

[報 文]

## 대기 중 다환방향족 탄화수소류의 오염도 변화 특성

정 용 · 박성은 · 황만식 · 홍지연

연세대학교 환경공해연구소 위해성 평가연구소

### Variations and Trends in Concentrations of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in Air

Yong Chung, Seongeun Park, Mansik Hwang and Jiyeon Hong

*Dept Risk Assessment and Management, Institute for Environmental Research  
Yonsei Univ. C.P.O. Box 8044 Seoul, Korea*

#### ABSTRACT

Ambient air levels of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) are of concern because of their potential for adverse health effects including transformation of some of these substances to mutagens and carcinogens by mammalian microsomal enzyme system. Airborne particulate samples were collected by a conventional high volume sampler and by an Anderson cascade impactor on 2 to 3 days in each month over a period of 1 year at a representative site of the heavy traffic area of Seoul from September 1994 to August 1995. Ten individual PAHs in sizable air particulates of each stage of two months were separated and analyzed by gas chromatography/mass spectrometry.

As a results of analysis, the gross concentrations of PAHs in the fine and coarse particles were higher in the winter month than in the spring, followed in descending order by in the fall and summer. In a study of dependency of 10 PAHs compounds on size distribution of particles at heavy traffic area found that about 85% of the total PAHs content was associated with particles less than 2.0  $\mu\text{m}$  (fine particles) in diameter of winter sampling period, while 79% were associated with this size fraction during summer period. In according to the mean concentrations of the 10 PAHs in 7 size classification from  $<0.38$  to  $\geq 10.1$ , the size was the smaller, PAHs concentration was the higher. Thus it was found that PAHs concentration was greatly affected by air particle size.

Annual mean benzo(a)pyrene equivalents was 5.88  $\text{ng}/\text{m}^3$  and obtained by applying toxic equivalency factor developed by Nisbet and Lagoy.

#### 서 론

도시의 대기분진에는 유기물질의 불완전 연소에서

생성되는 다환방향족 탄화수소류(polycyclic aromatic hydrocarbons; 이하 PAHs)가 미량 분포하고 있으며, 이러한 PAHs는 인체에 암을 유발하는 것으로 알려져 관심의 대상이 되어 왔다.

대기분진 중의 PAHs는 주로 화석연료의 연소와 차량에 의한 디젤, 가솔린의 연소 또는 소각, 난방연료로부터 생성되어 배출된다. 도시지역의 경우 PAHs는 주로 차량 연료의 연소에 의해 발생되어 분포하게 된다.

PAHs는 대기 중에서 변화되거나 회석되지 않고 상당히 먼 거리까지 이동하며,<sup>1)</sup> 상대적으로 증기압이 높은 물질은 대개 90% 이상이 가스상 물질로 존재하나 증기압이 낮은 물질은 분진등에 흡착되어 호흡을 통해 폐기관지 깊숙히 침투된다. 특히 2.0  $\mu\text{m}$  이하의 입자에 흡착되어 장시간 폐포에 잔류되며, 입자에서 분리되어 호흡기계 조직과 반응하여 인체에 해를 끼치게 되기 때문에 그동안 분진과 같은 입자상 물질에서의 연구가 많이 진행되어왔다.<sup>2)</sup> 인체 내에서의 PAHs는 일부 물질의 특정구조로 인해 생성되는 중간물질인 diol epoxide의 이성질체가 PAHs 독성의 원인물질로 알려지고 있으며, 특히 benzo(a)pyrene 대사물질인 7,8-diol-9,10-epoxide는 PAHs 대사물질 중 가장 독성이 강한 것으로 보고되고 있다.<sup>3)</sup>

이러한 PAHs는 수백가지의 화합물이 혼합되어 존재하는 대표적인 복합물질로써 현재까지 PAHs개개 물질에 대해 인체의 발암위해도를 평가할 수 있는 방법은 없다. 다만, PAHs 가운데 지금까지 가장 많은 연구가 되어 온 benzo(a)pyrene을 지표로 하여 발암위해도를 평가해 볼 수 있으며, 독성 상대계수(toxic equivalency factor, TEF)를 이용하여 PAHs 복합물질의 특성을 보다 더 고려해 볼 수 있는 정도이다. TEF 접근법은 측정된 PAHs의 농도에 각각 benzo(a)pyrene을 기준으로 하는 독성상대계수를 적용한 뒤 benzo(a)pyrene 농도에 해당 하는 benzo(a)pyrene equivalents (TEQs)를 구하는 방법으로 복합물질의 위해도를 평가하는 용량-상가방법의 일종이다.<sup>4)</sup>

대기오염으로 인한 인체의 위해를 보다 정확히 예측하기 위해서는 현재의 오염상황을 바탕으로 하는 노출평가가 제대로 이루어져야 하며, 이것은 대기질의 오염물질에 대한 허용수준과 관리목표치를 제시할 수 있는 위해성평가의 중요한 자료가 된다.

노출평가 과정에서 외국의 경우 측정된 대기 중의 PAHs 농도는 1950년대부터 1970년 중반까지는 단지 몇몇 물질을 대상으로 측정하였는데, 주로 PAHs

의 지표로서 benzo(a)pyrene의 농도가 주된 대상이었으며,<sup>5)</sup> 이후에는 자동차나 가정난방 등과 같은 특정 오염원,<sup>6)7)8)</sup> 지역적·계절적 변화에 따른 농도변화 등과 같은 많은 연구가 이루어졌다.

우리 나라에서는 서울시 대기 중 benzo(a)pyrene의 오염도가 1970년대 후반에 처음으로 조사된 것을 시작으로 하여 수 십종의 PAHs 화합물이 대기 중에서 존재함이 밝혀졌고 이로 인한 인체위해가 허용수준(acceptable risk)을 넘어서는 것으로 평가되었다.

이번 연구에서는 부유분진 중 PAHs의 특성을 알고자 대표적인 대도시인 서울의 교통밀집지역에서 연중, 월별, 계절별 PAHs의 농도분포를 조사하고자 하였으며, 부유분진의 위해성은 입자의 크기에 따라 인체의 영향이 다르기 때문에 입경별의 농도분포 특성을 보고자 하였다.

## 연구 및 방법

### 1. 분진의 채취 및 유기물의 추출

분진시료의 채취는 도시의 특성을 잘 나타내는 곳으로 상업 및 교통혼잡지역인 신촌의 도로주변 6층 건물위에서 포집하였다. 사용된 분진 포집기는 7단계의 분진입경으로 구분하여 포집되는 하이볼륨 에어 샘플러(Anderson Sierra-352, USA)를 이용하여 채취하였다. 분진시료의 채취기간은 1994년 9월부터 1995년 7월까지 매달 2회씩, 48시간(주중) 또는 72시간(주말)을 주기로 하여 채취하였고, 포집된 대기분진은 그 입경의 크기에 따라 분류하고, PAHs 각 물질의 정량한계를 고려하여 각 달의 분진 2회분을 합하여 각 단별로 추출하였다. 여지는 적합한 추출용매인 dichloromethane을 첨가하여, ultrasonicator로 추출 후 정량하기전 최종 부피를 2ml로 하였다.<sup>9)</sup>

### 2. 다환방향족 탄화수소류의 정량분석

PAHs 10  $\mu\text{g}/\text{ml}$  dichloromethane 혼합용액 2  $\mu\text{l}$ 를 GC/MSD(scan mode)에 주입하여 최적의 분리조건을 구하고, 각 PAHs의 질량스펙트럼을 얻은 후 각각의 PAHs에 따라 분자이온과 특성이온을 선택하여 SIM(Selected Ion Monitoring)방법과 macro program을 작성하였다. GC/MSD로 분석

할 경우 분석기기의 mass calibration과 tuning이 필요한데, 본 기기 system에서는 표준물질인 perfluorotributylamine (PFTBA)를 사용하여 m/z 69를 base peak로 하여 m/z 219와 m/z 502가 각각 50%와 5% 정도를 유지하도록 하였다.

본 연구에서 정량한 PAHs는 방향족 고리 (ring)가 4개인 fluoranthene으로부터 고리가 5개인 dibenzo(a,h)anthracene까지 총 10종이었다. 분자량이 같은 이성질체가 많고 그들의 fragment 이온들도 같기 때문에 질량분석기 (MSD)를 사용하기 위해서는 분리도가 좋아야 한다. 이러한 GC 분리에서 가장 큰 영향을 미치는 요인은 각 화합물의 분자량과 증기압의 차이이다. 표준물질을 가지고 Oven 온도조건과 시간을 변화시키고 유속을 일정하게 유지 (EPC: electronic pressure control)하여 최적의 분석조건을 설정하였다.

분석에 사용된 분리관 (column)은 비극성인 HP-

5MS (30 m × 0.25 mm I.D., 0.25 μm film thickness)를 사용하였고, 운반기체 (carrier gas)는 He를 사용하였으며, 유속은 0.8 ml/min (EPC constant flow mode)를 유지하였다. 시료주입 방법은 대상물질의 농도가 낮아 splitless mode를 사용하였고, 분석조건은 다음과 같다.

정량분석에 사용된 표준물질 (Supelco사)은 PAHs 표준혼합용액 (2000 ppm; 50 : 50 methanol : benzene)을 사용하였고, 검량선을 작성하기 위해 25, 50, 100, 250, 500, 1000, 1500 ppb의 농도

**Table 3.** Selected ions for GC/MSD SIM method

Start time(min)	Selected Ion(m/z)
9	128 64 152 76 154 77 166 83 139
14	178 89 202 101 76
21	228 114 252 126
30	276 138 139 278

**Table 1.** GC-MS condition for polycyclic aromatic hydrocarbons analysis

GC/MS	: Hewlett Packard HP 6890 series, HP 5972 MSD		
Column	: Supelco HP-5 MS (30 m × 0.25 mm I.D., 0.25 mm film thickness)		
Injection temp.	: 280°C		
Oven temp.	: 15°C/min	5°C/min	
	50°C	→ 230°C	→ 260°C (5 min)
	10°C/min		
		→ 310°C (3 min)	
Injection volume	: 2 μl		
Column head pressure	: 20 psi		
Run time	: 29 min		
Splitless mode			

**Table 2.** Retention times, molecular ion (M<sup>+</sup>) and selected ions of PAHs

No.	Compounds	Formula	Molecular Weight	V.P.	Retention time(min)	M <sup>+</sup>	Selected Ions
1	Fluoranthene	C16H10	202.26	9.2 × 10 <sup>-6</sup>	11.27	202.08	202 101
2	Pyrene	C16H10	202.26	4.5 × 10 <sup>-6</sup>	11.70	202.08	202 101
3	Benzo(a)anthracene	C18H12	228.29	2.1 × 10 <sup>-7</sup>	14.76	228.09	228 114
4	Chrysene	C18H12	228.29	6.4 × 10 <sup>-9</sup>	14.88	228.09	228 114
5	Benzo(b)fluoranthene	C18H12	252.31	5.0 × 10 <sup>-7</sup>	18.49	252	252 126
6	Benzo(k)fluoranthene	C18H12	252.31	1.0 × 10 <sup>-9</sup>	18.60	252	252 126
7	Benzo(a)pyrene	C18H12	252.31	5.6 × 10 <sup>-9</sup>	19.84	252	252 126
8	Indeno(1,2,3-cd)pyrene	C20H12	276.34	1.0 × 10 <sup>-10</sup>	23.35	276	276 138
9	Benzo(g,h,i)perylene	C16H10	276.34	-	23.47	276	276 138
10	Dibenzo(a,h)anthracene	C16H10	278.33	1.0 × 10 <sup>-10</sup>	23.93	278	278 139

V.P. : vapor pressure (mmHg)

로 검량선을 작성하였으며 작성결과 R<sup>2</sup> 값의 범위가 98~100% 범위를 보였다.

### 3. 정확도 검증

본 시료를 분석하기에 앞서 도시지역의 분진에 일정한 PAHs가 함유되어 있는 표준물질인 Standard Reference Material (SRM1649: urban dust/organics)를 구입하여 분석함으로써 본 실험의 QC (quality control) test를 수행하였다.

US NIST의 표준물질 SRM1649를 분석한 결과를 Table 4에 나타내었다.

SRM1649에 농도(Certified concentration)가 명시되어 있는 benzo(a)anthracene, benzo(a)pyrene, benzo(g,h,i)perylene, indeno(1,2,3-cd)pyrene 및 fluoranthene 등 5가지 물질과 참고농도(reference concentration)로 보고되어 있는 PAHs 중 본 실험의 분석대상이 아닌 triphenylene과 측정되지 않은 dibenzo(a,h)anthracene을 제외한 모든 PAHs가 검출되었다. 농도가 명시된 5가지 PAHs들은 target value의 68~89%로 측정되었고 benzo(a)anthracene은 67.9%로 이중 가장 낮은 값으로 측정되었다. SRM1649에 참고농도로 나타낸 나머지 PAHs의 농도를 비교한 결과 102~118%의 범위를 나타내고 있어 비교적 정확한 결과를 보여주고 있었다. 검출된 9종의 PAHs의 상대표준편차값도 3.0~12.6%의 범위로 상당히 재현성 있는 결과를 나타내고 있다.

## 결과 및 고찰

### 1. 연중 및 월별 PAHs 오염특성

물질별 PAHs의 전체평균농도(기하평균)를 보면 조대입자에서보다 미세입자에서 각 물질의 전체농도 중 80~99%(4.0~9.9배)로 대부분의 농도를 차지하여 미세입자의 PAHs 농도가 전체 농도 중 높은 기여율을 보였다(Fig. 1). PAHs의 농도는 조대입자보다 미세입자에서 더 많이 함유되어 있으며 독성도 더 강한 것으로 알려져 있는데,<sup>10)</sup> 특히 미세입자에서 PAHs 가운데 benzo(b)fluoranthene의 농도가 2.46 ng/m<sup>3</sup>으로 가장 높았고, 다음으로 2.33 ng/m<sup>3</sup>의 농도를 보인 indeno(1,2,3-cd)pyrene이었다. Benzo(k)fluoranthene과 dibenzo(a,h)anthracene의 경우 조대입자에서는 대부분 검출되지 않았고 benzo(a)pyrene 등은 다른 물질들에 비해 낮은 농도를 보였다.

2.0 μm 입자를 기준으로 하여 조대입자와 미세입자에서의 PAHs 농도를 월별로 비교하여 보면, 전반적으로 조대입자와 미세입자의 월별 분포는 다른 형태를 띄고 있음을 알 수 있다(Fig. 2). 특히 조대입자에서는 95년 2월에 다른 달보다 높은 농도를 보였으며, 미세입자에서는 94년 12월에 가장 높은 농도를 보였고 95년 1월, 2월에 비교적 높은 농도를 보였다.

조대입자에서 benzo(a)pyrene의 농도는 0.20 ng/m<sup>3</sup> 내외의 낮은 농도를 보이다가 2월에 0.91

Table 4. The analytical results of NIST SRM1649 (air particulates)

(unit : μg/g)

PAHs	Certified value	This work		Precision RSD(%)	Accuracy (%)
		Mean	Range		
Fluoranthene	7.1 <sup>b)</sup>	6.3	5.9~6.9	6.5	88.7
Pyrene	7.2 <sup>c)</sup>	7.4	6.6~8.2	11.2	102.4
Benzo(a)anthracene	2.6 <sup>b)</sup>	1.8	1.4~2.0	8.6	67.9
Chrysene	3.6 <sup>c)</sup>	4.3	3.8~4.6	7.8	118.2
Benzo(b)fluoranthene	6.2 <sup>c)</sup>	6.5	5.8~6.9	6.2	105.0
Benzo(k)fluoranthene	2.1 <sup>c)</sup>	2.4	2.1~2.9	12.6	113.9
Benzo(a)pyrene	3.0 <sup>b)</sup>	2.3	2.1~2.5	4.3	76.4
Indeno(1,2,3-cd)pyrene	3.3 <sup>b)</sup>	2.5	2.0~3.0	9.6	75.6
Dibenzo(a,h)anthracene	* <sup>d)</sup>	-	-	-	-
Benzo(g,h,i)perylene	4.5 <sup>b)</sup>	3.7	3.0~4.4	3.0	82.0

a) n=6 b) certified value (by GC/FID) c) reference value d) not reported

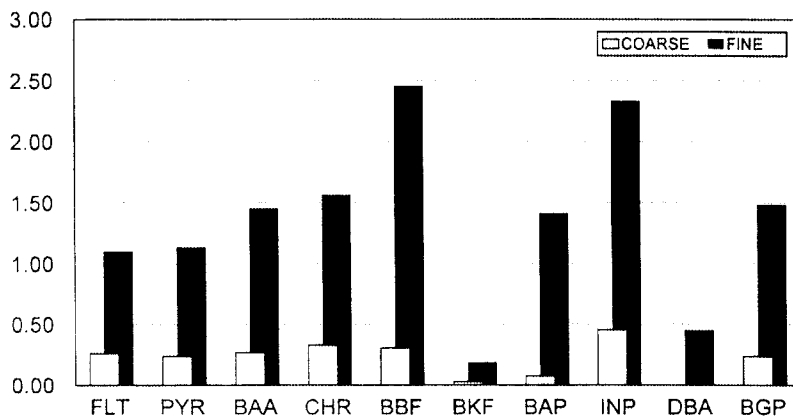


Fig. 1. The individual PAHs concentration of fine and coarse particulates.

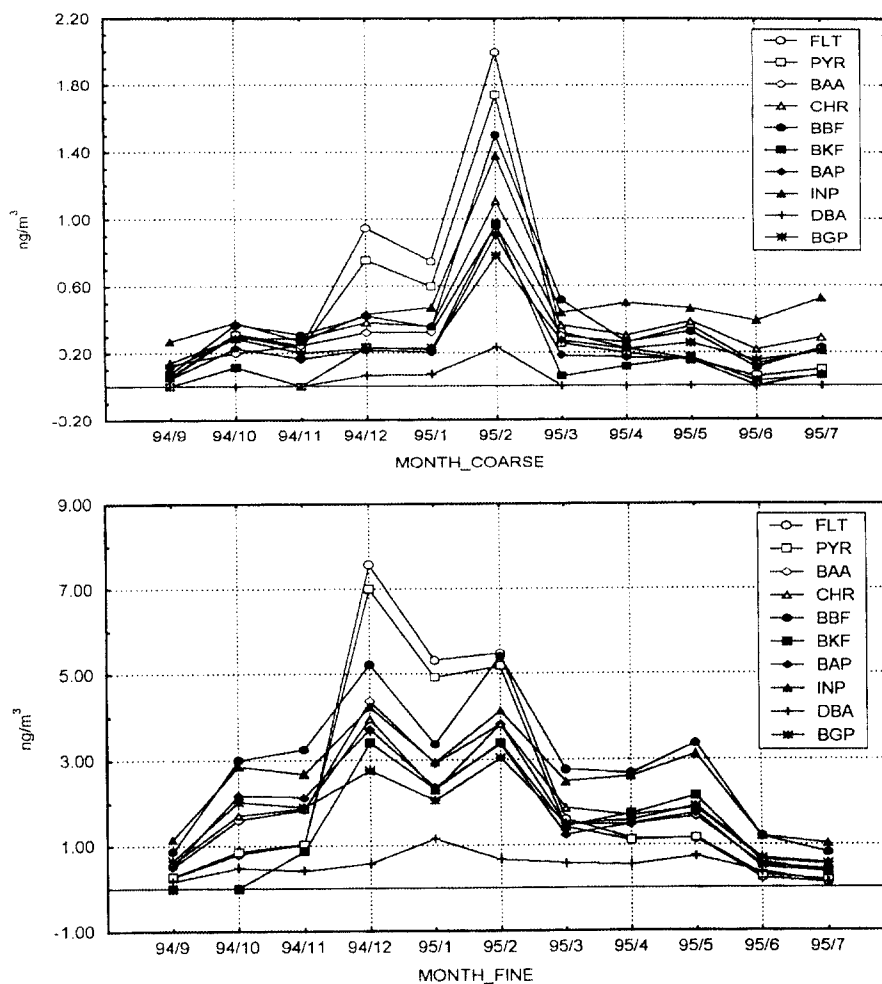


Fig. 2. The monthly variation of PAHs concentration of in fine particulates.

ng/m<sup>3</sup>으로 농도가 높아졌으며, 이와 같은 양상은 다른 물질에서도 공통된 현상이었다. 미세입자에서는 12월과 2월에 비슷한 양상을 보였으며 각 물질에서의 증가된 농도의 폭이 조대입자에 비해 매우 컸다.

4개의 벤젠 고리(228 amu)를 가진 fluoranthene, pyrene, chrysene과 benzo(a)anthracene의 경우 기온이 25°C에서 전체농도 중 많은 양이 가스상으로 존재하게 되며 이러한 gas-particle partitioning은 대기 중 오염물질의 농도, 개개 물질의 증기압, 전체 particle의 표면적에 의해 좌우된다. 그리고, 252 amu 이상의 benzo(b)fluoranthene, benzo(k)fluoranthene, benzo(a)pyrene, dibenzo(a, h)anthracene, benzo(g, h, i)perylene와 indeno(1, 2, 3-cd)pyrene의 경우 가스상태보다는 particle에 대부분이 흡착되어 존재하게 된다.<sup>13)</sup> Fig. 2에서 기온이 낮은 12, 1, 2월에 다른 달보다도 현저히 PAHs 농도가 높아짐을 볼 수 있는데 이러한 농도의 증가는 증기압이 높은 4-ring을 가진 PAHs 뿐만 아니라 증기압이 낮은 252 amu 이상의 분자량을 가진 물질들도 함께 증가함을 볼 수 있다. 이와 같이 12, 1, 2월의 농도의 증가는 기온의 변화에 의한 것 뿐만 아니라 실제로 오염물질의 증가(난방연료 또는 교통량의 증가 등)로 인한 것임을 예상할 수 있다.

Fig. 3에서는 각 월별로 측정된 분진의 양을 보여

주고 있다. 6, 7월에 분진량은 가장 낮게 나타났으며, 5월에 미세입자의 농도 중 141.4 μg/m<sup>3</sup>으로 가장 높았고 3월에는 황사현상으로 조대입자의 농도가 176.0 μg/m<sup>3</sup>으로 나타났다. 하지만 Fig. 2에서 3월의 PAHs 농도를 보면 12, 1, 2월을 제외한 다른 달의 PAHs 농도와 크게 차이가 나타나지 않는 점으로 보아 3월 중에 발생한 황사현상은 PAHs 농도 변화에 크게 기여하지 못함을 알 수 있다.

## 2. 계절별 PAHs 오염특성

PAHs의 농도는 전체적으로 여름보다는 겨울에 그 양이 증가한다는 것이 일반적인 현상으로 받아들여지고 있다.<sup>13,14)</sup> 측정된 PAHs 농도를 계절별로 비교해 보면, benzo(a)pyrene의 경우 겨울에 3.44 ng/m<sup>3</sup>으로 가장 높게 나타났으며 봄(1.65 ng/m<sup>3</sup>), 가을(1.48 ng/m<sup>3</sup>), 여름(0.43 ng/m<sup>3</sup>) 순으로 나타났다.

대표적인 발암물질인 benzo(a)pyrene은 도시지역의 앞선 많은 연구에서 대기 중 PAHs 지표(index)물질로 연구되어져 왔다. 그러나 대기오염의 오염원에 따라 그 효용성은 제한적이며, 여러 연구에서 자동차나 디젤기관 연소에 의한 지표로서는 benzo(g, h, i)perylene, 화석연료의 연소에 의한 오염은 benzo(a)pyrene으로 보고하고 있다.<sup>14)</sup> Table 5에서 봄, 여름, 가을의 각 benzo(g, h, i)perylene의 농도는 1.63, 0.62, 1.37 ng/m<sup>3</sup>으로

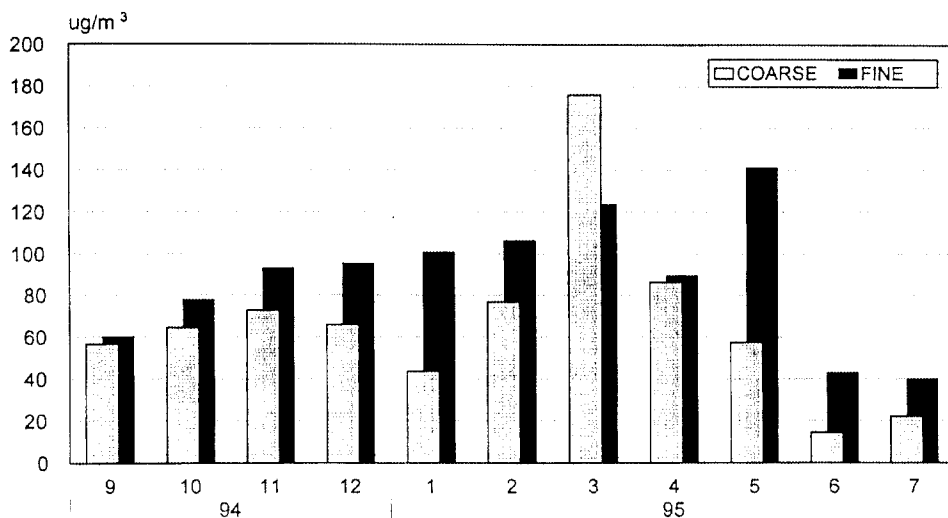


Fig. 3. The monthly variation of particulate concentration of in air.

benzo(a)pyrene의 농도보다 높게 나타나 오염원이 주로 교통량에 의한 것임을 보여주고 있다. 반면에 겨울철의 경우 2.59 ng/m<sup>3</sup>으로 benzo(a)pyrene의 농도보다 낮게 측정되어 주요오염원이 난방연료에 의한 것임을 시사해준다. 여기서 benzo(a)pyrene과 benzo(g, h, i)perylene의 농도차이가 다른 나라의 경우와 같이 큰 차이를 보이지 않은 것은 우리나라의 난방연료의 사용추세가 화석연료의 사용에서 도시가스과 같은 청정연료로 전환되고 있는 것으로 예상할 수 있다.

미세입자에서의 이와 같은 양상은 benzo(k)fluor-

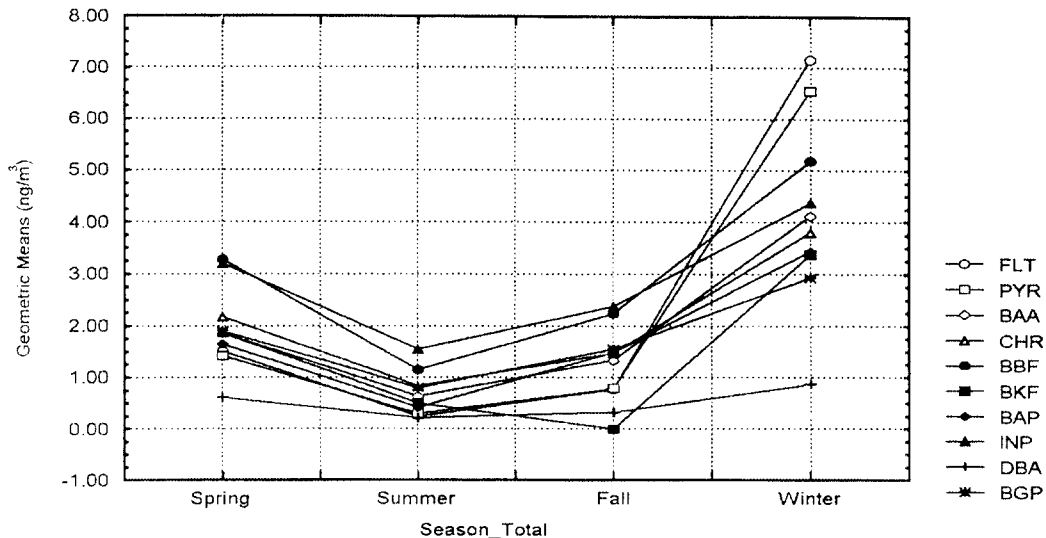
ranthene을 제외한 다른 물질들에서도 유사하게 나타났으며 분진 중 PAHs의 오염은 계절에 따라 그 오염수준이 다름을 알 수가 있다.

4계절 PAHs 농도를 분진입자 크기 2.0 μm를 중심으로 조대분진과 미세분진으로 나누어 보면, 조대분진에서는 여름철의 PAHs의 농도가 가을철의 농도보다 낮거나 비슷한 농도를 보였으며, 역시 겨울철의 농도가 가장 높았고 다음으로 봄철이었다. 미세분진의 경우는 겨울철의 농도가 역시 가장 높았으며 여름철의 농도가 가장 낮았다.

각 stage 별로 분석된 값을 합하여 1994년 9월부

**Table 5.** The seasonal PAHs concentration of air particulates (unit : ng/m<sup>3</sup>)

PAHs	Spring		Summer		Fall		Winter	
	Coarse	Fine	Coarse	Fine	Coarse	Fine	Coarse	Fine
Fluoranthene	0.26	1.44	0.08	0.17	0.16	0.60	1.12	6.04
Pyrene	0.22	1.32	0.08	0.21	0.16	0.63	0.92	5.63
Benzo(a)anthracene	0.32	1.52	0.17	0.47	0.19	1.15	0.47	3.66
Chrysene	0.37	1.88	0.25	0.59	0.23	1.24	0.54	3.26
Benzo(b)fluoranthene	0.44	2.96	0.16	0.99	0.21	2.04	0.61	4.57
Benzo(k)fluoranthene	0.08	1.65	0.04	0.46	0.00	0.00	0.37	3.00
Benzo(a)pyrene	0.18	1.39	0.00	0.43	0.12	1.36	0.34	3.09
Indeno(1,2,3-cd)pyrene	0.45	2.68	0.45	1.10	0.31	2.06	0.66	3.72
Dibenzo(a,h)anthracene	0.00	0.62	0.00	0.21	0.00	0.33	0.10	0.76
Benzo(g,h,i)perylene	0.27	1.63	0.18	0.62	0.19	1.37	0.35	2.59
Total	2.59	17.09	1.41	5.25	1.57	10.78	5.47	36.31



**Fig. 4.** Seasonal variation of PAHs concentration in air particulates.

터 1995년 7월까지의 월별 각 물질별 농도를 보면, 겨울철인 12월부터 2월까지의 농도가 다른 달보다 높게 나타났다(Fig. 4). 특히 대부분의 물질이 2월달 농도가 연중 가장 높은 농도를 보였으며 이 중 fluoranthene과 benzo(a)anthracene의 농도는 2월달보다 12월에 더 높은 농도를 보여 나머지 다른 물질들과는 다른 양상이었다. 특히 fluoranthene과 pyrene의 농도는 다른 물질들에 비해 12월에서 2월 사이에 높은 농도증가를 보였고, benzo(g,h,i)perylene은 가장 낮은 농도를 보였는데, 농도를 차이는 크게 나지 않지만 1월달에 높은 농도를 보였다.

### 3. 입자크기에 따른 계절별 PAHs 오염도

도시지역 분진의 잠재적인 독성을 평가할 때 고려해야 할 변수로 독성을 증가시키는 입자의 크기, 표면흡착 또는 농도를 들 수 있는데 입자크기의 경우  $1.0\mu\text{m}$  이하의 크기가 우선 중요하다.<sup>15)</sup> 또한 입자 표면은 입자크기가 작을수록 그 표면은 증가하며, 개개물질의 흡착력에 따라 차이가 있겠지만 흡착될 수 있는 면적이 커지게 되어 농도 또한 더 증가한다고 할 수 있다.

하이볼륨 에어 샘플러의 유효 절단 직경(effective cutoffs diameter)별로 PAHs의 농도를 분석해 보면 유효입경의 크기가 작은 stage 일수록 더 높은 PAHs 농도를 보였다.

월별 각 stage에서의 PAHs 농도를 구한 후 전체

농도에 대한 각 stage에서의 기여도(%)를 구해보면  $0.38\mu\text{m}$  이하의 BU stage에서 전체농도 중 평균 39.4%로 나타나 가장 높은 기여율을 보였다. 다음으로 6 stage에서 19.7%와 5 stage 16.7%의 순으로 기여율을 보였고  $10.1\mu\text{m}$  이상의 1 stage와 2, 3 stage에서는 2.1%, 5.1%, 6.0%의 아주 적은 기여율을 보였다(Table 6).

분진 입경이  $1.2\mu\text{m}$  이하인 5, 6, BU stage에서 전체 PAHs 농도 중 평균 75.8%가 검출되어  $1.2\mu\text{m}$  이하의 입자에 의한 PAHs의 농도의 높은 기여율을 볼 수 있으며, 반면에  $1.2\mu\text{m}$  이상의 입자에 의한 영향은 24.2%로 상대적으로 낮은 수준이었다.

입자 크기별 각 PAHs 물질들의 농도를 4계절로 나누어 각 계절별 세 달의 농도값의 기하평균으로 그 계절의 평균값으로 하였다(Fig. 5).

여름철의 경우 각 stage에서의 PAHs 농도는 거의 차이가 나지 않는 반면에 겨울철에는  $10.0\mu\text{m}$  이상의 1 stage에서  $0.38\mu\text{m}$  이하의 BU stage으로 갈수록 PAHs의 농도가 상대적으로 크게 상승하여 BU stage에서 가장 높은 농도를 보였다. 여름철은 1 stage에서 6 stage까지 각 PAHs 농도값이 거의 차이를 내지 않다가 BU stage에서 약간의 상승이 있었다.

봄과 가을의 양상은 비슷한 현상을 보였는데 이는 겨울철의 PAHs의 농도는 다른 계절 특히 여름철보다도 미세입자에 의한 영향이 크다는 것을 알 수 있다.

Table 6. The percentage(%) of size distributions of PAHs concentrations

PAHs	STAGE	1	2	3	4	5	6	BU
	(size, $\mu\text{m}$ )	(10.2 <)	(4.2 ~ 10.1)	(2.1 ~ 4.1)	(1.3 ~ 2.0)	(0.69 ~ 1.2)	(0.39 ~ 0.68)	(< 0.38)
Fluoranthene		2.6	6.7	8.0	13.8	17.5	17.0	34.5
Pyrene		2.6	6.3	7.0	12.2	16.5	17.0	38.3
Benzo(a)anthracene		3.0	5.1	6.3	9.8	14.9	17.7	43.2
Chrysene		3.3	6.0	7.2	11.4	15.5	15.8	40.8
Benzo(b)fluoranthene		2.0	4.5	6.4	11.7	16.4	18.0	41.0
Benzo(k)fluoranthene		1.1	5.2	4.4	8.1	16.1	18.1	47.0
Benzo(a)pyrene		1.4	4.3	5.1	10.6	17.2	20.8	40.5
Indeno(1,2,3-cd)pyrene		1.9	6.7	7.5	11.4	17.9	20.0	34.5
Benzo(g,h,i)perylene		0.0	2.0	4.0	14.8	19.7	30.7	28.9
Dibenzo(a,h)anthracene		3.0	5.2	5.7	10.1	16.0	19.3	40.8

BU : back up filter



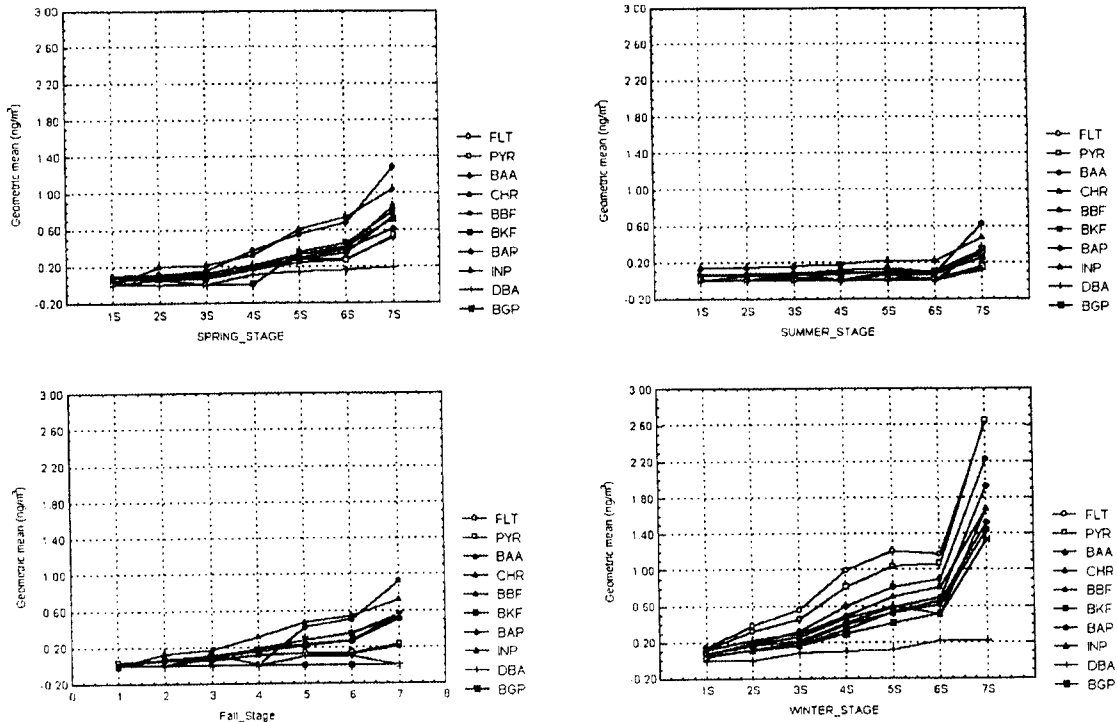


Fig. 5. The seasonal change of concentration of PAHs on stage.

#### 4. 독성상대계수를 이용한 B(a)P equivalents의 농도

1994년 9월부터 1995년 7월까지 서울의 한 교통 지역에서 측정된 총 PAHs의 농도를 benzo(a)-pyrene에 상응하는 B(a)P equivalents를 구하여 Table 7에 나타내었다.

여기서 총 PAHs 농도는 fluoranthene부터 benzo(g, h, i)perylene까지 총 10종의 월별 정량결과를 종합한 것이며, B(a)P equivalents는 각 물질의 독성상대계수 (toxic equivalents factor, TEF)를 이용하여 구한 것이다. 이때 사용한 TEF 값은 Nisbet와 Lagoy (1992)<sup>16)</sup>의 값이며 그 결과 B(a)P equivalents의 연평균 값은  $5.88 \pm 0.72$  ng/m<sup>3</sup>로 조사되었다. 이 값은 총 PAHs에 대한 발암위해성평가를 하고자 할 때 이용될 수 있는 값으로 B(a)P의 단위위해도치를 고려해 복합물질의 발암위해를 산출할 수 있다.

총 PAHs에 대한 B(a)P equivalents의 비를 보면 평균 3.66이며 이에 대한 표준편차도 적어 대기

Table 7. Benzo(a)pyrene equivalents (TEQs) in air particulates in this study

Year/ Month	B(a)P	Total PAHs	B(a)P Equivalent	Total PAHs/ Equivalent
94 / 9	0.58	5.92	1.78	3.33
10	2.41	18.02	5.70	3.16
11	2.31	19.00	5.36	3.55
12	3.93	46.82	9.09	5.15
95 / 1	2.58	33.28	10.07	3.31
2	4.27	49.88	11.02	4.53
3	1.42	19.14	5.28	3.63
4	1.67	18.35	5.37	3.42
5	1.92	21.36	6.81	3.14
6	0.49	7.37	2.73	2.70
7	0.44	6.30	1.45	4.35
Mean ±SD	2.00 ± 1.29	22.31 ± 15.12	5.88 ± 3.20	3.66 ± 0.72

B(a)P equivalent : B(a)P equivalent has applied of TEF by Nisbet and Lagoy(1992)

중의 profile로 인한 독성은 연간 유사한 비로 분포하고 있다고 판단해 볼 수 있다.

## 결 론

1994년 9월부터 1995년 7월까지 대기 중 분진의 연중, 월별, 계절별 PAHs의 농도변화와 특성을 보고자 입자크기별로 7단계로 채취할 수 있는 high volume cascade impact sampler로 월 2회 시료를 채취한 후 각 입자크기별로 PAHs를 분석하였다.

11개월 동안 총 10종의 PAHs 분석에서 얻은 결론은 다음과 같다.

1. 물질별 PAHs의 전체평균농도(기하평균)를 보면 2  $\mu\text{m}$ 를 기준으로 조대입자에서보다 미세입자에서 각 물질의 전체농도중 80~99% (4.0~9.9배)로 대부분의 농도를 차지하여 미세입자의 농도가 전체 PAHs 농도 중에서 높게 기여함을 알 수 있었다.

2. PAHs 각 물질의 분진입자 흡착과 개스사이의 partitioning는 대기 온도의 영향을 많이 받는데, 기온이 낮은 12, 1, 2월에 다른 달보다도 현저히 개개물질의 PAHs 농도가 높아짐을 볼 수 있었고, 이 기간의 농도의 증가는 기온의 변화에 의한 것뿐만 아니라 실제로 오염물질의 증가(난방연료 또는 교통량의 증가 등)로 인한 것임을 예상할 수 있다.

3. PAHs 농도를 계절별로 비교해 보면, benzo(a)pyrene의 경우 겨울에 3.438  $\text{ng}/\text{m}^3$ 으로 가장 높게 나타났으며 봄(1.653  $\text{ng}/\text{m}^3$ ), 가을(1.480  $\text{ng}/\text{m}^3$ ), 여름(0.427  $\text{ng}/\text{m}^3$ ) 순으로 나타났다. 봄, 여름, 가을의 각 benzo(g,h,i)perylene의 농도는 1.631, 0.623, 1.366  $\text{ng}/\text{m}^3$ 으로 benzo(a)pyrene의 농도보다 높게 나타났고, 겨울철의 경우 2.586  $\text{ng}/\text{m}^3$ 으로 benzo(a)pyrene의 농도보다 낮게 측정되어, 계절별로 주요오염원이 겨울철에 난방연료, 봄, 여름, 가을에는 주로 교통량에 의한 것임을 시사해 준다.

4. 연중 입자크기별로 각 stage에서의 기여율(%)을 구해보면 0.38  $\mu\text{m}$  이하의 BU stage에서 각 PAHs 농도 중 평균 39.4%로 나타나 가장 높은 기여율을 보였다. 다음으로 6 stage에서 19.7%와 5 stage 16.7%의 순으로 기여율을 보였고 10.1  $\mu\text{m}$  이상의 1 stage와 2, 3 stage에서는 2.1%, 5.1%,

6.0%의 아주 적은 기여율을 보였다.

5. 계절에 따른 각 stage에서의 기여율을 보면, 여름철의 경우 각 stage에서의 PAHs 농도는 거의 차이가 나지 않는 반면에 겨울철에는 10.0  $\mu\text{m}$  이상의 1 stage에서 0.38  $\mu\text{m}$  이하의 BU stage으로 갈수록 PAHs의 농도가 상대적으로 크게 상승하여 BU stage에서 가장 높은 농도를 보였다. 봄과 가을 양상도 여름철과 비슷하였으며, 겨울철의 PAHs의 농도는 여름철 및 다른 계절보다 미세입자에 의한 영향이 크다는 것을 알 수 있었다.

6. 측정된 총 PAHs의 농도를 benzo(a)pyrene에 상응하는 B(a)P equivalents를 구한 결과 연평균 값은 5.88  $\text{ng}/\text{m}^3$ 이었으며 이 값은 총 PAHs에 대한 발암위해성평가를 하고자 할 때 이용될 수 있는 값이다. 한편, 총 PAHs에 대한 B(a)P equivalents의 비율 보면 평균 3.66이며 이에 대한 표준편차도 적어 대기 중의 profile로 인한 독성은 연간 유사한 비로 분포하고 있다고 판단해 볼 수 있다.

## 감 사

이 논문은 1995년 학술진흥재단의 공모과제 연구비에 의하여 연구되었으며 이에 감사드립니다.

## 참 고 문 헌

1. Bjorseth, A.(Ed.), Handbook of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons, M. Dekker, New York (1983)
2. Miguel, A.H., J.B. De Andrade and S.V. Hering., Desorptivity versus chemical reactivity of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in atmospheric aerosols collected on quartz fiber filters. *J. Environ. Anal. Chem.* **26**, 265-278 (1986)
3. Santodonato, J., P. Howard, D. Basu., Health and ecological assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons. Center for Chemical hazard Assessment Syracuse Research Corporation Syracuse, New York 13210 (1981)
4. Seed, J., Brown, R.P. and Olin, S.S. et al., Chemical mixtures: current risk assessment methodologies and future directions. *Regula toxicol and Pharmacol.* **22**, 76-94 (1995)
5. IARC, Polycyclic aromatic hydrocarbons, Part

1. Chemical, environmental and experimental data, Monographs on the Evaluation of the Carcinogenic Risk of Chemicals to Human. International Agency for Research on Cancer, Lyon, 32 (1983)
6. Lewtas, J., Complex mixture of air pollutants : Characterizing the cancer risk of polycyclic organic matter, *Environ. Health Perspect.* 100, 211-214 (1993)
7. Albert, R.E., J. Lewtas, S. Nesnow, T.W. Thorslund, and E. Andersen, Comparative method for cancer risk assessment application to diesel particulate emissions, *Risk Analysis*, 3(2), 101-117 (1983)
8. Bruce, A. Benner, Jr. and Glen E. Gordon, Mobile source of atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons : A roadway tunnel study, *Environ. Sci. Technol.* 23, 1269-1278 (1989)
9. NIOSH, Manual of analytical method, Ohio, NIOSH (1990)
10. Chang, J.Y., Kim, B.K., Chung, Y. and Cho, S.J., Isolation and identification of polynuclear aromatic hydrocarbons in Seoul atmosphere. *J. KAPRA*, 4(2):47-56 (1988)
11. Junge, C.E., Air Chemistry and Radioactivity. *Academic press*, 111-202 (1963)
12. Sawicki, E., Elbert, W.C., Hauser, T.R., Fox, F.T., Stanley, T.W., *J. Am. Ind. Hyg. Assoc.* 21, 443-51 (1960)
13. Pierce, R.C., Katz M., *Environmental Science and Technology*. 9, 347-353 (1975)
14. Kartz, M. and Chan, C., Comparable distribution of eight polycyclic aromatic hydrocarbons in airborne particulates collected by conventional high-volume sampling and by size fractionation, *Environ. Sci. Tech.* 14(7), 838-843 (1980)
15. David, F.S.N. and Wallace, J.R., Urban Aerosol Toxicity: The Influence of Particle Size. *Science*, 186(4165), 695-699 (1974)
16. Nisbet, I.C.T. and Gigon, R.H., Toxic equivalency factors (TEFs) for polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs), *Regula. Toxicol. and Pharmacol.* 16, 290-300 (1992)