

## 서울지역 대기 중의 PAHs 분포 특성 및 발생원

박진수<sup>1</sup> ★ · 윤성규<sup>2</sup> · 배우근<sup>2</sup>

<sup>1</sup>국립환경과학원 환경건강위해성연구부 화학물질거동연구과,

<sup>2</sup>한양대학교 건설환경공학과

(2010. 4. 7. 접수, 2010. 4. 26. 승인)

### Distribution and emission source of PAHs in ambient air of Seoul

Jin Soo Park<sup>1</sup> ★, Seong Kyu Yoon<sup>2</sup> and Woo Keun Bae<sup>2</sup>

<sup>1</sup>National Institute of Environmental Reserch of Environmental Research, Incheon 404-170, Korea

<sup>2</sup>Civil & Environmental System Engineering, Hanyang University, Ansan city, Korea

(Received April 7, 2010; Accepted April 26, 2010)

**요 약:** 본 연구는 화석 연료를 소비하는 산업 등과 같이 인위적인 활동 과정에서 불완전 연소로 인하여 주로 발생하는 PAHs류의 지역적 분포 및 발생원 규명을 위하여 수행하였다. 서울지역 대기시료를 채취하여 분석한 결과, 서울 도심과 외곽 지역의 대기 중 입자상과 가스상을 합한 총 PAHs 평균농도는 관악지역이 16.52 ng/m<sup>3</sup>, 서대문 지역은 59.10 ng/m<sup>3</sup>로 조사되었으며, 주로 phenanthrene, fluoranthene, pyrene, fluorene이 전체 PAH의 55.6% (관악)와 60.8% (서대문)를 차지하고 있는 것으로 나타났다. 또한, 두 지역의 PAHs의 발생원을 파악한 결과 관악과 서대문 지역 모두 대기 중 PAHs의 발생원은 동일하고, 특히 서대문 지점에서는 자동차에 의한 영향이 큰 것으로 나타났다.

**Abstract:** Air samples were collected and analyzed to investigate regional level of PAHs and its emission sources. The average concentrations of PAHs in the suburban (Gwanak) and in the urban (Seodaemun) area were 16.5 ng/m<sup>3</sup> and 59.1 ng/m<sup>3</sup>, respectively. Phenanthrene, fluoranthene, pyrene, and fluorene were predominant PAHs species, as their sum contributed to 55.6% and 60.8% of the total PAHs, respectively. The possible major source of PAHs was suspect to be the combustion of diesel fueled vehicles in both areas, particularly for Seodaemun.

**Key words:** PAHs, source, ambient air

### 1. 서 론

PAHs(다환방향족탄화수소류, PolyAromatic Hydrocarbons)는 가정 난방, 자동차, 요리, 소각, 발전 등의 화

석 연료를 소비하는 산업 및 인위적인 활동 과정에서 불완전 연소로 인하여 주로 발생한다. 대기 중 PAHs는 분자량이 커질수록 분해율이 작고 안정하다. 이들은 미세입자에 주로 흡착되어 있어 인간의 호흡을 통

★ Corresponding author

Phone : +82-(0)32-560-7188 Fax : +82-(0)32-562-7330

E-mail : js00725@korea.kr

하여 쉽게 노출될 수 있다. 특히 1987년 국제암연구센터(IARC)에서 BaP 등 일부 고리수가 많은 고분자 물질을 발암 가능성이 높은 화합물로 분류하면서 많은 관심을 받기 시작하였다. 한편 PAHs는 물리화학적으로 증기압이 낮고, 지용성으로 쉽게 환경 매체에 축적되는 경향이 있다. 따라서 대기 중 PAHs의 농도는 환경매체의 축적량에 많은 영향을 준다. 또한 환경 중 화학 물질의 농도 변화를 예측하기 위해서는 화학 물질의 농도 변화에 영향을 줄 수 있는 요인을 규명하고 농도 변화와 그 요인과의 규칙성을 찾아야만 한다. 이러한 점에서 환경대기는 화학물질이 다른 환경매체로 이동하는 통로이며, 중간 매체로써 매우 중요하다.

환경 대기 중에서 화학물질의 농도변화는 그 물질의 발생원, 물리화학적 특성 등에 따라 해석 인자가 각각 다르다. PCBs, DDT, HCH는 온도가 증가할수록

대기 중의 농도가 증가하지만 PCDD/Fs는 온도가 감소할수록 농도가 증가한다. 이에 반해 VOCs의 농도는 온도에 관계없이 변하기도 한다. 다른 한편으로 PCBs나 PCDD/Fs는 대기 중에서 광화학반응을 거의 하지 않는다. PCBs는 주로 가스 형태로 존재하고 PCDD/Fs는 주로 입자 결합 형태로 존재하는 경우가 많다. 또한 PAHs는 자연적 또는 인위적인 발생원으로부터 환경 중으로 배출되고 있으며, 이중 인간의 활동으로 인한 발생이 대부분이다. 대기 중의 PAHs의 주요 자연 발생원은 산불이나 화산 폭발 등이 있다. 인위적인 발생원은 가정의 난방, 발전소, 소각, 알루미늄 생산 등의 점 오염원이 있으며 이들로부터 배출되는 PAHs는 전체 연간 발생량의 약 80%를 차지하고 나머지는 이동 배출원에서 비롯된다. 본 연구에서는 서울 지역을 대상으로 도심과 주변지역의 PAHs 농도를 측

Table 1. Atmospheric sampling information

| Instrument   | Sampling information |                  |                 |
|--|----------------------|------------------|-----------------|
|  | year/month           | Gwanak (GA)      | Seodaemun (SDM) |
|  |                      | Date             | Date            |
| High volume air sampler                              | 2002/09              | 9/14 - 9/15      |                 |
|  | 2002/10              | 10/11 - 10/12    |                 |
|  |                      | 10/24            |                 |
|  | 2002/11              | 11/16 - 11/24    |                 |
|  |                      | 11/30 - 12/3     | 11/30 - 12/3    |
|  |                      | 12/11 - 12/12    |                 |
|  | 2002/12              | 12/22 - 12/23    | 12/21 - 12/22   |
|  |                      | 12/27 - 2003/1/1 | 2003/1/6 - 1/9  |
|  | 2003/01              | 1/2              | 1/2 - 1/3       |
|  |                      | 2/10             |                 |
| 2003/02  | 2/12 - 2/15          | 2/12 - 2/15      |                 |
|  | 2/20 - 2/21          |                  |                 |
| 2003/3   | 3/5 - 3/6            | 3/5 - 3/6        |                 |
|  | 3/10 - 3/13          | 3/10 - 3/14      |                 |
| 2003/4   |                      | 4/2 - 4/5        |                 |
| CPRI<br>(coarse particle rotary<br>impactor)         | 2002/11              | 11/16 - 11/24    |                 |
|  | 2002/12              | 11/30 - 12/3     | 11/30 - 12/3    |
|  |                      | 12/27-2003/01/01 | 2003/1/6 - 1/9  |
|  | 2003/2               | 2/12 - 2/15      | 2/12 - 2/15     |
|  | 2003/3               | 3/10 - 3/13      | 3/10 - 3/14     |
| 2003/4   |                      | 4/2 - 4/5        |                 |
| MOUDI<br>(micro-orifice uniform<br>deposit impactor) | 2002/11              | 11/16 - 11/24    |                 |
|  | 2002/12              | 11/30 - 12/3     | 11/30 - 12/3    |
|  |                      | 12/27-2003/01/01 | 2003/1/6 - 1/9  |
|  | 2003/2               | 2/12 - 2/15      | 2/12 - 2/15     |
|  | 2003/3               | 3/10 - 3/13      | 3/10 - 3/14     |
| 2003/4   |                      | 4/2 - 4/5        |                 |

정하고, 이를 토대로 지역적 분포 및 발생원을 규명하고자 한다.

## 2. 실험 및 방법

### 2.1. 연구 범위

#### 2.1.1. 공간적 범위

서울 도심에 위치한 서대문구의 이화여자대학교와 서대문구에 비해 대상 물질의 배출 오염원이 상대적으로 적을 것으로 예상되는 서울 외곽의 관악구에 소재한 서울대학교를 본 연구의 공간적 범위로 선정하였다.

#### 2.1.2. 시간적 범위

대기 시료를 각 상별로 채취하기 위하여 총 3 종류의 시료 채취기를 이용하였으며 각각의 시료 채취일을 Table 1에 나타내었다.

#### 2.1.3. 분석 대상 화합물

다환 방향족 탄화수소 중 16개의 PAHs (F(Fluorene), Phe(Phenanthrene), Ant(Anthracene), 1Ph(1-Methylphenanthrene), Flth(Fluoranthene), Py(Pyrene), BaA(Benzo[a]anthracene), Chr(Chrysene), BbF(Benzo[b]fluoranthene), BkF(Benzo[k]fluoranthene), BeP(Benzo[e]pyrene), BaP(Benzo[a]pyrene), Per(Perylene), IcdP(Indeno[123-cd]pyrene), BghiP(Benzo[ghi]perylene), DahA(Dibenz[ah]anthracene))를 대상 화합물로 선정하여 조사하였다.

#### 2.1.4. 시료 채취 방법

대기시료는 고용량 대기 시료 채취기(HVAS; high volume air sampler, Kimoto사 및 Tisch Environment사), 다단식 총돌채취기(MOUDI; micro-orifice uniform deposit impactor, MSP Corporation), 다단식 회전 관성 총돌채취기(CPRI; coarse particle rotary impactor) 등 총 3종류의 채취기를 설치하여 채취하였다. 본 시료채취에 사용한 고용량 대기시료채취기는 공기 흡입부, 필터 및 PUF 홀더, 유량 측정부 및 보호상자로 구성되어 있고, 0.3 m<sup>3</sup>/min의 유량으로 24시간 연속 측정하였다. 입자상 물질은 석영필터(Quartz Fiber Filter)를 사용하여 채취하였고, 가스상 물질은 폴리우레탄 재질의 재료(PUF; Poly-Urethane Foam)를 사용하여 입자상과 가스상을 동시에 채취하였다. 다단식 총돌채취기는 대기 중 미세입자의 크기별 농도를 측정하기 위하여 사용하였고 그 범위는 0.18-18  $\mu\text{m}$  이다. 또한

다단식 회전 관성 총돌채취기는 14.4-100  $\mu\text{m}$  입경을 갖는 조대입자를 채취하는데 사용하였다. 모든 대기 시료는 강우가 없는 날을 이용하여 1~3 일간 동시에 가동하였다.

### 2.1.5. 분석방법

대기 시료의 경우 ASE (Accelerated Solvent Extraction) 장치(DIONEX ASE-200, USA)를 이용하여 추출하였다. 분석 방법의 효율을 보기 위하여 추출 시 내부 표준물질(surrogate standard)로 d<sub>10</sub>-Phenanthrene, d<sub>12</sub>-Chrysene, d<sub>12</sub>-Perylene를 주입하였다. 추출액을 탈수한 후 회전 증발 농축기 및 질소 농축기를 이용하여 약 1 mL까지 농축하여 컬럼 정제를 위한 시료를 제조하였다. PAHs 정제는 유리섬유, 무수 황산나트륨 1 cm, 190 °C에서 24시간 동안 활성화시킨 후 유기물을 제거한 정제수를 4% 함수시킨 실리카겔(Merck Co., USA) 4 g, 무수 황산나트륨 1 cm의 순으로 충전시킨 액체 크로마토그래프 컬럼을 PAHs 정제에 이용하였다. n-헥산으로 컬럼을 세정한 후, 시료를 컬럼에 부하하여 50% 디클로로메탄/n-헥산 25 mL로 PAHs를 용출시킨 후 농축하여 정량용 내부 표준물질(Internal standard)로 d<sub>10</sub>-Fluorene과 d<sub>10</sub>-Pyrene를 주입하여 GC-MSD에 의해 분석을 행하였다. GC-MSD는 HP6890과 HP5973을 이용하였고 EI mode에서 SIM으로 분석을 실시하였다. 컬럼은 DB-5(30 m × 0.25 mm × 0.25  $\mu\text{m}$ )를 이용하였고 오븐 승온조건은 70 °C에서 4분, 300 °C 까지 10 °C/min으로 승온하여 5분간 유지하였다. 시료주입방식은 비분할법으로 1  $\mu\text{L}$  주입하였다.

### 2.1.6. 정도관리

분석상의 정확도(회수율)와 정밀도(편차)를 분석하기 위해 공시료(blank sample)와 첨가시료(spiked sample) 그리고 중복첨가시료(duplicate spiked sample)을 이용하였다. 모든 분석대상물질에 대해서 100 ng를 주입한 후 실제 시료와 같은 방법으로 추출, 정제 및 농축 과정을 거쳐 분석을 실시 한 결과 70~115%의 높은 정확도를 보였다. 또한 정밀도는 10%이하의 매우 양호한 결과를 얻었다. 또한 본 연구에서 방법검출한계를 산출하기 위해 각 매질별 바탕시험을 5회 실시하여 검출되는 화합물의 평균값과 표준편차를 이용하였다. 이때 표준편차의 계수에 해당하는 값은 자유도 4 일 때 단측검정 95% 신뢰 수준에 해당하는 t값(=2.132)을 사용하였다.

대기 입자상에 대해서는 QFF를 바탕 시험용 시료

로 사용하였으며 대기 가스상 매질에 대해서 세척한 PUF를 바탕 시험용 시료로 사용하였다. 실제 시료와 동일한 방법으로 추출, 정제하여 분석하였으며 이때 각 화합물의 입자상 평균 PAH의 검출량은 0.05-0.62 ng이었으며, 방법검출한계는 0.19-0.88 pg/m<sup>3</sup>였다. 또한 가스상의 평균 검출량은 0.09-7.17 ng으로 방법검출한계는 0.10-14.79 pg/m<sup>3</sup>로 나타났다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1. 대기 중 PAHs 농도 및 분포

본 연구 대상 지역인 서울 도심과 외곽지역을 중심으로 2002년 9월부터 2003년 4월까지 대기 중 PAHs (입자상+가스상)의 농도를 조사하였다. 그 결과, 관악 지역(GA, n=13)이 평균 16.52 ng/m<sup>3</sup>으로 검출되었으며, 농도의 범위는 5.52~38.89 ng/m<sup>3</sup>로 나타났다. 서대문 지역(SDM, n=8)은 평균 59.10 ng/m<sup>3</sup>으로 검출되었고, 농도의 범위는 28.98 ~ 100.50 ng/m<sup>3</sup>으로 나타났다. 결과적으로 서울 도심지역이 외곽 지역에 비해 약 3 배 이상 높은 것으로 조사되었다(Table 2). 이전의 연구 결과에 따른 도심 지역의 PAHs의 평균 농도

는 35~67 ng/m<sup>3</sup> 범위로 나타났으며, 특히 서울 지역의 농도는 67.3 ng/m<sup>3</sup>로 본 연구의 도심 지역 농도 결과와 비슷한 농도를 보였다(Table 3). 또한, 계절별 변화는 다음 Fig. 1에 나타난 바와 같이 조사 기간 중 2002년 12월과 2003년 2월 사이에 해당하는 겨울철 농도는 관악지역이 평균 24.93 ng/m<sup>3</sup>로 봄(14.34 ng/m<sup>3</sup>)과 가을(9.72 ng/m<sup>3</sup>)에 비해 높은 농도로 나타났다. 또한 서대문 지역의 겨울철 평균 농도는 66.23 ng/m<sup>3</sup>로 봄철의 35.65 ng/m<sup>3</sup>에 비해 약 2 배 정도 높은 농도를 보였다. 결과적으로 서울 지역의 PAHs 농도는 겨울철이 가장 높은 농도를 나타내는 것으로 나타났다.

검출 PAHs 중 phenanthrene, fluoranthene, pyrene, fluorene이 전체 PAHs의 55.6%(관악)와 60.8%(서대문)을 차지하였다. 이중 phenanthrene이 22.5±5.7%(관악), 25.4±4.5%(서대문)으로 가장 많은 비율을 차지하고 있었고, fluoranthene이 13.6±1.4%(관악), 14.9±1.7%(서대문)으로 다음으로 높은 비율을 차지하고 있었다(Fig. 2).

다음의 Fig. 3에 PAHs의 가스상과 입자상의 농도 분포를 제시하였다. 그림에 나타난 바와 같이 PAHs의 농도 중 가스와 입자가 차지하는 농도는 관악 지역이 5.86 ng/m<sup>3</sup>(3.20~9.04 ng/m<sup>3</sup>)과 10.56 ng/m<sup>3</sup>(1.92~29.84

Table 2. The site comparison of PAH concentrations(ng) and meteorological condition during sample collection

| Sampling date          | GA(n=13)                  |            |                          |            | SDM(n=8)                  |            |                          |            |
|------------------------|---------------------------|------------|--------------------------|------------|---------------------------|------------|--------------------------|------------|
|                        | PAHs (ng/m <sup>3</sup> ) | Temp. (°C) | TSP (µg/m <sup>3</sup> ) | W.S. (m/s) | PAHs (ng/m <sup>3</sup> ) | Temp. (°C) | TSP (µg/m <sup>3</sup> ) | W.S. (m/s) |
| 2002.09.14-09.15       | 5.52                      | 18.8       | 65.3                     | 0.8        |                           |            |                          |            |
| 2002.10.11-10.12       | 6.42                      | 16.8       | 88.7                     | 1.2        |                           |            |                          |            |
| 2002.10.24             | 7.96                      | 11.8       | 58.8                     | 1.9        |                           |            |                          |            |
| 2002.11.16-11.24*      | 16.44                     | 1.85       | 70.6                     | 1.3        |                           |            |                          |            |
| 2002.11.30-12.03*      | 15.96                     | 3.5        | 59.7                     | 1.0        | 67.0                      | 6.4        | 95.8                     | 1.6        |
| 2002.12.11-12.12       | 17.08                     | -4.6       | 43.9                     | -          |                           |            |                          |            |
| 2002.12.22-12.23       | 7.39                      | 5.3        | 20.2                     | 0.9        | 100.5                     | 6.5        | 98.3                     | -          |
| 2002.12.27-2003.01.01* | 24.56                     | -3.8       | 49.8                     | 1.2        |                           |            |                          |            |
| 2003.01.02             | 38.89                     | -3.2       | 74.1                     | 1.0        | 77.8                      | 2.8        | 153.5                    | 1.6        |
| 2003.01.06-01.09*      |                           |            |                          |            | 75.6                      | 5.8        | 100.2                    | 1.5        |
| 2003.02.10             | 20.36                     | 7.2        | 92.1                     | 1.6        |                           |            |                          |            |
| 2003.02.12-02.15*      | 18.67                     | 0.03       | 65.4                     | 1.8        | 38.2                      | 0.5        | 106.4                    | 2.0        |
| 2003.02.20-02.21       | 19.88                     | 2.4        | 50.5                     | 1.0        |                           |            |                          |            |
| 2003.03.05-03.06       |                           |            |                          |            | 41.0                      | 3.3        | 93.8                     | 1.7        |
| 2003.03.10-03.13*      | 14.34                     | 3.3        | 63.9                     | 1.3        | 43.7                      | 4.7        | 108.9                    | 1.7        |
| 2003.04.02-04.05*      |                           |            |                          |            | 29.0                      | 13.0       | 112.4                    | 1.8        |
| Mean                   | 16.42                     |            | 61.8                     |            | 59.10                     |            | 108.7                    |            |
| Min.                   | 38.89                     |            | 20.2                     |            | 100.50                    |            | 93.8                     |            |
| Max.                   | 5.52                      |            | 92.1                     |            | 28.98                     |            | 153.5                    |            |

\*Samples were collected simultaneously with high volume air sampler, MOUDI and CPRI

Table 3. Site comparisons for PAH concentrations (ng/m<sup>3</sup>)

| City           | Study date        | Location | chemicals | Reference  | PAHs |
|----------------|-------------------|----------|-----------|------------|------|
| Seoul, Korea   | 1998-1999         | urban    | 12        | 1          | 67.3 |
| London, UK     | 1997              | urban    | 10        | 2          | 35.5 |
| Chicago, USA   | 1995              | urban    | 13        | 3          | 58.0 |
| Manchester, UK | 1998              | urban    | 9         | 4          | 61.5 |
| New Jersey     | 1997-1998(winter) | coastal  | 29        | 5          | 40.9 |
|                | 1997-1998(summer) | coastal  | 29        |            | 27.2 |
| Seoul, Korea   | 2002-2003         | urban    | 16        | this study | 59.1 |
| Seoul, Korea   | 2002-2003         | suburban | 16        | this study | 16.4 |

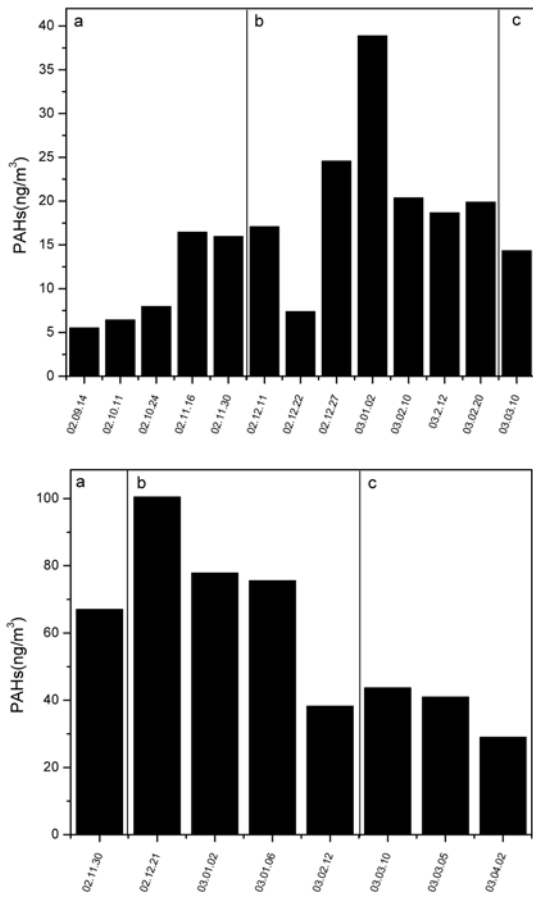


Fig. 1. Seasonal variation of atmospheric PAHs concentrations at GA (upper) and SDM(down) sites a: Autumn, b: Winter, c: Spring.

ng/m<sup>3</sup>)으로 각각 나타났다. 서대문 지역은 30.39 ng/m<sup>3</sup>(15.18~64.41 ng/m<sup>3</sup>)과 28.71 ng/m<sup>3</sup>(13.81~49.03 ng/m<sup>3</sup>)으로 관악 지역은 입자상의 농도가 가스상에 비해 높게 나타났으나 서대문 지역은 입자상과 가스상이 비슷한 비율로 존재하는 것으로 나타났다. 관악 지역과

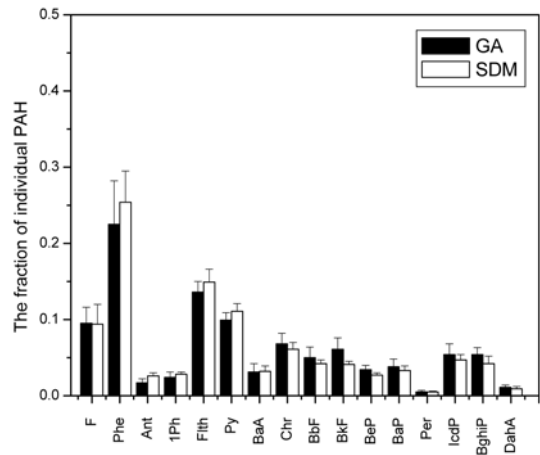


Fig. 2. The relative contribution of individual PAH compound to total PAHs at urban(SDM) and suburban(GA) sites.

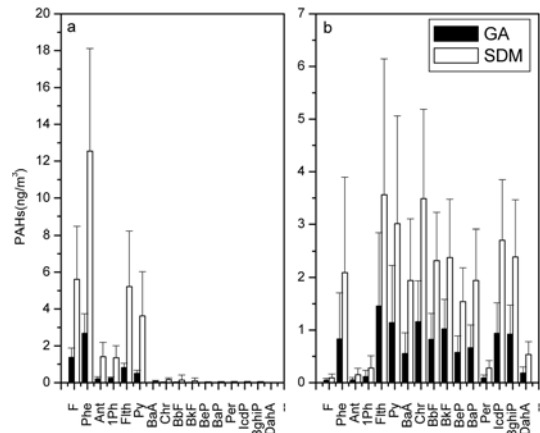


Fig. 3. The gaseous(a) and particulate(b) average PAHs concentrations (ng/m<sup>3</sup>) at SDM(n=8) and GA(n=13) sites.

서대문 지역 모두 가스상 PAHs는 fluorene, phenanthrene, fluoranthene, pyrene 등이 대부분의 농도를 차

지하고 있고, 입자상 PAHs는 fluoranthene, pyrene, chrysene, benzo[b]fluoranthene, benzo[k]fluoranthene, indeno[1,2,3-c,d]pyrene, benzo[g,h,i]perylene 등이 주종을 이루고 있었다.

### 3.2. 대기 중 PM (Particle Matter)의 농도 및 분포

본 연구의 대상 지역인 관악과 서대문 지역의 대기 중 TSP (Total Suspended Particle) 농도는 앞의 Fig. 2에서 언급한 바와 같이 평균값으로  $61.8 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 과  $108.7 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 으로 각각 나타났다. 농도의 범위는 각각  $20.2\sim 91.2 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 과  $93.8\sim 153.5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 으로 서대문 지역이 관악 지역에 비해 약 2 배 높게 검출되었다.

TSP의 주요 발생원은 디젤, 가솔린 자동차, 공장 굴뚝, 난방기기, 기타 연소 과정에 비롯되는 인위적인 배출원이 있고, 해염 입자, 토양 입자, 거리 먼지, 화산과 같은 자연 발생원이 있기도 하다.<sup>6</sup> 일반적으로 대기 중의 TSP는 겨울철 난방과 같은 연소 발생원의 증가로 인한 미세입자의 의해 증가하고, 겨울철 대기의 안정화로 여름철보다는 겨울철이 높은 경향이 있다.<sup>7</sup> 따라서 대기 중 TSP의 농도는 주로 인위적인 요소에 의해 그 농도가 변하며, 인위적 발생원이 많이 산재한 도심 지역이 외곽 지역에 비해 농도가 높다. 외국의 TSP 농도는 도심 지역이  $34\sim 193 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 의 범위로 서대문 지역의 농도와 비슷한 농도를 보이고 있다(Table 4). 관악 지역은 일반적인 시골 지역에 비해 도심 지역과 인접한 지역으로 도심 지역의 영향을 많이 받을 수 있어 외국의 시골 지역 농도( $41\sim 44 \mu\text{g}/$

$\text{m}^3$ )보다 다소 높은 농도를 보이고 있다(Table 4).

각 지역의 입자의 크기별 분포를 보기 위하여 MOUDI (0.18~18  $\mu\text{m}$ )와 CPRI (14.4~100  $\mu\text{m}$ )를 이용하여 입경별 시료를 각각 5 회씩 채취하였다. 입경별로 측정된 결과를 채취한 입경의 범위로 표준화 시켜 보았다. 그 결과, 서대문지역의  $D_p \leq 5.6$ 의 범위에 해당하는 구간이 관악지역에 비해 높게 나타났다. 관악 지역과 서대문 지역 모두 입자의 입경분포가 two modes (0.56~1.0  $\mu\text{m}$ , 3.6~5.6  $\mu\text{m}$ )의 형태를 나타냈다. 첫 번째 피크는 미세 입자 영역으로 0.56~1.0  $\mu\text{m}$  구간에서 나타났으며, 두 번째 피크는 조대 입자 영역으로 3.6~5.6  $\mu\text{m}$ 구간에서 나타났다. 이러한 bimodal 현상은 이전의 연구에서도 일치하는 결과를 얻었다. 일반적으로 미세입자영역에서는 0.3~0.5  $\mu\text{m}$ 에서, 조대입자영역에서는 3~8  $\mu\text{m}$ 에서 피크를 이루며, 때로는  $>10 \mu\text{m}$ 의 영역에서는 약 20  $\mu\text{m}$ 에서 피크를 이루기도 한다.<sup>13-15</sup> 그러나 조대입자 영역에서 2 개의 피크를 얻는 경우는 드물며, 이러한 현상에 대해 아직까지 명확한 해석이 드러나 있지 않다.<sup>15</sup> 본 연구에서는 입자의 입경분포가 two modes 현상을 보이긴 했지만 조대입자 영역의 피크가 낮게 나타났으며, 입자의 분포는 주로 첫 번째 피크(0.56~1.0  $\mu\text{m}$ )에서 입자의 많은 부분을 차지하는 것으로 나타났다(Fig. 4).

또한 각 지역에 해당하는 대기 입자의 기하 평균 입경(GMD)은 관악 지역이  $6.83 \mu\text{m}$ (n=5), 서대문 지역이  $5.00 \mu\text{m}$ (n=5)로 관악 지역이 높게 나타나 관악 지역의 입자가 서대문 지역에 비해 입경이 다소 큰 입자가 많이 분포하는 것으로 나타났다. TSP 중

Table 4. The comparison of atmospheric TSP level with other study at urban and rural site

| Site type             | Location        |          | TSP ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) |
|-----------------------|-----------------|----------|----------------------------------|
| urban <sup>8</sup>    | Ho Chi Minh     | Viet Nam | 74                               |
| urban <sup>9</sup>    | Mumbai          | India    | 162                              |
| urban <sup>10</sup>   | Estarreja       | Portugal | 124                              |
| urban <sup>3</sup>    | Chicago         | USA      | 66                               |
| urban <sup>11</sup>   | Columbia, SC    | USA      | 53                               |
| urban <sup>11</sup>   | Denver, CD      | USA      | 175                              |
| urban <sup>11</sup>   | New Bedford, MA | USA      | 193                              |
| urban <sup>11</sup>   | Stockholm       | USA      | 34                               |
| urban <sup>12</sup>   | Osaka           | Japan    | 126                              |
| urban (this study)    | Seoul           | Korea    | 109                              |
| rural <sup>4</sup>    | Clapham         | UK       | 44                               |
| rural <sup>4</sup>    | Austwick        | UK       | 41                               |
| rural <sup>6</sup>    | -               | Taiwan   | 42                               |
| suburban (this study) | Seoul           | Korea    | 62                               |

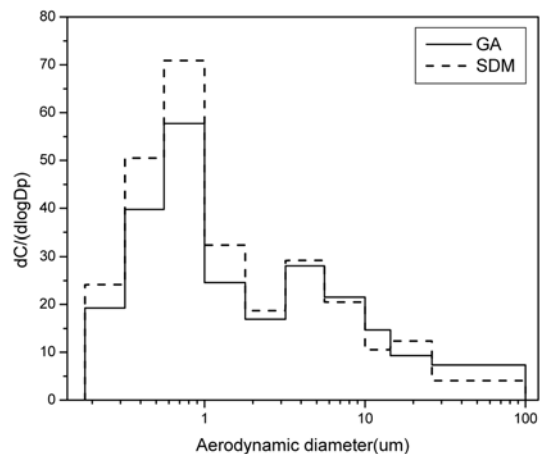


Fig. 4. Mass size distribution of the aerosol collected from Gwanak(GA) and Seodaemun(SDM) sites.

Table 5. The particulate geometric mean diameter(GMD) and the concentration ratio of PM1.8 and PM10 to TSP

| Date                  | GA                     |                       |      | SDM                    |                       |      |
|-----------------------|------------------------|-----------------------|------|------------------------|-----------------------|------|
|                       | PM <sub>1.8</sub> /TSP | PM <sub>10</sub> /TSP | GMD  | PM <sub>1.8</sub> /TSP | PM <sub>10</sub> /TSP | GMD  |
| 2002.11.16-2002.11.24 | 0.604                  | 0.850                 | 7.11 | -                      | -                     | -    |
| 2002.11.30-2002.12.03 | 0.563                  | 0.852                 | 5.90 | 0.622                  | 0.932                 | 2.96 |
| 2002.12.27-2003.01.01 | 0.537                  | 0.814                 | 6.91 | -                      | -                     | -    |
| 2003.01.06-2002.01.09 | -                      | -                     | -    | 0.708                  | 0.865                 | 4.93 |
| 2003.02.12-2002.02.15 | 0.557                  | 0.817                 | 6.91 | 0.612                  | 0.863                 | 5.37 |
| 2003.03.10-2002.03.13 | 0.573                  | 0.805                 | 7.30 | 0.549                  | 0.808                 | 7.65 |
| 2003.04.02-2002.04.05 | -                      | -                     | -    | 0.666                  | 0.905                 | 4.10 |
| Mean                  | 0.567                  | 0.828                 | 6.83 | 0.632                  | 0.875                 | 5.00 |

PM10에 해당하는 입자의 비율은 관악 지역이 82.8% (80.5~85.2%), 서대문 지역이 87.5% (80.8~93.2%)로 관악 지역과 서대문 지역 모두 TSP 중 PM10이 차지하는 비율이 80% 이상을 보였다. PM1.8에 해당하는 미세 입자의 비율은 관악 지역이 56.7% (53.7~60.3%), 서대문 지역이 63.2% (54.9~70.8%)로 미세 입자의 비율이 서대문 지역이 높은 것으로 나타났으며, 전체 TSP 중 60% 이상을 차지하는 것으로 나타났다(Table 5).

이전의 연구에서 미세 입자의 발생원으로 디젤 및 가솔린 자동차의 배기 가스, 목재 연소, 육류요리, 포장 도로 미세 먼지가 주 발생원으로 생각할 수 있다.<sup>16,17</sup> 특히 자동차 배기 가스에서 직접 배출되는 입자는 대부분의 도심지역 대기 입자의 가장 큰 배출원으로 추정할 수 있고, 배기 가스의 가스 성분이 이차 생성 유기 입자를 상당 부분 형성하는 것으로 판단하고 있다.<sup>18-20</sup>

관악 지역과 서대문 지역의 입자 분포 비율은 PM1.8이 약 6%, PM10이 약 5% 정도의 차이를 보이고 있으나 통계적으로 유의하지 않았다. 이는 두 지역의 먼지 입자의 발생원이 서로 비슷하기 때문인 것으로 판단된다. 서대문 지역은 서울도심 한복판에 자리 잡고 있는 대도시의 특징을 그대로 나타내는 지역이라 할 수 있으며, 이 지역에서는 위에서 서술한 바와 같이 자동차 배기 가스가 대기오염의 주요인으로 볼 수 있다. 또한 TSP의 농도가 서대문 지역이 관악 지

역에 비해 약 2 배의 높은 농도를 보이고 있어 서대문지역이 자동차 배기 가스의 영향이 훨씬 더 큰 것으로 판단된다.

### 3.3. 발생원에 따른 PAHs 농도 해석

서울 지역 두 지점의 대기 중 PAHs의 농도는 관악 지역이 평균 16.52 ng/m<sup>3</sup>, 서대문 지역이 평균 59.10 ng/m<sup>3</sup>으로 약 3 배 이상의 농도 차이를 보였다. 관악 지역은 서울 도심의 외곽 지역이고, 서대문 지역은 도심 중앙에 위치한 지역으로 발생원의 유무 또는 발생원이 미치는 영향의 차이로 인하여 농도의 차이가 컸을 것으로 예상되어진다. 이를 확인하기 위하여 두 지역의 PAHs의 발생원을 해석하였다. PAHs의 발생원을 해석하는 방법에는 주성분 분석, 다중회귀분석, CMB (Chemical Mass Balance) 모델을 이용하는 방법 등을 사용할 수 있다. 그 외에도 PAHs의 발생원에 따른 특정 isomer의 비를 이용하여 발생원을 추정하는 방법이 있다. 본 연구에서는 PAHs의 isomer의 비를 이용하여 발생원을 해석하였다. Table 6에 PAHs의 발생원에 따른 isomer의 비와 연구 대상지역의 결과를 제시하였다. 자동차에서 주로 배출되는 PAHs는 coronen과 BghiP으로 다른 발생원과 구별할 수 있는 하나의 marker로 활용하고 있다.<sup>21</sup> 이 중 BghiP는 IcdP와 비를 비교하면, IcdP/BghiP의 비가 가솔린이 발생원인 경우

Table 6. PAH isomer ratio for GA and SDM site

|          | Flu/(Flu+Py)             | BaA/Chr                 | BaP/BghiP                  | IcdP/BghiP             |
|----------|--------------------------|-------------------------|----------------------------|------------------------|
| GA(n=13) | 0.58±0.02                | 0.46±0.13               | 0.69±0.16                  | 0.98±0.13              |
| SDM(n=8) | 0.59±0.02                | 0.52±0.08               | 0.81±0.14                  | 1.15±0.15              |
| Vehicle  |                          | 0.53±0.06 <sup>26</sup> | 0.3-0.78 <sup>27</sup>     |                        |
| Gasoline | 0.4 <sup>24,25</sup>     | 0.47-0.59 <sup>26</sup> | 0.3-0.4 <sup>27</sup>      | 0.24-0.4 <sup>22</sup> |
| Diesel   | 0.6-0.7 <sup>24,25</sup> | 0.41 <sup>23</sup>      | 0.46-0.88 <sup>23,27</sup> | 1 <sup>22</sup>        |

는 0.4, 디젤이 발생원인 경우는 1에 가까워진다.<sup>22</sup> 관악과 서대문 지역의 IcdP/BghiP의 비가 각각  $0.98 \pm 0.13$ ,  $1.15 \pm 0.15$ 로 디젤에 가까운 값을 보였다. 또한 디젤에서 배출되는 PAHs는 BaP/BghiP이 0.46~0.88의 값을 보이고,<sup>23</sup> Flth/(Flth+Py)은 0.6~0.7의 비로 배출되는 것으로 보고하였다.<sup>24,25</sup> 관악 지역과 서대문 지역은 각각 BaP/BghiP이  $0.69 \pm 0.61$ ,  $0.81 \pm 0.14$ 로 Flth/(Flth+Py)이  $0.58 \pm 0.02$ ,  $0.59 \pm 0.02$ 로 디젤에서 배출되는 PAHs의 비와 일치하였다. 그러나 BaA/Chr의 비는 관악과 서대문이 각각  $0.46 \pm 0.13$ ,  $0.52 \pm 0.08$ 로 가솔린 자동차에서 배출되는 것으로 나타났다.

이는 관악과 서대문 지역 모두 대기 중 PAHs의 발생원은 동일하고, 주로 자동차에 의해 발생되고 있는 것을 의미한다. 기존의 연구 결과는 서울 지역 PAHs의 약 49%가 자동차에서 배출되고 있으며, 가솔린 보

다 디젤 엔진이 PAHs의 주 발생원임을 밝혀 본 연구와 동일한 결과를 얻었다.<sup>1</sup>

관악 지역과 서대문 지역 모두 PAHs의 발생원이 동일하여, 두 지역의 PAHs 대기 중 농도의 차이를 설명하기 위해서 발생원의 영향의 정도 차이를 고려하였다. 이를 위하여 자동차에서 동시에 배출되는 다른 오염물질과 상관성을 살펴보았다. 자동차에서 배출되는 오염 물질은 가솔린의 경우 CO가 주로 많이 배출되고, 디젤의 경우는 NOx가 많이 배출된다. 이들 물질과 PAHs의 상관성을 Fig. 5에 나타내었다.

관악 지역은 NOx와 CO 모두 PAHs 농도와 상관성을 보이지 않았으나, 서대문 지역에서는 NOx와 CO의 농도가 PAHs의 농도 변화를 각각 62%, 57% ( $p < 0.05$ ,  $p < 0.05$ )씩 설명할 수 있었다. 이는 관악 지역이 서대문 지역의 발생원과 동일하나, 이 지역에서 NOx와 CO가 대기 중 PAHs의 농도와 상관성이 없는 것으로 볼 때, 자체 발생원을 포함하고 있기 보다는 동일한 발생원이 존재하는 지역으로부터 영향을 받는 것으로 판단된다. 반면 서대문 지역에서는 NOx와 CO이 PAHs의 농도와 상관성이 있는 점으로 보아 발생원으로부터 직접적인 영향을 받는 것으로 판단된다.

관악 지역과 서대문 지역의 대기 중 PAHs는 주로 자동차 배기 가스로 기인한 결과이나, 관악지역은 도심의 외곽 지역으로 발생원으로부터 간접적인 영향을 받으나, 서대문 지역은 도심의 중심으로 직접적인 영향을 받는 것으로 판단된다. 따라서 이 두 지역의 대기 중 PAHs 농도 차이는 발생원의 영향 정도에 따라 달라짐을 확인할 수 있었다.

#### 4. 결 론

본 연구에서는 화석 연료를 소비하는 산업 및 인위적인 활동 과정에서 불완전 연소로 인하여 주로 발생하는 PAHs류의 지역적 분포 및 발생원을 규명하고자 서울지역 대기시료를 채취하고 분석하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

1. 조사 대상 지역인 서울 도심과 외곽 지역을 중심으로 대기 중 PAHs의 농도를 조사한 결과, 관악 지역이  $5.52 \sim 38.89 \text{ ng/m}^3$  (평균  $16.52 \text{ ng/m}^3$ )으로 검출되었으며, 서대문 지역은  $28.98 \sim 100.50 \text{ ng/m}^3$  (평균  $59.10 \text{ ng/m}^3$ )으로 검출되어 서울 도심 지역이 외곽 지역에 비해 약 3 배 이상 높은 것으로 조사되었다. 또한, 검출된 PAHs 중 phenanthrene, fluoranthene, pyrene, fluorene이 전체 PAHs의 55.6%(관악)와 60.8%(서대문)을 차지하

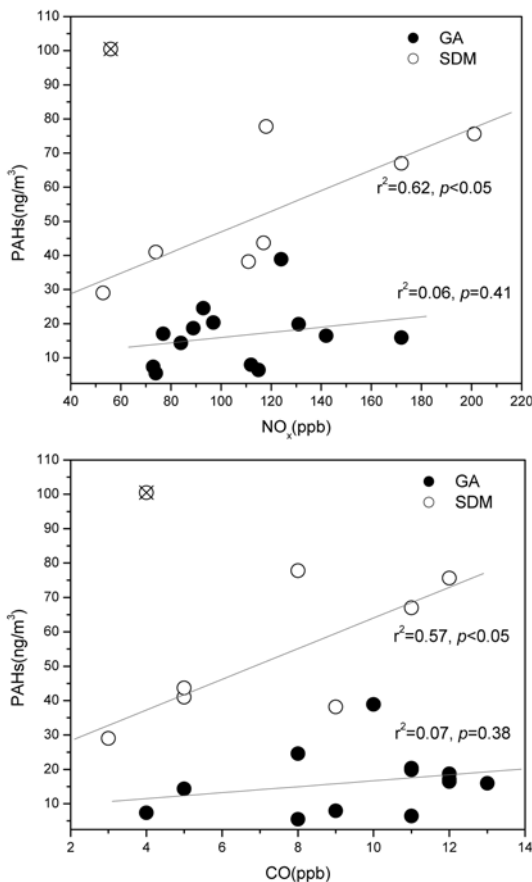


Fig. 5. The variation of PAH concentration according to NOx(upper) and CO(down) collected from GA and SDM.



고 있는 것으로 나타났다.

2. PAHs의 농도 중 가스와 입자가 차지하는 농도는 관악 지역이  $5.86 \text{ ng/m}^3$  ( $3.20\text{--}9.04 \text{ ng/m}^3$ ),  $10.56 \text{ ng/m}^3$  ( $1.92\text{--}29.84 \text{ ng/m}^3$ )로 각각 나타났으며, 서대문 지역은  $30.39 \text{ ng/m}^3$  ( $15.18\text{--}64.41 \text{ ng/m}^3$ ),  $28.71 \text{ ng/m}^3$  ( $13.81\text{--}49.03 \text{ ng/m}^3$ )로 관악 지역은 입자상의 농도가 가스상에 비해 높게 나타났으나 서대문 지역은 입자상과 가스상이 비슷한 비율로 존재하는 것으로 나타났다.

3. 관악산과 서대문지역의 대기 중 TSP 농도는 평균값은 각각  $61.8 \mu\text{g/m}^3$ 과  $108.7 \mu\text{g/m}^3$ 이었으며, 농도 범위는  $20.2\text{--}91.2 \mu\text{g/m}^3$ 과  $93.8\text{--}153.5 \mu\text{g/m}^3$ 으로 서대문지역이 관악산에 비해 약 2 배 높게 검출되었다.

4. 두 지역의 PAHs의 발생원에 따른 특정 isomer의 비를 이용하여 해석하는 경우 가솔린이 발생원인 경우는 IcdP/BghiP의 비가 0.4, 디젤이 발생원인 경우는 1에 가까워지는 경향을 나타낸다. 관악과 서대문 지역의 IcdP/BghiP의 비가 각각  $0.98\pm 0.13$ ,  $1.15\pm 0.15$ 로 디젤에 가까운 값을 보였다. 본 연구 결과, 관악과 서대문 지역 모두 대기 중 PAHs의 발생원은 동일하고, 주로 자동차에 의해 발생되고 있는 것으로 나타났다.

### 참고문헌

1. S. S. Park, Y. J. Kim and C. H. Kang, *Atmos. Environ.*, **36**, 917-2924(2002).
2. M. Dimashki, L. H. Lim, R. M. Harrison and S. Harrad, *Environ Sci Technol*, **35**, 2264-2267(2001).
3. T. Harner and T. F. Bidleman, *Environ. Sci. Technol.*, **32**, 1494-1502(1998).
4. R. Lohmann, T. Harner, G. O. Thomas and K. C. Jones, *Environ. Sci. Technol.*, **34**, 4943-4951(2000).
5. C. L. Gigliotti, J. Dachs, E. D. Neison, P. A. Brunciak and S. J. Eisenreich, *Environ. Sci. Technol.*, **34**, 3547-3554(2000).
6. G. C. Fang, C. N. Chang, Y. S. Wu, P. P. C. Fu, K. F. Chang and D. G. Yang, *Sci. Total Environ.*, **232**, 177-184(1999).
7. Y. C. Chan, R. W. Simpson, G. H. Mctainsh and P. D. Vowles, *Atmos. Environ.*, **31**, 3773-3785(1997).
8. P. D. Hien, N. T. Binh, Y. Truong, N. T. Ngo and L. N. Sieu, *Atmos. Environ.*, **35**, 2669-2678(2001).
9. C. Venkataraman, S. Thomas and P. Kulkarni, *J. Aerosol Sci.*, **30**, 759-770(1999).
10. T. V. Nune and C. A. Pio, *Atmos. Environ.*, **27**, 1339-1346(1993).
11. T. F. Bidleman, W. N. Billings and W. T. Foreman, *Environ. Sci. Technol.*, **20**, 1038-1043(1986).
12. J. F. Pankow, J. M. Storey and H. Yamasaki, *Environ. Sci. Technol.*, **27**, 2220-2226(1993).
13. G. A. Patterson and J. Wagman, *J. Aerosol Sci.*, **8**, 269-279(1977).
14. J. Lin, K. E. Noll and T. M. Holsen, *Aerosol Sci. Technol.*, **20**, 239-252(1994).
15. P. Lestari, A. K. Oskouie and K. E. Noll, *Atmos. Environ.*, **37**, 2507-2516(2003).
16. M. J. Kleeman and G. R. Cass, *Atmos. Environ.*, **32**, 2803-2816(1998).
17. J. J. Schauer, M. J. Kleeman, G. R. Cass and B. R. T. Simoneit, *Environ. Sci. Technol.*, **36**, 1169-1180(2002).
18. M. J. Mysliwiec and M. J. Kleeman, *Environ. Sci. Technol.*, **36**, 5376-5384(2002).
19. M. Zheng, G. R. Cass, J. J. Schauer and E. S. Edgerton, *Environ. Sci. Technol.*, **36**, 2361-2371(2002).
20. P. K. H. Lee, J. R. Brook, E. D. Zlotorzynska, S. A. M. Mabury, *Environ. Sci. Technol.*, **37**, 4831-4840(2003).
21. R. K. Larsen and J. E. Baker, *Environ. Sci. Technol.*, **37**, 873-1881(2003).
22. A. M. Caricchia, M. P. Chiavarini and M. Pezza, *Atmos. Environ.*, **33**, 3731-3738(1999).
23. R. Abrantes, J. V. Assuncao, and C. R. Pesquero, *Atmos. Environ.*, **38**, 1631-1640(2004).
24. I. G. Kavouras, P. Koutrakis, M. Tsapakis, E. Lagoudaki, E. G. Stephanou, D. V. Baer and P. Oyola, *Environ. Sci. Technol.*, **35**, 2288-2294(2001).
25. M. Mandalakis, M. Tsapakis, A. Tsoga, and E. G. Stephanou, *Atmos. Environ.*, **36**, 4023-4035(2002).
26. R. M. Dickhut, E. A. Canuel, K. E. Gustafson, K. Liu, K. M. Arzayus, S. E. Walker, G. Edgecombe, M. O. Gaylker and E. H. Macdonald, *Environ. Sci. Technol.*, **34**, 4635-4640(2000).
27. M. F. Simcik, T. P. Franz, H. Zhang and S. J. Eisenreich, *Environ. Sci. Technol.*, **32**, 251-257(1998).