

이에 본 연구에서는 대기오염에 많은 부분을 차지하는 자동차 오염원 중 자동차 배기가스에서 배출되는 미세먼지에 포함된 탄소성분을 세부적으로 분류·분석하고 이를 바탕으로 탄소성분 중 발암성 및 인체에 대한 위해도가 높은 PAHs를 정성적으로 추정하여 기초자료로서 활용하고자 한다.

## 2. 연구 방법

본 연구에서는 자동차 배기가스 중 미세먼지의 탄소성분을 알아보기 위해 차량을 연료별로 휘발유를 연료로 사용하는 일반차량과 이륜차량, 경유를 연료로 사용하는 디젤차량, LPG를 연료로 사용하는 LPG 차량으로 구분하였다. 디젤차량은 다른 차량들에 비해 매연의 발생량이 많고 수분의 영향이 적어 시료 채취시간이 짧은 반면, 휘발유차량과 LPG차량은 매연 등 먼지의 발생이 적고 배출가스의 온도가 높기 때문에 시료 포집시간을 길게하여 시료량을 충분하게 하였다. 배기가스가 배출되는 배기관에서 입자상 물질을 측정하는 데 있어서 가장 중요한 것은 배기가스의 토출속도와 흡입속도를 같게하여 등속흡입을 하는 것과 배기가스의 급격한 온도하강에 의해 생성된 수분을 제어하는 것이다. 첫 번째로 샘플링 유량 보정을 위해 I-factor를 사용하는데 공정시험법상 등속흡입을 하기 위해서는 I-factor를 95~110 정도로 유지하여야 한다. 이번 연구에서는 측정시 I-factor가 모두 사용범위 안에 들어 정확하게 등속흡입을 하였다. 두 번째로 배기가스의 수분을 제어하기 위해 배기가스 토출관에 열선 코일을 연결해 배기가스가 배출되는 동안 온도의 하강을 최소화 하였으며, 배기가스관 상부에 응결수 배출로를 만들고 배출관을 상부로 기울여 온도하강에 따라 생성된 응결수를 외부로 배출시켜 필터포집시 수분의 영향을 최소화하였다.

### 2.1 측정장치

자동차 배기구에 배기가스를 포집할 수 있는 배기관을 설치하고, 관 중앙에 측정에 필요한 측정공을 만

들어 노즐을 설치한 후 배기관을 통해 들어오는 배기가스를 후단에 설치된 필터팩(filter pack)에 포집하였다. 또한 측정장비 후단에 설치되어 있는 제어부에서 배기가스의 상태를 지속적으로 확인하여 동압과 정압, 온도와 압력, 유량 등을 유지시켜 등속흡입이 가능하도록 하였다. 4륜구동 차량은 측정에 앞서 1시간 정도 엔진을 가열시켜 미세먼지 포집시 문제가 되는 수분의 간섭을 최소화하였으며, 일반적으로 차량 주행시 차량의 엔진 회전수가 1,500~2,500 RPM인 점을 감안하여 2,000 RPM으로 고정하여 측정을 실시하였다. 이륜차량은 30분간 엔진 가열 후, 공회전 상태에서 측정을 실시하였다. 그림 1은 측정에 사용된 장비의 구성도와 측정모습을 나타낸 것이다.

### 2.2 측정방법

자동차 배기가스 중 미세먼지 포집을 위해 노즐이 연결된 배기관에 직경 80 mm의 필터를 장착할 수 있는 필터팩을 연결하고, 후단의 제어부는 반자동 굴뚝 시료채취장치(stack sampling system)를 사용하였다. 반자동 굴뚝시료채취장치는 국내 대기오염공정시험법(ES 01301.1 : 배출가스 중 먼지) 및 미국 환경보호국(EPA)의 시험방법(40 CFR 60, Appendix A)에 적합하도록 설계된 장비(M-6 gas stack sampler, KNJ)를 사용하여 배출원에서 발생하는 오염물질을 등속흡입 채취방법(isokinetic sampling methods)으로 채취할 수 있게 설계되었다. 배출원에서 발생된 오염물질은 배출가스의 흐름에 영향을 주지 않도록 등속흡입 계산법에 의해 선택된 노즐을 통하여 여과지 홀더(filter holder) 안에 장착된 석영필터(QMA filter 80 mm, Whatman)에 포집하였다. 측정관은 자동차 배기가스가 나오는 배기관과 직접 연결된 관으로 노즐과 필터팩, 임핀저 연결관으로 구성되어 있다. 각 차량별 배출가스의 토출속도와 온도에 맞추어 노즐의 직경을 선택하여 사용하였고, 필터팩은 분석의 반복성을 높이기 위해 테프론으로 제작된 80 mm의 필터팩을 사용하였다.

임핀저는 자동차 배기가스에 나오는 수분을 측정하기 위한 장치로 4개의 임핀저병에 각각 100 mL, 400 mL, 0 mL의 물과 실리카겔을 삽입하였다. 처음 100 mL, 400 mL의 물이 있는 임핀저병은 자동차 배기가스에 배출되는 수분을 측정하여 분석결과를 얻기 위한 것이고, 후단의 0 mL 임핀저병과 실리카겔병은

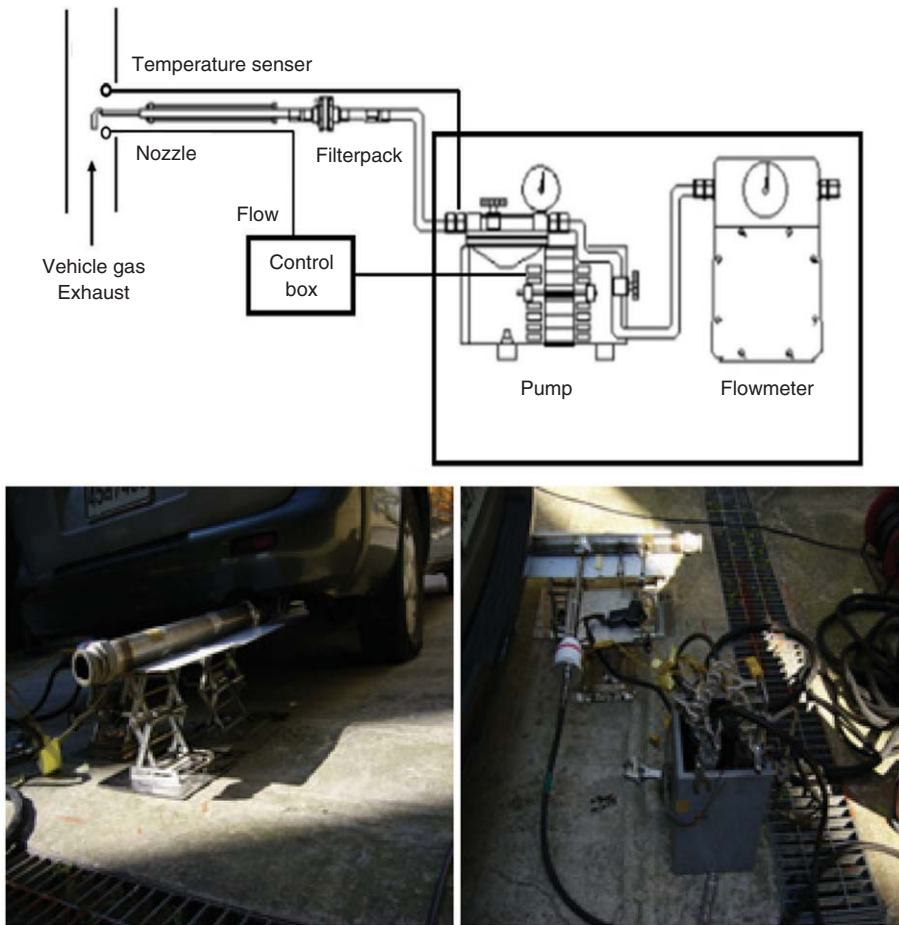


Fig. 1. Schematic and sampling equipment of this study.

Table 1. Sampling condition of each vehicle.

	Nozzle diameter (inch)	Sampling time (min)	V (m/s)	Q (m <sup>3</sup> )	I-factor
Gasoline	0.5	120	1.9	1.27	100.05
Motocycle	0.5	60	1.7	0.64	97.50
Diesel	0.188	30	14.4	0.37	105.32
LPG	0.375	120	4.0	1.23	96.28

앞단의 임핀저병을 지나온 수분이 펌프에 도달하기 전 기기의 손상을 막기 위한 목적으로 설치하였다. 제어부는 자동차에서 나오는 배기가스의 온도와 습도, 동·정압을 제어하기 위한 장치로 온도는 자동차 배기가스의 토출 온도, 필터팩 앞단의 온도, 측정장치 후단 3곳을 측정하였다. 동·정압관은 배기관 중앙에

연결된 관에 호스를 연결해 배기관 전체에 흐르는 유체의 동압과 정압을 측정하여 배기가스의 토출속도와 측정장비의 흡입속도를 맞추어 등속흡인을 하였으며, 측정된 온도와 수분량, 동·정압을 바탕으로 I-factor와 유량을 보정하였다. 표 1은 측정기간 동안 사용된 노즐과 측정조건을 나타낸 것이다.

2.3 분석방법

석영필터에 포집된 물질은 두 가지 방법에 의해 분석을 실시하였다. 첫 번째로는 열광학적 투과도법(Thermal Optical Transmittance; TOT Method)을 이용하여 입자상 물질에 포함된 탄소성분(Total carbon) 중 유기탄소(Organic carbon, OC)와 무기탄소(Elemental carbon, EC)를 분석하였고, 두 번째로는 GC/MSD를 이용하여 PAHs 개별 성분을 분석하였다. 그리고 분석된 결과를 바탕으로 배출가스의 입자상 물질 중 탄소성분에 포함되어 있는 PAHs 성분을 판별하였고, 이 결과를 토대로 탄소성분 중 정성적 PAHs의 구성비율을 추정하였다. 탄소성분 분석에는 Sunset社의 laboratory OCEC analyser를 사용하였고, PAHs 분석에는 Agilent社의 7890/5975C (SIM mode)를 사용하였다.

2.3.1 TOT Method를 활용한 탄소성분 분석

입자상 오염물질 중 탄소성분 검출을 위해 사용되는 TOT Method는 필터 위에 포집된 입자상 오염물질 중 분석 분위기와 피크분류 시간을 변화시키면서 광학적 투과도에 따라 유기탄소와 무기탄소성분을 분석한다. 분석과정에서 온도와 분리시간(Split time)을 지정해 주면 OC 성분을 단계별로 분리하여 검출할 수 있으며 OC 성분에 포함되어 검출되는 탄산염(Carbonate Carbon, CC)까지도 검출할 수 있다. 기본 분석조건에서는 램프의 온도가 올라가기 시작하면서 He상태에서 60초 동안 310°C까지 올라가면서 OC 1, 60초 동안 475°C까지 올라가면서 OC 2, 60초 동안 615°C까지 올라가면서 OC 3, 90초 동안 870°C까지 올라가면서 OC 4를 분석하도록 되어 있다. 이후 EC 검출을 위해 온도 및 레이저가 초기화되면서 산소가 들어오기 전까지의 45초 동안 CC가 검출되며 산소가 들어오면서 EC 분리시간 전까지 열분해 탄소(Pyrolytic Carbon, PC)가 검출되고, 그 후 EC가 검출된다. 여기서 parameter의 시간 및 온도를 추가 및 제거할 수 있으며 조건을 달리하여 탄소성분을 분석할 수 있다.

NIOSH 5040 방법에 따라 분석시 OC 구간의 피크가 분리되지 못하고 혼재되어 나타나며, 이 경우 탄소의 주성분이 어느 구간에 포함되는지 구별할 수 없다. 본 연구에서는 일반적으로 탄소분석을 위해 사용되는 standards parameter를 사용하여 배기가스 중 탄소성분에 대한 정량적인 분석을 실시한 후, parameter를 변형하여 온도 및 분석시간을 제어, OC와 EC 성

분을 OC 4개 구간과, CC, PC, EC 구간으로 세분화하여 정성적인 피크 구분을 실시하였다(그림 2).

2.3.2 GC/MSD를 활용한 PAHs의 분석

자동차 배기가스 중 PAHs 성분은 GC/MSD를 사용하여 대상 시료 중 PAHs 양을 정량화하였으며, 질량선택적검출기(Mass Selective Detector; MSD)를 사용하면 분자량에 따른 각각의 PAHs를 비교적 정확히 확인할 수 있는 것으로 알려져 있다(Pyo et al., 2000). 필터에 포집된 성분의 추출에는 속실렛 추출법을 사용하였고, 용매로 디클로로메탄(DiChloroMethane, DCM)을 사용하였다. 추출된 PAHs는 추출액을 여과한 후 증발기를 이용하여 20~23°C에서 용매를 휘발시킨 다음 최종적으로 1 mL로 농축시켰으며, 정량분석은 Supelco社의 EPA 610 Polycyclic Aromatic Hydrocarbons Mix를 적절한 농도로 희석한 표준용액과 내부표준물질을 사용하여 수행하였다. 분석조건에서 PAHs의 검출한계 99%, 신뢰구간 2 ng/g(건중량), 표준편차율은 10%였으며, 세부 분석사양은 아래 표 2에 나타났다.

2.3.3 탄소성분 중 PAHs 추정

탄소분석은 분위기 가스와 온도 상승조건의 변화에 따라 OC와 EC를 구별하여 분석한다. 하지만 이러한 OC와 EC만의 단편적인 정보만으로는 수많은 유기화합물로 이루어진 탄소성분에 대한 세밀한 분석이 이루어지긴 쉽지 않다. GC의 경우 기존에 알려진 화합물질의 분석조건과 분리시간 정보를 이용하여 대

Table 2. Instrumental conditions of PAHs by GC/MSD.

Item	Parameter for PAHs analysis
GC version	Agilent 7890/5975C
Inlet temp.	250°C
Analysis mode	SIM
Purge time	2 min
Purge flow	60 mL/min
Carrier gas	He
Gas flow mode	Constant flow mode
Gas flow	1 mL
Injection mode	Splitless
Injection volume	1 µL
Column	DB-5MS(30 m × 0.25 mm × 0.25 µm)
Oven program	40°C (5 min) → 10°C/min → 100°C (0 min) → 5°C/min → 300°C (2 min)

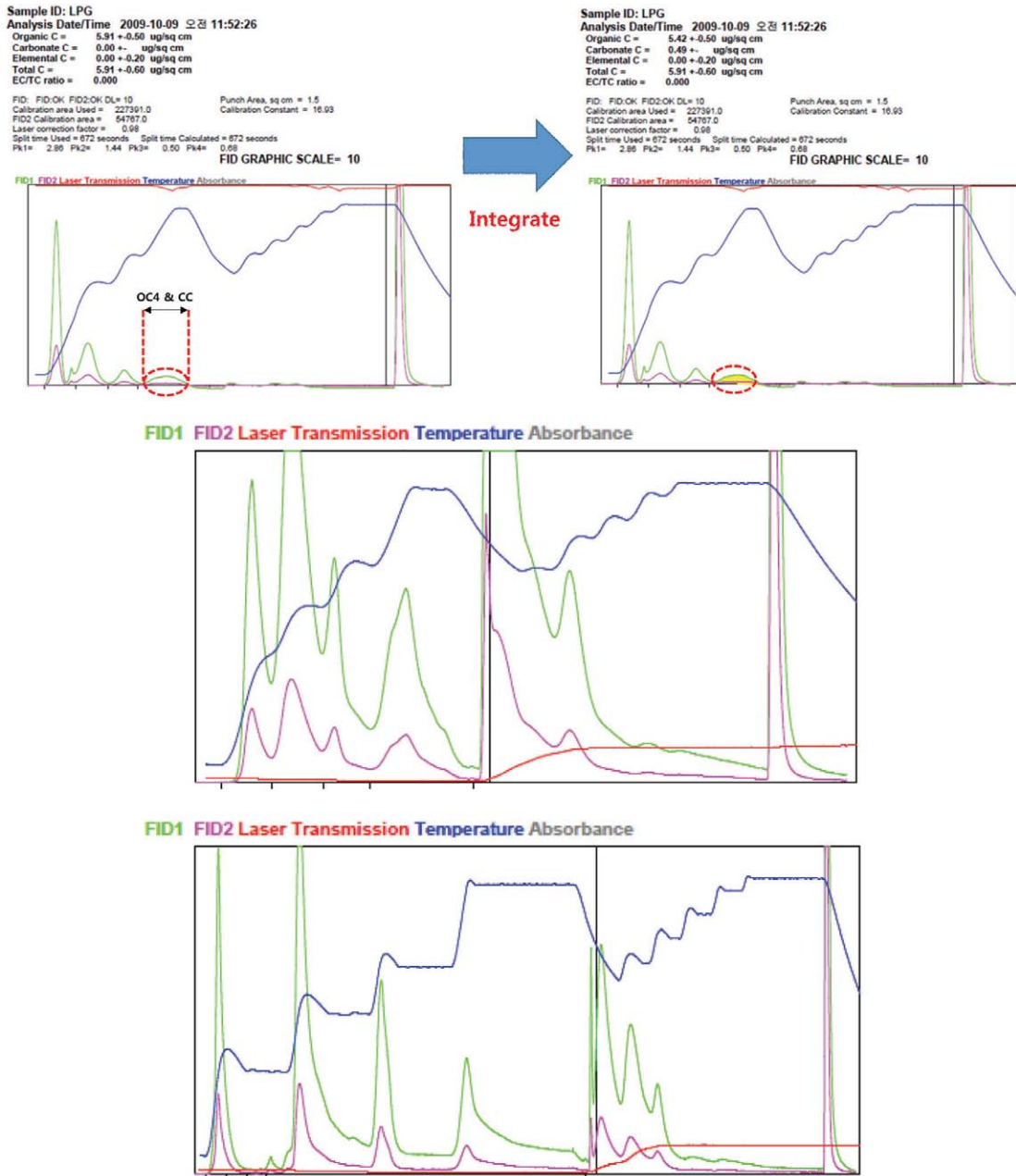


Fig. 2. Separation of peak for OCEC analysis.

상이 되는 물질의 분석을 실시하고 있으나, 탄소분석의 경우 아직 이러한 정보가 부족하다. Miyazaki 등이 고산지역에서 PM<sub>2.5</sub> 중 수용성 유기탄소(Water-Soluble Organic Carbon; WSOC)에 대해 OC를 5개 피

크로 구분하여 분석하는 등 탄소의 개별성분에 대한 연구를 수행 중에 있으나 아직 이 분야에 대한 연구가 미비한 실정이다(Miyazaki *et al.*, 2007). 본 연구에서는 일반적으로 구분되어지는 OC와 EC 외에 온도

**Table 3. Individual standards for estimate of PAHs in organic carbon.**

NO.	Substance	abbreviation*	M/F	M	C (mg/mL)	Manufacturer
1	Naphthalene (liquid)	NAP	C <sub>10</sub> H <sub>8</sub>	128	200.4 (µg/mL)	Supelco
2	Acenaphthylene	ACY	C <sub>12</sub> H <sub>8</sub>	152	6.79	Supelco
3	Acenaphthene	ACE	C <sub>12</sub> H <sub>10</sub>	154	6.88	Supelco
4	Fluorene	FLU	C <sub>13</sub> H <sub>10</sub>	166	7.41	Supelco
5	Phenanthrene (liquid)	PHEN	C <sub>14</sub> H <sub>10</sub>	178	7.95	Supelco
6	Anthracene	ANTH	C <sub>14</sub> H <sub>10</sub>	178	7.95	Supelco
7	Fluoranthene	FLT	C <sub>18</sub> H <sub>10</sub>	226	10.01	Supelco
8	Pyrene	PYR	C <sub>16</sub> H <sub>10</sub>	202	9.02	Supelco
9	Benzo(a)anthracene	BaA	C <sub>18</sub> H <sub>12</sub>	228	10.18	Supelco
10	Chrysene	CHR	C <sub>18</sub> H <sub>12</sub>	228	10.18	Supelco
11	Benzo(b)fluoranthene	BbF	C <sub>20</sub> H <sub>12</sub>	252	202 (µg/mL)	Supelco
12	Benzo(k)fluoranthene	BkF	C <sub>20</sub> H <sub>12</sub>	252	11.25	Supelco
13	Benzo(a)pyrene (liquid)	BaP	C <sub>18</sub> H <sub>12</sub>	228	910 (µg/mL)	Supelco
14	Indeno(1,2,3-cd)pyrene (liquid)	IND	C <sub>22</sub> H <sub>12</sub>	276	12.32	Supelco
15	Dibenzo(a,h)anthracene	DbahA	C <sub>22</sub> H <sub>14</sub>	278	205.8 (µg/mL)	Supelco
16	Benzo(g,h,i)perylene	BghiP	C <sub>22</sub> H <sub>12</sub>	276	12.32	Supelco

\*Lee et al. (2001)

와 분석시간에 변화를 준 새로운 분석방법으로 OC 성분에 혼재되어 분석되던 구간을 4개의 구간으로 분리하였으며, 이 구간에 대한 정성적인 피크 분리가 가능하다는 것을 확인할 수 있었다.

차량별 자동차 배기가스에 포집된 입자상 PAHs의 분석결과를 토대로 EPA에서 지정물질로 정한 16종을 대상으로 개별 표준물질을 만들어 PAHs에 포함되어 있는 탄소성분을 추정하였다. 각각의 개별 표준물질을 10 µL씩 분취하여 1 × 1.5 cm<sup>2</sup>의 석영필터에 살포한 뒤 TOT Method를 이용하여 분석하였고, 그 결과를 OCEC calc 프로그램과 분석 parameter를 이용해 세부 항목으로 구분하였다. 그리고 그 결과를 바탕으로 개별 표준물질 1 mol 당 주입농도와 탄소분석 결과 분석된 탄소 농도값을 바탕으로 TC성분에 대한 PAHs 성분비를 추정하였다. 개별 표준물질은 액상과 파우더의 2가지 형태의 물질을 사용하였는데, 파우더형의 표준물질은 DCM에 분산시켜 분석을 실시하였다. 추정에 사용된 표준물질에 대한 정보와 항목은 아래 표 3에 나타났다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1 배기가스 중 중량농도 및 탄소성분 함량 분석

중량분석은 80 mm로 펀치된 glass fiber filter를 48

시간 테시게이터에서 항량시킨 후 공필터의 무게를 재고, 필터포집 후 다시 테시게이터에서 48시간 항량하여 마이크로밸런스에서 3회 측정하여 평균값을 산정하였다. 그림 3에 중량농도에 대한 탄소성분비를 나타냈다. 각 차량별 측정시간(hr) 및 포집유량(m<sup>3</sup>)은 표 1에 나타냈으며, 중량농도 계산에는 아래 식(1)을 사용하였다.

$$C(\mu\text{g}/\text{m}^3) = \frac{[(\text{WS}_p - \text{WS}_i) - (\text{WB}_p - \text{WB}_i)]}{V} \quad (1)$$

- C : 분진농도(µg/m<sup>3</sup>)
- WS<sub>p</sub> : 채취 후 여과지의 무게(µg)
- WS<sub>i</sub> : 채취 전 여과지의 무게(µg)
- WB<sub>p</sub> : 채취 후 공시료의 무게(µg)
- WB<sub>i</sub> : 채취 전 공시료의 무게(µg)
- V : 공기 채취량(m<sup>3</sup>)

분석결과 중량농도 기준 디젤차량이 2,007 µg/m<sup>3</sup>로 가장 높은 농도를 나타냈고, 이륜차량이 1,066 µg/m<sup>3</sup>, LPG 차량 392 µg/m<sup>3</sup>, 가솔린 차량 270 µg/m<sup>3</sup> 순으로 나타났다. 중량농도에 대한 탄소성분의 비율은 LPG 차량이 전체 중량 중 79.8%인 313 µg/m<sup>3</sup>로 측정 대상 차종 중 가장 높은 비율을 나타냈고, 가솔린 차량이 77.4%인 209 µg/m<sup>3</sup>, 이륜차량이 69.8%인 744 µg/m<sup>3</sup>, 디젤차량이 59.1%인 1,186 µg/m<sup>3</sup> 순으로 나타났다. 디젤차량의 경우 30분 정도의 비교적 짧은 포집

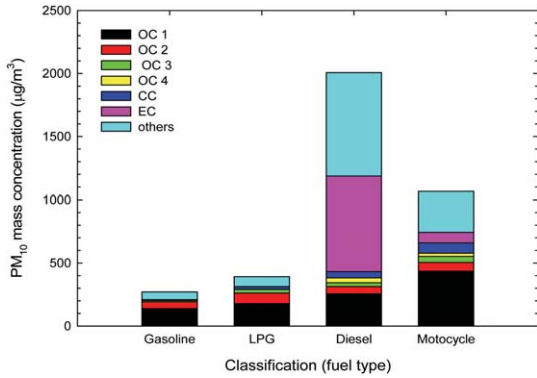


Fig. 3. TC in mass concentration of vehicles exhaust gas.

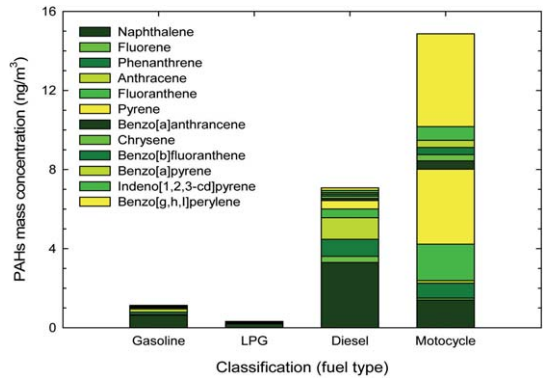


Fig. 5. PAHs concentration in particle pollutant of vehicle exhaust gas.

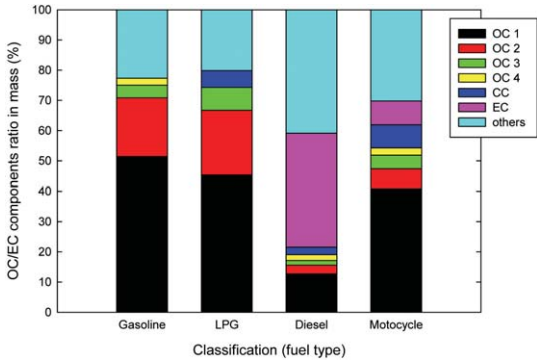


Fig. 4. Carbon fraction of PM<sub>10</sub> in vehicles exhaust gas.

시간에도 불구하고 중량농도가 높게 나타났으나, 다른 차량에 비해 탄소성분의 비율은 낮게 나타났다. 탄소성분비만으로 보면 가솔린과 LPG 차량의 경우 대부분의 배출이 OC형태로 나타난 반면 EC의 배출은 전혀 나타나지 않았다. 하지만 디젤과 이륜차의 경우 OC가 각각 382.4 µg/m<sup>3</sup>와 578.3 µg/m<sup>3</sup> 배출되는 동안 EC가 754.2 µg/m<sup>3</sup>과 83.7 µg/m<sup>3</sup>이 배출되었다(그림 3, 그림 4).

### 3.2 배기가스 중 PAHs 성분분석

자동차 배기가스 중 입자상 오염물질에 포함되어 있는 PAHs를 GC/MSD를 이용하여 정량분석을 실시하였고, 분석결과를 그림 5에 나타냈다. 배기가스 중 입자상 PAHs의 농도는 이륜차량에서 14.86 ng/m<sup>3</sup>으로 가장 높게 나타났고, 디젤차량 7.07 ng/m<sup>3</sup>, 가솔린

차량 1.13 ng/m<sup>3</sup>, LPG차량 0.32 ng/m<sup>3</sup>이었다. 차량별 PAHs 배출농도는 이륜차량에서 가장 높게 나타났으며, PAHs 개별성분비로는 BghiP가 31.6%로 가장 높게 나타났고, PYR이 25.5%, FLT이 12.4%, NAP 9.4% 순이었다. 그 다음으로 높은 디젤 차량에서는 NAP가 46.7%로 가장 높게 나타났으며, ANTH 15.4%, PHEN 12.2%, FLT와 PYR이 각각 6.2%와 6.1% 순으로 나타났다. 가솔린 차량은 NAP가 55.4%로 가장 높게 나타났고, ANTH 14.2%, PHEN 11.3%, FLT 4.7% 순이었다. LPG차량에서는 NAP가 62.8%, PHEN 8.5%, PYR 4.8%, FLT 4.6% 순이었다. 4행정 사이클을 사용하는 디젤, 가솔린, LPG 차량에서는 NAP가 가장 높게 나타났으며, ANTH와 PHEN, 그리고 FLT가 높은 배출비율을 차지하고 있었다. 하지만 2행정 사이클을 사용하는 이륜차량의 경우 특징적으로 BghiP가 가장 높게 나타났고, 그 뒤로 PYR과 FLT가 높은 비율을 차지하고 있었다(그림 5, 그림 6).

### 3.3 탄소성분 중 PAHs의 정성적 성분비 추정

분석결과 대부분의 물질들이 온도가 낮은 OC 1~OC 2 구간에서 검출되었다. 비교적 분자량이 작고 결합구조가 간단한 NAP, FLU, PHEN, CHR, ANTH, FLT, BbF, PYR, BaA 등이 낮은 온도인 0~310°C에서 검출되어 OC 1으로 확인되었고, 상대적으로 분자량이 크고 결합구조가 복잡한 BaA, IND, BghiP 등이 310~475°C에서 검출되어 OC 2로 나타났다. 고농도 구간(475~810°C)인 OC 3~OC 4 구간에서의 PAHs 검출은 미비한 것으로 확인되었다.



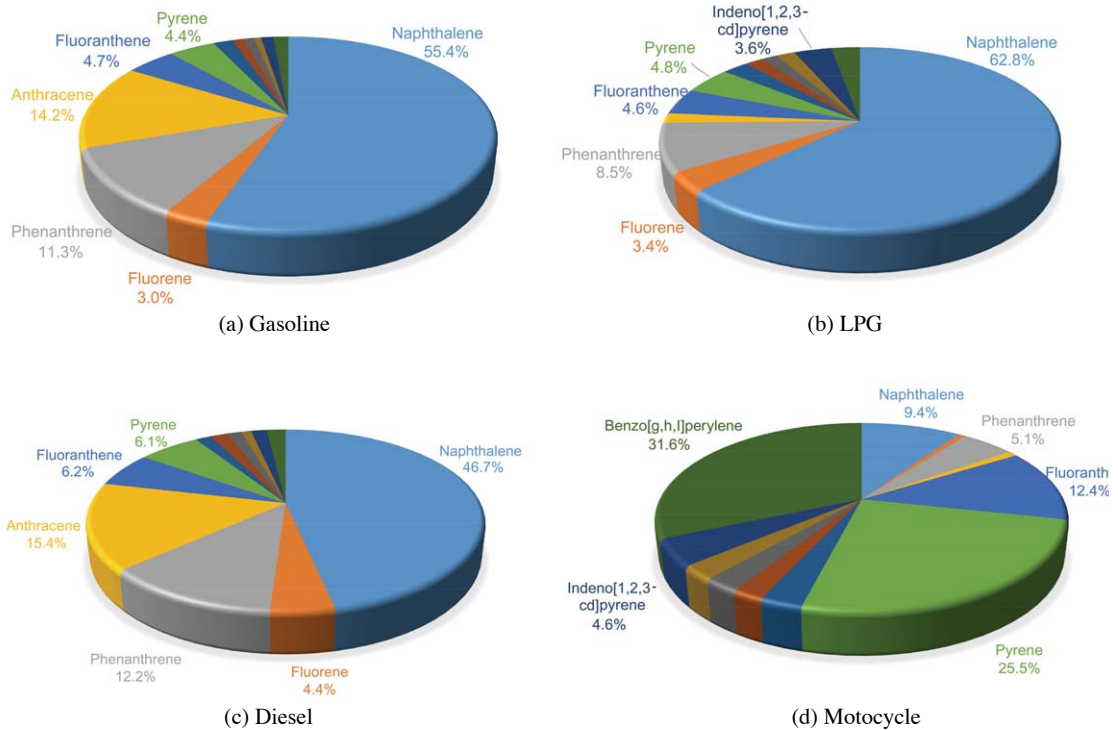


Fig. 6. Individual exhaust PAHs concentration of each vehicle.

자동차 배기가스 중 탄소성분이 가장 많이 포함되어 있는 LPG차량의 분석결과 PAHs성분이 가장 적게 들어있는 것으로 나타났다. 전체 탄소성분 313  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  중 PAHs는 0.32  $\text{ng}/\text{m}^3$ 이 포함되어 있으며, 탄소 성분별로는 OC 1에서 85.5%가 검출되었고, OC 2에서 17.8%, OC 3에서 3.5%, OC 4에서 0.9% 검출되었다. 그 밖에는 PC에서 1.7%가 검출되었다(그림 7b).

휘발유차량의 추정결과 탄소성분 209  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  중 PAHs는 1.13  $\text{ng}/\text{m}^3$ 으로 탄소성분별로는 LPG차량과 마찬가지로 OC 1에서 87.8%로 대부분이 검출되었고, OC 2에서 6.5%, OC 3에서 2.5%, OC 4에서 0.7%로 나타났다. 그 밖에는 PC 2.2%, CC 0.4% 순으로 나타났다(그림 7a).

디젤차량은 중량농도 기준 미세먼지의 배출량이 가장 많은 것으로 나타났으나, 미세먼지 중 포함되어 있는 탄소성분비는 중량대비 가장 낮은 59.1%를 차지하고 있었으며, 농도는 1,186  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 나타났다. 탄소성분 중 PAHs의 총량은 7.09  $\text{ng}/\text{m}^3$ 로 탄소성분별

로는 다른 차량들과 마찬가지로 OC 1에서 86.8%로 대부분을 차지하였고, OC 2에서 7.2%, OC 3가 2.5%, OC 4가 0.8%로 나타났다. 그 밖에는 PC 2.4%, CC 0.4%로 나타났다(그림 7c).

이륜차량 전체 탄소성분 744  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  중 PAHs는 14.86  $\text{ng}/\text{m}^3$ 이 포함되어 이번 연구에서 수행된 차량 중 절대농도 기준 가장 배출량이 많은 것으로 나타났다. 탄소성분별로 보면 이륜차량이 역시 OC 1가 87.1%로 가장 많은 부분을 차지하였고, OC 2가 7.5%, OC 3가 3.0%, OC 4가 0.7%로 나타났다. 그 밖에는 PC 1.2%, CC 0.6% 순으로 나타났다. 가솔린차량과 이륜차량의 경우 탄소성분 분석결과 전체 탄소량 중 EC가 분석되지 않은 반면, 디젤차량과 이륜차량에서는 전체 탄소대비 EC의 비율이 각각 63.6%와 11.3%로 높게 나타났다. 하지만 PAHs의 성분분석에서는 어떠한 차량에서도 EC성분을 찾아볼 수 없었다(그림 7d).

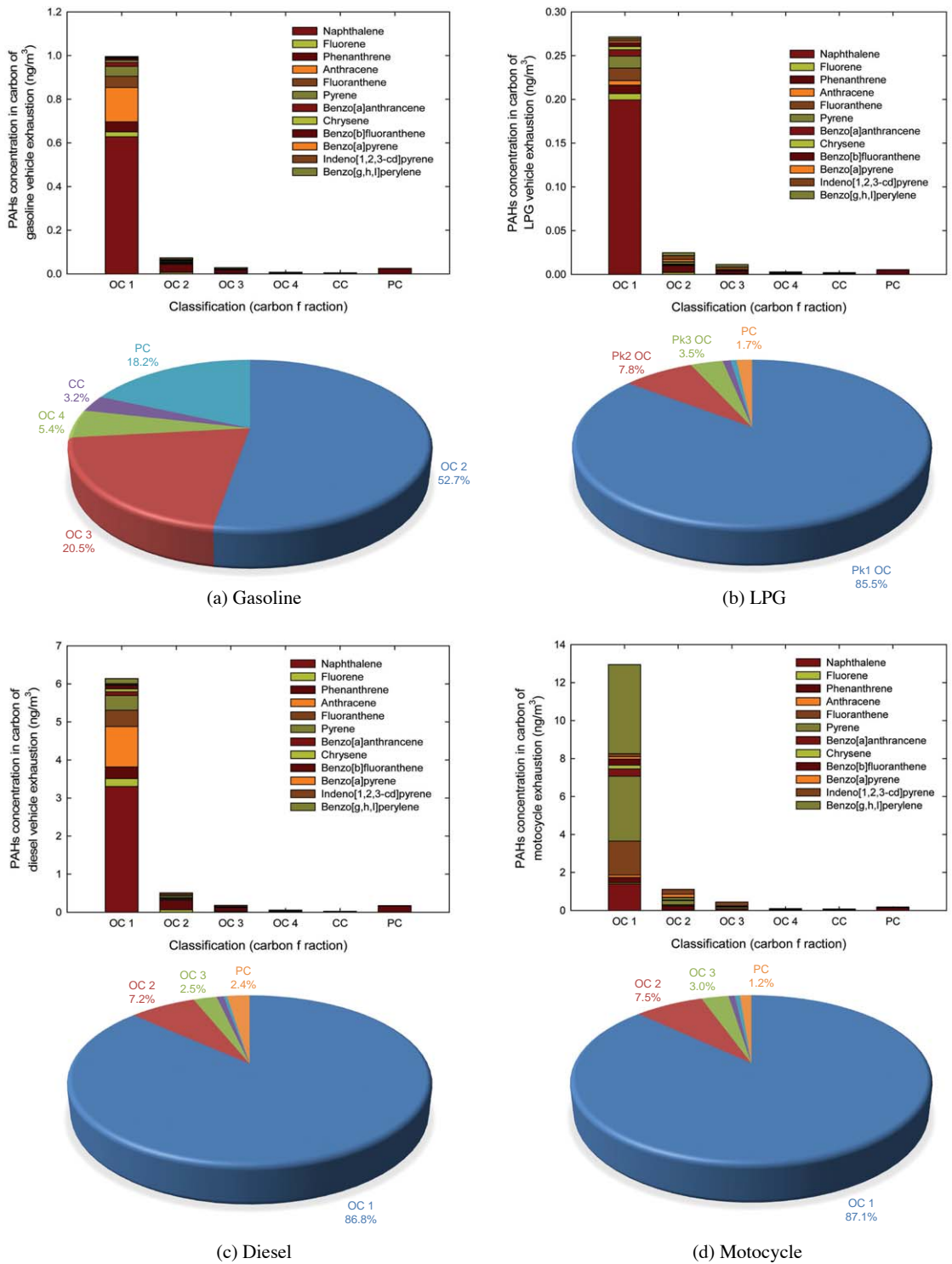


Fig. 7. Estimation result of PAHs in carbon.

#### 4. 결 론

본 연구에서는 대기오염에 많은 영향을 미치는 자동차 배기가스 중 입자상물질을 포집하여 TOT Method를 이용하여 탄소성분을 세부적으로 구분하여 분석하였고, GC/MSD를 사용하여 입자상 PAHs를 분석하였다. GC/MSD에서 분석된 PAHs의 농도를 토대로 개별 표준물질을 이용하여 자동차 배기가스의 탄소성분에 포함되어 있는 입자상 PAHs의 탄소 성분비를 추정하였고 다음과 같은 결론을 도출하였다.

1. 배기가스를 포집하기 위해 차량을 사용연료에 따라 휘발유 일반차량, LPG차량, 디젤차량, 이륜차량으로 구분하였고, 반자동 굴뚝시료채취장치를 이용하여 입자상 물질을 포집하였다. 포집된 미세먼지의 중량농도는 디젤차량이 2,007  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 으로 가장 높은 것으로 나타났고, 이륜차량이 1,066  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ , LPG차량 392  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ , 휘발유 일반차량 270  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  순으로 나타났다.

2. TOT Method를 이용하여 입자상 물질 중 탄소성분 비율을 분석하였다. 분석은 OC성분을 세부적으로 0~310°C를 OC 1으로, 310~475°C를 OC 2로, 475~615°C를 OC 3로, 615~870°C를 OC 4로 구분하였고, 이 밖에 CC와 PC, EC로 정의하였다. 입자상 오염물질 중량농도 기준 LPG차량에서 함량비가 가장 높은 79.8%인 것으로 나타났고, 세부적으로 OC 1 117.6  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ , OC 2가 83.8  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ , OC 3가 29.7  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ , CC가 21.8  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 으로 나타났다. 휘발유차량은 중량농도에 대한 탄소 성분비가 77.4%였고, OC 1이 139.0  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ , OC 2가 52.5  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ , OC 3가 11.4  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ , OC 4가 6.2  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 나타났다. 이륜차량은 탄소성분이 69.8%이었고, OC 1이 435.5  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ , OC 2가 69.3  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ , OC 3가 47.9  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ , OC 4가 25.7  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ , CC 81.5  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ , EC 83.7  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 나타났다. 디젤차량의 탄소 성분비는 가장 낮은 59.1%를 차지하는 것으로 나타났고, OC 1이 255.2  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ , OC 2가 57.6  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ , OC 3가 31.3  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ , OC 4가 38.3  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ , CC 49.9  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ , EC 754.2  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 였다.

3. GC/MSD를 이용하여 PAHs를 분석한 결과 이륜차량이 가장 많은 14.86  $\text{ng}/\text{m}^3$ 을 배출하는 것으로 나타났고, 디젤차량이 7.07  $\text{ng}/\text{m}^3$ , 휘발유차량이 1.13  $\text{ng}/\text{m}^3$ , LPG차량이 0.32  $\text{ng}/\text{m}^3$ 을 배출하는 것으로 나타났다.

4. PAHs를 기준으로 보면 LPG 차량에서는 NAP

이 0.2  $\text{ng}/\text{m}^3$ , PHEN이 0.03  $\text{ng}/\text{m}^3$ 로 나타났고 다른 성분들은 미량 검출되었다. 휘발유 일반차량은 NAP 0.63  $\text{ng}/\text{m}^3$ , ANTH 0.16  $\text{ng}/\text{m}^3$ , PHEN 0.13  $\text{ng}/\text{m}^3$ , FLT 0.05  $\text{ng}/\text{m}^3$ 로 나타났다. 디젤차량은 NAP 3.30  $\text{ng}/\text{m}^3$ , ANTH 1.09  $\text{ng}/\text{m}^3$ , PHEN 0.86  $\text{ng}/\text{m}^3$ , PYR 0.43  $\text{ng}/\text{m}^3$ 이고, 이륜차량에서는 BghiP 4.69  $\text{ng}/\text{m}^3$ , PYR 3.79  $\text{ng}/\text{m}^3$ , FLT 1.84  $\text{ng}/\text{m}^3$  순으로 나타났다.

5. GC/MSD에 분석된 결과를 바탕으로 배기가스 중 탄소성분에 포함되어 있는 입자상 PAHs에 대해 추정하였다. 추정결과 PAHs 16종을 기준으로 탄소성분을 보면 LPG차량은 OC 1 85.5%, OC 2 7.8%, OC 3 3.5%, PC 1.7%, OC 4 0.9%로 나타났고, 휘발유 일반차량은 OC 1 87.8%, OC 2 6.5%, OC 3 2.5%, PC 2.2%, OC 4 0.7%, CC 0.4%로 나타났다. 디젤차량은 OC 1 86.8%, OC 2 7.2%, OC 3 2.5%, PC 2.4%, OC 4 0.8%, CC 0.4%로 나타났고, 이륜차량은 OC 1 87.1%, OC 2 7.5%, OC 3 3.0%, PC 1.2%, OC 4 0.7%, CC 0.6%로 나타났다.

6. 개별 표준물질의 탄소성분을 온도와 시간에 의해 성분별로 분류한 결과 NAP, FLU, PHEN, ANTH, FLT, PYR, CHR, BaA, BbF 등은 주로 OC 1에서 분류되었고, BaP, IND, BghiP 등이 OC 2에서 대부분이 분류되었다.

본 연구에서는 미세먼지의 성분 중 30~40%를 차지하고 있는 탄소성분에 대하여 기여율이 높은 것으로 판단되는 자동차 배기가스에 포함된 미세먼지의 탄소성분을 분석하였고, 그 결과 각 차량별로 배출되는 미세먼지의 59.1~79.8%가 탄소성분인 것으로 나타나 대기오염에 대한 높은 기여도를 가지적으로 확인할 수 있었다. 또한 탄소성분에 포함되어 배출되고 있는 입자상 PAHs의 경우 연료 및 공정특성에 따라 배출특성이 달라지는 것으로 나타나 추후 이에 대한 정확한 배출특성 규명이 필요할 것으로 판단된다. 같은 연료인 휘발유를 사용하는 휘발유 일반차량보다 이륜차량에서 PAHs의 배출량이 13배 높은 것으로 나타났고, 연소효율이 낮고 불연소율이 높은 이륜차량과 디젤차량에서 높은 배출율을 보였으며, 특히 이륜차량의 경우 LPG 차량에 비해 PAHs의 배출량이 47배나 높게 나타났다. 현재까지 자동차에서 배출되는 배기가스의 오염물질 저감을 위해 저유황유 사용과 노킹(knocking) 방지를 위한 납사용 금지 등 연료규제를 해왔지만, 다량의 발암물질을 포함하고 있는

PAHs에 대한 규제 및 관리는 미비한 실정이다. 본 연구결과 상대적으로 불완전연소 비율이 높은 이륜 및 디젤차량에서 PAHs의 배출이 높은 것으로 미루어 연료에 대한 규제 외에도 내연기관 연소공정 개선 및 효율증대를 통해 효과적인 PAHs의 관리가 필요할 것으로 사료된다.

## 사 사

본 연구는 한국과학기술연구원 미래원천연구사업인 <도시 대기유해물질의 건강영향 감시 기술개발 (2E24651)>의 일환으로 수행되었습니다. 이에 감사드립니다.

## References

- Choi, J.S. and S.O. Baek (1999) Regional and seasonal variations of the particulate PAH concentration associated with PM<sub>10</sub> in Taegu, Proceeding of the 8th Meeting of KOSAE, 276-277.
- Han, J.S., M.D. Lee, Y.J. Lim, S.U. Lee, Y.M. Kim, B.J. Kong, J.Y. An, and Y.D. Hong (2006) Study on the distributions of VOCs, aldehydes, PAHs concentration in Seoul metropolitan area. KOSAE, 22(5), 133-142. (in korean with English abstract)
- Hong, S.B., C.H. Kang, W.H. Kim, Y.P. Kim, S.M. Yi, Y.S. Ghim, C.H. Song, C.H. Jung, and J.H. Hong (2009) PAHs concentrations of PM<sub>10</sub> in Seoul metropolitan area, KOSAE, 25(4), 347-359. (in korean with English abstract)
- Keith, L.H. and M.M. Walker (1993) EPA's Clean Air Act Toxics Database 2, Air Toxocs chemical and physical Properties.
- 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.
- Kim, Y.E. (2007) A Study on the Particles Exhausted from Diesel Vehicles Applied Low Emission Technology, The Graduate School of Urban Science, University of Seoul, Master' thesis. (in korean with English abstract)
- Kim, Y.S., S.R. Won, Y.J. Cho, S.H. Choi, A.R. Kim, H.C. Jin, Y.P. Kim, and C.H. Kang (2008) Concentration Variations in Primary and Secondary Aerosols near a Makor Road, Proceeding of the 47th Meeting of KOSAE, 173-174.
- Lee, J.Y., Y.P. Kim, G.N. Bae, S.M. Park, and H.C. Jin (2008) The characteristics of particulate PAHs concentrations at a roadside in Seoul, KOSAE, 24(2), 133-142. (in korean with English abstract)
- Lee, S.C., K.F. Ho, L.Y. Chan, B. Zielinska, and J.C. Chow (2001) Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and carbonyl compounds in urban atmosphere of Hong Kong, Atmos. environ., 35, 5949-5960.
- Miyazaki, Y., Y. Kondo, S.H. Han, M. Koike, D. Kodama, Y. Kamazaki, H. Tanimoto, and H. Matsueda (2007) Chemical characteristics of water-soluble organic carbon in the asian outflow, J Geophys. Res., 112, doi:10.1029/2007JD009116.
- National Institute of Environmental Research (2006) A Study on The Management of Metropolitan Air Quality.
- Park, J.S., S.K. Yoon, and W.K. Bae (2010) Distribution and emission source of PAHs in ambient air of Seoul, Anal. Sci. Technol., 23(3), 269-277. (in korean with English abstract)
- Park, S.M., H.C. Jin, and G.N. Bae (2005) Roadside measurement of PAHs, Proceeding of the 40th Meeting of KOSAE, 379-380.
- Pyo H.S., J.E. Hong, K.J. Lee, S.J. Park, and W. Lee (2000) A study on the analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons in air, Anal. Sci. Technol., 13(4), 453-465. (in korean with English abstract)
- Statistics Korea (2014) Koeran Statistical Information Service (KOSIS).
- WHO (2000) Regional Office for Europe. Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs). in WHO Regional Office for Europe. Air Quality Guideline for Europe. 2nd. ed. Copenhagen, Denmark: WHO Regional Publication. 1-17.