

대도시의 다환방향족탄화수소 대기오염특성 규명을 위한 예비연구

정근식¹ · 권혜옥¹ · 이윤세² · 정새미¹ · 오정은³ · 최성득^{1,2,†}

¹울산과학기술대학교 도시환경공학부, ²울산과학기술대학교 환경분석센터, ³부산대학교 사회환경시스템공학부

Preliminary Study on Characteristics of Atmospheric Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in a Mega-city

Kuen-Sik Jung¹, Hye-Ok Kwon¹, Yun-Se Lee², Sae-Mi Jung¹,
Jeong-Eun Oh³, and Sung-Deuk Choi^{1,2,†}

¹School of Urban and Environmental Engineering,

Ulsan National Institute of Science and Technology (UNIST), Ulsan, 689-798, Korea

²UNIST Environmental Analysis Center (UEAC),

Ulsan National Institute of Science and Technology (UNIST), Ulsan, 689-798, Korea

³School of Civil and Environmental Engineering, Pusan National University, Busan, 609-735, Korea

Received November 1, 2013/Revised November 18, 2013/Accepted December 13, 2013

Air pollutants are an important environmental concern particularly for the mega-city which has various pollutant sources. As a preliminary study, we investigated the levels of criteria air pollutants (SO₂, CO, NO₂, O₃, PM_{2.5}, and PM₁₀) and polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in Busan, Korea during April~November 2010. Among the 16 US-EPA priority PAHs, 13 PAHs excluding naphthalene, acenaphthylene, and acenaphthene were quantified. The levels of gaseous and particulate PAHs were 1.58~9.52 ng/m³ (mean: 4.77 ng/m³) and 0.98~5.21 ng/m³ (mean: 2.84 ng/m³), respectively. PAHs were positively correlated with SO₂, NO₂, and PM_{2.5}, suggesting that they had common emission sources. According to a pollution rose diagram, PAHs and criteria air pollutants seemed to be influenced by major wind directions, but this effect was not so significant due to geographical characteristics. On the basis of this study, the spatial distribution of PAHs can be simulated with those of criteria air pollutants.

Key words: PAHs, Criteria air pollutants, Air pollution, Megacity, Busan

1. 서 론

다환방향족탄화수소(Polycyclic aromatic hydrocarbons: PAHs)는 대표적인 유해대기오염물질(Hazardous air pollutants: HAPs)로서 두 개 이상의 방향족 고리가 융합된 유기오염물질이다. PAHs는 화석연료와 유기물의 불완전 연소에 의해 대기 중으로 배출되며, 대도시에서는 자동차 배기가스, 가정 난방, 산업공정 등이 주요 배출원으로 알려졌다. 대기 중으로 배출된 PAHs는 기체/입자상 분배¹⁾와 건·습식 침적²⁾을 통해 지표환경에 유입되어 다매체 거동³⁾을 거친다. 또한, 장거리 이동을 통

해 배출원 영향이 적은 청정지역을 오염시킨다.⁴⁾ 대기 중 PAHs는 호흡을 통해 인체에 노출되며, 방향족 고리가 많은 일부 물질들은 발암성을 나타낸다.⁵⁾ 이러한 특성을 고려하여, 유엔유럽경제위원회(UNECE)는 PAHs를 대기오염물질의 장거리이동에 관한 협약-POPs 의정서(1998)의 관리대상물질로 지정하였다.

대도시에는 PAHs와 같은 대기오염물질에 대한 노출 인구가 많으므로, 인체위해성 측면에서 대도시에서의 PAH 모니터링이 중요하다. 국립환경연구원에서는 2005년 시화반월산단 모니터링 사업을 시작으로 2013년 포항산단까지 전국 주요 산업도시에서 HAP 모니터링 사

[†]To whom correspondence should be addressed.

업을 수행하고 있다. 이와 같은 연구를 통해, 산단별 주요 검출항목, 계절별 농도수준, 인체위해성 등을 종합적으로 평가하였다.⁶⁾ 최근 국립환경과학원에서는 『도시 지역 유해대기오염물질 관리 전략 수립 연구』를 통해 측정지점 선정방법, 측정항목, 측정주기를 제시한 바 있으나,⁷⁾ 아직까지 대도시에서의 본격적인 PAH 모니터링 연구는 수행되지 않았다.

본 연구는 대도시에서의 대기환경기준물질과 PAHs의 오염특성을 규명하기 위한 예비연구로서 부산광역시(이하 부산시)를 연구대상지역으로 선정하였다. 부산시는 국내에서 가장 큰 규모의 항구도시로서(2009년 인구 357만명, 면적 767 km²), 대기오염물질 배출량이 전국적으로 많은 도시이다. 예를 들어, 2007년 기준으로 서울과 울산 다음으로 많은 양의 질소산화물(NO_x)을 배출하였으며, 선박과 부두시설의 연료사용으로 인하여 울산 다음으로 황산화물(SO_x) 배출량이 많은 것으로 보고되었다.⁸⁾ 환경부 도시대기측정망 자료에 의하면,⁹⁾ 부산시의 아황산가스(SO₂)와 일산화탄소(CO) 농도는 지난 20년간 꾸준히 감소하는 추세이며, 현재는 다른 대도시와 비슷한 농도수준을 보이고 있다. 그러나 이산화질소(NO₂), 오존(O₃), 미세먼지(PM₁₀)는 뚜렷한 감소추세를 보이지 않고, O₃는 오히려 지속적으로 증가하는 경향으로 부산시가 전국에서 가장 높은 연평균을 기록하고 있다.

부산시 대기오염에 관한 연구는 개별 연구자들에 의해 대기환경기준물질 위주로 수행되어 왔다.¹⁰⁻¹⁵⁾ 미량유기오염물질에 대한 연구는 부유분진 중의 PAH 오염특성,¹⁶⁾ 다이옥신의 기체/입자상 분배,¹⁷⁾ PAHs와 브롬화계 난연제의 대기침적,^{18,19)} 은행나무 잎을 이용한 PAH 시료채취,²⁰⁾ 수동대기채취기를 이용한 폴리염화비페닐(PCB)

모니터링²¹⁾ 등이 수행되었다. 최근에는 부산광역시보건환경연구원에서 매년 『부산광역시 대기질 평가보고서』⁸⁾를 발간함으로써 일반대기오염물질의 오염현황을 보다 체계적이고 종합적으로 파악할 수 있다. 본 보고서는 산성강하물, 중금속, 악취, 휘발성유기화합물, 다이옥신 측정분석결과도 제시하고 있다. 그러나 여전히 부산시에서는 환경대기 중 미량유기오염물질에 대한 연구가 부족한 상황이다. 국립환경과학원에서는 대기환경연보⁹⁾ 등을 통해 유해대기물질측정망의 PAH 자료를 공개하고 있으나, 월 1회 측정된 자료를 기반으로 하고 있으므로, 일반 연구자가 부산시에서의 PAH 오염현황을 파악하고 연구에 활용하는데 한계가 있다.

본 연구에서는 기존에 부산시를 대상으로 수행된 PAH 모니터링 연구들과는 달리, 기상조건과 대기환경기준물질 농도변화에 따른 PAHs의 오염특성을 파악하는 예비모니터링을 수행하였다. 이를 통해 대도시에서의 PAH 모니터링 연구를 본격적으로 수행하기 위해 고려할 사항을 제시하였다.

2. 재료 및 방법

2.1. 시료채취

시료채취지점으로는 공단배출의 영향을 간접적으로 받을 수 있으며, 주거지역과 도심지역의 배출영향을 동시에 받을 수 있는 부산대학교를 선택하였다(Fig. 1). 교내에서 배출되는 오염물질과 자동차 배출가스의 영향을 최소화하기 위해 재료관 6층 옥상에서 시료를 채취하였다. 부산대학교는 시내로부터 북쪽에 위치하고 있으나 광역시 전체를 고려할 때는 중앙에 위치하고 있다. 부산대학



Fig. 1. Location of sampling site in Busan, Korea. There are two air pollution monitoring stations, which are located near the Pusan National University within 5 km.

교의 서쪽에는 금정산(802 m)이 있고, 동쪽으로는 운산(317 m)이 있으며, 북쪽과 남쪽의 평탄지형을 따라 주거 지역과 상업지역이 분포하고 있다. 학교 동쪽에는 1 km 이내에 6차선 도로가 있으며, 3 km 거리에는 고속도로가 있다. 그러므로 주로 동풍 계열이 우세할 때 지역 내에서 배출된 대기오염물질이 시료채취지점으로 유입될 가능성이 있다. 또한, 북풍과 남풍이 우세할 경우, 북쪽에 위치한 주거지역과 남쪽에 있는 주거/상업지역에서 배출되는 대기오염물질의 영향을 받을 가능성이 크다.

시료채취기간은 2010년 4월부터 2010년 11월까지 총 15일 동안이었다. 주로 봄철에 시료를 채취했으며(12일), 가을철에는 농도비교를 위해 단기간(3일)에만 시료를 채취하였다. 고용량 대기채취기(HV-1000E, Sibata, Japan)를 이용하여 24시간 동안 기체/입자상 시료를 채취하였으며, 일별 시료부피는 약 1,000 m³이 되도록 하였다. 시료채취 전에 폴리우레탄폼(Polyurethane foam disk: PUF)을 아세톤과 헥산으로 각각 30분 동안 초음파 세척한 후 오븐(60°C) 건조하였으며, 유리섬유여과지(Glass fiber filter: GFF)의 경우에는 전기로에서 450°C로 12시간 강열시켰다.

2.2. 기상자료와 대기환경기준물질 자료 확보

본 연구에서 사용한 기상자료(풍향, 풍속, 기온 등)는 기상청에서 운영 중인 자동기상측정소(Automatic weather station: AWS)에서 산출된 자료이다. 기상청에서는 부산시 금정구 측정소를 부산대학교 내에 설치하여 운영 중이며, 실시간 자료를 홈페이지(<http://www.kma.go.kr>)를 통해 제공하고 있다.

부산광역시보건환경연구원은 대기환경기준물질(CO, SO₂, NO₂, O₃, PM₁₀, PM_{2.5})의 일평균 자료를 홈페이지(<http://heis.busan.go.kr>)를 통해 제공하고 있다. 부산시에 위치한 도시대기측정망 19개 측정소와 도로변측정망 2개 측정소 중에서 시료채취지점과 가장 가까운(약 1 km) 측정소는 부곡동 측정소이므로, 부산광역시 보건환경연구원에 개별 요청하여 부곡동에서 측정된 시간평균 농도를 확보하였다. 또한, 부곡동 측정소에서는 PM_{2.5}를 측정하지 않으므로 연산동 측정소(연제초등학교 옥상) 자료를 확보하였다. 부산시 전체적인 대기환경기준물질 농도분포를 고려할 때,⁸⁾ 부곡동 측정소는 타 지점과 비교하여 오염물질 농도가 대부분 평균 이하이므로, 장기오염 자료를 활용하면 주변 배출원 영향을 파악할 수 있을 것으로 판단된다.

2.3. 기기분석과 정도관리

시료채취 후, 속실팳(Soxhlet)을 이용하여 GFF와 PUF 시료를 20시간 동안 추출하였다. 디클로로메탄(Dichloromethane) 350 mL를 이용하여 추출하였으며, 시료 추출 전 회수율을 확인하기 위해 대체표준물질(Surrogate standards: Naphthalene-d₈, Acenaphthene-d₁₀, Phenanthrene-d₁₀, Chrysene-d₁₂, and Perylene-d₁₂)을 시료에 주입하였다. 추출된 시료는 회전증발농축기(Hei-VAP Advantage, Heidolph, Germany)와 질소농축기(MGS-2200, Eyela, Japan)를 이용하여 약 2 mL까지 농축하였다. 농축시료에 헥산 20 mL를 첨가하여 용매치환을 하고, 질소농축기로 10 mL까지 재농축하였다. 시료정제를 위해 무수황산나트륨(130°C, 4시간) 2 g, 활성 실리카겔(130°C, 4시간) 5 g, 무수황산나트륨 2 g으로 유리컬럼을 충전한 뒤, 헥산을 천천히 흘려주면서 충전된 유리컬럼 내 기포를 제거하였다. 기포가 모두 제거된 유리컬럼에 농축액 10 mL 중 2 mL를 분취하여 주입한 뒤, 헥산 20 mL를 첨가한 후 일정한 속도로 흘려주었으며, 이 용리액은 분석에 사용되지 않았다. 두 번째 용출액인 헥산과 디클로로메탄 혼합용매(9:1, v/v) 70 mL를 일정한 속도로 용리시켰으며, 용리액을 받은 후 질소농축기를 이용하여 1 mL까지 농축시켰다. 농축액을 GC 바이알(Vial)에 옮긴 뒤 내부표준물질(Internal standard: *p*-Terphenyl-d₁₄)을 주입한 후 가스크로마토그래프/질량분석기(GC/MS, Agilent 7890N/5975C, USA)를 이용하여 기기분석하였다. 전처리에 사용된 모든 용매는 잔류농약 분석용 이상의 등급을 사용하였다.

기기분석 시, 시료는 비분할주입(Splitless) 방식으로 1 µL를 주입하였고, 운반기체는 헬륨(Helium)을 사용하였으며, 유속은 1 mL/min였다. GC 오븐 컬럼은 모세관 컬럼(DB-5MS, 30 m × 0.25 mm, 0.25 µm)을 이용하였다. GC 오븐의 온도 프로그램은 70°C(1분)→10°C/분→240°C→5°C/분→300°C(5분)으로 지정하였다. 모세관 컬럼을 통과한 시료를 이온 충격모드(70 eV)로 이온화하였으며, 이온소스 온도는 200°C를 유지하였고, 선택이온 모니터링(Selective ion monitoring: SIM) 방법으로 검출하였다.

분석대상물질은 미국 환경청(Environmental Protection Agency: EPA)에서 선정한 우선순위 PAH 16종이었다.²²⁾ 그러나 3종 Naphthalene (Nap), Acenaphthylene (Acy), Acenaphthene (Ace)은 결과해석에서 제외하였다. Nap, Acy, Ace는 벤젠고리가 2~3개인 저분자 PAHs로서 대기 중에서 대부분 기체상으로 존재하고, 바

탕시료(Blank)에서도 높게 검출되며, 고용량 대기채취기 이용 시, 파괴현상(Breakthrough)이 발생한다. 그러므로 본 연구에서는 13종 물질의 분석결과만을 사용하였다. Fluorene (Flu), Phenanthrene (Phe), Anthracene (Ant), Fluoranthene (Flt), Pyrene (Pyr), Benzo(a)-anthracene (BaA), Chrysene (Chr), Benzo(b)fluoranthene (BbF), Benzo(k)fluoranthene (BkF), Benzo(a)pyrene (BaP), Indeno(1,2,3-cd)pyrene (Ind), Dibenzo(a,h)anthracene (DahA), Benzo(g,h,i)perylene (BghiP).

실험과정 중의 오염을 최소화하기 위해 모든 유리기구는 초음파 세척 후 오븐에서 건조(100°C)한 뒤 아세톤과 헥산으로 반복 세척한 후 60°C에서 건조하여 사용하였으며, 유리기구와 추출액의 노출로 인한 오염을 최소화하였다. 실험과정에서 발생할 수 있는 오염을 확인하기 위하여 바탕시료(Lab blank)를 분석하였고, 바탕시료에서 검출된 일부 물질에 대해서 분석값을 보정하였다. 본 연구에서는 시료채취와 용매추출이 같은 건물에서 이루어졌고, 시료채취를 위한 이동과 보관 과정이 매우 짧았으므로 현장바탕시료(Field blank)를 확보하지 않았다. PAHs의 기기검출한계(Instrumental detection limit: IDL)는 신호 대 잡음비(Signal to noise: SN ratio)가 3인 농도로 정의하였으며, 7회 반복분석을 통해 방법검출한계(Method detection limit: MDL)를 계산하였다. 대체표준물질의 회수율은 각각 Naphthalene-d₈ (39~65%), Acenaphthene-d₁₀ (41~68%), Phenanthrene-d₁₀ (57~82%), Chrysene-d₁₂ (57~107%), Perylene-

d₁₂ (83~132%)였으며, 물질별 농도는 회수율로 보정되었다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 기상조건

시료채취 기간 중 일평균 기상자료(기온, 습도, 강수량, 풍속, 풍향)를 요약하여 Table 1에 제시하였다. 기온범위는 7.2~21.1°C로서, 4월에 비해 5월에 기온이 크게 상승하였으며 9월에는 5월과 비슷했다가 11월에는 4월과 비슷한 수준으로 감소하였다. 상대습도는 기온과 마찬가지로 봄철에는 증가하다가 가을철에 감소하는 경향을 보였다. 시료채취 기간 중 3일 동안 강우가 관측되었으나 일강수량은 최대 10 mm로서 적은 편이었다. 그러므로 부유입자의 습식침적에 의한 PAH 농도변화는 뚜렷하지 않았을 가능성이 크다.

시료채취 전체 기간 중의 바람장미도(Fig. 2)에 의하면, 북동풍과 남서풍 계열이 가장 많은 비율을 차지했으며, 평균 풍향은 336°로 계산되었다. 이러한 주풍향을 고려할 때, 시료채취지점의 북동쪽과 남서쪽에 위치한 주거지역, 대형도로, 상업지역 등으로부터 직접적인 오염물질 유입이 예상된다.

3.2. 대기환경기준물질

PAH 시료채취일별 대기환경기준물질(SO₂, CO, NO₂, O₃, PM₁₀, PM_{2.5})의 일평균 농도추세를 Fig. 3에 나타내었다. 일산화탄소(CO)의 농도범위는 0.3~0.9 ppm (평

Table 1. Meteorological conditions at an automatic weather station (AWS) located on the Pusan National University

Sampling time	Temperature (°C)	Humidity (%)	Precipitation (mm)	Wind speed (m/s)	Wind direction (°)
April 02 (10:00) – April 03 (09:00)	9.5	27.3	0.0	2.47	W (260)
April 06 (13:00) – April 07 (12:00)	11.9	60.5	0.0	3.43	NNW (343)
April 13 (13:00) – April 14 (12:00)	7.2	26.0	0.0	2.87	W (280)
April 16 (13:00) – April 17 (12:00)	8.6	47.0	0.0	1.76	S (189)
April 19 (13:00) – April 20 (12:00)	14.2	87.0	10.0	1.15	SW (227)
April 23 (10:00) – April 24 (09:00)	8.8	80.5	6.5	1.35	NNE (31)
April 24 (10:00) – April 25 (09:00)	10.5	57.1	0.0	1.56	ENE (62)
April 27 (13:00) – April 28 (12:00)	10.4	45.5	0.0	3.04	SW (228)
April 28 (13:00) – April 29 (12:00)	9.3	60.3	0.5	2.93	SSW (204)
May 04 (13:00) – May 05 (12:00)	20.9	81.1	0.0	1.86	S (191)
May 10 (13:00) – May 11 (12:00)	15.9	72.3	0.0	1.89	NNE (31)
May 19 (13:00) – May 20 (12:00)	21.1	71.6	0.0	1.70	SW (235)
Sep. 29 (13:00) – Sep. 30 (12:00)	18.7	43.3	0.0	1.38	NNE (22)
Nov. 09 (13:00) – Nov. 10 (12:00)	7.5	43.3	0.0	2.37	SW (234)
Nov. 12 (13:00) – Nov. 13 (12:00)	9.5	51.1	0.0	1.40	WSW (252)

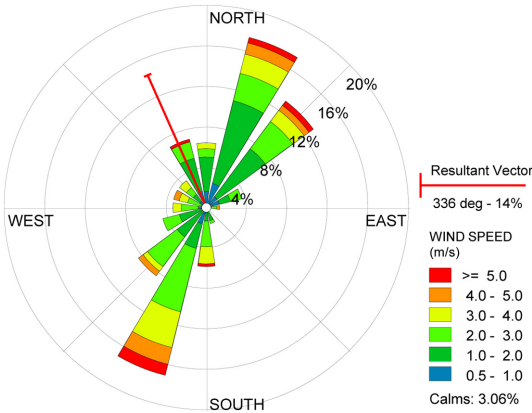


Fig. 2. Wind-rose diagram at the Pusan National University during the sampling period.

균: 0.5 ppm)으로서, 시료채취 초기인 4월 6일에 가장 고농도(0.85 ppm)를 보였다. 이후, 4월말까지 감소하다가 5월 이후에는 4월의 중간 수준으로 유지되었다. CO는 일반적인 난방, 산업공정, 자동차에서 주로 배출되며, 산업과 교통부문에서는 연중 배출량이 일정할 것으로 예상된다. 부산시의 가을철 기온을 고려하면 아직 본격적인 난방이 시작되지 않았으므로, 봄과 가을철 CO 농도는 큰 차이가 없을 가능성이 있다. 실제로 2010년 부산광역시 도시대기측정소별 월평균 농도에 의하면,⁸⁾ 봄과 가을철 평균 CO 농도는 0.53 ppm으로 동일하였다.

이황산가스(SO₂)는 2~5 ppb (평균: 3 ppb)의 농도수준으로서, 4월에는 다소 비슷한 수준으로 유지되었으나 점차 증가하여 11월에 가장 높은 농도(4.8 ppb)를 보였다. 대기환경기준물질 중에서 SO₂가 유일하게 시간에 따른 증가추세(IBM SPSS 20, 회귀분석)를 보였다. 2010년 부곡동 월평균 SO₂ 자료에 의하면,⁸⁾ 봄(3.0 ppb)보다

가을(4.3 ppb)에 농도가 높았다. 그러나 국내 대도시(서울시와 기타 광역시)들과 비교할 때, 전반적으로 부산에서는 SO₂ 농도의 계절변화가 매우 작았다.⁹⁾

이산화질소(NO₂)의 농도범위는 10~41 ppb (평균: 19 ppb)로서, 봄철에는 4월 16일에 가장 높은 농도(25 ppb)를 보였다가 5월 10일까지 지속적으로 감소하는 추세를 보였다. 이후, 5월 19일에 급격히 증가했으며(30 ppb), 11월 12일에는 시료채취 기간 중 가장 높은 농도(41 ppb)를 보였다. 시료채취 초기와 후기의 NO₂ 농도추세가 SO₂의 추세와 비슷한 것을 확인하였으므로, 두 오염물질들이 동일한 배출원 영향을 받았을 가능성이 크다.

오존(O₃)은 12~34 ppb (평균 24 ppb) 범위를 나타냈으며, 시료채취 초기에는 다른 오염물질들과 비슷한 농도추세를 보였으나, 마지막 시료채취일(11월 12일)에는 가장 낮은 수준으로 감소하였다. 다른 오염물질 농도가 11월 9일에 비해 가파르게 상승한 것을 감안하면 반대의 결과이며, O₃ 전구물질과 기상조건에 따라 상이한 농도추세를 보인 것으로 추정된다. 2010년 월평균 농도자료에 의하면,⁹⁾ 전반적으로 봄(3~5월)과 초여름(6월)에 O₃ 농도가 높았다.

미세먼지인 PM_{2.5}와 PM₁₀은 각각 12~50 µg/m³ (평균: 28 µg/m³), 28~124 µg/m³ (평균: 63 µg/m³)의 농도범위로서, 시료채취 초기와 5월달에 다소 높은 농도를 보였다. 미세먼지를 제외한 물질들의 농도수준은 부산시 대기환경기준을 만족하였으나, PM₁₀과 PM_{2.5}는 각각 2회(5월 19일)와 1회(5월 4일) 24시간 평균기준(100 µg/m³, 50 µg/m³)을 초과하였다. 그러나 본 연구에서는 고용량 대기채취시간을 기준으로 한 일평균 농도이므로, 부산광역시보건환경연구원에서 제공하는 24시간 평균자료와는 차이가 난다. 예를 들어, 11월 12일 0~24시 평

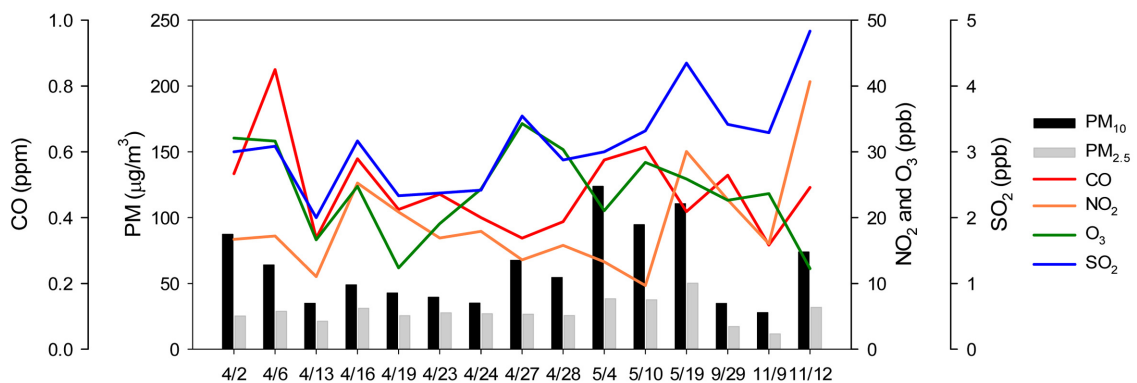


Fig. 3. Temporal variations of criteria air pollutants at the Bugok-dong station in Busan during the sampling period.

Table 2. Average concentrations and ranges of gaseous, particulate, and total PAHs during the sampling period at the Pusan National University in Korea

Compounds	Gas (ng/m ³)		Particle (ng/m ³)		Total (ng/m ³)	
	Mean ± SD	Range	Mean ± SD	Range	Mean ± SD	Range
Flu	0.61±0.26	0.13~1.03	ND		0.61±0.26	0.13~1.03
Phe	2.84±1.41	0.98~5.21	0.19±0.12	ND~0.41	3.03±1.48	1.10~5.62
Ant	0.14±0.17	ND~0.49	ND		0.14±0.17	ND~0.49
Flt	0.64±0.34	0.12~1.32	0.32±0.25	ND~0.95	0.97±0.50	0.27~1.98
Pyr	0.52±0.35	ND~1.52	0.25±0.25	ND~0.78	0.77±0.56	ND~1.93
BaA	0.01±0.05	ND~0.18	0.13±0.27	ND~0.76	0.14±0.30	ND~0.92
Chr	0.01±0.04	ND~0.16	0.21±0.30	ND~1.07	0.22±0.31	ND~1.07
BbF	ND	ND	0.54±0.64	ND~2.14	0.54±0.64	ND~2.14
BkF	ND	ND	0.08±0.14	ND~0.42	0.08±0.14	ND~0.42
BaP	ND	ND	0.09±0.21	ND~0.75	0.09±0.21	ND~0.75
Ind	ND	ND	0.19±0.34	ND~1.23	0.19±0.34	ND~1.23
DahA	ND	ND	0.01±0.03	ND~0.12	0.01±0.03	ND~0.12
BghiP	ND	ND	0.17±0.25	ND~0.90	0.17±0.25	ND~0.90
Σ_{13} PAHs	4.77±2.31	1.58~9.52	2.23±2.65	0.10~9.20	8.72±4.71	2.91~19.0

ND represents not detected.

균 PM₁₀ 농도는 277 µg/m³였지만, 본 연구에서는 11월 12일 13시부터 익일까지 24시간 시료채취를 했으므로 PM₁₀의 일평균 농도는 74 µg/m³로 큰 차이가 났다. 11월 12일은 황사의 영향으로 새벽과 아침 시간에 PM₁₀ 시간 평균 농도가 최대 866 µg/m³에 달했다가 오후에 급격히 감소하였다. 그러므로 11월 12일 시료는 황사의 영향을 충분히 반영하기 어려울 것으로 판단된다.

3.3. PAH 농도수준과 일반화

기체상과 입자상 PAH 13종의 항목별 평균농도와 범위를 Table 2에 나타내었다. 기체상 농도(Σ_{13} PAHs)는 1.58~9.52 ng/m³ (평균: 4.77 ng/m³)으로 나타났다. 모든 시료에서 Flu, Phe, Flt가 검출되었으며, Phe은 0.98~5.21 ng/m³ (평균: 2.84 ng/m³)로 가장 높은 농도를 보였다. 이들 세 물질들과 Pyr이 가장 높은 농도수준이었으며 전체 농도의 97%를 차지하였다. 이와 같이 기체상에서는 벤젠고리가 3~4개인 PAHs가 주로 검출되었으며, 벤젠고리가 5개 이상인 BbF, BkF, BaP, Ind, DahA, BghiP는 검출되지 않았다.

입자상 농도(Σ_{13} PAHs)는 0.10~9.20 ng/m³ (평균: 2.23 ng/m³)으로서 기체상 농도보다 두 배 정도 낮았다. 대부분의 시료에서 Phe, Flt, BbF가 검출되었으며, BbF가 평균 0.54 ng/m³으로 가장 높게 검출되었다. 벤젠고리가 3개인 Flu와 Ant는 모든 시료에서 검출되지 않았다. 이와 같이 입자상에는 휘발성이 작은 고분자량 PAHs가 주로 존재하는 것을 확인하였다. 현재 국립환경

연구원은 유해대기물질측정망을 운영하고 있으며, PAHs의 경우에는 독성이 있는 7종(BaA, Chr, BbF, BkF, BaP, Ind, DahA)을 모니터링하고 있다. 부산시에서는 덕천동(거주지역)과 연산동(도로변) 측정소에서 PAHs를 측정하고 있으며,⁹⁾ 2010년도 7종 PAHs의 연평균 농도는 지점별로 각각 2.0 ng/m³와 1.9 ng/m³로서 본 연구기간 중의 평균인 1.2 ng/m³와 비교하여 약 1.6배 높았다. 이는 겨울철 농도가 반영된 결과로 판단된다. 각 물질의 농도수준을 비교해 보면(Fig. 4), DahA를 제외하면 본 연구 결과와 유해대기물질측정망 모니터링 결과가 비슷한 수준이었다. BbF의 경우에는 일부 고농도 시료(5월 19일) 때문에 평균이 다른 두 지점에서보다 높았으나 중간값을 고려하면 다소 낮은 수준이었다.

PAH 총 농도(기체상+입자상)는 2.91~19.0 ng/m³ (평

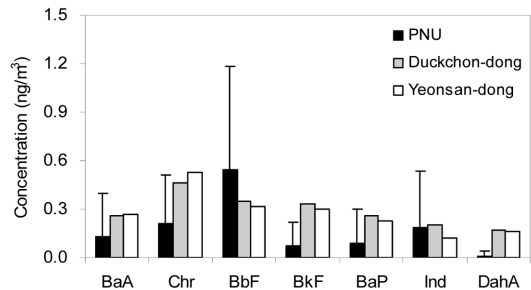


Fig. 4. Comparison of 7 toxic PAHs in particulate samples collected at the Pusan National University (PNU) and two monitoring sites of the HAP monitoring network in 2010.

균: 8.72 ng/m³) 범위로써 기체상의 영향으로 인해서 Phe가 가장 고농도(3.03 ng/m³)로 검출되었으며, Flt, Pyr, Flu, BbF 순으로 검출되었다. 이러한 총 농도는 국내의 대표적인 배경농도지역인 제주도 고산(Σ_{13} PAHs: 2.63 ng/m³, Nov. 2001~Aug. 2003)²³⁾보다 높지만, 서울(Σ_{16} PAHs: 59.1 ng/m³, Sep. 2002~Apr. 2003)²⁴⁾과 포항(Σ_{13} PAHs: 58.6 ng/m³, Oct. 2010)²⁵⁾보다는 낮았다. 특히, 중국 베이징(Σ_{13} PAHs: 205 ng/m³, Sep. 2008~Jul. 2009)²⁶⁾과 광저우(Σ_{13} PAHs: 330 ng/m³, Apr. 2001~Mar. 2002)²⁷⁾보다 매우 낮은 수준이었다. 각 도시의 특성, 지리적 위치, 시료채취 시기가 다르므로 직접 비교를 통해 오염수준을 일반화하기는 어렵지만, 본 연구에서 검출된 PAH 농도수준은 국내 대도시의 일반적인 오염수준보다 낮은 것으로 판단된다. 2010년 유해대기물질측정망 결과에 의하면, 부산의 PAH 농도는 서울, 대구, 인천, 광주, 대전 등의 대도시 중에서 가장 낮은 수준이었다.⁹⁾

시료채취일에 따른 기체/입자상 농도와 비율을 Fig. 5에 나타내었다. 5월 19일과 11월 12일을 제외한 시료채취일의 PAH 총 농도(기체상+입자상)가 10 ng/m³ 이하로 나타났으며, 기체상 비율은 47~97% (평균: 75%)로서 시료 대부분은 기체상 농도의 영향을 많이 받았다. 봄과 가을철에만 시료를 채취했으며, 가을철에는 시료 개수가 세 개에 불과했으므로 계절에 따른 뚜렷한 농도 변화를 관찰할 수 없었다. 강우일(4월 19, 23, 28일)에는 습식침적으로 인해 PAH 농도가 감소할 수 있으나, 강우

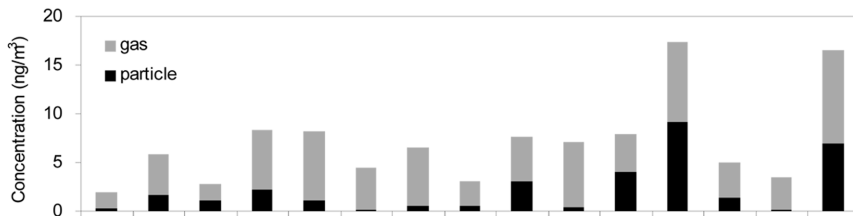
량이 많지 않았으므로 다른 시료채취일과 비교하여 특별히 감소하지 않았다.

PAHs는 주로 불완전 연소과정에서 생성되므로 화석 연료 사용량이 증가하는 겨울철에 농도가 높고 여름철에 농도가 낮은 것이 일반적이다. 본 연구에서는 봄과 가을철에만 시료를 채취했으므로, PAH 배출량의 뚜렷한 차이가 예상되지 않는다. 따라서 일별 농도변화(Fig. 5)는 주변 기상현황(특히, 풍향과 풍속)과 오염원 위치에 따른 결과로 해석된다. 물론, 봄철에는 중국으로부터의 장거리 이동의 영향을 받을 가능성이 있지만, 시료채취 지점이 배경지역에 위치하지 않으므로 본 연구에서는 장거리 이동을 고려하지 않았다. 부산사에서 황사가 기록된 4월 27일과 11월 12일 역시, 중국에서 배출된 오염물질의 영향을 받았을 가능성이 있지만 PAH 농도수준에 큰 영향을 주었다고 단정하기 어렵다. 선행연구에서는 강한 황사일에는 입자상 PAH 비율이 증가하는 것으로 보고되었으며,²³⁾ 황사기간인 11월 12일에는 입자상 농도와 비율이 증가하였다. 그러나 비교적 약한 황사일이었으므로 기체/입자상 분배와 황사가 직접적으로 연관되었다고 단정하기 어렵다.

3.4. PAHs와 대기환경기준물질의 오염특성

통계처리 프로그램인 IBM SPSS 20을 이용하여 PAH 농도합, 대기환경기준물질, 기상자료의 상관분석을 수행하였다(Table 3). 기체/입자상에 따른 개별 13종 PAHs에 대해서도 상관분석을 실시하였으나, 농도합과 비슷한

(a) Gaseous and particulate concentrations



(b) Gas/particle fractions

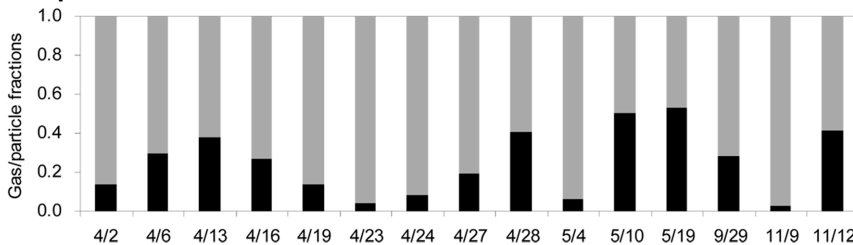


Fig. 5. Temporal variations of PAH concentrations and gas/particle fractions.

Table 3. Pearson correlation matrix of PAHs, criteria air pollutants, and meteorological parameters

	G-PAHs	P-PAHs	T-PAHs	SO ₂	CO	NO ₂	O ₃	PM ₁₀	PM _{2.5}	Temperature	Humidity	Precipitation	Wind speed	Wind direction
G-PAHs	1													
P-PAHs	0.64*	1												
T-PAHs	0.89**	0.92**	1											
SO ₂	0.50	0.75**	0.70**	1										
CO	0.08	0.05	0.07	0.11	1									
NO ₂	0.76**	0.67**	0.79**	0.71**	0.03	1								
O ₃	-0.51	-0.11	-0.32	0.07	0.23	-0.42	1							
PM ₁₀	0.30	0.46	0.43	0.47	0.34	0.07	0.25	1						
PM _{2.5}	0.57*	0.69**	0.70**	0.41	0.29	0.27	0.08	0.81**	1					
Temperature	0.36	0.37	0.40	0.27	0.30	0.09	0.00	0.63*	0.59*	1				
Humidity	0.42	0.25	0.36	0.17	-0.04	-0.06	-0.07	0.35	0.61*	0.66**	1			
Precipitation	0.18	-0.21	-0.03	-0.13	-0.42	0.00	-0.51	-0.29	-0.09	-0.02	0.39	1		
Wind speed	-0.60*	-0.21	-0.43	0.11	-0.13	-0.48	0.65**	0.02	-0.20	-0.36	-0.28	-0.45	1	
Wind direction	0.02	0.13	0.09	0.06	0.16	0.15	0.07	0.16	0.01	-0.24	-0.26	-0.14	0.59*	1

*Correlation is significant at the 0.05 level (2-tailed). **Correlation is significant at the 0.01 level (2-tailed).

결과를 보였으므로 별도로 제시하지 않았다. 기체상 Σ_{13} PAHs는 NO₂, PM_{2.5}와 통계적으로 양의 상관성을 보였으며, 풍속과는 음의 상관성을 보였다. 입자상 Σ_{13} PAHs는 SO₂, NO₂, PM_{2.5}와 양의 상관성을 보였다. CO는 모든 항목과 통계적인 상관성을 보이지 않았으며, O₃는 풍속과 양의 상관성을 보였다. PM₁₀은 기온을 제외한 모든 항목과 상관성이 없었으나, PM_{2.5}는 기체/입자상 PAHs, 기온, 습도와 상관성이 있었다. 즉, PM₁₀에 비해 초미세입자인 PM_{2.5}가 기상현상과 PAHs와 많은 상관성이 있었다. 이러한 현상은 제주도 고산에서도 관측되었으며,²³⁾ 부산에서 수행된 선행연구에 의하면, 총부유입자(TSP)보다 PM₁₀이 PAHs와 상관성이 있었다.¹⁶⁾ 입자상 PAHs와 PM_{2.5}가 높은 상관성을 보인 이유는 PAHs가 주로 초미세입자에 흡착되기 때문인 것으로 해석할 수 있다. 그러므로 향후 부산시에서 PAH 농도추세와 오염원을 평가하기 위해서는 PM_{2.5}와 SO₂, NO₂ 농도를 파악할 필요가 있다. 기체상 PAHs 역시 PM_{2.5}와 상관성을 보였는데, 기체상과 입자상 PAHs가 대부분 동일한 오염원의 영향을 받고 있기 때문인 것으로 해석된다. SO₂와 NO₂는 모두 화석연료의 사용으로 인해 배출되며, SO₂는 주로 황을 함유한 산업용 연료 등에서 배출되고, NO₂는 경유를 사용하는 디젤자동차 등에서 주로 배출된다. 이 물질들과 PAHs가 높은 상관성을 보였으며

로, 본 시료채취지점은 산업배출원과 이동배출원의 영향을 동시에 받는 것으로 추정된다. 그러므로 부산시 대기 오염 자동측정망 자료를 활용하면 PAHs의 오염원을 파악하기 수월할 것이다.

일반적으로 청정지역에서는 풍향(장거리 이동의 경우에는 역계적)에 따라 PAH 농도에 많은 변화가 있다. 예를 들어, 캐나다 청정지역에서는 미국 동부에서 바람이 불어올 때 PAH 농도가 급격히 증가했으며,²⁸⁾ 제주도에서도 중국으로부터의 장거리 이동영향에 따라 PAH 농도와 기체/입자상 농도비율이 달라지는 것이 보고되었다.²³⁾ 그러나 부산과 같이 산업, 교통, 주거 등의 모든 영향을 직접적으로 받을 수 있는 지역에서는 풍향효과를 명확하게 구분하기 어려운 측면이 있다. 본 연구에서도 풍향은 모든 대기오염물질과 상관성을 보이지 않았으며, 풍속과 PAHs는 음의 상관성이 있었으므로, 장거리 이동보다는 풍속이 약하고 공기가 정체되어 있을 때 지역 배출원의 영향을 받았을 가능성이 크다. 그러나 상관분석에 사용한 풍향자료는 일평균이므로 주풍향과 다소 차이가 날 수 있으므로 전체 풍향자료를 이용하여 자료를 해석할 필요가 있다.

시료채취기간 전체 바람장미(Fig. 2)를 고려할 때, 주풍향은 북동풍과 남서풍으로서 시료채취지점에서 북동쪽과 남서쪽에 위치한 배출원의 영향을 받을 가능성이 크

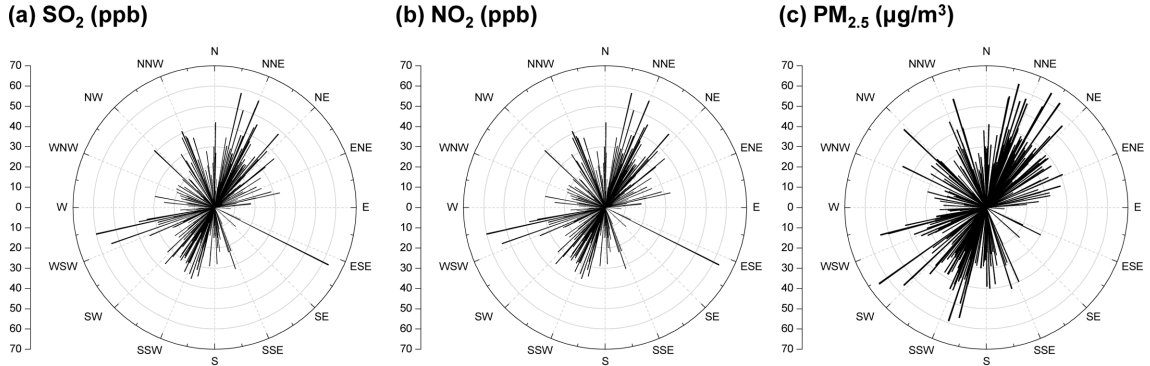


Fig. 6. Pollution roses of SO₂, NO₂, and PM_{2.5} during the sampling period.

다. 한편, 평균 풍향(바람 벡터)은 북서풍이므로 일평균 풍향자료를 사용해서 배출원을 파악하는데 한계가 있는 것이 명백하다. 그러므로 PAHs와 통계적으로 유의한 상관성이 있는 SO₂, NO₂, PM_{2.5}의 시간별 평균농도와 풍향자료를 사용하여 오염장미(Pollution rose)를 작성하였다(Fig. 6). SO₂와 NO₂는 상관분석결과와 마찬가지로 오염장미 경향도 매우 유사하게 나타났으며, PM_{2.5}도 이 두 종류의 물질들과 대체로 비슷한 경향을 보였다. 전반적으로 풍향빈도수가 가장 높은 북동풍이 불 때 오염물질의 농도도 높았으나, 북서풍과 남서풍을 비교할 때 차이는 크지 않았다. 예를 들어, 풍향빈도수가 적은 서남서(WSW)풍이 불 때 오염물질 농도가 비교적 높았으며, PM_{2.5}는 동풍~남동풍 계열을 제외하고는 모든 방향에서 농도분포가 비슷하였다. 즉, 시료채취지점인 부산대학교는 금정산의 동쪽 자락에 위치하고 있으므로 동풍과 남풍이 우세할 때 대기오염물질 농도가 증가할 것으로 예상되었으나, 본 시료채취지점은 특정 방향에 위치한 오염원의 영향이 아닌, 풍상 지역에 위치한 모든 배출원의 영향을 골고루 받은 것으로 추정되며, PAHs도 대기환경기준물질과 비슷한 오염특성을 갖는 것으로 판단된다. 특히, 북서풍과 남서풍이 우세할 때도 오염물질 농도가 증가한 것으로 판단할 때, 부산대학교 주변의 주거지역과 도로 배출원의 영향뿐만 아니라 금정산 너머의 강서구와 김해시에 위치한 배출원의 영향을 받았거나, 부산대학교 남쪽에 위치한 주거/도심지에서 배출된 오염물질이 산 사면을 따라 부산대학교로 유입되었을 가능성이 있다.

3.5. 대도시 지역 PAH 모니터링 연구 개선사항

본 연구결과는 대도시 PAH 모니터링 결과를 해석함에 있어서 기상자료와 대기환경기준물질 자료가 유용하

게 사용될 수 있다는 것을 시사한다. 그러나 아직까지 국내에서는 대도시에서의 PAH 거동을 평가함에 있어서 대기환경기준물질 자료를 적극적으로 활용한 사례를 찾기 힘들다. PAHs가 주로 화석연료의 사용으로 배출됨을 고려할 때, 유기물의 불완전 연소로 배출되는 CO, 황함유 연료의 연소과정에서 배출되는 SO₂, 자동차 엔진에서 배출되는 NO₂와 PM 등은 PAHs와 거의 동시에 배출되는 것으로 예상된다.

위와 같은 PAHs와 대기환경기준물질의 연관성을 고려할 때, 전국 대도시에서 운영 중인 도시대기측정망 자료를 활용하면 PAHs의 농도수준과 지리적 분포를 예측할 수 있을 것이다. 최근 수행되고 있는 연구에 의하면, 산단 모니터링 사업에서의 PAH 평균농도와 NO₂, CO, PM₁₀과의 상관계수가 0.79~0.93으로서 높은 양의 상관성을 보였다.²⁹⁾ 또한, 최근에 본 연구진은 울산시 13개 도시대기측정소에서 측정된 대기환경기준물질과 수동대기채취기를 이용하여 측정된 PAHs의 계절별 평균농도를 이용하여 다중선형회귀식을 산출하는 연구를 수행 중이다. 이러한 연구결과에 기초하면, 기상자료와 대기환경기준물질 자료를 활용하여 대도시에서의 PAH 농도분포를 예측할 수 있을 것이다. 이러한 예측모델의 정확성을 높이기 위해서는 PAHs의 주요 배출원인 자동차 운행자료, 연료사용량, PAH 실측자료 등을 활용할 수 있을 것이다.

4. 결 론

본 연구에서는 2010년 봄철 위주로 부산대학교에서 대기시료를 채취하여 PAHs를 분석하였으며, 기상청 기상자료와 부곡동 도시대기측정소의 대기환경기준물질 자료를 확보하였다. 시료채취기간(주로 봄철) 중의 대기환

경기준물질은 다른 대도시와 비교하여 비슷한 수준이었으며, PAHs는 비교적 낮은 수준이었다. 상관분석 결과에 의하면, PAHs는 SO₂, NO₂, PM_{2.5}와 유의한 양의 상관성을 보였으므로 이들 물질이 비교적 비슷한 배출원의 영향을 받는 것으로 해석된다. SO₂, NO₂, PM_{2.5}의 시간별 농도와 풍향자료를 이용하여 오염장미를 작성한 결과, 전반적으로 주풍향(북동풍, 남서풍)의 영향을 받을 때 농도가 증가했지만, 주풍향이 아닌 경우와 비교해서 큰 차이가 나지는 않았다. 즉, 본 연구의 시료채취지점은 지형특성과 지리적인 위치로 인해, 풍상지역에 위치한 배출원의 영향을 골고루 받는 것으로 추정된다. 향후, 대도시 지역의 PAH 모니터링 결과해석과 농도분포 예측을 위해 도시대기측정망에서 산출되는 대기환경기준물질 농도를 통계적으로 이용할 필요가 있다.

감사의 글

이 연구는 2013년도 UNIST 미래전략과제로 수행되었습니다(No. 1.130028.01).

참고문헌

1. E. Terzi, and C. Samara, Gas-particle partitioning of polycyclic aromatic hydrocarbons in urban, adjacent coastal, and continental background sites of Western Greece, *Environmental Science and Technology*, **2004**, 38, 4973-4978.
2. D. Golomb, D. Ryan, J. Underhill, T. Wade, and S. Zemba, Atmospheric deposition of toxics onto Massachusetts Bay-2 Polycyclic aromatic hydrocarbons, *Atmospheric Environment*, **1997**, 31, 1361-1368.
3. F.-L. Xu, N. Qin, Y. Zhu, W. He, X.-Z. Kong, M. T. Barbour, Q.-S. He, Y. Wang, H.-L. Ou-Yang, and S. Tao, Multimedia fate modeling of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in lake small Baiyangdian, Northern China, *Ecological Modelling*, **2013**, 252, 246-257.
4. A. Bjorseth, G. Lunde, and A. Lindskog, Long-range transport of polycyclic aromatic hydrocarbons, *Atmospheric Environment*, **1979**, 13, 45-53.
5. International agency for research on cancer, Polynuclear aromatic compounds, part 4: Bitumens, coal-tar and derived products, shale-oils and soots, **2006**.
6. 국립환경과학원, 국가유해대기오염물질 기본계획 수립 및 배출특성사업 종합 평가, **2011**.
7. 국립환경과학원, 도시지역 유해대기오염물질 관리 전략 수립 연구, **2012**.
8. 부산광역시보건환경연구원, 2010 부산광역시 대기질 평가보고서, **2011**.
9. 국립환경과학원, 대기환경연보(2010), **2011**.
10. 이화운, 김유근, 장난심, 이용희, 부산광역시에서의 NO₂ 농도 특성 및 기상 영향인자 분석, *한국환경과학회지*, **1999**, 8, 465-471.
11. 오인보, 김유근, 한반도 주요 대도시지역의 지표오존 특성: 추세, 일변화, 월변화, 수평분포, *한국대기환경학회지*, **2002**, 18, 253-264.
12. 한영옥, 배해진, 부산시의 SO₂와 NO₂의 농도 변화 특성에 관한 연구, *과학교육연구*, **1998**, 23, 133-155.
13. 황용식, 전병일, 부산 서부지역의 대기 중 PM10 농도와 화학적 조성 분석, *한국환경과학회지*, **2003**, 12, 627-633.
14. 전병일, 부산 동삼동 지역의 대기오염농도 특성, *한국환경과학회지*, **1999**, 8, 281-286.
15. 김부경, 이동인, 김정창, 이준호, 시·공간적 풍계에 따른 부산지역 고농도 PM2.5의 일변화 특성, *한국지구과학회지*, **2012**, 33, 469-480.
16. 옥곤, 문효방, 지성희, 한영호, 대기 부유분진 중 다환방향족탄화수소(PAHs)의 농도 수준 및 특성, *한국환경분석학회지*, **1998**, 1, 265-274.
17. 옥곤, 박노진, 황성민, 이석형, 김지훈, 김성용, 부산의 대기 중 PCDD/DFs의 연간 변화와 가스입자상 분배, *한국환경과학회지*, **2010**, 19, 447-457.
18. H. B. Moon, K. Kannan, S. J. Lee, and G. Ok, Atmospheric deposition of polycyclic aromatic hydrocarbons in an urban and a suburban area of Korea from 2002 to 2004, *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, **2006**, 51, 494-502.
19. H. B. Moon, K. Kannan, S. J. Lee, and M. Choi, Atmospheric deposition of polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in coastal areas in Korea, *Chemosphere*, **2007**, 66, 585-93.
20. 옥곤, 윤광옥, 김철수, 정봉길, 이석형, 황성민, 박노진, 은행나무 잎을 지표로 한 부산지역 PAHs의 대기오염, 그 기원과 엽 면 농축 특성의 평가, *한국환경분석학회지*, **2008**, 11, 22-28.
21. S.-Y. Baek, J. Jurng, and Y.-S. Chang, Spatial distribution of polychlorinated biphenyls, organochlorine pesticides, and dechlorane plus in Northeast Asia, *Atmospheric Environment*, **2013**, 64, 40-46.
22. US-EPA, Method 610 polynuclear aromatic hydrocarbons, **1982**.
23. S.-D. Choi, Y. S. Ghim, J. Y. Lee, J. Y. Kim, and Y. P. Kim, Factors affecting the level and pattern of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) at Gosan, Korea during a dust period, *Journal of Hazardous Materials*, **2012**, 227-228, 79-87.
24. 박진수, 윤성규, 배우근, 서울지역 대기 중의 PAHs 분

- 포 특성 및 발생원, *한국분석과학회지*, **2010**, 23, 269-277.
25. 정종현, 피영규, 조상원, 옥곤, 손병현, 이관, 임현술, 공단지역 대기 중 다환방향족탄화수소화합물(PAHs)의 농도수준 및 분포특성, *청정환경기술*, **2011**, 17, 379-388.
 26. W.-L. Ma, D.-Z. Sun, W.-G. Shen, M. Yang, H. Qi, L.-Y. Liu, J.-M. Shen, and Y.-F. Li, Atmospheric concentrations, sources and gas-particle partitioning of PAHs in Beijing after the 29th Olympic Games, *Environmental Pollution*, **2011**, 159, 1794-1801.
 27. J. Li, G. Zhang, X. D. Li, S. H. Qi, G. Q. Liu, and X. Z. Peng, Source seasonality of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in a subtropical city, Guangzhou, South China, *Science of the Total Environment*, **2006**, 355, 145-155.
 28. S.-D. Choi, R. M. Staebler, H. Li, Y. Su, B. Gevaio, T. Harner, and F. Wania, Depletion of gaseous polycyclic aromatic hydrocarbons by a forest canopy, *Atmospheric Chemistry and Physics*, **2008**, 8, 4105-4113.
 29. 국립환경과학원, Hot spot 유해대기오염물질 모니터링 로드맵 마련 연구, **2013**.