한국환경분석학회지 제7권 (제2호) 00~00, 2004
J. of the Korean Society for Environmental Analysis

동해 상 대기의 입자상 PAHs 농도수준: 기단 이동양상과의 관련성

강정원 · 김기범* · 이창복
서울대학교 지구환경과학부, *경상대학교 해양환경공학과

Atmospheric Particulate Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in the East Sea, Korea: Relation to Air Mass Trajectory

Jeongwon, Kang, Gi Beum Kim*, and Chang-Bok Lee
School of Earth and Environmental Sciences, Seoul National University, Seoul 151-742, Korea
**Department of Marine Environmental Engineering, Gyeongsang National University, Tongyeong 650-160, Korea*

We investigated the ambient levels of particulate polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) of the East Sea. Aerosol samples were collected in the coastal region between March 2002 and May 2003 and on the ship board between April and July 2003, using high-volume aerosol sampler. Seasonal geometric mean of 16 PAHs (¢ðPAHs) varied from 0.98ng m-3 in Summer to 2.78ng m-3 in Winter. Dry deposition rate was 0.5ß¹ m-2 day-1 during the sampling period. 4-day back-trajectories which passed the possible source regions through low altitude (<3000m) were related to high PAHs levels over 4ng m-3. On the other hand, PAH levels under 1ng m-3 fitted in the model that air masses transported through the altitude above 3000m. Thus results suggested that the atmospheric particulate-PAH levels in the East Sea could be interpreted by transport pattern of air mass.

Key words : PAHs, particulate matter, source, air mass, trajectory, dry deposition, East Sea

1. 서 론

대기 중 다환방향족탄화수소(polycyclic aromatic hydrocarbons: PAHs)는 주변 온도에 따른 기체상과 입자상 사이의 상 분배(partitioning)가 발생하는 반휘발성(semi-volatile) 특성을 갖는 화합물이다. 벤젠고리가 2개인 PAHs의 경우 계절에 관계없이 기체상이 우세하며 벤젠고리가 3~4개인 PAHs의 경우 기체상 농도가 기온에 따라 심한 변동을 보인다. 반면에 벤젠고리가 5개 이상의 PAHs는 기체상 농도가 매우 낮다.[1] PAHs 상 분배에 따른 농도수준은 서울 도심지역에서 조사된 경우 기체상 PAHs 농도수준이 입자상에 비해 2배 이상이었다.[2] 따라서 대기 중 PAHs 농도수준에 있어서 기체상의 기여도가 크다고 할 수 있겠다. 하지만, 환경 · 보건학적인 관점에서 입자상이 우세한 벤젠고리가 4개 이상의 고분자량 PAHs 중 benzo(a)anthracene, chrysene, benzo(b,k)fluoranthene 그리고 benzo(a)pyrene들은 어류, 포유동물류 및 심지어 인간에 강한 발암성과 돌연변이원성 및 생식독성을 일으키는 것으로 보고 되었다.[3-6] 이러한 이유로 도심지역과 같은 인구밀도가 높은 지역을 대상으로 입자상 PAHs의 농도수준, 침적량 및 기원에 관한 조사가 이루어졌다.[7-10] 저분자량 PAHs는 고분자량 PAHs에 비해 약한 독성을 일으키는 것으로 알려져 있으나 이들 또한 대기 중의 오염물질(O_3, NO_x)들과의 반응으로 독성을 띄는 화합물을 형성하기도 한다.[11]

육상의 근원지로부터 대기로 배출된 PAHs가 다시 지표면에 도달되는 거리는 침적방식에 따라 달리하고 있다. 건식 침적되는 PAHs의 경우는 육상의 배출지역으로부터 이동 거리가 짧은 반면에 습식침적의 경우는 구름방울 속에 기체상 및 입자상의 PAHs를 축적하여 배출 지역으로부터 최대 수천 킬로미터를 이동시키는 것으로 보고 있다.[12] 한반도 도심지역의 건식침적 입자상 및 기체상 에어로졸의 PAHs 농도수준은 2.2~410

†To whom correspondence should be addressed.

ng m^{-3}으로 넓은 범위를 갖는다.[2,8,10,13] 이러한 농도수준은 공단중심부에서 조사된 4.0 ng m^{-3}보다 높은 수준이며,[13] 주된 오염원은 자동차 배기가스로 판단되었다. 계절적으로는 겨울철의 농도수준이 여름철에 비해 높게 조사되었는데, 이런 현상은 기온에 따른 입자상과 기체상 PAHs 사이의 상 분배영향과 겨울철 난방을 위한 화석연료 사용에 따른 대기 중으로 PAHs 배출증가에 의한 것으로 해석되었다. 건식침적량은 대기 중의 농도와 침적속도에 의해 계산이 되며,[14] 비록 침적속도가 바람의 세기, 대기의 안정성, 입자의 비중 및 입자의 크기 등 여러 요인에 의존하지만,[10] 실험에 의해 관측된 유기 오염물질들의 침적속도는 비교적 일정한 값을 보이고 있으므로[14] 대기 중의 농도가 건식침적량의 계산에 가장 주요한 요인으로 판단된다. 이러한 연유로 상대적으로 높은 PAHs 농도수준을 나타낸 도심지역이 그 외 지역에 비해 그리고 계절적으로는 겨울철에 PAHs 건식침적량이 높을 것으로 예상되며 실제 겨울철 도심지역에서 조사된 건식침적량은 10~24 μg $m^{-2}day^{-1}$로,[10] 도심과 공단지역에서 멀리 떨어진 연안지역의 겨울철 평균 건식침적량 0.45 μg $m^{-2}day^{-1}$에 비해서 높았다.[15] 한편, 습식침적의 경우 침적량은 빗물의 양과는 관계성이 나타나지 않았으며,[8] 육상에서의 PAHs 배출정도, 기온 및 바람의 세기에 따른 근원지로부터의 이동량 등이 주요 요인으로 작용하였다.[15] Lee and Lee(2004)의 결과에 의하면, 습식침적량 중 4개 이하의 벤젠고리를 함유한 PAHs이 총 PAHs의 90%을 차지하였으며, 특히 나프탈렌의 경우 그 비율이 높으며 건식침적보다 습식침적시에 높은 농도로 존재하였다.[15]

국내에서의 많은 PAHs 연구에도 불구하고 한반도 영해상에서 대기로부터 PAHs 침적에 대한 연구는 전혀 이루어지지 않았다. 이에 본 연구를 통하여 동해 대기로부터 건식침적 입자상 PAHs 농도수준과 침적량에 관한 자료를 제시하였으며, 이를 위해 동해시에 위치한 서울대 해양연구소와 연구조사선을 이용하여 대기분진을 포집하였다. 또한 PAHs 농도수준과 기단의 이동양상과의 관련성을 조사하였다.

2. 재료 및 방법

동해 상 대기의 입자상 PAHs 정량을 위한 에어로졸 획득은 high-volume aerosol sampler(flow rate: 700~1000 LPM, Kimoto Inc., Japan)를 이용하여 동해시 연안에 위치하고 있는 서울대 해양연구소(37.58N, 129.11E)와 연구조사선에서 이루어졌다(Fig. 1). 연안에서의 조사 시기는 2002년 3월부터 2003년 5월까지이며, 연구조사선에서는 2003년 4월, 6월 그리고 7월이었다(Table 1).

연안의 대기분진 포집기는 서울대 해양연구소 건물

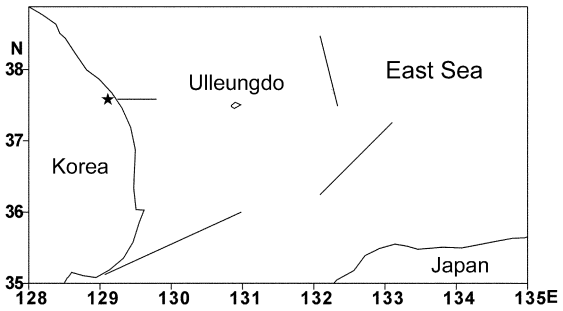

Fig. 1. Cruise track and coastal station (★) for collection of the atmospheric particulate matter in the East Sea.

Table 1. Summary of sampling dates including suction volume for collection of atmospheric particulate matter from coastal station and research vessel in the East Sea

Coast		Research Vessel			
Date	Suction Volume (m^3)	Date	Start-Point	End-Point	Suction Volume (m^3)
2002. 3.26~27	1025	2003. 4.18	37.57° N 129.79° E	37.55° N 129.17° E	214
2002. 10.10~11	1052				
2002. 11.19~20	1036	2003. 6.26	36.00° N 131.00° E	35.12° N 129.09° E	600
2003. 1.2~3	1168				
2003. 2.4~5	1152	2003. 6.30	38.50° N 132.09° E	37.52° N 132.33° E	671
2003. 3.5~6	1205				
2003. 4.11~12	1155	2003. 7. 1	37.26° N 133.06° E	36.21° N 132.11° E	526
2003. 5.1~2	1015				
2003. 5.21~22	1190				

의 옥상에 설치하였으며, 바닥으로부터 3 m정도 지지대를 사용하여 옥상의 바닥으로부터 재 부유되는 것에 의한 영향을 최소화하였다. 연구조사선에서의 포집기 가동은 조사선의 덕트에서 발생하는 매연 입자의 영향을 배제하기 위해 조사선이 이동 중에 가동시켰다. 연안에서의 가동시간은 24시간이며, 조사선에서는 3시간 이상이었다. 동해 연안에서 사용된 필터는 Whatman 41을 사용하였으며, 조사선에서는 미리 furnace에서 태운 Whatman QM-A(microfibre filter)를 이용하였다.

실험실의 전 처리 과정은 여과지를 잘게 자른 후 Na_2SO_4 50 g와 함께 막자사발에서 혼합한 후 팀블에 옮겨 담았다. 팀블의 시료위에 PAHs 내부표준물질인 naphthalene-d_8, phenanthrene-d_{10}, anthracene-d_{10}, chrysene-d_{12}, perylene-d_{12}를 100 ng씩 넣어주었다. $MeCl_2$ 300 ml를 이용하여 soxhlet 추출기에서 16시간 추출하였다. 추출되어진 용액을 10 ml가 될 때까지 회전용매 농축기를 이용하여 농축시켰다. 방해물질의 제거를 위해 450°C에서 활성화 시킨 florisil 10 g로 채워진 유리컬럼에 농축된 추출액을 넣고 MeCl:hexane (v/v, 1:1)용액 150 ml를 이용하여 정제하였다. 이 용출액을 다시 자동회전용매 농축기를 이용하여 10 ml까지 농축시킨 후 질소가스 하에서 시료가 0.1 ml가 될 때까지 농축시켰다. 최종적으로 mass spectrometer가 장착된 가스크로마토그래피(HP 7673; Hewlett-Packard)를 이용하여 다음의 16개 PAHs를 정량·정성 분석하였다.

naphthalene(NAP), acenaphthylene(ACY), acenaphthene(ACE), fluorene(FLU), phenanthrene (PHEN), anthracene(ANTH), fluoranthene(FLT), pyrene(PYR), benz(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(DBahA), benzo(ghi) perylene (BghiP)

Table 2. GC/MS operating conditions for PAHs analysis

Column: DB-5 (30m×0.25mm×0.25μm Film)
Temperature Program: 100°C (5°C/min, 1min) → 140°C (1.5°C/min, 1min) → 250°C (10°C/min, 1min) → 300°C (5min)
Detector Temperature: 300°C
Injector Temperature: 275°C
Carrier Gas: 1.2~1.4ml/min for H2
Make-up Gas: 40ml/min for Argon:Methane (95:5)
Injection port Temperature: 300°C
Injection mode: splitless
Injection volume: 2μl

가스 크로마토그래피의 작동조건은 Table 2에 요약하였으며, 각 시료에서의 농도 값은 바탕여과지에 대해 보정을 하였다.

3. 결과 및 토의

3.1. 계절적 PAHs 농도분포

동해 연안과 조사선에서의 대기 PAHs 농도수준을 비교함에 있어서 먼저 고려되어야 할 점은 계절적으로 같은 시기에 조사가 이루어져야 한다. 이는 계절적인 기온의 차이, 화석연료 사용에 따른 대기로의 배출정도 등과 PAHs 농도수준이 상호 연관이 있기 때문이다.2 따라서 본 연구에서는 동해 연안과 조사선의 PAHs 자료를 직접적으로 상호 비교-PAHs 농도수준의 차이가 있는지 혹은 없는지-할 수가 없었다.

대기 중의 입자상 PAHs는 일반적으로 0.1 μm와 2~3 μm에 분포하는 것으로 알려져 있는데 이 정도의 입자는 느린 속도로 확산이 되며 강우에 의해서도 잘 제거가 되지 않는다.16 그러므로 두 조사지역 사이의 대기 이동 중 PAHs의 제거는 미약할 것으로 판단이 되었다. 이에 두 지역의 자료를 합하여 계절적 각 화합물들의 기하평균과 농도범위를 Table 3에 요약하였다. 조사선에서의 4월 자료는 봄철에, 6월과 7월의 자료들은 여름철에 포함시켰다. 계절적으로는 겨울과 봄에서의 총 PAHs 농도수준이 가을과 여름에 비해 2배정도 높았다. 그러나 t-검정 결과 통계적으로는 총 PAHs 농도차이는 없었다($p>0.05$).

다른 외국의 도심지역에서 PAHs 농도는 1.7~177 ng m^{-3}이었으며,[8] 2000년 인천에서는 최대 410 ng m^{-3}이 검출되었으며,[10] 부산의 해운대와 공단에서는 각각 1.2 ng m^{-3}, 4.1 ng m^{-3}이 보고 되었다.[13] 지구상에서 대기오염이 낮을 것으로 여겨지는 북극지역에서는 0.6~2.0 ng m^{-3}의 값이 보고 되었다.[17] 본 연구기간 동안 조사된 PAHs 농도범위는 0.98~2.78 ng m^{-3} (Table 3)써 국내의 도심지역뿐만 아니라 다른 국가의 도심지역에 비해서도 상당히 낮은 값을 보여주었다. 본 조사에서 검출된 동해 상 에어로졸 PAHs 농도수준은 북극에서 보고 되어진 수치와 비슷하여 적어도 본 조사시기동안 동해에서 PAHs에 의한 오염정도는 낮은 것으로 판단되었다.

계절별로 총 PAHs 농도에 대한 16개 화합물들의 함

Table 3. Seasonal concentration (ng m^{-3}) of PAHs in the atmospheric particulate matter over East Sea

	Spring (n=6)	Summer (n=3)	Autumn (n=2)	Winter (n=2)
	geo.mean (range)	geo.mean (range)	geo.mean (range)	geo.mean (range)
NAP	0.40 (n.d.~0.87)	0.09 (n.d.~0.28)	0.01 (n.d.~0.01)	n.d.
ACY	0.02 (n.d.~0.08)	0.07 (0.03~0.36)	0.02 (0.01~0.04)	0.11 (n.d.~0.11)
ACE	0.04 (n.d.~0.08)	0.07 (0.02~0.29)	n.d.	n.d.
FLU	0.23 (n.d.~1.17)	0.10 (0.01~0.47)	0.01 (n.d.~0.01)	0.08 (n.d.~0.08)
PHEN	0.18 (n.d.~0.57)	0.18 (n.d.~0.18)	0.13 (n.d.~0.13)	0.29 (0.24~0.34)
ANTH	0.02 (n.d.~0.03)	n.d.	n.d.	0.01 (n.d.~0.01)
FLT	0.15 (0.01~0.39)	0.08 (0.06~0.13)	0.19 (0.10~0.36)	0.49 (0.44~0.54)
PYR	0.22 (n.d.~0.38)	0.08 (0.06~0.11)	0.14 (0.08~0.26)	0.31 (0.29~0.34)
BaA	0.05 (0.02~0.21)	0.02 (0.01~0.03)	0.05 (0.03~0.08)	0.09
CHR	0.16 (0.03~0.76)	0.05 (0.02~0.11)	0.16 (0.10~0.25)	0.30 (0.27~0.33)
BbF	0.28 (0.08~1.42)	0.09 (0.04~0.18)	0.23 (0.14~0.37)	0.43 (0.38~0.48)
BkF	0.05 (0.02~0.26)	0.02 (0.01~0.04)	0.06 (0.04~0.08)	0.07 (0.07~0.08)
BaP	0.10 (0.04~0.35)	0.02 (0.01~0.05)	0.10 (0.07~0.14)	0.14 (0.13~0.15)
IND	0.18 (0.06~0.53)	0.05 (0.02~0.11)	0.16 (0.10~0.26)	0.24 (0.23~0.25)
DBahA	0.03 (0.01~0.08)	0.01 (n.d.~0.01)	0.02 (0.01~0.04)	0.04
BghiP	0.15 (0.06~0.45)	0.05 (0.02~0.10)	0.14 (0.09~0.21)	0.18
Σ PAH	2.26 (0.33~7.63)	0.98 (0.31~2.45)	1.42 (0.77~2.24)	2.78 (2.05~3.02)

nd: not detected.

량비를 Fig. 2에 도시하였다. 이들 화합물들의 함량비는 일반적으로 20%미만이며, 높은 함량비를 나타내는 상위 4개 화합물을 계절별로 살펴보면, 봄철에는 NAP, FLU, PYR, BbF, 여름철에는 NAP, FLU, PHEN, BbF, 가을철에는 FLT, CHR, BbF, IND 그리고 겨울철에는 FLT, PYR, CHR, BbF이었다. 전 계절에 걸쳐 BbF 화합물은 동일하게 높은 함량을 나타내었다. 저분자량 화합물들(NAP, ACY, ACE, FLU, PHEN, ANTH)에 대한 고분자량 화합물들의 비(HMW/LMW)를 보면, 봄과 여름철에는 0.9~1.5인 반면에 가을과 겨울철에는 4.7~7.4이었다. 전 계절에 걸쳐 저분자량 PAH 화합물들의 경우 검출한계 이하로 존재하는 시료가 많음에도 불구하고(Table 3) 봄철에는 고 분자량 PAHs(202~276)의 함량비와 비슷하였다. 특히 봄철에 휘발성이 강한 NAP의 함량비가 18%로써 다른 화합물들에 비해서 가장 높은 수치를 보였으며, 여름철에도 또한 9%로 가을과 겨울철에 비해 상당히 높게 검출되었다(Fig. 2). 이러한 입자상에서 휘발성이 강한 NAP의 검출에 대해서는 봄철에 조사가 이루어진 서울도심의 조사에서도 보고 되었다.[18)]

3.2. PAHs 에어로졸의 기원

Budzinski *et al.*(1997)과 Yunker *et al.*(2002)들은 ANTH/(PHEN+ANTH) 농도비가 0.10보다 작은 경우 석유의 유출에 의한 영향으로 반면에 0.10보다 큰 경우를 연소에 의한 영향으로 PAHs 기원을 밝혔다.[19-20)] 마찬가지로 FLT/(FLT+PYR) 농도비가 0.40의 석유 경계비보다 크면서 0.50보다 작은 농도비의 구간을 자동차나 원유의 연소에 의한 영향으로 그리고 0.5보다 농도비가 큰 경우를 산림이나 석탄 연소에 영향으로 PAHs 기원을 구분하였다.[20)] 본 조사시기동안에는 시료의 수가 적었을 뿐만 아니라 화합물 중 저분자량 PAH 화합물 일부는 검출한계 이하로 정량이 안 되어서 ANTH/(PHEN+ANTH) 비를 계산하기에는 어려움이 있어, FLT/(FLT+PYR) 비만을 적용하여 보았다. 그 결과 봄철의 5개 시료에서 평균 0.53(0.46~0.58), 여름에는 평균 0.49(0.44~0.54), 가을에는 평균 0.57(0.56~0.58) 그리고 겨울에는 평균 0.61(0.60~0.61)로써 전반적으로 자동차, 원유, 목재 및 석탄 등의 연료 연소에 의한 영향을 나타냈다. 그렇지만 계절적으로 이들 연료 연소 각각의 상대적인 중요성 및 기여도를 밝히기 위해서는 추후 많은 자료를 통한 해석이 필요하겠다.

많은 연구자들은 유류소각의 영향, 특히 디젤과 가솔린 자동차 매연에 의한 기원을 알기 위하여 특정화합물들의 농도비, 즉 IND/BghiP의 비가 0.4정도인 경우 가솔린 연소에 의한 영향으로 간주되며 그 비가 1정도 계산이 될 경우 디젤연소에 의한 기원으로써 해석을 하였다.[2,7)] 최근에 보고 되어진 서울도심 지역의 경우 그

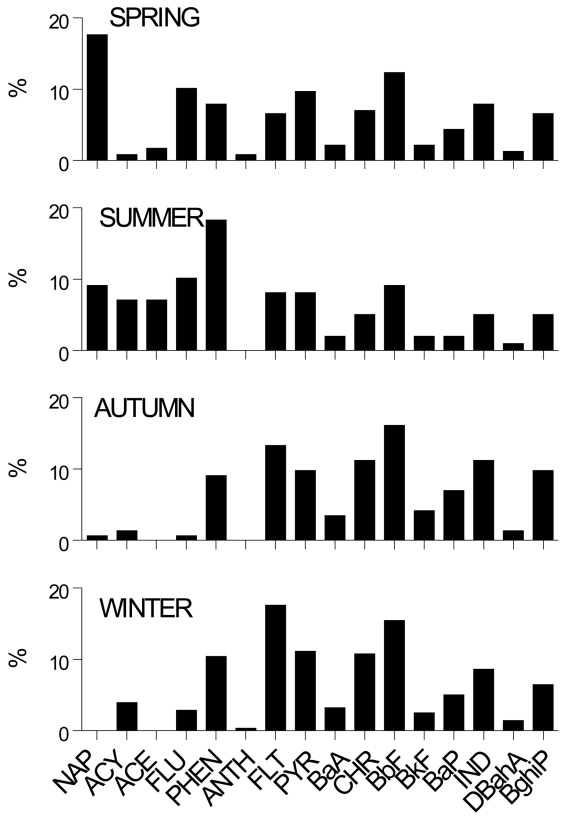

Fig. 2. Each PAH compound contribution to the total PAHs in Spring, Summer, Autumn, and Winter seasons in the East Sea.

비가 약 1.1로 계산되었다.[2] 본 연구기간 동안에는 IND/BghiP의 농도비가 평균 1.2(1.0~1.3)로 나타났다. 이러한 결과는 디젤연소의 지시자로 사용되어지는 BbF가 Fig. 2에서 지속적으로 높은 함량비를 보이는 것으로부터 뒷받침 되어진다.[21] 옥 등(1998)의 연구에서도 동해 연안의 이동 배출원이 있으면서 공단 지역에서는 1에 가까운 값이 계산이 되었다.[13] 국내의 경우 디젤엔진의 연소에 의한 오염물질 배출이 전체 자동차 오염물질 배출 중 70%를 차지할 정도로 대기오염에 심각한 영향을 미치고 있다. 디젤엔진에서 발생하는 입자상 물질 핵의 주성분은 탄소이며, 이 핵의 주위에 PAHs와 응축된 황화합물, 미연탄화수소, 수분 등이 둘러싸고 있다.[22]

3.3. PAHs 농도수준과 기단과의 관계

본 연구지역 중 하나인 동해 연안 관측지점에서 조사한 기단의 이동방향과 금속성분들의 함량과의 관계로부터 러시아-몽골-중국북부지역을 통과하는 기단의 영향(50% 이상)을 많이 받는 것이 알려졌다.[23] 이들 지역은 사막이 위치하고 있으며 봄철에 빈번하게 발생하는 황사의 발생 근원지이기도 하다. 최근 박 등(2001)은 황사 발생시기에 대기 중 PAH 화합물 변화양상을 비황사 시기와 같이 비교한 결과 PAH 화합물 중 CHR, BbF, BkF들이 차지하는 비율이 비황사 시기보다 10%정도 증가하는 것을 알게 되었다. 특히, PM-10에서 비황사시기와 황사시기의 통계적으로 유의한 차이가 나타나 대기 중에서 미세입자의 이동과 PAHs의 흡착사이에 상호 관련이 있음을 알 수가 있었다.[18]

본 연구에서는 각 관측지점에 도달한 기단의 이동과 그 날의 PAHs 농도와의 상호관련성을 알아보았다. 기단의 이동궤도는 NOAA(http://www.arl.noaa.gov/ready/hysplit4.html)에서 제공하는 HYSPLIT 모델을 이용하여 관측지점에 도달되기 전 4일간을 계산하였다. 그리고 관측지점에 도달되는 기단의 고도는 2 km로 정하였다. 분석결과, 기단의 이동방향에 따른 계절적인 구분을 할 수 없었으며, 또한 비슷한 지역을 통과한 기단들과 PAHs의 농도수준과의 관련성을 찾아볼 수 없었다. 그러나 기단의 수직이동양상, 즉 관측지점에 도달되는 기간동안 기단의 고도변화와 PAHs의 농도수준과는 상호 관련성을 확인 할 수 있었다.

관측기간 동안의 13개 시료에 대한 총 PAH 화합물의 기하평균은 1.67 ng m^{-3}(0.49~5.36 ng m^{-3})이었다. 이에 기단의 수직이동양상에 따른 PAHs 농도변화를 확인하기 위해 3가지 경우를 선택하였다. 첫째는 PAHs 농도수준이 가장 낮은 경우인 2003년 3월 5일, 둘째는 기하평균과 비슷한 농도수준인 1.93 ng m^{-3}이 조사된 2002년 3월 26일 마지막으로 가장 높은 농도수준을 보인 2003년 5월 21일의 경우이다. 각각의 경우에 대한 기단의 이동과 고도의 변화양상을 Fig. 3(a, b, c)에 도시하였다. 그림 3(a)의 가장 낮은 농도를 보인 경우 기단의 고도가 관측지점에 도달되기 하루 전까지 3000 m 이상을 유지하면서 이동됨을 알 수가 있다. 육지의 영향과 관련한 대기경계층의 높이가 최대 3000 m까지 변화를 보이고 있으며, 이 높이 층 아래 고비사막 등의 토양 성분이 이동됨은 잘 알려진 사실이다.[24] 또한, 육상의 기원을 갖는 물질들의 경우 육지 표면에서 고도에 따라 농도의 감소를 보이고 있다.25 따라서 이러한 사실로부터 가장 낮은 PAHs 농도수준을 보이는 시기의 기단은 Fig. 3(a)에 나타난 것처럼 높은 고도로만 이동되어 육지기원의 PAHs를 적게 함유하고 있었을 가능성을 제시해준다. 이러한 기단의 수직이동양

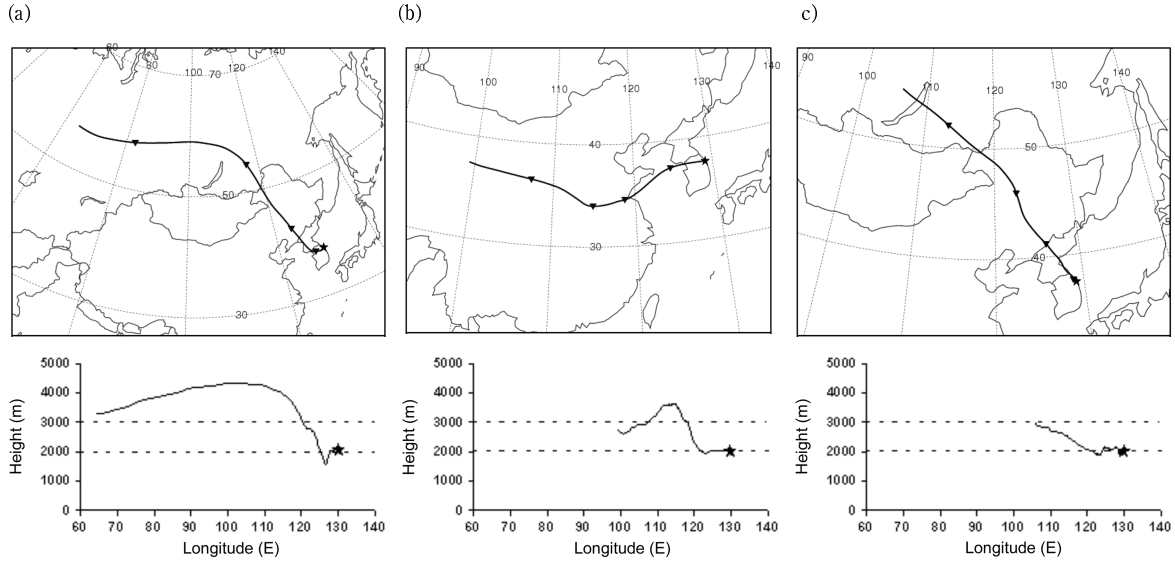

Fig. 3. 4-day air mass trajectories calculated backwards in time from coastal site (★, 2000 m) for (a) 5 Mar. 2003 (Σ PAHs=0.49 ng m^{-3}), (b) 26 Mar. 2002 (ΣPAHs=1.93 ng m^{-3}), and (c) 21 May 2003 (ΣPAHs=5.36 ng m^{-3}), at 12 UTC. Each triangle indicates the position of the air parcel every 00 UTC. The bottom panel shows a vertical view of air parcels movement.

상은 관측기간 중 2003년 4월 11일과 2002년 10월 10일의 모델 결과에서도 확인이 되었는데 각각의 PAHs 농도는 0.96 ng m^{-3}과 0.78 ng m^{-3}로 낮은 농도수준이었다. 이들이 갖는 또 다른 공통점은 다른 관측날의 경우보다 상당한 먼 거리를 이동하였다. Fig. 3(b)에서 기단의 이동방향은 다른 연구에서 보고 되듯이 계절적으로 중국 기원의 오염물질 영향이 한반도에 크게 미치는 경우이다.[23,24] PAHs 농도수준은 Fig. 3(c)의 경우보다 낮다. Fig. 3(b)과 Fig. 3(c)의 기단의 수직이동 양상을 보면 차이점을 발견할 수 있는데 Fig. 3(b)의 경우 기단이 중국연안을 통과하기 전에 Fig. 3(a)의 경우처럼 고도의 높이가 3000 m 이상이었다. 그렇지만, Fig. 3(c)의 경우 다른 두 경우보다 2000~3000 m 사이의 낮은 고도를 유지하면서 관측점에 도달하였음을 알 수 있다. Fig. 3(c)와 비슷한 경우로 2003년 4월 18일에 조사된 PAHs 농도수준은 4.00 ng m^{-3}로 조사기간 동안 두 번째로 높은 농도수준을 보였는데, 2003년 4월 18일 모델에서 기단의 수직이동패턴은 고도 500~1000 m 사이를 지나면서 관측점에 도달하였다. 따라서 PAHs 발생지역인 육지와 근접하여 이동되는 기단과 PAHs 농도수준 사이에 관련성이 있는 것으로 판단된다.

장거리 수송에서 에어로졸 입자의 표면적은 오염물질의 흡착과 관련하여 중요한 요인이다.[26] 한반도 도심, 연안, 섬 및 산악지역에서 관측된 PAHs 분포와 관련하고 있는 2~3 μm 에어로졸 크기의 표면적 농도 분포를 보면,[16] 연안과 섬 및 산악지역에서 도심에서보다 상대적으로 감소하는 경향을 보였다.[27] 따라서 본 연구지역인 동해의 연안 및 영해상에서 입자상 PAHs 농도수준은 PAHs 발생지역으로부터 이동되는 에어로졸의 농도 및 기단의 이동 양상이 상호 복합적으로 작용한 것으로써 설명되어진다. 또한, 황사의 발생시기가 아닌 비황사 시기에 중국으로부터 이동에 있어서 황해를 통과하는 경우 즉, Fig. 3(b)와 같은 경우에는 해양기원 에어로졸과의 희석에 따른 영향을 받을 것으로 판단된다.

3.4. 동해 상 대기의 입자상 PAHs 침적률

동해의 본 조사기간을 포함하여 도심, 시골지역 및 연안에서의 건식 PAHs 침적률에 대하여 Table 4에 정리하였다. Table 4의 침적률 자료 중 본 연구와 같은 방법으로 대기 시료를 포집한 경우[8,13,28] 건식 PAHs 침적률은 총 PAHs 농도와 건식 침적속도(0.34 cm s^{-1})를 곱하여 계산하였으며,[14] 직접적인 방법으로 대기시료를 포집하여 침적률을 제시한 경우에는 보고된 침적률을 그대로 인용하였다.[10,12,15] 전반적으로 연안에서 계산된 침적률은 0.5 μg m^{-2} day^{-1} 이하로 도심과 시골지역의 침적률 보다 낮았으며, 본 조사기간 동해의 연

Table 4. Comparison of the dry deposition rates (μg m^{-2} day^{-1}) of PAHs

Location	Site	PAHs rate	Reference
Coastal	East Sea, Koreab	0.5[a]	This study
	Casco Bay, USA	0.2	12
	Chesapeake Bay, USA	0.2[a]	28
	Ulsan Bay, Korea	0.5	15
	Haeundae, Korea	0.4a	13
Urban	Seoul, Korea	17.9[a]	8
	Bangkok, Thailand	7.5[a]	
	Hong Kong	2.6[a]	
	Jakarta, Indonesia	17.9[a]	
	Melbourne, Australia	1.9[a]	
Rural	Yangsuri, Korea	4.1	10
	Yangpyoung, Korea	11	

[a] Flux is calculated based on equation: [particulate PAHs, ng m^{-3}]×[0.34 cm s^{-1}].[14]
[b] Data from the research vessel is included.

안과 조사선에서 계산된 침적률은 서울의 그것과 비교해서 대략 36배의 차이를 보였다. 그러나 한반도 주변 중 부산 해운대의 0.4 μg m^{-2} day^{-1}과 울산만의 0.5 μg m^{-2} day^{-1}들과 비교해 비슷한 수준이었다.[13,15]

4. 결 론

2002년 3월부터 2003년 7월까지 동해 연안 및 조사선에서 관측된 대기의 입자상 PAHs의 계절적인 기하평균은 0.98~2.78 ng m^{-3}의 범위를 보이면서 도심 등 PAHs 배출 근원지 자료와 비교해서 낮은 수준이었다. 침적속도를 이용하여 계산된 건식침적률은 0.5 μg m^{-2} day^{-1}로써 다른 국내외 연안에서 보고된 침적률과 비교하여 비슷한 수준이었다.

동해로 유입되는 입자상 PAHs는 자동차, 원유, 목재 및 석탄 등의 연료연소에 의한 영향을 받으면서 자동차 중에는 디젤엔진 연소에 의한 것으로 조사되었다. 조사기간 동안 높은 PAHs 농도가 관측된 날의 경우 기단의 움직임은 낮은 고도(3000 m 이하)로써 관측지점까지 이동되는 반면에 이 보다 낮은 PAHs 농도가 관측된 경우는 높은 고도(3000 m 이상)로써 이동되면서 육지의 근원지로부터 배출되는 영향을 덜 받거나 해역을 통과하는 경우였다. 결론적으로 동해 상 대기로부터 유입되는 입자상 PAHs 농도변화는 육지의 근원지로부터 이동되는 과정 중에 PAHs를 함유하고 있는 에어로졸의 농도변화로써 설명할 수 있다.

사 사

이 연구는 해양수산부에서 시행하는 해양한국발전프로그램(KSGP) 연구개발사업의 하나인 "동해의 대기를 통한 물질유입과 그 생태계 영향에 대한 연구"의 연구비 지원으로 수행되었습니다. 연안 대기시료 획득에 도움을 주신 서울대학교 해양연구센터의 전영락 선생님과 조사선의 작업을 도와주신 국립수산과학원 탐구 5호, 부경대학교 탐양호 그리고 일본 나가사키 대학교 Kakuyo-maru의 선장님과 승무원 여러분들께 고마운 마음을 전합니다. 그리고 본 논문을 세심하게 심사하여 주신 심사위원께 감사드립니다.

참고문헌

1. 백성옥, 최진수, *한국대기보전학회지*, **1998**, 14, 117-131.
2. S.S. Park, Y.J. Kim, and C.H. Kang, *Atmospheric Environment,* **2002**, 36, 2917-2924.
3. J.E. Hose, J.B. Hannah, D. DiJulio, M.L. Landolt, B.S. Miller, W.T. Iwaoka, and S.P.Felton, *Environmental Contamination. and Toxicology,* **1982**, 11, 167-171.
4. U. Varanasi, J.E. Stein, M. Nishimoto, W.L. Reichert, And T.K. Collier, Environmental Health Perspectives, 1987, 71, 155-170.
5. M.S. Meyers, J.T. Landahl, M.M. Krahn, and B.B. McCain, Environmental Health Perspectives, 1991, 90, 7-15.
6. C.A. Menzie, B.B. Potock, J. Santodonato, *Environmental Science and Technology,* **1992**, 26, 1278-1284.
7. A.M. Caricchia, S. Chiavarini, and M. Pezza, *Atmospheric Environment*, **1999**, 33, 3731-3738.
8. B.C. Panther, M.A. Hooper, and N.J. Tapper, *Atmospheric Environment*, **1999**, 33, 4087-4099.
9. N.T. Kim Oanh, L. Bætz Reutergardh, N.Tr. Dung, M.-H. Yu, W.-X. Yao, and H.X. Co, *Atmospheric Environment*, **2000**, 4557-4563.
10. S.Y. Bae, S.M. Yi, and Y.P. Kim, *Atmospheric Environment*, **2002**, 36, 5491-5500.
11. F. Marino, A. Cecinato, and P.A. Siskos, *Chemosphere*, **2000**, 40, 533-537.
12. D. Golomb, E. Barry, G. Fisher, P. Varanusupakul, M. Loleda, and T. Rooney, *Atmospheric Environment*, **2001**, 35, 6245-6258.
13. 옥곤, 문효방, 지성희, 한영호, *한국환경분석학회지*, **1998**, 1, 265-274.
14. J.-S. Park, T.L. Wade, and S.T. Sweet, *Atmospheric*

Environment, **2002**, 36, 1707-1720.
15. B.-K. Lee and C.-B. Lee, *Atmospheric Environment*, **2004**, 38. 863-871.
16. 백성옥, *한국대기환경학회지*, **1999**, 15, 525-544.
17. A. Cecinato, R. Mabilia, and F. Marino, *Atmospheric Environment*, **2000**, 34, 5061-5066.
18. 박찬구, 어수미, 기원주, 김기현, 모세영, *한국대기환경학회지*, **2001**, 17, 179-192.
19. H. Budzinski, I. Jones, J. Bellocq, C. Pierard, and P. Garrigues, *Marine Chemistry*, **1997**, 58, 85-97.
20. M.B. Yunker, R.W. Macdonald, R. Vingarzan, R.H. Mitchell, D. Goyette, and S. Sylvestre, *Organic Geochemistry*, **2002**, 33, 489-515.
21. R.M. Harrison, D.J.T. Smith, and L. Luhana, *Environmental Science and Technology*, **1996**, 30, 825-832.
22. 주용남, 홍민선, 문수호, 이동섭, 임우택, *한국대기환경학회지*, **2003**, 19, 297-306.
23. 해양수산부, "동해의 대기를 통한 물질유입과 그 생태계 영향에 대한 연구", 2003, 27-75.
24. Z. He, Y.J. Kim, K.O. Ogunjobi, and C.S. Hong, *Atmospheric Environment*, **2003**, 37, 219-230.
25. J.P. Riley and R. Chester, "Chemical Oceanography", 1989, 51-80, Academic Press Limited, U.K.
26. I. Mori, M. Nishikawa, T. Taniura, and H. Quan, *Atmospheric Environment*, **2003**, 37, 4253-4263.
27. 김지영, 최병철, *한국기상학회지*, **2002**, 38, 95-104.
28. J. Dachs, T.R. Glenn IV, C.L. Gigliotti, P. Brunciak, L.A. Totten, E.D. Nelson, T.P. Franz, and S.J. Eisenreich, *Atmospheric Environment*, **2002**, 36, 2281-2295.