

수원지역 PM-10 중 다환방향족 탄화수소의 농도 변화에 관한 연구

Trends in Concentrations of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons of PM-10 in Suwon Area

김 성 천¹⁾ · 이 태 정 · 김 동 솔
경희대학교 환경학과 및 자연과학종합연구소
(1996년 5월 3일 접수, 1996년 7월 15일 채택)

Seong-Cheon Kim¹⁾, Tae-Jung Lee, Dong-Sool Kim
*Department of Environmental Science, Kyung Hee University
and Institute of Natural Science*

(Received 3 May 1996; accepted 15 July 1996)

Abstract

We determined 6 polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) (fluranthene, pyrene, benz(a)anthracene, chrysene, benzo(a)pyrene, dibenzo(a,h)anthracene). A total of 129 samples had been collected from September 1990 to September 1994 on 2 different types of filters (quartz fiber filter, glass fiber filter) by a PM-10 high volume air sampler at the Kyung Hee University-Suwon campus. The organic components in the PM-10 were extracted by an ultrasonication process with benzene:ethanol (4:1, v/v) prior to the analysis by using a GC/FID. We had also investigated the decaying quantity of 6 PAHs at the room temperature.

For example, chrysene was decayed by 56.7% after 4 days and benzo(a)anthracene by 84.2% after 30 days. All of PAHs were almost completely decayed after a year. We extensively estimated the decay rates by regression analyses for existing 18 raw data sets. Based on the decay rate constants (β), pyrene was rapidly decayed by $19.0 \times 10^{-2}/\text{day}$; on the other hand, dibenzo(a,h)anthracene slowly by $0.7 \times 10^{-2}/\text{day}$. Applying the decay rates of PAHs on stored and dated samples, we could reasonably determine annual and seasonal concentration averages of PAHs in particulate matters smaller than $10 \mu\text{m}$.

Key words : polycyclic aromatic hydrocarbons, PAH, Suwon, GC/FID

1. 서 론

우리나라는 급속한 경제 성장과 공업화 과정에서 연료 소비의 증가로 대기오염 물질이 다량 배출되고 있다. 특

히, 도심 지역에서는 다환방향족탄화수소 (PAHs: Polycyclic Aromatic Hydrocarbons)의 가장 주요한 오염원인 자동차 통행량 증가로 인체에 유해한 대기오염 물질을 포함한 입자상 물질이 대기 중으로 배출되고 있다.

대기 중 PAH 화합물은 가스상과 입자상의 형태로 존재하나, 배출가스가 배출된 후 냉각 과정에서 응축·흡

¹⁾ 현재소속 : 국립군산대학교 해양환경공학과

착되어 주로 입자상으로 대기 환경에서 검출된다 (Broddin *et al.*, 1980). 일반적으로 배출 가스 중 입자 분포는 쌍극 분포 (bimodal distribution)를 보이지만, PAH 화합물의 입경분포는 $1\mu\text{m}$ 에서 최고 농도를 보이는 단일 분포 (unimodal distribution)를 보인다. $0.1\sim 1\mu\text{m}$ 범위의 입자 크기는 폐 침착율이 가장 높은 입경으로 폐 깊숙이 침착되어 인체에 매우 유해한 것으로 알려져 있다 (Baek *et al.*, 1991; Van Vaeck and Van Cauwenberghe, 1984). 또한, PAH 화합물은 토양, 수계, 음식물 등에서 검출되므로 여러 과정에서 PAHs에 노출될 수 있다 (Mitra and Ray, 1995).

PAH 화합물은 두 개 이상의 방향족 고리 (aromatic ring)를 포함하고 있으며 여러 개의 이성질체가 존재한다. PAH 화합물은 탄소와 수소를 포함하고 있는 유기 물질의 불완전 연소과정 중에 주로 발생되며, 도심 지역의 주요 오염원은 디젤 자동차와 oil, gas, 석탄 등의 각종 화석 연료를 사용하는 가정 난방, 발전소, 쓰레기 소각 등으로 주로 인위적 연소 과정에서 배출된다 (Westerholm *et al.*, 1991, 1992; Rogge *et al.*, 1991). 다양한 오염원에서 배출된 PAH 화합물의 대기 중에서의 반응은 태양강도, 온도, 수증기량 등의 대기 상태 및 오존 또는 질소산화물 농도에 따라 크게 영향을 받는다. 특히, 태양강도는 PAH 화합물 붕괴에 가장 큰 영향을 미치는 것으로 알려져 있다 (McDow *et al.*, 1994).

PAH의 여러 화합물이 발암성 및 돌연변이성 물질로 알려져 있으며, 일부 화합물은 미국 EPA에 의해 매우 유해한 오염물질 (priority pollutants)로 분류되고 있다 (Lutz and Schlatter, 1993; Menzie *et al.*, 1992). 이로 인해 PAH 화합물의 발생원과 환경 농도 및 인체 노출에 대해 관심이 집중되고 있다 (Menichini, 1992; Benner & Gordon, 1989; Cretney *et al.*, 1985). 또한, 수용모델에서 사용되는 자동차 오염원의 추적자인 Pb과 Br의 농도가 유연 휘발유 사용 제한에 의해 대기 중에서 점차적으로 낮아지고 있기 때문에 PAH 화합물은 다양한 연소 오염원으로부터 자동차 배출원의 중요한 추적자 (marker)로서 역할을 하고 있다 (Daisey *et al.*, 1986). 현재 많은 연구가들에 의해 PAH의 특성 비와 PAH 분류표가 수용모델에 의한 오염원 기여도를 정성·정량적으로 추정하기 위해 사용되고 있다 (Venkataraman and Friedlander, 1994; Li and Kamens, 1993; Pistikopoulos *et al.*, 1990; Miguel and Pereira, 1989).

PAH 화합물은 일반 대기 중에 ng/m^3 의 미량으로 존재하며 매우 유해한 특성을 가지고 있으나, 우리나라에서는 아직 기준이 설정되어 있지 않은 물질로서, 포집 및 분석에 대한 많은 어려움이 따르고 있다. 따라서, 본 연구에서는 수원시에 위치한 경희대학교에서 1990년부터 1994년까지 포집한 공기역학적 직경 $10\mu\text{m}$ 미만인 PM-10을 포집하여 여러 가지 운송매체 배출가스의 추적자 역할을 하는 five-ring 화합물 (분자량 252~278)인 benzo(a)pyrene (BAP), dibenzo(a,h)anthracene (DBA)과 자동차 배출가스에서 측정되는 four-ring 화합물 (분자량 202~228)인 fluoranthene (FLT), pyrene (PYR), benz(a)anthracene (BAA), chrysene (CHR) 등 6개 PAH 화합물을 선택하여 분석하였다. 또한, PAH 화합물의 보관상에 따른 휘발 및 붕괴 (decay)에 의한 소멸 문제를 해결하고 과거 자료의 재생을 위하여, 여지 위에 포집된 분진을 일정 기간별로 상온에 방치한 후 냉동 보관하여 포집 후 상온에서의 시간에 따른 손실 속도를 추정하여 상온에서의 PAH 자료를 복원하였다. 또한, 다양한 오염원에서 배출되어 여러 환경에 존재하며 인체에 대한 유해도가 매우 심각한 PAHs의 분석을 통해 계절별, 연도별 대기 질 평가를 실시하였다. 본 연구의 PAHs 자료는 추후 미확인 오염원에 대한 더욱 효율적인 평가를 위한 수용모델의 기초자료로 활용하고자 한다.

2. 실험방법

2.1 시료 포집 방법

본 연구를 수행하기 위한 분진 시료의 포집은 경기도 용인군 기흥읍에 위치한 경희대학교 수원캠퍼스 자연과학대학 옥상에서 실시하였다. 본 지점은 경부고속도로 신갈 기점에서 서측으로 2km, 수원시에서 동측으로 10km에 위치해 있으며, 주변에는 면적 231 ha의 신갈호수가 있고 크고 작은 공장들이 신갈호 및 각 지천 유역에 자리잡고 있다.

일반적으로 PAH 화합물 중 고리 (ring)의 수가 적을수록 여지를 이용한 샘플링에서 PAH의 포집효율이 낮다. 그러므로 ring 수가 적은 휘발성유기화합물 (volatile organic compound: VOC)을 측정할 때 공기중 존재하는 다른 유기화합물 그룹보다 더 많은 주의를 기울여야 한다. 4개 이하의 고리를 가진 방향족 탄화수소인 반휘발성 유기화합물 (semi volatile organic compound: SVOC)은 VOC와 같이 미량이기 때문에 대용

량의 공기로부터 목표화합물을 농축시켜야 한다. 축합 2 단계의 naphthalene과 acenaphthalene, 축합 3 단계의 phenanthrene과 anthrene, 축합 4 단계의 FLT과 PYR의 대부분은 여지에 의한 포집이 매우 힘들며, 축합 4 단계의 BAA나 CHR도 약 50% 정도 포집된다. 하지만 BAP는 석영섬유여지에 전량 포집될 수 있다(과학기술처, 1992). 그리고 축합 5 단계 이상의 PAH는 여지 상의 포집율이 비교적 양호하다. 고리가 4 개 이상인 PAH와 nitro 화합물 그리고 산화 화합물들은 비휘발성계가 아주 많다(David, 1994). 불완전 연소산물 중 강력한 발암물질인 BAP는 최근 가장 많이 연구되고 있는 비휘발성 유기화합물(non volatile organic compound: NVOC)이고, 전세계적으로 광범위하게 조사되고 있다.

대기 중 분진 시료의 포집은 PM-10 고용량 공기 포집장치(PM-10 high volume air sampler: General Metals Corp., Model IP-10)를 사용하였으며, 평균 유량 1.13 m³/min으로 24시간 포집하였다. 사용한 여지는 20.3 cm × 25.4 cm 크기의 석영섬유여지(quartz fiber filter; Whatman International Ltd., type QMA)와 유리섬유여지(glass fiber filter: Gelman Sciences, type A/E)를 사용하였으며, 여지는 시료 채취 전에 20°C, 50%의 향온 향습조건에서 48시간 방치 후 칭량하였다. 포집된 여지는 분진 농도 측정을 위해 일부는 절취하여 포집전의 조건에서 방치한 후 칭량하였으며, 나머지는 PAH 화합물 측정시 휘발에 의한 시료 손실을 막기 위하여 포집 후 바로 -20°C의 냉동고에서 보관하였다.

1990년 9월부터 1994년 9월까지 4년간 PAH 분석을 위한 총 시료 수는 1990년 11장, 1991년 23장, 1992년 22장, 1993년 55장, 1994년 18장으로 총 129장의 여지를 분석하였다. 여지별로는 석영섬유여지 46장, 유리섬유여지 83장이었다. 1993년 6월 이전까지의 시료(75장)는 실온에서 보관되었으며, 1993년 6월부터 12월까지의 시료(36장)는 유기물 추출 직전까지 -20°C의 냉동고에 보관하였다. 그리고 1994년의 여지는 PAH의 소멸 속도를 결정하기 위하여 시간을 달리하여 실온에 방치한 후 냉동 보관하였다(김성천, 1996).

2.2 PAHs의 전처리 방법

여지에 포집된 PM-10으로부터 유기물을 추출하는 과정은 그림 1과 같다. 여지는 스테인레스스틸로 만든 직경 38 mm의 원형 펀치(puncher)를 이용하여 일정한 크기로 절단하여 비이커에 넣고 용매를 주입한 후 초

음파 추출장치(28 kHz)를 이용하여 상온에서 15분간씩 2회 추출하였다. 이 방법은 soxhlet(환류)추출에 비해 시간이 1/30 정도 절약(약 15분)되지만 효율은 비슷하다(과학기술처, 1992). 추출물은 각기 110 mm 원형 여지(5C filter, Quantitative ashless, Advantec Toyo Co.)로 여과시킨 후, 회전증발기(rotary evaporator)로 32~35°C에서 감압 농축하였다. 그 후 항습장치 내에서 1시간 동안 방치한 후, 유기물을 칭량하고 20 ml의 benzene : ethanol (4 : 1 V/V)에 용해한 후 -20°C 냉동고에 보관하였다. PAHs 분석은 대상 항목을 추출하기 위한 최적의 용매 선정이 매우 중요하다. 따라서, 여지 위에 포집된 입자상 물질로부터 PAH 화합물을 최대 회수할 수 있는 용매의 선택이 필요하다. 문헌에 의하면 methylene chloride와 benzene : ethanol (4 : 1, V/V)은 디젤 차량에서 배출되는 입자상 물질 중 PAH 화합물의 추출에 주로 이용되고 있다(Breuer, 1984; Swarin and Williams, 1980). 본 연구지역은 교통의 요충지로 외곽으로는 시를 통과하는 3개의 국도가 방사형으로 형성되어 있으며, 주요 도로망으로는 경수 산업도로와 수인 산업도로, 신갈~안산간 고속도로 및 8차선의 경부고속도로가 위치해 있다. 일일 교통량은 경부고속도로가 160,356 대/일로 매우 높으며, 국도 및 지방 도로의 이용률도 비교적 높은 것으로 나타났다(수원시 통계 연보, 1994).

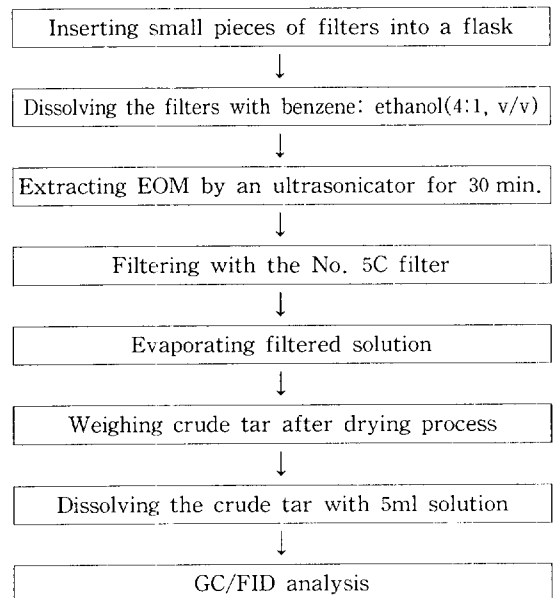


Fig. 1. Flow-diagram of PAHs analysis.

특히, 연구 지역 주변은 고속도로와 산업도로의 발달로 디젤 차량의 통행량이 높기 때문에 본 연구에서는 분진 중 PAHs 추출에 benzene : ethanol (4 : 1, V/V) 용매를 사용하였다.

2.3 GC/FID를 이용한 분석 방법

일반적으로 PAH 화합물 분석에는 HPLC (high performance liquid chromatography) 또는 GC (gas chromatography)가 사용된다. PAH 화합물은 일반 대기 중에 미량으로 존재하며, 많은 이성질체를 가지고 있기 때문에 측정 방법에 따라 오차가 크고 분석 방법 역시 매우 다양하다. 따라서 많은 연구자들은 PAH 화합물 정량화를 위한 포집방법 및 분석 방법을 제시하고 있다. Baek 등 (1991)은 도시 대기 시료 속의 PAH를 분석하기 위한 시료 채취 방법을 개발한 바 있다. 그는 여지와 Tenax 흡착제를 입자상과 가스상

속의 화합물 포집에 사용하였으며, 추출과 정제 과정에서 acetonitrile이 이동상인 HPLC를 사용하였다. May와 Wise (1984)는 대기 중 분진, 디젤 차량의 배출 분진 그리고 콜타르 속의 PAH를 결정하기 위해서 자외선 검출기와 형광검출장치를 병렬로 연결하여 사용하였고, Wise (1988)는 PAH 분석을 위해 capillary 칼럼을 이용한 GC/FID 또는 GC/MS 등을 사용하였다. 본 연구에서는 PAH 화합물 분석을 위하여 GC/FID를 사용하였다. GC/FID의 자세한 운전 조건을 표 1에 나타내었다.

본 연구에서는 PAH 화합물 중 6개의 PAH (FLT, PYR, BAA, CHR, BAP, DBA)를 선정하였으며, 각각의 화합물의 화합명 및 발암 가능성에 대한 내용은 표 2에 나타내었다. 본 연구의 분석 대상인 6개 PAH의 정성·정량분석을 위해 사용된 표준물질은 국내 표준과 학연구소의 화학표준물질 (Chemical Reference Ma-

Table 1. The specification and operating conditions for the gas chromatography.

Variable	Condition
Gas Chromatography	Hewlett Packard 5890 series II, U. S. A.
Detector	Flame Ionization Detector
Injector	Capillary Splitless Mode
Injection Volume	2 μ l
Column	25 m \times 0.2 mm ID, 0.11 μ m film thickness HP-5 Capillary Column, Hewlett Packard, U. S. A.
Carrier Gas	He
Flow Rate	15 ml/min
Detector Temp.	290°C
Injector Temp.	240°C
Temp. Programming	
Initial Temp.	120°C
Holding Time	4 min.
Temp. Programming Rate	13°C/min
Final Temp.	290°C
Holding Time	3 min

Table 2. Nomenclatures and characteristics of identified 6 PAH compounds.

Compound	Empirical Formula	Molecular Weight	Melting Point(°C)	Boiling Point(°C)	C. P*	Abbreviation
Fluoranthene	C ₁₆ H ₁₀	202. 26	168	--	0	FLT
Pyrene	C ₁₆ H ₁₀	202. 26	156	399	0	PYR
Benz(a)anthracene	C ₁₈ H ₁₂	228. 29	162	400	+	BAA
Chrysene	C ₁₈ H ₁₂	228. 30	225	448	+	CHR
Benzo(a)pyrene	C ₂₀ H ₁₂	252. 32	177	--	++	BAP
Dibenzo(a, h)anthracene	C ₂₂ H ₁₄	278. 35	262	--	+	DBA

0: non carcinogen, +: weak carcinogen, ++: strong carcinogen

C. P*: Carcinogenic Potential.

terial, CRM 08-05-001이다.

3. 결과 및 고찰

3.1 PAH의 정량화 평가

PAH 화합물의 정량분석을 위해서 PAH의 회수율과 정확도실험을 실시하였다. 회수율 실험은 분진 추출물 중 선택된 PAH의 정량화를 위해 BAP가 분석된 시료에 기지 농도의 BAP를 첨가(spike)하였다. 같은 양의 BAP을 첨가한 3개의 시료를 분석한 후, spike 된 시료와 진 시료의 농도 차이 값을 구하였다. 차이 값을 spike 값으로 나누어 구한 회수율의 평균 백분율은 99.4%, 표준편차는 1.52, 변동 계수 (change variable; C.V. = S.D. × 100/mean)는 1.53%로 매우 양호한 결과를 표 3과 같이 얻었다. 또한, 정확도 실험은 표 4와 같이 6개의 CRM에서 인증된 평균과 표준편차를 본 실험에서 분석한 값과 비교하여 구하였다. 표준과학연구소에서 제작한 표준물질인 CRM 08-05-001 속의 BAP의 양을 절대 값으로 GC/FID 분석의 내부 표준물질로 사용하였다. GC/FID 분석을 위한 검량용

Table 3. Recovery test of BAP.

Sample	BAP analysed (ng/m ³)		Recovery of BAP	
	solution, (a)	(a)+spike (194.4) (b)	(b)-(a)	((b)-(a)) × 100/194.4 (%)
1	42.48	227.92	185.44	97.39
2	42.44	236.88	194.44	101.02
3	42.53	236.84	194.31	99.95
Mean				99.46
S.D.				1.52
C.V.				1.53

Table 4. Concentration of PAHs in CRM 08-05-001 analyzed by a GC/FID. (unit: μg/m³)

Compounds	Acting Value	RSD	CRM Value	RSD
FLT	0.79 ± 0.11	13.92	0.80 ± 0.20	25.00
PYR	9.13 ± 0.15	1.64	9.11 ± 0.11	1.21
BAA	5.29 ± 0.05	0.95	5.23 ± 0.08	1.53
CHR	4.71 ± 0.09	1.91	4.65 ± 0.08	1.72
BAP	2.88 ± 0.13	4.51	2.79 ± 0.10	3.58
DBA	3.31 ± 0.45	13.60	3.35 ± 0.50	14.93
Mean		5.99		7.99

* RSD was calculated from seven injections. Uncertainty is expressed as ±1 S.D. of an average result calculated from seven times injections.

액을 준비하였고, 각 시료를 7회 주입하여, 6개의 화합물을 대상으로 각각 조사하였다. 그 결과 CRM 결과와 비교하여 95% 유의 수준 범위 내에 있었다.

3.2 포집된 분진 중 PAH의 손실 속도

1994년 이전 시료는 일반 대기 중에 방치 상태로 보관하였기 때문에 PAHs 분석시 휘발 및 붕괴되는 량에 따라 오차를 유발할 수 있다. 따라서 본 연구는 시료의 보관 상태에 따라 발생하는 오차를 보정하고 자료의 복원을 위하여 1994년 1월부터 9월까지 매월 2회 포집한 총 18장의 여지를 이용하여 일반 대기 중에 방치한 시료 중 휘발 및 붕괴에 의한 PAH 화합물의 손실 속도를 산출하였다. 각 여지는 4등분하고 다음과 같이 보관 상태를 달리하였다. 즉, 1) 즉시 냉동보관, 2) 4일간 상온에 방치한 후에 냉동 보관, 3) 한달 간 상온 방치 후 냉동 보관, 4) 1년 이상 상온에 방치 후에 냉동 보관하였다. 각 여지는 앞에 기술한 전처리 과정의 전반부를 거친 후, Sep-Pak C₁₈ cartridge (millipore, Waters Associates)를 이용한 고체상 추출법 (Solid Phase Extraction; SPE)으로 PAH를 추출하였다.

각각의 PAH 화합물의 보관 상태를 달리하고 분석한 결과를 그림 2에 제시하였다. 6개 PAH 중 여지를 포집 직후에 항량하고 -20°C에 보관하고 분석한 것을 기준으로 비교했을 때, 실온에서 4일간 방치한 경우 CHR이 56.7%가 붕괴되었고, 30일까지 방치하였을 경우 BAA가 84.2%가 붕괴되었으며, 1년 이상 실온에서 방치했을 경우 대부분의 PAH가 붕괴되었다. 그리고 축합환이 작고 시간이 경과될수록 손실율이 다소 빠른 경향을 보였다. 그리고 PAH 손실은 1차식으로 생각해 볼 수 있다. 즉, PAH 감량은 어떤 시간에 남아 있는 PAH 양에 비례하므로 시간에 따른 손실 속도를 표현할 수 있다.

$$dL/dt = -\alpha L \quad (1)$$

여기서, dL/dt = PAH 손실 속도, day⁻¹
 L = 잔존 PAH 농도, mass volume⁻¹
 α = PAH 손실 속도 상수, day⁻¹

만약, $t=0$ 일 때 $L=L_0$ 라고 가정하고 (여기에서 L_0 는 초기 PAH 농도), 식 (1)를 적분하면

$$L = L_0 e^{-\alpha t} \quad (2)$$

만약, 특정 기간 (t)에 PAH 손실 농도를 y 라고 가정하면,

$$L_0 = L + y$$

(3)

식(3)을 식(2)에 대입하면, $y = L_0(1 - e^{-\alpha t})$ 이다. 이를 상용로그 형태로 바꾸면, $y = L_0(1 - 10^{-\beta t})$ 이며, $\beta = \alpha/2.3$ 이다.

PAH 감량은 주변 공기질 상태, 압력, 습도, 방치 기간 등에 영향을 받으며, 손실 속도 상수의 크기에 영향을 받는다. 손실 속도 상수 β 와 최종 PAH 농도 L_0 를 결정하기 위한 여러 가지 접근법이 있는데, 그 중 Thomas 방법 (Benfield and Randall, 1980)을 사

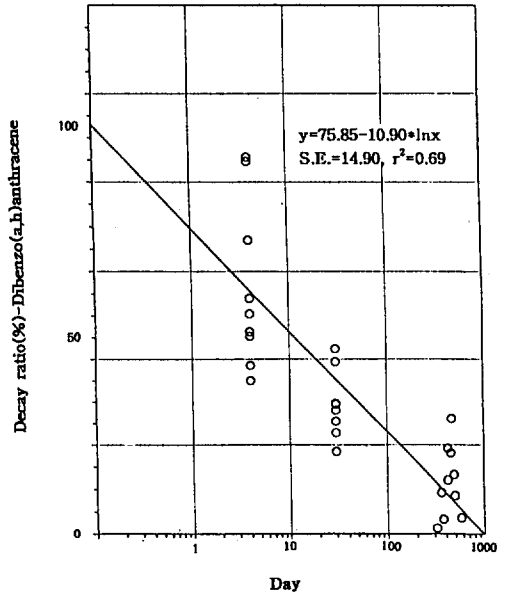
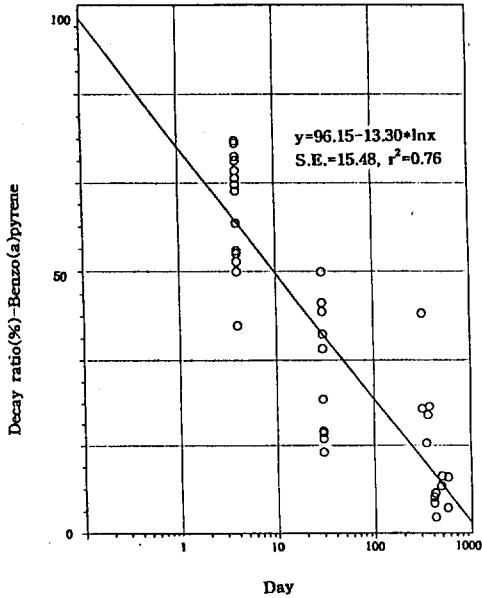
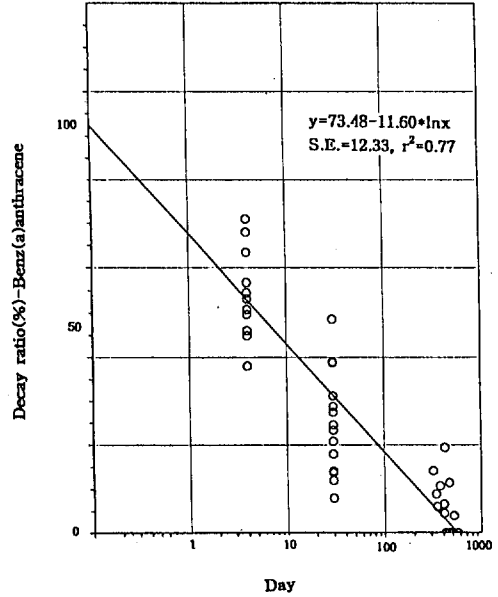
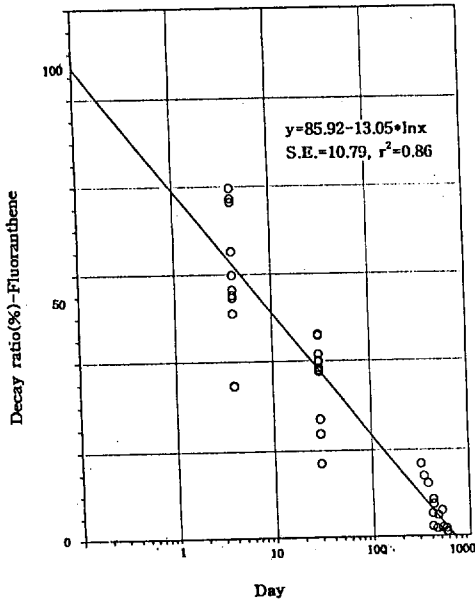


Fig. 2. Decay tendency for 6 PAHs at the room temperature with increasing time.

용하였다. 즉,

$$(t/y)^{1/3} = (2.3\beta L_u)^{-1/3} + [(\beta)^{2/3} / 3.43(L_u)^{1/3}]t \quad (4)$$

여기에서, y = 특정 시점(t)의 PAH 손실 농도, mass volume⁻¹

β = 밀이 10인 손실 속도 상수, day⁻¹

L_u = 최종 PAH 농도, mass volume⁻¹

PAH 농도의 손실 속도 상수(β)를 계산한 결과, FLT이 $1.86 \times 10^{-2}/\text{day}$, PYR이 $18.98 \times 10^{-2}/\text{day}$, BAA이 $3.43 \times 10^{-2}/\text{day}$, CHR이 $2.89 \times 10^{-2}/\text{day}$, BAP이 $1.92 \times 10^{-2}/\text{day}$, 그리고 DBA이 $0.68 \times 10^{-2}/\text{day}$ 으로 나타나 PYR이 가장 빠르게 감량되고, DBA이 가장 느리게 감량되는 것으로 나타났다. 위의 식에 대입하여 구한 PAH 농도에 관한 손실 속도 상수와 손실 속도식은 표 5와 같다.

Table 5. The decay rate constant (β) and formula of PAH concentration by period.

PAH	$\beta(\text{day}^{-1})$	Formula
FLT	1.86×10^{-2}	$y = 0.31(1 - 10^{-0.0186t})$
PYR	18.98×10^{-2}	$y = 13.77(1 - 10^{-0.1898t})$
BAA	3.43×10^{-2}	$y = 5.38(1 - 10^{-0.0343t})$
CHR	2.89×10^{-2}	$y = 2.55(1 - 10^{-0.0289t})$
BAP	1.92×10^{-2}	$y = 0.74(1 - 10^{-0.0192t})$
DBA	0.68×10^{-2}	$y = 1.96(1 - 10^{-0.0068t})$

3.3 PAH의 농도 결정

PM-10 중 6개 PAH 화합물을 연도별 분석 결과를 표 6에 제시하였다. 이 결과는 그림 2에 나타난 기간별 PAH의 손실율에 대한 회귀식을 사용하여 1990년 9월부터 1993년 6월까지의 자료들을 보정한 값이다. 6개 PAH 화합물의 연도별 분포는 일정하지 않았으며, 전년도를 통해 4-ring의 BAA와 5-ring의 BAP와 DBA의 농도가 높게 검출되었다. 일반적으로 5-ring의

BAP와 DBA는 디젤 차량에서 주로 배출되는 화합물로서 연구 지역이 경부고속도로의 근접 지역에 위치하므로서 차량배기 가스에 포함된 PAH 화합물의 영향을 받는 것으로 사료된다. PAH 화합물의 연구 기간 동안의 평균, 최저, 최고값을 그림 3에 나타내었다. 6개 PAH 화합물의 평균 농도 범위는 0.41 ng/m^3 부터 3.83 ng/m^3 으로 다른 연구 지역의 결과와 유사한 농도 범위를 보이고 있다(백성욱 등, 1995; Venkataraman and Friedlander, 1994).

PAH 화합물의 계절별 평균 농도는 여름철보다 겨울철에 높은 농도를 보였다(그림 4). 여름철 PAH 화합물의 농도 범위는 0.30 ng/m^3 부터 1.93 ng/m^3 이며, 겨울철 농도 범위는 0.33 ng/m^3 부터 4.42 ng/m^3 이다. PAH 화합물의 계절별 농도 변화는 많은 연구에서 보고되고 있으며, 기상 상태, 광화학 소멸, 가스상-입자상 PAH 분율 등을 설명하고 있다(Pistikopoulos *et al.*, 1990; Masclat *et al.*, 1986). 일반적으로 여름철 기온은 겨울철 기온보다 평균 20°C 에서 25°C 높다. 가스

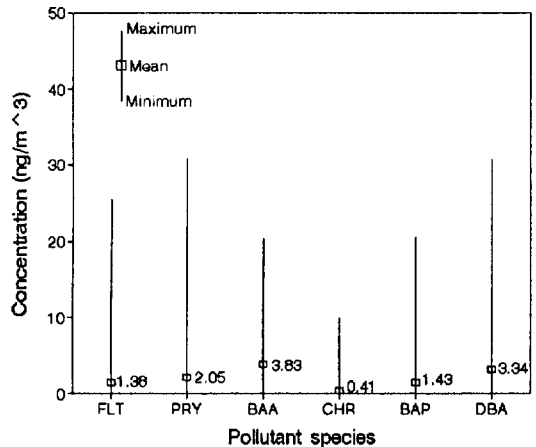


Fig. 3. Ambient concentration distribution of PAH in Suwon area.

Table 6. Annual concentration trend of PAHs in Suwon area.

(unit : ng/m³)

Years	Number of Sample	FLT	PRY	BAA	CHR	BAP	DBA
1990	11	1.47	0.00	5.73	0.17	0.58	7.31
1991	36	0.04	0.00	5.73	0.21	1.24	5.47
1992	22	1.04	0.04	3.30	0.10	2.54	3.47
1993	55	2.46	1.79	2.03	0.07	1.18	0.70
1994	18	1.17	10.67	5.04	2.43	1.78	4.55

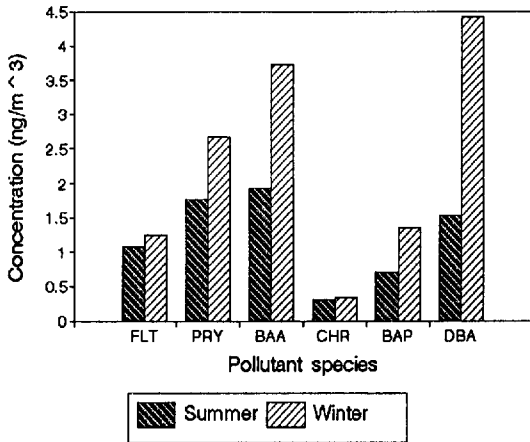


Fig. 4. Ambient concentration of PAH in Suwon area during summer and winter.

상과 입자 상태의 PAH 분율은 대기 온도, 대기 분진 농도와 각각 화합물의 증기압의 함수이다 (Pankow, 1991, 1987). 여름철의 높은 대기 온도는 가스상으로 존재하는 반휘발성 화합물 (분자량 202~228)의 분율을 증가시키는 결과를 초래한다. 따라서, 여름철의 높은 기온은 PAH 화합물의 반응속도를 증가시키며, 상대적으로 여름철 농도가 겨울철 보다 낮은 농도를 나타내게 된다.

4. 결 론

대기오염 물질 속에 분자식 구조가 비슷한 다환방향족 탄화수소를 분석하기 위해서 PM-10 HVAS를 사용하여 1990년 9월부터 1994년 9월까지 분진을 채취한 후 GC/FID를 사용하여 PAHs를 분석하였다. 대기 중에 존재하는 PAH의 분석방법은 원칙적으로 대기 부유분진의 포집 및 정성, 정량평가 등의 단계로 이루어진다. PAH의 분석 자료를 평가할 때, 분석 방법의 종류, 자료의 재현성, 시료의 보존 방법에 따라서 측정값의 변화가 있으므로 각별한 주의가 필요하다. 따라서 합리적인 분석방법을 찾기 위해 정밀도, 회수율, 손실률 등의 실험을 체계적으로 수행하였으며, 상온에서 포집된 분진 중 PAH에 대한 손실 속도를 추정하였다.

수원 지역 PM-10 중 6개 PAH 화합물의 측정 및 분석한 결과 실온에서 4일 동안 방치한 CHR이 56.7%가 손실되었고, 30일까지 방치했을 경우는 BAA가 84.2%가 손실된 것으로 나타났으며 장기간 실온에서 방치했을 경우는 대부분의 PAH가 다량 손실되었다. 이러

한 손실도를 조사하고 6개 PAH에 대한 손실속도를 최종적으로 추정하였다. 손실 속도상수(β)를 계산한 결과, PYR은 $19.0 \times 10^{-2}/\text{day}$ 로 빨리 붕괴되는 반면, DBA는 $0.7 \times 10^{-2}/\text{day}$ 로 느리게 붕괴되었다. PM-10 중 6개 PAH 화합물을 연도별 분석 결과 전년도를 통해 자동차 및 디젤 차량에서 주로 배출되는 4-ring의 BAA와 5-ring의 BAP와 DBA의 농도가 높게 검출되었다. 6개 PAH 화합물의 평균 농도 범위는 0.41 ng/m^3 부터 3.83 ng/m^3 이었다. PAH 화합물의 계절별 농도는 여름철 PAH 화합물의 농도 범위는 0.30 ng/m^3 부터 1.93 ng/m^3 이며, 겨울철 농도 범위는 0.33 ng/m^3 부터 4.42 ng/m^3 으로 여름철보다 겨울철에 높은 농도를 보였다.

이상과 같이 수원 지역에서 실시된 PAH 화합물의 농도 분석은 유해 대기오염 물질의 대기 중 농도 변화에 대한 자료를 바탕으로 앞으로 일반 대기 중 PAH 화합물에 대한 구체적인 오염원의 확인 및 기여도 평가를 위해 수용모델 등의 연구가 병행되어야 한다.

감 사

본 연구는 1993년도 학술진흥재단 연구비의 일부 보조로 수행되었음을 밝힙니다. 본 연구에 많은 도움을 주신 서울시 보건환경연구원 김민영 과장님, 경희대 화학과 이승한 교수님, 환경학과 손정화 군에게 깊은 감사를 드립니다.

참 고 문 헌

김성천 (1996) 강하분진 중 금속원소의 침착과 부유분진 중 PAH 농도에 관한 연구, 경희대학교 박사 학위 논문.
 백성욱, 김기남, 최진수 (1995) HPLC와 형광검지기를 이용한 대기분진중 다환방향족탄화수소의 농도 측정, 대한환경공학회지, 17(1), 85-99.
 통계청 (1994) 수원시 통계연보.
 과학기술처 (1992) 돌연변이원성을 지표로한 대기부유분진의 평가, 97-110pp.
 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, J. Water Air & Soil Pollution, 60(3), 279-300.
 Benner, B.A., G.E. Gordon, and S.A. Wise

- (1989) Mobile source of atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons: a roadway tunnel study, *Environ. Sci. Technol.*, 23(10), 1269-1277.
- Benfield, L.D. and C.W. Randall (1980) Biological process design for wastewater treatment., Edited by B. Steven, Prentice-Hall, Inc., Englewood Cliffs, N.J., 62-77.
- Breuer, G.M.(1984) *Anal. Lett.*, 17, 1293-1306.
- Broddin, G., W. Cautreels, and K.A. Van Cauwenberghe (1980) Extraction of spiked versus native PAH from heterogeneous environmental samples using supercritical fluid extraction and sonication in dichloromethane, *Anal. Chem.*, 65, 1497-1505.
- Daisey, C., C. Allen, G. McGarrity, T. Altherholt, J. Louis, L. McGeorge, and P. Lioy (1986) Effects of filter type on the organic composition and mutagenicity of inhalable particulate matter, *Aerosol Sci. Technol.*, 5, 69.
- Li, C.K. and R.M. Kamens (1993) The use of polycyclic aromatic hydrocarbons as source signatures in receptor modeling, *Atmos. Environ.*, 24A(4), 523.
- Lutz, W.K. and J. Schlatter (1993) The relative importance of mutagens and carcinogens in the diet. *Pharmacol. Toxicol.*, 72, 104-107.
- Masclat, P., G. Mouvier, and K. Nokolaou (1986) Relative decay index and source of polycyclic aromatic hydrocarbons, *Atmos. Environ.*, 20(3), 439.
- May, W.E. and S.A. Wise (1984) Liquid chromatographic determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in air particulate extracts, *Anal. Chem.*, 56, 2129-2134.
- McDow, S.R., Q.R. Sun, M. Valentiainen, Y.S. Hong, Y.L. Yao, T. Fister, R.Q. Yao, and R.M. Kamens (1994) Effect of composition and state of organic components on PAH decay in atmospheric aerosols, *Environ. Sci. Technol.*, 28(12), 2147-2153.
- Menichini, E.(1992) Urban air pollution by polycyclic aromatic hydrocarbons: levels and source of variability, *The Sci. of the Total Environ.*, 116, 109-135.
- Menzie, C.A., B.B. Potocki, and J. Santodonato (1992) Exposure to carcinogenic PAHs in the environment, *Environ. Sci. Technol.*, 26(7), 1278-1284.
- Miguel, A.H. and P.A.P. Pereira (1989) Benzo(k)fluoranthene, benzo(ghi)perylene and indeno(1,2,3-cd)pyrene: new tracers of automotive emissions in receptor modeling, *Aerosol Sci. Technol.*, 10(2), 292.
- Mitra, S. and B. Ray (1995) Patterns and sources of polycyclic aromatic hydrocarbons and their derivatives in indoor air, *Atmos. Environ.*, 29(22), 3345-3356.
- Pankow, J.F.(1987) Review and comparative analysis of the theoris on partitioning between gas and aerosol particulate phase in the atmosphere, *Atmos. Environ.*, 21(11), 2275.
- Pankow, J.F.(1991a) Common γ -intercept and single compound regression of gas-particle partitioning data vs $1/T$, *Atmos. Environ.*, 25A(10), 2229.
- Pistikopoulos, P., P. Masclat, and G. Mouvier (1990) A receptor model adapted to reactive species: polycyclic aromatic hydrocarbons; evaluation of source contribution in an open urban site-I. particle compounds, *Atmos. Environ.*, 24A(5), 1189.
- Rogge, W.F., L.M. Hildemann, M.A. Mazurek, G.R. Cass, and B.R.T. Simoneit (1991) Source of fine organic aerosol: I. Charbroilers and meat-cooking operations, *Environ. Sci. Technol.*, 25(6), 1112.
- Swarin, S.A. and R.L. Williams (1980) Liquid chromatographic determination of Benzo(a)pyrene in diesel exhaust particulate: verification of the collection and analytical methods, in *Polynuclear Aromatic Hydrocarbons: Physical and Biological Effects*, Edited by A. Bjorseth and Dennis, Battelle Press, 771-790.
- Van Vaeck, L., and K.A. Van Cauwenberghe (1984) The gas-particle distribution of organic aerosol constituents; measurement of the volatilization artefact in Hi-

Vol cascade impactor sampling, *Atmos. Environ.*, 18, 417-430.

Venkataraman, C. and S.K. Friedlander (1994) Source resolution of fine particulate polycyclic aromatic hydrocarbons using a receptor model modified for reactivity, *J. Air & Waste Manage. Assoc.*, 44, 1103-1108.

Westerholm, R., J. Almen, H. Li, U. Rannug, K.E. Egeback, and K. Gragg (1991) Chemical and biological characterization of particulate-, semivolatile-, and gas-phase-associated compound in diluted heavy-duty diesel exhausts: a comparison of three different semivolatile-phase samplers, *Environ. Sci. Technol.*, 25, 332-338.

Westerholm R., J. Almen, H. Li, U. Rannug, and A. Rosen (1992) Exhaust emissions from gasoline fuelled light duty vehicles operated in different driving conditions: a chemical biological characterization, *Atmos. Environ.*, 26(B), 79-90.

Wise, S.A. (1988) Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in a coal tar, Standard reference material, *Anal. Chem.*, 60, 887-894.