

# 大氣浮遊粒子狀物質中 Benzo(a)pyrene 濃도에 關한 研究

Studies on Benzo(a)pyrene Concentrations in  
Atmospheric Particulate Matters

孫 東 憲\*, 許 文 寧\*\*, 南宮 鎔\*

Dong-Hun Sohn, Moon-Young Heo, Yong Namkoong

## ABSTRACT

Atmospheric particulate matter (A.P.M.) was collected on quartz fiber filters from March 1985 to February 1986 at Chung-Ang University according to particle size using Andersen high-volume air sampler, and benzo (a)pyrene concentrations in these particulates were analyzed by high performance liquid chromatography.

The annual arithmetic mean concentration of A.P.M. was  $115.50 \mu\text{g}/\text{m}^3$ . The annual arithmetic mean concentrations of coarse particles and fine particles in A.P.M. were  $52.54 \mu\text{g}/\text{m}^3$  and  $62.96 \mu\text{g}/\text{m}^3$  respectively.

The annual arithmetic mean concentration of benzo(a)pyrene in A.P.M. was  $1.44 \text{ng}/\text{m}^3$ . The annual arithmetic mean concentrations of benzo(a)pyrene in coarse particles and fine particles were  $0.05 \text{ng}/\text{m}^3$  and  $1.39 \text{ng}/\text{m}^3$  respectively. Thus, the concentration of benzo(a)pyrene showed maldistribution of 96.53% in fine particle.

A.P.M. showed wide fluctuation according to the season. The concentration of A.P.M. was lowest in summer and high in spring and winter. Coarse and fine particle concentrations in A.P.M. were highest in spring and winter, respectively.

The concentrations of benzo(a)pyrene was highest in winter and lowest in summer. The concentrations of benzo(a)pyrene in fine and coarse particles were highest in winter and spring, respectively.

## 1. 緒 論

人間的 生活環境에 있어서 Benzo(a)pyrene(以上 B(a)P 로 略함)을 비롯한 多環芳香族炭化水素, 重金屬, NO<sub>2</sub>, Nitrosoamine

등과 鹽化 vinyl 과 같은 鹽素化炭化水素, SO<sub>2</sub> 등의 發癌關連物質 혹은 環境變異原物質이 大氣中에 存在하는 것이 알려져있으며, 이들 物質의 大氣中 濃度는 급격한 工業生産活動의 增加에 따라 높아지고 있다.

\* 中央大學校 藥學大學 : College of Pharmacy, Chung-Ang Univ.

\*\* 江原大學校 藥學科 : Department of Pharmacy, Kang Weon National Univ.

Collection of A.P.M. on a quartz fiber filter by Andersen Hi-volume air sampler

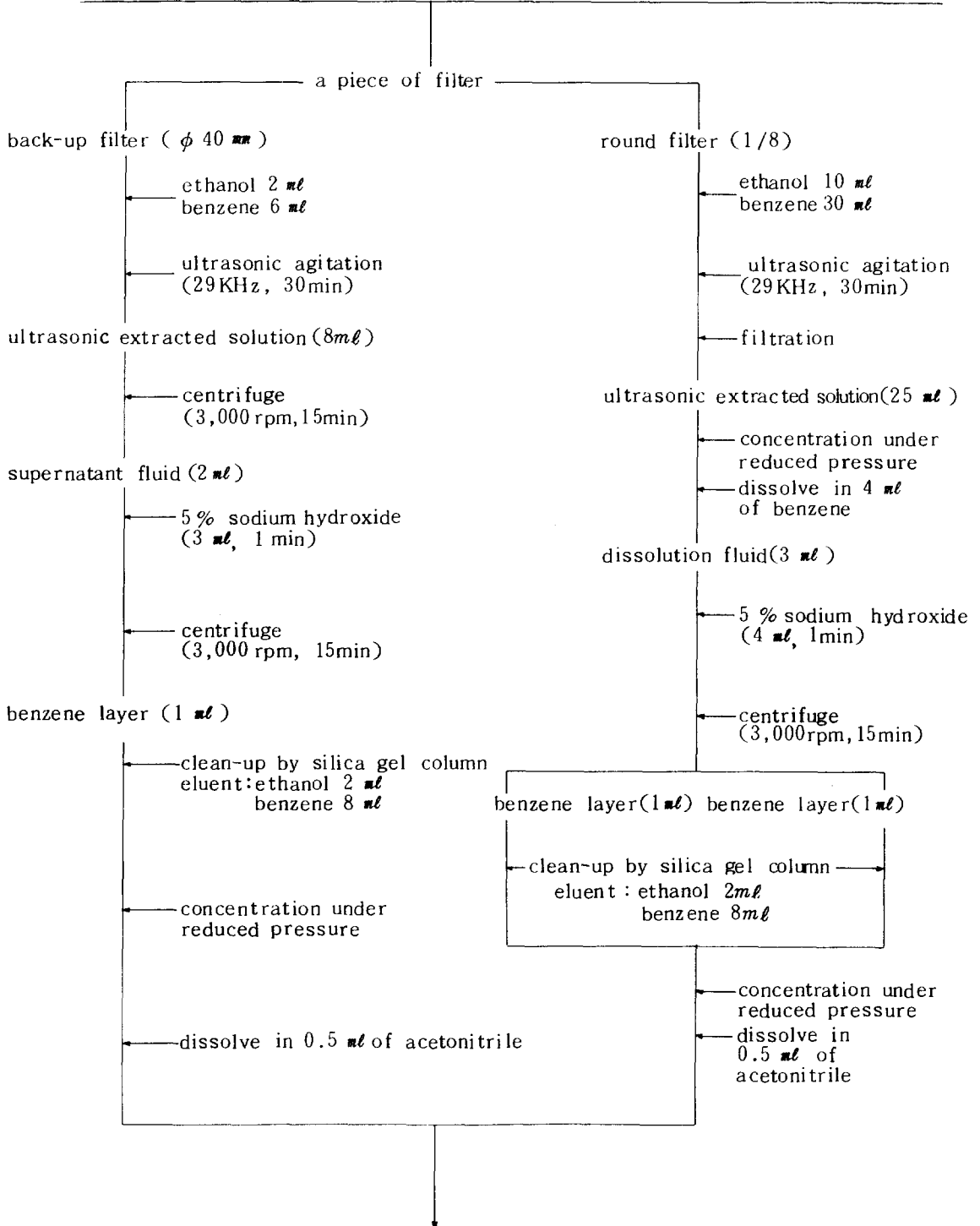


Fig.1 Procedure for analysis of benzo(a) pyrene in environmental air

大氣中 浮遊粒子狀物質은 약  $2 \mu m$ 의 粒徑을 境界로 해서  $2 \mu m$  以下의 微細粒子 (fine particle)와  $2 \mu m$  以上의 粗大粒子 (coarse particle)로 분류 1),2) 할 수 있는데, 이 浮遊粒子狀物質中에는 各種의 發癌物質이나 發癌促進物質들이 含有되어 있다. 3),4) 이들 發癌關連物質中 가장 重要한 物質로 取扱되어 分析되고 있는 것은 B(a)P이다. 大氣中에 B(a)P는 微量 存在하고있고, 現在까지 浮遊粒子狀物質에서 檢出된 發癌物質中 가장 發癌性이 强하고, 含量도 比較的 많고, 그 含量은 多環芳香族炭化水素系 發癌關連物質의 含量과 良好한 相關性이 있기때문에 代表的 發癌物質의 하나로서 널리 分析되어 오고있다. 5)

大氣浮遊粒子狀物質中 B(a)P는 化石燃料의 燃燒 및 各種 生産活動의 結果로 大氣中으로 放出되어, 自然界 全般에 걸쳐 微量이나마 광범위하게 汚染을 일으키며, 日常生活을 통하여 體內에 吸收되어 一部는 生體內 代謝를 받아 癌을 유발하기도 하고, 一部는 無毒化되어 배설된다. 6) 특히  $0.1 \sim 10 \mu m$ 의 粒徑을 가진 粒子들은 氣管支나 肺胞內 沈着率이 매우 높아 이들중 B(a)P가 高濃度로 함유되어 있다면 더욱 肺癌 유발 가능성이 높아지게 된다. 7)

이에 本 研究에서는 大氣汚染物質中 環境發癌物質의 指標物質인 B(a)P의 現況을 把握할 목적으로 大氣浮遊粒子狀物質 및 그中에 함유된 B(a)P의 粒徑分布와 季節的 變動을 調査하였다.

## 2. 實驗方法

### 2.1 試料의 捕集

1985年 3月부터 1986年 2月까지 32回에 걸쳐 Andersen high-volume air sampler (Dylec, Model AH600- 柴田化學 Model HVC 1,000)를 使用하여 서울市 銅雀區所在 中央大學校 藥學大學 4층 屋上에서 捕集하였다. 捕集濾紙로 石英纖維濾紙 (pallflex product corp. 製, stage 3; type 2,500 QAST, 圓型  $\phi 30 \text{ cm}$ , back-up; type AHQ-630,  $20 \times 25 \text{ cm}$ )를 附着하여 24時間동안  $566 \text{ l/min}$ 의 流量으로 吸引하여 粒徑  $2.0 \mu m$  以上 (stage-3)과  $2.0 \mu m$  以下 (back-up)로 2段分別 捕集하였다.

石英纖維濾紙는 捕集前에  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  飽和水溶液의 恒溫, 恒濕 desiccator에 保管하여 恒量이 되게한 後 秤量하였으며, 捕集後에는 前記 desiccator 內에서 24時間 保管後 秤量하여 重量差에 의하여 浮遊粒子狀物質量을 算出하였다.

### 2.2 分析方法

stage-3의 濾紙에 捕集된 大氣浮遊粒子狀物質은 全體의 1/8 量을, back-up 濾紙에 捕集된 浮遊粒子狀物質은  $\phi 40 \text{ mm}$ 의 belt-punch로 두겹으로 접은 濾紙를 잘라내어 分析에 使用하여 그림 1에 나타난 바와같이 超音波抽出 및 遠心分離하여 5% NaOH 水溶液으로 處理하고, benzene 層을 silica gel을 充填한 column으로 clean up시켜 溶出되는 溶出液을 減壓濃縮後 acetonitrile에 溶解하여 HPLC로 分析하였으며, 定量은 peak 높이법을 利用하였다.

### 2.3 HPLC 分析條件

檢液中的 B(a)P를 Perkin Elmer LS-3 螢光分光光度計를 裝着한 waters HPLC를 利用하여 定量하였다. 分離 column은 waters 社製 PAH column을 使用하였으며, 移動相으로서 acetonitrile- $\text{H}_2\text{O}$ 混合 溶媒를 써서 流量을  $2.0 \text{ ml/min}$ 으로 한후 그림 2와 같이 Gradient elution method에 의해 B(a)P를 分離하였다.

B(a)P의 定量은 標準原液을 濃度別로 調製하여 Excitation wavelength  $370 \text{ nm}$ , Emission wavelength  $406 \text{ nm}$ 에서 螢光強度를 測定하여 檢量線을 作成하고, 檢液中的 B(a)P 濃度는 檢量線에 依해 求하였으며, 上記 分析條件下에서 retention time 은  $11.50 \text{ min}$ 이었다, B(a)P의 回收率과 變動係數는 98.95, 2.07로서 本分析法에 의한 回收率과 分析精密度는 良好하였다.

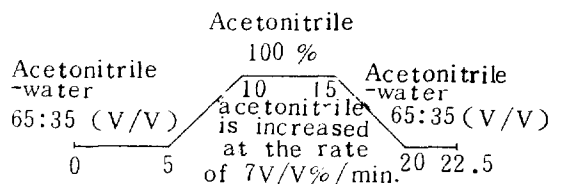


Fig.2 Gradient elution program of mobile phase

### 3. 結果 및 考察

#### 3.1 浮遊粒子狀物質의 濃度 및 粒徑分布

1985年 3月부터 1986年 2月까지 32회에 걸쳐 捕集된 浮遊粒子狀物質의 濃度 및 粒徑分布는 표 1과 같다. 捕集期間동안의 浮遊粒子狀物質 (atmospheric particulate matter 以下는 A.P.M.으로 略함)의 年平均濃度는  $115.50 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 로서  $33.36 \sim 301.26 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 의 範圍를 나타내었다. 粗大粒子和 微細粒子는 各各 年平均  $52.54, 62.96 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 로서 A.P.M.에 대한 粗大粒子和 微細粒子的 奇與는 各各 45.49%, 54.51%로서 肺內 沈着率이 높은 微細粒子的 奇與가 약간 큰 것으로 나타났다.

A.P.M.의 年平均濃度인  $115.50 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 는

1984年 日本環境大氣測定局에서 測定한 結果報告<sup>8)</sup>中 年平均値가 가장 높은 地域인 東京都新宿의  $62 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , 大阪市豊中の  $61 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 에 비해 높은 値를 나타내 韓國이 日本보다는 A.P.M.의 濃度가 높은 것을 알 수 있다. 그러나 1982年 國立環境研究所에서 報告<sup>9)</sup>한 서울市 平均濃度  $185 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 에 비해 낮은 수치를 나타내었다. 이는 試料의 捕集場所가 A.P.M.의 發生源이 적은 住居地域이라는 地域的 特性때문이라고 생각된다.

#### 3.2 B(a)P의 濃度 및 粒徑分布

捕集된 A.P.M.에 含有된 B(a)P의 濃度는 표 2와 같다. B(a)P의 年平均濃度는  $1.44 \text{ng}/\text{m}^3$ 로서  $0.10 \sim 5.67 \text{ng}/\text{m}^3$ 의 範圍를 나타내었다. 粗大粒子側과 微細粒子側은 各各 年平均 0.05,  $1.39 \text{ng}/\text{m}^3$ 로서 全 B(a)P中 96.53%가 肺癌 등 人體의 疾病을 일으키는데 함유되어 더욱 危險性을 增大시키는 것이 問題가 되며, 이는 廣野<sup>10)</sup> 등과 Miguel<sup>11)</sup>의 報告와 잘 一致한다.

B(a)P의 年平均濃度인  $1.44 \text{ng}/\text{m}^3$ 는 日本國 設測定綱에서 測定<sup>12)</sup>한 年平均濃度인 1980年 東京의  $3.61 \text{ng}/\text{m}^3$ , 大阪의  $2.49 \text{ng}/\text{m}^3$ , 京都의  $0.80 \text{ng}/\text{m}^3$ , 工業地域인 川崎市의  $5.19 \text{ng}/\text{m}^3$ 와 비교할때 京都보다는 높고 東京, 大阪에 비해 낮은 數値를 나타내었다. 이는 捕集場所가 住居地域이라는 地域的 特性때문에 自動車 排氣

gas 등의 B(a)P 移動發生源이 적고, 江邊에 위치하여 바람에 따라 확산이 빠르기 때문에 濃度가 낮은 것으로 생각된다.

Table 1. Concentrations and particles size distribution of A.P.M.

Sampling Date	A.P.M. Concentration $\mu\text{g}/\text{m}^3$		Total
	Coarse >2.0 $\mu\text{m}$	Fine <2.0 $\mu\text{m}$	
850306	98.03	62.28	160.31
850313	67.62	88.16	155.78
850327	82.77	59.92	142.69
850403	9.74	39.30	49.04
850417	34.43	59.54	93.97
850424	62.56	92.00	154.56
850501	70.76	98.54	169.30
850522	109.35	100.42	209.77
850605	70.70	87.38	158.08
850612	36.30	51.82	88.12
850626	36.02	44.75	80.77
850703	16.78	24.18	40.96
850724	15.76	21.71	37.47
850727	32.46	24.58	57.04
850807	29.68	30.86	60.54
850821	37.87	48.60	86.47
850828	35.34	34.85	70.19
850904	10.18	23.18	33.36
850911	79.01	100.44	179.45
850925	90.21	38.66	128.87
851002	39.03	60.58	99.61
851011	52.26	68.79	121.05
851106	31.99	27.52	59.51
851113	38.15	45.48	83.63
851127	30.02	51.66	81.68
851204	49.65	68.61	118.26
851211	46.81	74.41	121.22
851224	51.32	97.35	148.67
851229	150.05	151.16	301.26
860115	34.84	131.59	166.43
860205	26.83	62.17	89.00
860227	104.62	44.30	148.92
Mean	52.54	62.96	115.50
*S.D.	31.84	31.61	57.00
**C.V.(%)	60.60	50.21	49.35
***C%	45.49	54.51	

\*S.D.: Standard Deviation

\*\*C.V.: Coefficient of Variation

\*\*\*C%: Contribution Percent

$$= \frac{\text{Coarse (or Fine)}}{\text{Total}} \times 100$$

Table 2. Benzo(a)pyrene concentration by particle size of A.P.M.

Sampling date	Concentration $\mu\text{g}/\text{m}^3$		
	Coarse >2.0 $\mu\text{m}$	Fine <2.0 $\mu\text{m}$	Total Benzo(a) pyrene
850306	0.05	1.71	1.76
850313	0.05	2.18	2.23
850327	0.02	0.17	0.19
850403	0.02	0.28	0.30
850417	0.19	1.47	1.66
850424	0.28	2.19	2.47
850501	0.05	0.89	0.94
850522	0.03	0.80	0.83
850605	0.02	0.09	0.11
850612	0.02	0.36	0.38
850626	0.04	0.15	0.19
850703	0.03	0.26	0.29
850724	0.03	0.07	0.10
850727	0.08	0.23	0.31
850807	0.13	0.16	0.29
850821	0.10	0.32	0.42
850828	0.07	0.17	0.24
850904	0.03	0.14	0.17
850911	0.10	1.40	1.50
850925	0.02	1.06	1.08
851002	0.02	1.12	1.14
851011	0.02	1.87	1.89
851106	0.02	0.21	0.23
851113	0.03	1.36	1.39
851127	0.02	0.73	0.75
851204	0.04	4.90	4.94
851211	0.01	2.09	2.10
851224	0.01	4.17	4.18
851229	0.01	4.52	4.53
860115	0.05	5.62	5.67
860205	0.01	2.32	2.33
860227	0.02	1.38	1.40
Mean	0.05	1.39	1.44
S.D.	0.06	1.48	1.48
C.V.(%)	111.95	106.92	103.15
ratio (%)	3.47	96.53	

### 3.3 月 및 季節的 變動

一般的으로 A.P.M.의 肺內 沈着率은 粒徑

이 작아질수록 증가하는데 2 $\mu\text{m}$ 이하의 微細粒子는 呼吸器의 氣管支以下 肺胞까지 沈着된다. 또한 粗大粒子는 주로 土壤粒子, 海鹽粒子, 岩石의 風化등의 自然發生源으로부터 生成되고, 微細粒子는 生産工場이나 化石燃料의 燃燒등 人爲發生源으로부터 生成되기 때문에<sup>13)</sup> 기원이 다른 粗大粒子와 微細粒子의 寄與度의 大小가 呼吸器에 대한 影響과 分布의 形을 決定한다고 생각되어 F/T (微細粒子 分率)로 定義하였다.

$$F/T = \frac{[\text{微細粒子의 濃度}]}{[\text{粗大粒子의 濃度}] + [\text{微細粒子의 濃度}]}$$

#### 3.3.1 A.P.M.의 季節的 變動

A.P.M.의 變動이 季節과 어떤 關係가 있는 가를 알기위해 調査한 季節別濃度 및 F/T는 그림 3과 같다.

A.P.M.은 夏期에 가장 낮았고 春期와 冬期에 濃도가 높았다. 이는 冬期和 春期에는 暖房등에 많이 使用되는 化石燃料의 燃燒에 의해 A.P.M.이 大氣中으로 많이 방출되는데 起因하여 높은 濃도를 나타내며, 夏期에는 rain out 등에 의한 除去效果에 의하여 낮은 濃도를 나타낸다고 생각된다.<sup>14)</sup> 또한 冬期の F/T가 他季節에 비해 微細粒子側에 높은 濃도를 나타내는것은 冬期에 暖房등에 많이 使用되는 化石燃料의 燃

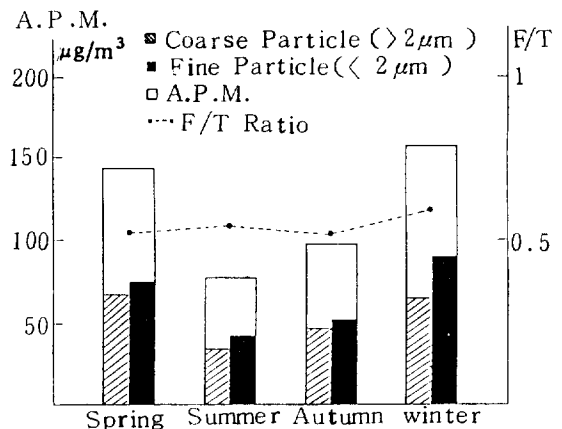


Fig.3 Seasonal variation of A.P.M. and F/T ratio

燒에 의해 發生되는 gas 狀物質로부터 粒子化된 2次粒子때문인 것으로 생각된다.<sup>13)</sup>

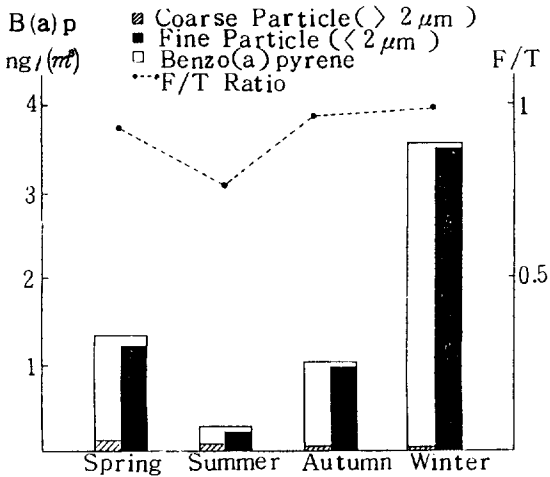


Fig.4 Seasonal variation of Benzo(a)pyrene and F/T ratio

### 3.3.2 B(a)P의季節的變動

B(a)P의季節的變動은 그림 4와 같다. B(a)P는冬期에 가장 높고 夏期에 매우 낮은濃度分布를 나타내었으며, F/T도冬期에 가장 크고 夏期에 가장 작았다. 이는 pierce<sup>15)</sup> 등이粒徑別로 PAHs를測定한結果,冬期가 夏期에 비해濃度도 높고,粒徑이 작은쪽에 分布의比率가增加한다는報告와一致한다.

이와같이 B(a)P의濃度가冬期에 높은것은他季節에는 없는要因, 즉 각종 暖房시설의가동으로 인한化石燃料의大量使用이 그주원인으로 보이며, 또한他季節에 비해冬期에는紫外線이弱하여光反應에 의한 B(a)P의變化가적어서冬期の大氣中 B(a)P濃度增加에一部關與한다고 생각된다.<sup>12), 16)</sup>

## 4. 結 論

大氣中 A.P.M.과 B(a)P의濃度,粒徑分布 및季節的變動을 調査하기위해 1985年 3月부터 1986年 2月까지 서울市 銅雀區 中央大學校 藥學大學 4層 屋上에서 A.P.M.을 Andersen high-volume air sampler를 사용하여粒徑別로捕集하고, 이를 HPLC를使用해서 B(a)P를分析하여 다음과 같은結果를 얻었다.

1) A.P.M.의年平均濃度는  $115.50 \mu\text{g}/\text{m}^3$

이었고,粗大粒子는年平均  $52.54 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , 微細粒子는年平均  $62.96 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 로서 微細粒子의濃度가粗大粒子濃度보다 약간 많은 分布를 나타내었다.

2) 大氣中 B(a)P의年平均濃度는  $1.44 \text{ng}/\text{m}^3$ 이었고,粗大粒子側은年平均  $0.05 \text{ng}/\text{m}^3$  微細粒子側은年平均  $1.39 \text{ng}/\text{m}^3$ 로서 96.53%가 微細粒子側에 偏重된 分布를 나타내었다.

3) A.P.M.은季節的變動이 심하였으며, 夏期에  $75.52 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 로서 가장 낮았고,春期和冬期에 각각  $141.93 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ,  $156.24 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 로서 높았다. A.P.M.中粗大粒子는春期에  $66.91 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 로서 가장 높았고, 微細粒子는冬期에  $89.94 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 로서 가장 높았다.

4) B(a)P의濃度는冬期에  $3.59 \text{ng}/\text{m}^3$ 로서 가장 높았고, 夏期에  $0.26 \text{ng}/\text{m}^3$ 로서 가장 낮았다. B(a)P의 微細粒子側濃度는冬期에  $3.57 \text{ng}/\text{m}^3$ 로서 가장 높았고,粗大粒子側은春期에  $0.09 \text{ng}/\text{m}^3$ 로서 가장 낮았다.

(原稿接受 '87.10.2)

## 參 考 文 獻

1. 角協 怡, (1978), 浮遊粉塵による都市大氣に於ける二三の知見, 大氣汚染學會誌, 13, 6, 252~257.
2. 藤村 萬, 橋本芳一, (1975), アンダーセン・サンブラーによるエアロゾルの粒徑分布の解析, 分析化學, 24, 36~41.
3. L.M. Shabad, G.A. Smirnov, (1972), Aircraft engines as a source of carcinogenic pollution of the environment Atmos Environ., 6, 153~164.
4. S.I. Lamb, et al, (1980), Organic compounds in urban atmosphere, A review of distribution, collection, and analysis, JAPCA, 30, 10, 1098~1107.
5. 松下秀鶴, (1976), 環境空氣中の多環芳香族炭化水素の分析法, 大氣汚染研究, 10, 6, 723~730.
6. 松島 泰次郎, (1978), 環境發癌物質の生體での運命, 蛋白質核酸酵素, 23, 6, 429~433.

7. 大喜多 敏一, (1982), 大氣保全學, 産業圖書(株), 東京, 205~208.
  8. 公害研究對策センター, (1986), 昭和59年度一般環境大氣測定局測定結果報告の概要, 官公廳公害專門資料, 21, 1, 92~97.
  9. 李敏熙外7人, (1982), 大氣中浮遊粉塵の成分에 關한 調査研究, 國立環境研究所報, 4, 27~47.
  10. 廣野 富雄 外4人, (1977), 自動車専用トンネル, 交差點および走行自動車内空氣中のベンゾ(a)ピレンおよび重金屬について, 大氣汚染研究, 12, 4, 209~215.
  11. A.H. Miguel, S.K. Friedlander, (1978), Distribution of benzo(a)pyrene and coronene with respect to particle size in Pasadena aerosols in the submicron range, Atmos. Environ., 12, 2407~2413.
  12. 公害研究對策センター, (1986), 大氣汚染物質によす健康影響, 官公廳公害專門資料, 21, 1, 40~66.
  13. 笠原三紀夫, 高橋幹二, 島田學, (1984), 大氣中粒子狀物質の同定と寄與率の推定, 大氣汚染學會誌, 19, 5, 337~358.
  14. 高芝芳裕 外6人, (1975), 浮遊粉じんに關する研究, 三重縣公害センター年報, 3, 116~123.
  15. R.C. Pierce, M. Katz, (1975), Dependence of polynuclear aromatic hydrocarbon content on size distribution of atmospheric aerosols, Environ. Sci. Technol., 9, 347~353.
- 松下秀鶴 外3人, (1980), 大氣浮遊粒子に含まれる多環芳香族炭化水素と重金屬の粒徑別組成分布, 大氣汚染學會誌, 15, 2, 45~52.