

## 대기 중 Benzopyrene 및 重金屬의 濃度와 粒經分布

許文寧·權蒼浩\*·俞起善·崔盛奎·權昌虎\*·金敬鎬·孫東憲\*

江原大學校 藥學大學, \*中央大學校 藥學大學

(Received October 23, 1989)

### Atmospheric Concentration and Size Distribution of Airborne Particulates, Benzopyrene and Heavy Metals

Moon-Young Heo, Chang-Ho Kweon\*, Ki-Seon Yu, Seong-Kyu Choi,  
Chang-Ho Kweon\*, Kyeong-Ho Kim and Dong-Hun Sohn\*

College of Pharmacy, Kangweon National University, Chuncheon, 200-701, Korea and

\*College of Pharmacy, Chungang University, Seoul, 156-756, Korea

**Abstract** — Total suspended particulate (TSP) in the atmosphere was collected and size-fractionated by Andersen high volume air sampler for the past two years (Mar. 1987-Feb. 1989) in Seoul. The concentrations of several polycyclic aromatic hydrocarbons and heavy metals were determined to investigate the atmospheric concentrations, seasonal variations and its relationship with the size distribution of suspended particulate matter.

The arithmetic mean concentration of total suspended particulate was  $229.48 \mu\text{g}/\text{m}^3$ . The concentrations of heavy metals were  $2971.94 \text{ ng}/\text{m}^3$  for Fe,  $767.75 \text{ ng}/\text{m}^3$  for Zn,  $765.80 \text{ ng}/\text{m}^3$  for Pb,  $218.40 \text{ ng}/\text{m}^3$  for Cu,  $129.91 \text{ ng}/\text{m}^3$  for Mn, respectively. And the concentration of PAHs were  $3.23 \text{ ng}/\text{m}^3$  for benzo(a)pyrene,  $2.71 \text{ ng}/\text{m}^3$  for benzo(k)fluoranthene,  $4.53 \text{ ng}/\text{m}^3$  for benzo(ghi)perylene, respectively. The mass-size distribution of TSP was lowest in the particle size range  $1.1\text{-}3.3 \mu\text{m}$  increased as the particle size increased or decreased. But PAHs, Pb and Zn abounded in particles below  $2.0 \mu\text{m}$ , while Fe and Mn abounded in particles above  $2.0 \mu\text{m}$ . TSP and its chemical compositions showed the seasonal variations.

The concentrations of anthropogenic origin like TSP, PAH and heavy metals in the fine particles were highest in winter and lowest in summer. PAH and Pb analyzed showed significant correlations with each other and with TSP concentration in fine particles, indicating that the particles in which they are contained have a similar behavior in the atmosphere.

**Keywords** □ Total suspended particulate (TSP), Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs), Heavy metals, Seasonal variation, Size distribution.

최근 우리나라는 각종 생활활동이 활발해짐에 따라 여러 가지 오염물질이 도시 대기 중으로 배출되고 있다. 특히 대기 부유분진의 환경 중 거동이 주목되고 있다. 일반적으로 대기 부유분진의 생체에 대한 영향을 고려할 때 그 농도나 화학조성과 함께 입경분포가 중요한 인자가 된다.<sup>1)</sup> 이는 입자의 크기와 호흡기 내 침착에는 밀접한 관련이 있기 때문이다. 따라서 대기 부유분진 중 함유되어 있는 유해성분의 입경분포, 폐내 침착률이 높은 미세입자 중 유

해성분의 조성 및 미세입자 중 유해성분의 분포를 아는 것이 필요하다. 이같은 유해성분의 입경별 조성분포의 검측은 유해성분의 발생원을 추정하는 데에도 유효하다고 알려져 있다.<sup>2)</sup>

대기 부유분진 중에는 여러 종류의 유해성 물질이 흡착 또는 혼재하고 있고, 특히 다환방향족 탄화수소(Polycyclic Aromatic Hydrocarbon: 이하 PAH), 중금속 등의 변이원성과 발암성이 문제시되고 있다.<sup>3,4)</sup> PAH 및 중금속은 각종 화석연료의 연

소와 자동차 배기가스 등으로 방출되어 환경 공기 중 널리 분포하고 있다. 지금까지 우리나라에서는 대기 부유분진 중 중금속 및 다환방향족 탄화수소에 관한 여러 보고가 있다.<sup>5-10)</sup> 그러나 입경별로 채취한 부유분진 중 중금속과 PAH를 동시에 분석하고, 이들 유해성분의 입경별 분포와 계절변동 및 성분 상호간의 상관성을 검토한 예는 거의 없다.

이에 본 연구에서는 대기 부유분진 중 유해성분, 특히 발암 관련 성분의 존재상태를 연구할 목적으로 대기 부유분진을 입경별로 포집하여 채취시료 중 PAH 3종과 중금속 6종을 측정하였다. 이들 성분의 입경별 분포, 계절변동 및 폐내 침착률이 높은 미세 입자 중 성분간의 상관성을 조사하여 대기 부유분진 중 유해발암 관련 물질들의 분포상황에 대하여 조사하였다.

### 실험방법

**대기 부유분진의 포집**—대기 부유분진(Total Suspended Particulate: 이하 TSP로 약함)을 Andersen High Volume Air Sampler(Sibata Dylec, Model HVC-1000)를 사용하여 서울특별시 동작구 흑석동 중앙대학교 약학대학 4층 옥상에서 1987년 3월부터 1989년 2월까지 매월 1회씩 24회 포집하였다. 포집기간 중 8회는 48시간 동안 5단 분별포집[ $>7.0\mu\text{m}$ : S-1,  $7.0\text{--}3.3\mu\text{m}$ : S-2,  $3.3\text{--}2.0\mu\text{m}$ : S-3),  $2.0\text{--}1.1\mu\text{m}$ : S-4,  $<1.1\mu\text{m}$ : B-U]하였으며 16회는 입경  $2\mu\text{m}$  이상(S-1+S-2+S-3)과  $2.0\mu\text{m}$  이하(S-4+B-U)로 나누어 2단 분별포집하였다. 포집량의 산출은 석영섬유여지를 포집 전에  $\text{NaHSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  포화수용액의 항온항습 데시케이터( $25^\circ\text{C}$ , 50%) 내에 보관하여 항량이 되게 한 뒤에 평량하였으며, 전후의 중량차에 의하여 분진량을 산출하였다.

**PAHs의 분석**<sup>11)</sup>—Back-up filter(Type AHQ-630,  $20 \times 25\text{cm}$ )를 둘로 접어서 직경 40mm의 belt punch로 절취하여 세절 후 공전 원심 침전관에 넣고 ethanol 2ml를 가해 여지를 적시고 benzene 6ml를 가해 초음파장치 내에서 15분간 추출 후 기포를 제거하고 다시 15분간 추출하였다. 이 추출액을 3000rpm에서 30분간 원심분리하였다. 그 상등액 2ml를 침전관에 옮기고 5%

-NaOH 수용액 3ml를 가해 vortex mixer로 약 1분간 격렬히 교반하여 3000rpm에서 15분간 원심 분리하였다. 이 benzene 층 1ml를 진공 농축장치에서 감압 농축한 후 acetonitrile 0.5ml에 용해시키고 clarification한 후 검액으로 하였다.

원형 filter(Type 2500 QAST, 30cm in diameter)는 여지의 1/8을 절취하여 세절 후 공전 원심 침전관에 넣고 ethanol 10ml, benzene 30ml를 가해 초음파장치 내에서 15분간 추출 후 기포를 제거하고 다시 15분간 추출하였다. 이 추출액 20ml를 취하여 감압 농축한 후 benzene 4ml에 용해시켰다. 용해액 3ml를 취하여 5%-NaOH 수용액 3ml를 가하고 vortex mixer로 약 1분간 격렬히 교반하여 3000rpm으로 15분간 원심분리하였다. 이 benzene 층 2ml를 취하여 감압 농축한 후 acetonitrile 0.5ml에 용해시키고 clarification한 후 검액으로 한 다음 검액 중의 PAH를 Perkin Elmer LS-3 형광분석 광도계를 장착한 Waters HPLC를 이용하여 정량하였다. Precolumn을 Zorbax ODS( $4.5\text{mm} \times 25\text{cm}$ , Schmadzu Co.)로 사용하였으며 이동상으로 94%-Acetonitrile을 사용하여 유량 2ml/min로 하여 Benzo(a)pyrene [B(a)P], Benzo(k)fluoranthene [B(k)F] 및 Benzo(ghi)perylene [B(ghi)P]를 분리하였으며 이들의 검출은 Excitation wavelength 370nm, Emission wavelength 406nm에서 형광강도를 측정하여 각각의 검량선을 작성하고 검액 중의 PAH 농도를 검량선에 의해 구하였다.

**중금속의 분석**—원형 filter는 1/8을 취하고 back-up filter는 둘로 접어서 직경 40mm belt punch로 절취하여 세절한 후, 고주파출력 200W의 조건으로 Plasma Chamber(Model PC-103, Yamato Co.)에서 약 80분간 완전 회화시키고 10%  $\text{HNO}_3$ (For harmful metals analysis, Hayashi Pure Chemical Industries Ltd.) 100ml를 가하여 시계접시를 덮고 Hot Plate에서 약 2시간 용출시킨 후 온시여과(동양여지 No. 5C)하였다. 여액을 Hot Plate에서 증발 건조시키고 0.5N- $\text{HNO}_3$  용액으로 10.0ml로 한 후 검액으로 한 후 Atomic Absorption Spectrophotometer(Perkin Elmer, model 2308)로 분석하였다.

결과 및 고찰

**부유분진의 농도**—Table I에 87년도와 88년도 및 2년간의 부유분진을 비롯한 여러 화학종들의 평균농도와 미세입자 분율(F/T)을 나타내었다. 2년 동안 부유분진은 229.48  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 의 평균 농도를 나타내었으며 환경기준인 연평균농도 150  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 을 초과하였다. 또한 조사기간 동안의 농도 범위는 77.43  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ -517.21  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 으로서 월별, 계절별 변동이 심한 편이었다. 또한 F/T는 0.58로서 폐내 침입률이 높은 미세입자(<2  $\mu\text{m}$ )의 분포가 다소 컸다. 본 측정지점에서의 이와 같은 부유분진의 연평균 농도를 임 등<sup>12)</sup>의 신촌지역 및 불광동지역에서의 조사치(87.5-88.3)와 비교해 보면 신촌지역(179.77  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )과 불광동 지역(130.43  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )보다 높은 편이었으며 미세입자 분포(약 60%)는 거의 유사하였다.

한편 본 측정농도를 외국의 도시와 비교해보면<sup>3)</sup>, 일본 동경(85. 11-86. 1, n=32) 및 태국 방콕 85. 11-86. 1, n=93) 농도는 각각 86.50  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  및 127.14  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 으로서 본 측정점의 농도가 높은 편이었다. 또한 본 측정점에서의 연도별 부유분진 농도 변화를 살펴보면 83년(158.53  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ), 84년(132.01  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ), 85년(123.50  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ), 86년(자료없음), 87년(258.72  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) 및 88년(200.24  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )으로서 87년, 88년도에 걸쳐 매우 높아졌다.<sup>14)</sup> 이는 측

정지점의 인근에 차량통행이 매우 많아졌으며, 특히 88고속도로의 개통 및 대형 아파트단지 신축 등에 의해서 화석연료 소비량이 급격히 증대되었기 때문으로 판단된다. 비록 87년도보다 88년도에는 올림픽 준비로 특별 대기오염방지 대책을 수립했기 때문에 다소 감소되었으나, 80년대 후반으로 갈수록 점차 증가하는 경향을 나타내었다.

**중금속의 농도**—Table I에서 부유분진 중에 함유된 중금속의 2년간 평균농도는 Mn 129.91 ng/ $\text{m}^3$ , Zn 767.75 ng/ $\text{m}^3$ , Cu 218.40 ng/ $\text{m}^3$ , Fe 2971.94 ng/ $\text{m}^3$  및 Pb 765.80 ng/ $\text{m}^3$ 으로서 함량분포는 Fe>Zn>Pb>Cu>Mn 순이었다. 이들 중금속의 대기농도도 87년도보다 88년에 모두 감소되는 경향을 나타내었으며,<sup>14)</sup> 특히 Pb 농도의 감소현상은 무연 가솔린의 보급확대가 그 원인으로 판단된다. 또한 임 등<sup>12)</sup>의 신촌, 불광동지역(87. 5-88. 3)에서의 중금속 농도와 비교해 보면 본 측정지점의 농도가 부유분진과 마찬가지로 높은 편이었다.

한편 각 중금속의 F/T는 Pb 0.71, Zn 0.63, Cu 0.47, Mn 0.42 및 Fe 0.35로서 Pb와 Zn은 미세입자쪽에, Fe와 Mn은 조대입자 쪽에 많이 분포하였으며 Cu는 중간 정도의 경향을 나타내었다. 이는 Pb와 Zn 등이 자연발생원보다 인공발생원에 의한 기여가 큰 금속이기 때문으로 보인다. Pb의 경우 자동차의 antiknocking agent로 첨가되는 tetraethyllead가 고온 고압하에서 연소되어 배출

Table I—TSP, Heavy metals and PAHs concentration. (87.3-89.2)

Chemical species	87.3-88.2.			88.3-89.2.			87.3-89.2.		
	(n)	Conc.	F/T*	(n)	Conc.	F/T	(n)	Conc.	F/T
TSP ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	12	258.72	0.54	12	200.24	0.63	24	229.48	0.58
Heavy Metals (ng/ $\text{m}^3$ )									
Mn	12	151.64	0.38	12	108.19	0.46	24	129.91	0.42
Zn	12	990.87	0.62	12	544.63	0.66	24	767.65	0.63
Cu	12	259.23	0.52	12	177.56	0.41	24	218.40	0.47
Fe	12	3295.16	0.33	12	2648.73	0.37	24	2971.94	0.35
Pb	12	924.10	0.71	12	607.51	0.70	24	765.80	0.71
PAHs (ng/ $\text{m}^3$ )									
B(a)P	12	4.43	0.90	12	2.04	0.87	24	2.23	0.89
B(ghi)P	12	6.04	0.91	1	3.02	0.88	24	4.53	0.90
B(k)F	12	3.61	0.91	12	1.80	0.88	24	2.71	0.89

\*F/T = Fine particles (<2  $\mu\text{m}$ )/(Fine particle(<2  $\mu\text{m}$ )+Coarse particle (>2  $\mu\text{m}$ ))

**Table II**—Seasonal variations of TSP, Heavy metal and PAH concentrations in fine and coarse particles. (87.3-89.2, n=24)

Seasons	TSP ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )				Mn ( $\text{ng}/\text{m}^3$ )				Zn ( $\text{ng}/\text{m}^3$ )			
	FINE*	COARSE**	TOTAL	F/T	FINE	COARSE	TOTAL	F/T	FINE	COARSE	TOTAL	F/T
SPRING	149.28	149.31	298.59	0.53	62.00	139.74	201.73	0.39	582.39	252.29	834.68	0.72
SUMMER	91.56	58.30	149.86	0.58	49.36	46.72	96.09	0.52	451.31	347.29	798.60	0.52
FALL	154.30	112.59	250.13	0.60	36.28	81.18	114.17	0.33	429.09	324.45	692.86	0.55
WINTER	152.30	80.51	219.34	0.66	46.54	60.82	107.66	0.44	545.55	253.36	744.86	0.68

Seasons	Cu ( $\text{ng}/\text{m}^3$ )				Fe ( $\text{ng}/\text{m}^3$ )				Pb ( $\text{ng}/\text{m}^3$ )			
	FINE	COARSE	TOTAL	F/T	FINE	COARSE	TOTAL	F/T	FINE	COARSE	TOTAL	F/T
SPRING	117.08	101.67	218.75	0.47	1343.32	2834.27	4183.59	0.36	634.02	232.47	866.49	0.73
SUMMER	120.69	103.32	224.01	0.46	1293.43	1276.67	2569.67	0.42	298.62	182.23	480.85	0.63
FALL	83.88	127.55	224.61	0.40	621.93	2076.37	2766.55	0.23	655.14	280.28	848.05	0.72
WINTER	119.42	91.37	206.21	0.54	800.40	1436.41	2367.97	0.34	706.61	236.57	867.82	0.74

Seasons	B(a)P ( $\text{ng}/\text{m}^3$ )				B(k)F ( $\text{ng}/\text{m}^3$ )				B(ghi)P ( $\text{ng}/\text{m}^3$ )			
	FINE	COARSE	TOTAL	F/T	FINE	COARSE	TOTAL	F/T	FINE	COARSE	TOTAL	F/T
SPRING	2.78	0.36	3.13	0.89	2.86	0.40	3.26	0.90	4.47	0.51	4.98	0.91
SUMMER	0.69	0.08	0.77	0.90	0.87	0.10	0.97	0.91	1.52	0.17	1.70	0.91
FALL	3.10	0.29	3.22	0.91	2.39	0.22	2.48	0.91	4.55	0.41	4.76	0.91
WINTER	5.49	0.60	5.82	0.89	3.87	0.44	4.12	0.82	6.39	0.71	6.69	0.83

\*Fine: Fine particle ( $<2\mu\text{m}$ ) \*\*Coarse: Coarse particle ( $>2\mu\text{m}$ )

되며, Zn의 경우는 도시지역에서 자동차 타이어 트레드의 마모가 주요 발생원으로서 화석연료의 연소 시에도 방출되는 금속으로 잘 알려져 있다.<sup>15)</sup> 이와 반대로 Fe와 Mn은 토사 및 황사현상 등과 같은 자연발생원에서 대량으로 방출되는 금속이기 때문에 조대입자의 분포가 크고, F/T가 작아지는 것 같다.

**다환방향족 탄화수소의 농도**—Table I에서 B(a)P, B(k)F 및 B(ghi)P의 2년간 평균농도는 각각  $3.23\text{ ng}/\text{m}^3$ ,  $2.71\text{ ng}/\text{m}^3$  및  $4.53\text{ ng}/\text{m}^3$ 으로서 그 농도는 B(ghi)P > B(a)P > B(k)F 순이었다. 한편 F/T는 각각 B(a)P 0.89, B(ghi)P 0.90 및 B(k)F 0.89로서 본 측정대상 PAHs는 거의 90% 정도가 미세입자 중에 편중되어 분포하고 있으며 이는 다른 연구결과와 일치하고 있다.<sup>13,16)</sup> 본 측정지점에서의 연도별 미세입자 중 B(a)P 농도를 살펴보면 83년 ( $3.38\text{ ng}/\text{m}^3$ ), 84년 ( $2.42\text{ ng}/\text{m}^3$ ), 85년 ( $1.38\text{ ng}/\text{m}^3$ ), 86년 (자료없음), 87년 ( $4.43\text{ ng}/\text{m}^3$ ) 및 88년 ( $2.04\text{ ng}/\text{m}^3$ )으로서 부유분

진의 연도별 변화와 증감경향이 거의 일치하고 있다.<sup>14)</sup> 이와 같은 88년도의 부유분진과 B(a)P 농도의 감소경향은 88서울올림픽 준비에 따른 대기환경의 질적개선에 의한 것으로 판단된다.

한편 외국의 도시 중에서 일본 동경(85. 11-86. 1, n=32) 및 태국 방콕(85. 11-86. 1, n=93)에서의 농도<sup>13)</sup>는 동경이 B(a)P  $2.74\text{ ng}/\text{m}^3$ , B(k)F  $1.65\text{ ng}/\text{m}^3$ , B(ghi)P  $3.52\text{ ng}/\text{m}^3$ 이었으며, 방콕 B(a)P  $2.05\text{ ng}/\text{m}^3$ , B(ghi)P  $4.94\text{ ng}/\text{m}^3$  및 B(k)F  $1.33\text{ ng}/\text{m}^3$ 으로서 이들 두 도시의 PAH의 농도는 B(ghi)P > B(a)P > B(k)F 순으로서 본 측정지점의 농도분포의 순서와 일치하였으며, 본 조사의 PAH 농도가 다소 높은 경향이였다.

E. Sawicki는<sup>17)</sup> B(a)P/B(ghi)P의 비를 구해 대기 중 PAH의 발생원을 추정할 수 있다고 보고한 바 있다. 즉 B(a)P/B(ghi)P가 0.6 정도이면 주로 액체연료에서 유래되며 1.5 정도이면 주로 고체연료에서 유래된다고 하였다. 본 측정지점에서의 2년간 평균 B(a)P/B(ghi)P는 0.71로서 비교적

**Table III**—Atmopheric concentrations of TSP, Heavy metals and PAHs according to its particle size. (87.3-89.2, n=8)

Particle size ( $\mu\text{m}$ )	TSP ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	Mn ( $\text{ng}/\text{m}^3$ )	Zn ( $\text{ng}/\text{m}^3$ )	Cu ( $\text{ng}/\text{m}^3$ )	Fe ( $\text{ng}/\text{m}^3$ )	Pb ( $\text{ng}/\text{m}^3$ )	B(a)P ( $\text{ng}/\text{m}^3$ )	B(k)F ( $\text{ng}/\text{m}^3$ )	B(ghi)P ( $\text{ng}/\text{m}^3$ )
>7.0	87.78	84.64	110.73	50.67	1505.29	82.07	0.03	0.03	0.05
3.3-7.0	38.48	22.67	104.86	28.52	796.67	77.27	0.05	0.05	0.09
2.0-3.3	19.93	20.19	110.29	27.97	342.24	83.27	0.10	0.09	0.14
1.1-2.0	25.36	9.26	101.26	29.25	236.54	101.97	0.27	0.22	0.38
<1.1	96.02	29.98	392.38	81.18	441.79	488.63	1.57	1.45	2.65

낮은 수치를 나타내는 것으로 보아 주로 자동차 등에 기인한 액체연료의 연소에서 유래되는 것으로 보여진다. 측정기간을 통하여 이 비는 전체적으로 겨울(0.87)이 높고 여름철(0.45)이 낮은 경향을 보여주고 있었으며, 이는 겨울철에 연탄 등 난방용 고체연료의 소비가 많아지기 때문으로 보인다.

**계절 변동**—Table II는 부유분진 및 기타 화학종들의 계절변동에 따른 농도분포를 미세입자와 조대입자로 나누어 나타내었다. 3-5월을 봄, 6-8월을 여름, 9-11월을 가을, 12-1월을 겨울로 하였다. 부유분진의 경우, 미세입자의 겨울철 농도는  $152.30 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , 여름철 농도는  $91.56 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 으로서 매우 큰 차이를 나타내었으나, 조대입자 중 겨울철 농도는  $80.51 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , 여름철 농도는  $58.30 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 으로서 큰 차이가 없었다. 이는 주로 미세입자가 화석연료 연소와 같은 인위 발생원에서 유래되기 때문에 난방용 연료의 소비가 많은 겨울철에 미세입자 농도가 증가하는 것으로 보인다. 한편 봄철의 조대입자 농도는  $149.31 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 으로서 가장 높는데 이것은 황사현상 등에 의한 영향을 받고 있기 때문인 것으로 판단된다. 이상으로 보아 도시지역의 입자상 물질은 특유의 조성과 입경분포를 갖고 있으며, 토양성 입자, 해염입자 등은 주로 조대입자측에, 석유연소, 폐기물조각, 자동차 배기가스 등 연소과정에서 수반한 배출입자과 이차 생성물들은 주로 미세입자측에 분포되어 있다고 알려져 있는 사실에 본 측정결과도 일치하고 있는 것으로 보인다.<sup>18)</sup>

Table II에서 중금속의 계절변동을 살펴보면 특히 Fe와 Mn의 봄철 조대입자 중 농도가 가장 높은 것으로 보아서 이러한 금속들은 황사현상에 기인된 것으로 보이며, Pb는 여름철을 제외하고 나머지 계절에 농도가 거의 비슷하였다. 이는 여름철을 제

외한 봄, 가을, 겨울철에는 지표면 부근에 역전층이 자주 발생되어 측정지역에서의 이동배출원에 의해 발생하는 오염물질의 확산제거가 억제되기 때문으로 보인다. 한편 Pb와 Zn은 계절에 관계없이 F/T가 0.5보다 컸으며, Fe와 Mn 및 Cu는 거의 0.5보다 작았다.

또한 Table II에서 PAHs는 전 계절에 걸쳐 F/T가 0.82-0.91 정도로서 거의 대부분이 미세입자측에 분포하고 있다. 이들 PAHs들은 부유분진과 중금속들보다 계절변동은 매우 심한 편으로서, 특히 겨울철의 농도는 여름철보다 B(a)P의 경우 7.6배, B(k)F는 4.3배 및 B(ghi)P는 3.9배가 높았다. 이것은 PAHs가 주로 화석연료 소비가 많은 겨울철에 그 방출량이 많기 때문으로 보인다. 또다른 이유로서는 일반적으로 PAHs들이 자외선 작용에 의해 용이하게 분해되고, 일부 PAHs는 승화성 때문에 쉽게 휘산되기 때문에 기온이 높고 자외선 작용이 강한 여름철에는 PAH 농도가 매우 낮아지는 것으로 보고되고 있다.<sup>19)</sup>

또한 PAH 발생원을 추정할 수 있는 B(a)P/B(ghi)P의 비는 봄 0.63, 여름 0.45, 가을 0.68 및 겨울 0.87으로서 여름철에 가장 작고 겨울철에 가장 높았다. 이는 겨울철에 연탄 등 고체화석연료의 소비가 급증하기 때문인 것으로 보인다.

**입경분포**—Table III에 부유분진, 중금속 및 PAHs의 2년간 평균 입경분포를 나타내었다. 각 화학종들의 입경분포는 Fig. 1과 같이 서로 달랐으며, 부유분진은 도시지역의 전형적 입경분포인 1-2  $\mu\text{m}$ 를 중심으로 하여 양측에 분포가 큰 입경분포를 나타내었으며 Fe와 Mn은 1.1  $\mu\text{m}$  이하 입자 중에 각각 13, 23%, 7.0  $\mu\text{m}$  이상 입자 중에 각각 45, 51% 정도의 분포를 나타내는 반면 Pb와 Zn은 1.1

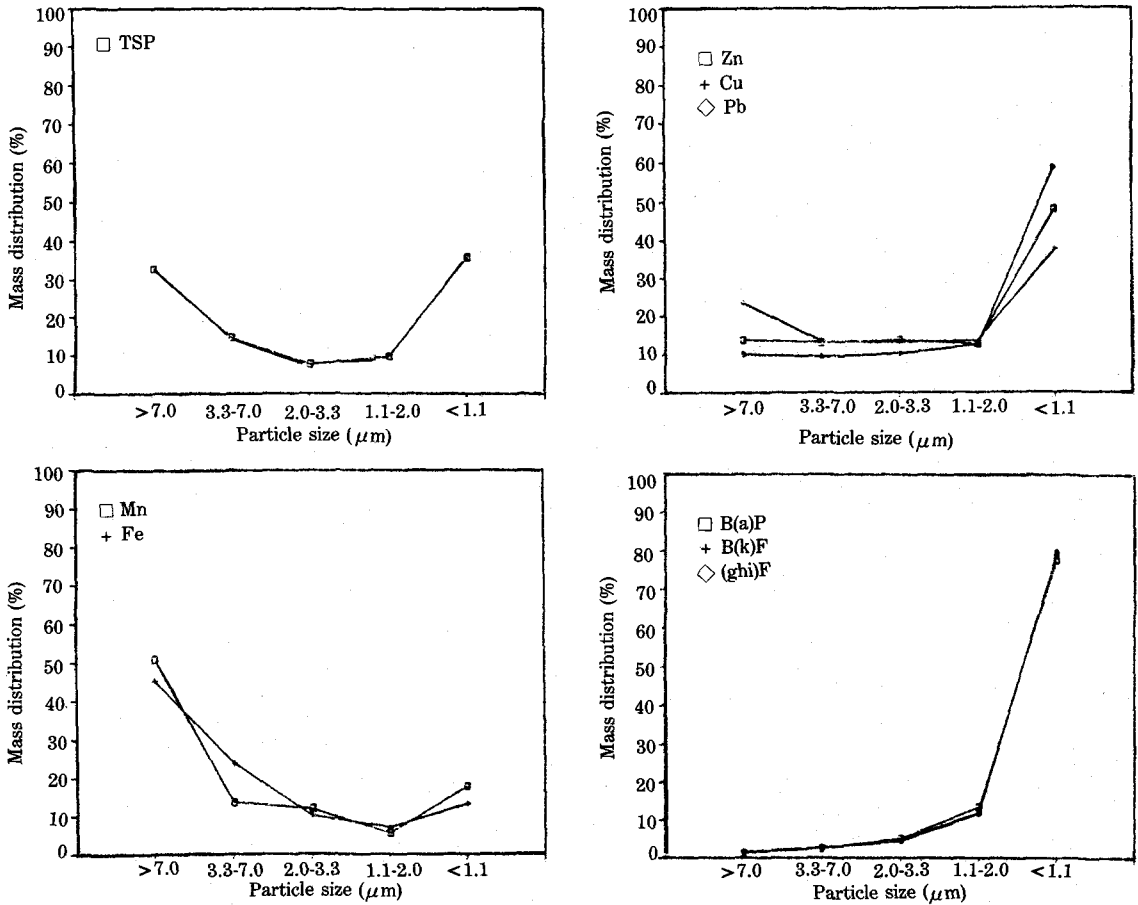


Fig. 1—Size distribution of TSP, Heavy metals and PAHs (89.3-89.2)

$\mu\text{m}$  이하 입자 중에 각각 59, 48%,  $7.0 \mu\text{m}$  이상 입자 중에 각각 10, 14% 이하의 분포를 나타내었으며, Cu는 이들의 중간 정도의 분포경향을 나타내었다. 또한 PAH의 입경분포는  $7.0 \mu\text{m}$  이상 입자 중에는 5% 이하이고  $1.1 \mu\text{m}$  이하 입자 중에서 80% 이상 분포되어 있는 입경분포를 나타내었다. 이와 같은 입경분포에 따라 측정대상 화학종을 3가지 형태로 대별될 수 있을 것으로 보인다.

- 1) 입경이 큰 쪽에 분포되어 있는 것—Fe, Mn
- 2) 입경이 작은 쪽에 분포되어 있는 것—Pb, Zn, B(a)P, B(k)F, B(ghi)P
- 3)  $1-2 \mu\text{m}$ 을 중심으로 양쪽에 분포되어 있는 것—TSP, Cu

이와 같은 입경분포를 고려하면 자연 또는 인공 발생원의 기여도 추정이 가능해지며, 특히 미세입자 중 분포가 큰 Pb와 PAHs의 대기농도가 높은 경

우에는 인체에 대한 건강영향이 커지게 되므로 유의해야 한다고 보여진다.

**상관관계**—각 화학종간의 상관 matrix를 미세입자와 조대입자로 나누어 Table IV에 나타내었다. 미세입자 중에서 부유분진과 B(a)P, B(k)F 및 B(ghi)P와의 상관계수(r)가 각각 0.624, 0.662, 0.632로 컸으며 PAH 상호간의 상관관계는 B(a)P-B(k)F( $r=0.980$ ), B(a)P-B(ghi)P( $r=0.981$ ) 및 B(k)F-B(ghi)P( $r=0.984$ )으로서 매우 높은 상관성을 갖고 있는 것으로 보아서 그 발생원이 동일한 것으로 추정된다. 한편 이동 배출원에서 방출되는 대표적 중금속인 Pb와 PAHs간의 상관관계를 살펴보면 Pb-B(a)P( $r=0.790$ ), Pb-B(k)F( $r=0.818$ ) 및 Pb-B(ghi)P( $r=0.819$ )으로서 대체적으로 상관성이 높은 편이었다. Fig. 3에 각 PAH와 Pb의 상관도를 나타내었는데 바 이들 모두 양호한

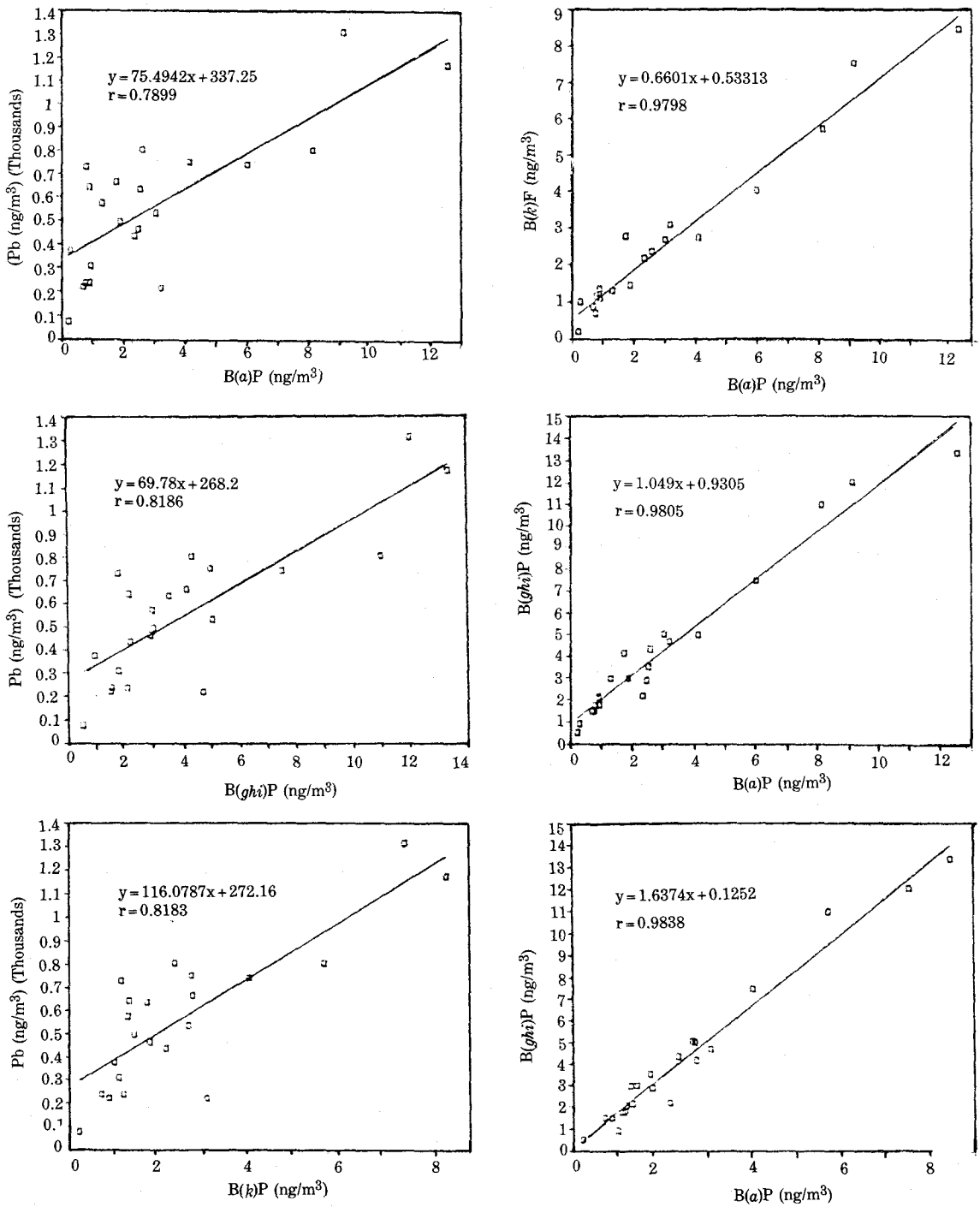


Fig. 2—Correlation between PAHs and Pb concentration in fine particles.

Table IV—Correlation coefficient matrices between variables.

## a) FINE

	TSP	B(a)P	B(k)F	B(ghi)P	Fe	Pb	Cu	Mn	Zn
TSP	1.000								
B(a)P	0.624 **	1.000							
B(k)F	0.662 **	0.980 **	1.000						
B(ghi)P	0.632 **	0.981 **	0.984 **	1.000					
Fe	0.529 *	0.079	0.175	0.089	1.000				
Pb	0.801 **	0.790 **	0.818 **	0.819 **	0.262	1.000			
Cu	0.505 *	0.222	0.270	0.174	0.600 **	0.448 *	1.000		
Mn	0.621 **	0.419	0.511 *	0.445 *	0.834 **	0.600 **	0.643 **	1.000	
Zn	0.760 **	0.653 **	0.712 **	0.694 **	0.636 **	0.738 **	0.579 **	0.830 **	1.000

\*P&lt;0.05    \*\*P&lt;0.01

## b) COARSE

	TSP	B(a)P	B(k)F	B(ghi)P	Fe	Pb	Cu	Mn	Zn
TSP	1.000								
B(a)P	0.110	1.000							
B(k)F	0.155	0.950 **	1.000						
B(ghi)P	0.171	0.987 **	0.966 **	1.000					
Fe	0.941	-0.047 *	-0.002 **	0.014 *	1.000				
Pb	0.307	0.489 *	0.539 **	0.529 *	0.287	1.000			
Cu	0.191	0.143	0.179	0.216	0.257	0.506 *	1.000		
Mn	0.915	-0.023	0.025	0.285	0.958 **	0.289	0.230	1.000	
Zn	0.191	0.100	0.113	0.171	0.231	0.642 **	0.305	0.168	1.000

\*P&lt;0.05    \*\*P&lt;0.01

상관관계를 나타내고 있어서 유사한 발생원에서 유래된 것으로 추정된다.

또한 조대입자 중에서는 Fe-Mn( $r=0.958$ ), TSP-Fe( $r=0.941$ ) 및 TSP-Mn( $r=0.915$ )로서 매우 높은 상관성을 나타내었다. 또한 PAH 상호간에도 미세입자에서와 마찬가지로 상관성이 높았으며

이는 발생한 PAH가 일부 조대입자에 흡착 분포되어 그 거동을 같이 하기 때문으로 판단된다.

## 결론

대기 부유분진 중 중금속과 다환방향족 탄화수소



문 헌

의 (PAH)의 농도, 계절변동 및 입경분포를 조사할 목적으로 서울시 동작구 흑석동 소재 중앙대학교 약대 4층 옥상에서 87년 3월부터 89년 2월까지 2년간 대기 부유분진을 포집하고 함유된 중금속과 다환방향족 탄화수소를 분석하여 다음의 결과를 얻었다.

1. 부유분진의 평균농도는 229.48  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 이었으며 미세입자 분율(F/T)은 0.58로서 미세입자 중 분포가 다소 컸다.

2. 중금속의 평균농도는 Mn 129.91  $\text{ng}/\text{m}^3$ , Zn 767.75  $\text{ng}/\text{m}^3$ , Cu 218.40  $\text{ng}/\text{m}^3$ , Fe 2971.94  $\text{ng}/\text{m}^3$  및 Pb 765.80  $\text{ng}/\text{m}^3$ 이었다. Pb와 Zn은 미세입자쪽에, Fe와 Mn은 조대입자쪽에 많이 분포하였다.

3. PAHs의 평균농도는 Benzo(a)pyrene 3.23  $\text{ng}/\text{m}^3$ , Benzo(k)fluoranthene 2.71  $\text{ng}/\text{m}^3$  및 Benzo(ghi)perylene 4.53  $\text{ng}/\text{m}^3$ 이었으며, 거의 90% 이상이 미세입자 중에 편중되어 분포하고 있다.

4. 부유분진, 중금속 및 PAH의 대기농도는 계절변동을 나타내었으며, 특히 겨울철의 농도는 여름철보다 Benzo(a)pyrene 7.6배, Benzo(k)fluoranthene 4.2배, Benzo(ghi)perylene 3.9배가 높았다.

5. 대기 부유분진 중 여러 화학종들의 입경분포를 조사한 결과 입경이 큰쪽에 분포되어 있는 것은 Fe와 Mn이었고, 입경이 작은쪽에 분포되어 있는 것은 Pb, Zn, B(a)P, B(k)F, B(ghi)P 등이었으며, 입경 1-2  $\mu\text{m}$ 를 중심으로 양쪽에 고루 분포되어 있는 것은 부유분진과 Cu였다.

6. 미세입자 중에서 부유분진과 PAHs들의 상관성이 매우 높았으며, PAH 상호간 및 PAH와 Pb와의 상관성이 높은 것으로 보아서 그 발생원이 동일한 것으로 추정되었다. 조대입자 중에서는 부유분진과 Fe, Mn 및 Fe와 Mn 상호간에 상관성이 높았다.

감사의 말씀

본 연구는 1987년도 한국과학재단의 연구비 지원에 의하여 이루어졌음을 밝히며 이에 감사드리는 바이다.

- 1) Mizohata, A., Matsuda, Y., Sakamoto, K. and Kadowaki, S.: Chemical composition of particulate air pollutants, *J. Japan Soc. Air Pollut.*, **21**(2) 83-103(1986).
- 2) Natusch, D.F.S., Wallace, J.R. and Evans, C.A Jr.: Toxic trace elements: Preferential concentration in respirable particles, *Science*, **183**, 202-204(1974).
- 3) Perera, F.: Carcinogenicity of airborne fine particulate benzo(a)pyrene: An appraisal of the evidence and the need for control, *Environmental Health Perspectives*, **42**, 163-185(1981).
- 4) Heindryckx, R.: Comparison of the mass-size functions of the elements in the aerosols of the Gent industrial district with data from other areas, some physico-chemical implication, *Atmos. Environ.*, **10**, 65-71(1976).
- 5) 손동현, 이규식, 허문영: 부유분진 중 다환방향족 탄화수소에 관한 연구, *약학회지*, **30**(6), 323-328 (1986).
- 6) 손동현, 허문영: 도시 대기 중 부유입자상 물질, 염화물, 질산염 및 황산염의 농도와 입경분포, *대기보전학회지*, **3**(2), 27-33(1986).
- 7) Sohn, D.H., Heo, M.Y. and Kang, C.W.: Particle size distribution of heavy metals in the urban air of Seoul, Korea, *Proceedings of the 8th World Clean Air Congress 1989*, 633-638(1989).
- 8) 이민희, 한의정, 신찬기, 한진석: 황사현상시 분진의 입도분포와 화학조성에 관한 연구, *대기보전학회지*, **4**(2), 57-66(1988).
- 9) 이용근, 김남훈, 명노승, 황규자: 이단필터 샘플러에 의한 대기 부유분진의 포집 및 금속성분의 계절별 거동에 관한 연구, *대기보전학회지*, **4**(2), 20-27(1988).
- 10) 장재연, 김박광, 정 용, 조성준: 서울시 대기 중 다환방향족 탄화수소류의 분리 및 동정, *대기보전학회지*, **4**(2), 47-56(1988).
- 11) Shiozaki, T., Tanabe, K. and Matsushita, H.: Analytical method for polynuclear aromatic hydrocarbons in airborne particulates by high performance liquid chromatography, *J. Japan*

- Soc. Air Pollut.*, **19**, 300-307(1984).
- 12) 임영욱, 정 용 : 호흡성 분진 중의 중금속 오염도에 관한 조사연구, 대기보전학회지, **5**(1), 68-78(1989).
  - 13) Matsushita, H., Kuo, C.T., Imamiya, S., Tabucanon, M.S. and Koottatep, S.: Comparative study of Carcinogenic polycyclic aromatic hydrocarbons in airborne particulates in Bangkok, Chiang Mai and Tokyo, *J. Japan Soc. Air Pollut.*, **24**(3), 234-243(1989).
  - 14) 손동현, 허문영 : 도시 대기 중 부유분진과 미량 유해물질에 관한 연구, 문교부 보고서(1987).
  - 15) 이용근, 원정호, 김경섭, 황규자 : 대구 부유분진 중의 고무성분 및 납과 아연의 입도별 거동, 대기보전학회지, **2**(2), 60-65(1986).
  - 16) Matsumoto, M.: Analysis of polynuclear aromatic hydrocarbons in trace airborne particulates by large amount of injection high performance liquid chromatography, *J. Japan Soc. Air Pollut.*, **24**(1), 21-27(1989).
  - 17) Sawicki, E., Hauser, T.R., Elbert, W.C., Fox, F.T. and Meeker, J.E.: Polynuclear aromatic hydrocarbon composition of the atmosphere in some large American cities, *Ind. Hyg., J.*, **March-April**, 137-144(1962).
  - 18) Kasahara, M., Takahashi, K. and Shimada, M.: Identification and apportionment of release sources of particulate matters in the atmosphere. **19**(5), 337-358(1984).
  - 19) Tamakawa, K., Aihara, Y., Takahash, Y. and Seki, T.: Seasonal variations of mutagenic activities of airborne particulates, *J. Japan Soc. Air Pollut.*, **23**(3), 143-150(1988).