



저작자표시-비영리-변경금지 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.



비영리. 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.



변경금지. 귀하는 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공할 수 없습니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 [이용허락규약\(Legal Code\)](#)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

[Disclaimer](#)

碩士學位論文

제주지역에서
PAHs의 대기침적 특성

濟州大學校 大學院

環境工學科

李 殷 碩

2014 年 2 月

제주지역에서
PAHs의 대기침적 특성

指導教授 李 起 浩

李 殷 碩

이 論文을 工學 碩士學位 論文으로 提出함

2014 年 2 月

李 殷 碩의 工學 碩士學位 論文을 認准함

審査委員長 許 喆 九 印

委 員 甘 相 奎 印

委 員 李 起 浩 印

濟州大學校 大學院

2014 年 2 月

Atmospheric deposition of PAHs in Jeju area

Eun-Seok Lee
(Supervised by professor Ki-Ho Lee)

A thesis submitted in partial fulfillment of the requirement for the degree of Master of Engineering

2014 . 2

This thesis has been examined and approved.

Thesis director, Chul-Goo Hu, Prof. of Environmental Engineering
Thesis director, Sang-Kyu Kam, Prof. of Environmental Engineering
Thesis director, Ki-Ho Lee, Prof. of Environmental Engineering

February. 2014

Department of Environmental Engineering

GRADUATE SCHOOL

JEJU NATIONAL UNIVERSITY

목 차

1. 서론	1
2. 이론적 배경	3
2.1 PAHs 특성	3
2.2 PAHs 배출원	7
2.3 PAHs 침적특성	10
3. 실험방법	12
3.1 시료 채취방법	12
3.1.1 시료 채취 장소 및 기간	12
3.1.2 강하물 시료 채취방법	13
3.1.3 공기 시료 채취방법	14
3.1.4 토양 시료 채취방법	15
3.2 시료의 전처리	15
3.2.1 시료 추출방법	15
3.2.2 시료 정제방법	16
3.3 분석 기기 및 조건	19
3.3.1 분석기기	19
3.3.2 PAHs 기기분석 조건	19
3.4 정도관리	22

4. 결과 및 고찰	24
4.1 PAHs 분포특성	24
4.1.1 강하물 중 PAHs 분포 특성	24
4.1.2 공기 중 PAHs 분포특성	35
4.1.3 토양 중 PAHs 분포특성	44
4.2 PAHs 분포특성 비교	48
4.2.1 PAHs와 발암성 PAHs의 분포 및 상관성	48
4.2.2 대기 강하물, 공기 그리고 토양에서의 PAHs 분포특성 비교	50
4.2.3 대기 강하물, 공기 그리고 토양에서의 발암성 PAHs 분포특성 비교	52
4.3 PAHs 침적특성	54
4.3.1 강하물의 침적량	54
4.3.2 PAHs 침적속도	55
4.4 PAHs 배출원 추정	57
5. 결론	63
참고문헌	65

List of Table

Table 1. The physical and chemical properties of PAHs	5
Table 2. Classification PAHs according to the number of benzen rings	6
Table 3. PAHs classified by the IARC monographs	6
Table 4. Emission sources of PAHs	9
Table 5. Internal standard material of PAHs	17
Table 6. Instrumental conditions of PAHs by GC/MS	20
Table 7. GC/MSD selected ions for PAHs analysis	20
Table 8. Mean recovery and relative standard deviation of PAHs	23
Table 9. Average flux of PAHs in Dry Deposition	26
Table 10. Average flux of PAHs in Wet Deposition	27
Table 11. Average flux of PAHs in Total Deposition	28
Table 12. Concentration of TSP	35
Table 13. Average concentrations of PAHs contained in particle phase	36
Table 14. Average concentrations of PAHs contained in gaseous phase	37
Table 15. Comparison of PAHs concentration measured at various area in Korea	43
Table 16. Concentrations of PAHs in soils	45
Table 17. Comparison of PAHs concentrations contained in soils sampled at various area	47
Table 18. Result of principal component analysis for PAHs in particle and gaseous phase	61
Table 19. Result of principal component analysis for PAHs in particle and gaseous phase	62

List of Figures

Fig. 1. Deposition processes and transport of PAHs in the environment.	11
Fig. 2. Map showing sampling location in the study.	12
Fig. 3. Sampling equipment for dry and wet depositions from ambient air.	13
Fig. 4. High volume air sampler for particulate and gas compounds.	14
Fig. 5. Activated silica gel column chromatography for PAHs analysis.	17
Fig. 6. Experimental process of PAHs analysis.	18
Fig. 7. Chromatogram of analyzed PAHs standards.	21
Fig. 8. Monthly variation of wet and dry deposition, and temperatures.	25
Fig. 9. Seasonal variation of atmospheric deposition fluxes of PAHs.	31
Fig. 10. Contribution rate of PAHs in dry deposition.	32
Fig. 11. Contribution rate of PAHs in wet deposition.	33
Fig. 12. Contribution rate of PAHs in total deposition.	34
Fig. 13. Ratio of Σ PAH _{carc} to Σ PAHs.	38
Fig. 14. Monthly concentrations of PAHs contained in particle and gaseous phase.	41
Fig. 15. Contribution of particle and gaseous phase of PAHs.	42
Fig. 16. Distribution of particle and gaseous phase according to the number of ring of PAHs.	42
Fig. 17. Concentration of PAHs contained in soil samples.	46
Fig. 18. Distribution of soil according to the number of ring of PAHs.	46
Fig. 19. Correlation of Σ PAHs (Dry deposition) and Σ PAH _{carc} (Dry deposition).	49
Fig. 20. Correlation of Σ PAHs (Wet deposition) and Σ PAH _{carc} (Wet deposition).	49
Fig. 21. Correlation of Σ PAHs(particle, gas) and Σ PAH _{carc} (particle, gas).	49
Fig. 22. PAHs profiles in particle and gaseous phase, deposition and soil.	51
Fig. 23. Distribution of PAHs aromatic ring groups in particle and gaseous phase, deposition and soil.	51
Fig. 24. Ratio of Σ PAH _{carc} and Σ PAHs.	53

Fig. 25. Distribution of carcinogenic of each PAHcarc compound.	53
Fig. 26. Monthly variation of atmospheric deposition fluxes.	54
Fig. 27. Deposition velocity of PAHs compounds.	56
Fig. 28. Relationships between PAHs concentration and PAHs deposition flux. ...	56
Fig. 29. Cross plot of Ant/PhA vs FluA/(FluA+Pyr) and InP/(InP+BghiP) vs FluA/(FluA+Pyr) for deposition flux.	59
Fig. 30. Cross plot of Ant/PhA vs FluA/(FluA+Pyr) and InP/(InP+BghiP) vs FluA/(FluA+Pyr) for particle(TSP).	60

Summary

This study was carried out to characterize the atmospheric deposition of PAHs in Jeju area. For this purpose, dry and wet deposits, ambient air were analyzed. Soil samples collected around the atmospheric deposit sampling sites were also analyzed.

Dry and wet deposition fluxes of PAHs were varied from 3.07 to 30.03 and 5.01 to 37.07 $\mu\text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{month}$, respectively. The fluxes of particle and gaseous phase of PAHs were varied from 0.42 ± 0.70 to 3.18 ± 2.79 and 1.20 ± 0.16 to 2.88 ± 0.81 ng/m^3 , respectively. The average concentration of PAHs in soil were 6.72 $\mu\text{g}/\text{kg}$ by dry weight.

The correlationship (R^2) between total PAHs and carcinogenic PAHs were 0.5741 in dry deposition and 0.6513 in wet deposition. Also, the correlationship were 0.7885 and 0.2597 at particle and gaseous phase, respectively. Compared with the distribution of PAHs among atmospheric deposits, ambient air and soil, the distribution of 3-ring PAHs showed relatively high in ambient air and 4-ring PAHs revealed the higher level in atmospheric deposit and soil samples.

Deposition velocities of PAHs were estimated to be from 0.11 to 0.51 cm/s . 2, 3-ring PAHs with low molecular weight had relatively low velocities and 4, 5, 6-ring PAHs revealed higher relatively velocities.

Potential sources of PAHs were identified by using cross plot with FluA/(FluA+Pyr), Ant/PhA and InP/(InP+BghiP). From other cross plots it could be estimated that the glass/wood/coal combustion gave a wide-spread influence on the environment in Jeju area. However, it could not be obviously characterized the attribution of the specific sources of PAHs by the principal component analysis.

1. 서론

우리나라는 그동안 급속한 산업 및 경제 발전이 이루어지면서 발전시설, 폐기물 소각로, 공단지역, 산업공정 등에서 다량의 입자상물질, 산성가스, 질소산화물, 휘발성유기화합물(VOCs), 유해대기오염물질(HAPs), 다환방향족탄화수소(PAHs), 환경호르몬 등과 같은 환경오염물질을 지속적으로 배출하고 있다. 이 중에서 PAHs는 다양한 경로를 통해서 환경 중으로 배출되고 있는데, 화석연료의 연소 과정이 주요 발생원으로 알려지고 있다(Jung, 2008). 그 외에도 자동차 배출가스, 보일러, 쓰레기 소각공정, 산불, 철강산업 공정에서의 코오크스와 아스팔트 제조 공정, 식품의 조리, 담배연기 등과 같이 불완전연소가 일어나는 과정 중에서도 이들 PAHs는 활발하게 생성된다고 확인되고 있다(NIER, 2006; 2007; 2008; 2009; 2010).

PAHs는 두 개 이상의 방향족 고리가 연결된 다고리 형태의 탄화수소를 말하며 특히, PAHs에는 강한 발암성, 돌연변이원성을 가진 화합물들이 많이 포함되어 있을 뿐만 아니라(IARC, 1983) 생물농축성, 잔류성, 장거리 이동성의 특징을 가지고 있어(Tysklind et al., 1993), 일반적으로 주변 대기에 널리 분포되어 있을 가능성이 높아 많은 연구와 관심의 대상이 되어왔다(Back, 1999). 미국 EPA 및 WHO에서는 PAHs를 우선대상물질로 선정하여 관리하고 있고, 다른 선진국에서도 PAHs에 대한 환경기준을 설정하고 있다. 우리나라에서도 대기환경보전법에서 특정대기유해물질 관리계획상의 우선관리 물질로 구분되어 관리되고 있으나 아직 미흡한 실정이다(환경부, 2008).

발생원에서 배출된 PAHs는 강수 등에 의한 rainout과 washout에 의해 토양이나 식생으로 유입되기도 하고, 대기 중으로 방출되어서 대기 수송, 변환 과정 중에 부유분진에 흡착되거나 가스상 형태로 지표면으로 유입된다(Tremolada et al., 1996; OK et al., 1998). 그리고 대기 중으로 배출된 PAHs의 최종 수용체는 토양이므로 토양 중 PAHs 분석을 통해 대기로부터의 영향을 추정할 수 있다.

이처럼 배출원에서 발생한 PAHs 중 분자량이 큰 성분들은 지표로 침적되거나 대기 중 부유분진과 흡착하여 인체로 유입될 가능성이 클 뿐 아니라 이들 화

합물은 입자상 또는 가스상 형태로 환경 중에서 광범위하게 분포하여 인체 축적이 지속적으로 일어나는 특징이 있어 이들의 대기 중 농도에 대한 연구가 지속되고 있다.

우리나라에서도 공단지역이나 도시 지역 그리고 교외지역에서 대기 중 PAHs에 관한 조사연구가 비교적 꾸준히 이루어져 왔다(Jung et al., 2011; Jang et al., 2010; Lee et al., 2008; Kim and Jung, 2006; Kim et al., 2006; Choi and Baek, 2003; Lee et al., 2003; Kim et al., 2006). 그렇지만 두드러진 대기오염물질의 고정 배출원은 거의 존재하지 않지만 차량 등의 이동 배출원의 영향은 상대적으로 큰 것으로 알려져 있는 우리나라의 대표적인 청정지역인 제주지역에 있어 대기 중 PAHs에 대한 조사연구는 거의 전무한 실정이다.

따라서 본 연구에서는 제주시 교외지역에서 대기 중 PAHs의 침적 특성을 파악하고자 대기 강하물과 부유분진 및 가스상 물질을 분석하였다. 그리고 이러한 대기오염물질의 궁극적 종착지인 주변 토양에 대한 PAHs의 농도도 파악하였다.

2. 이론적 배경

2.1 PAHs 특성

PAHs는 두 개 이상의 방향족 고리가 연결된 다고리 형태의 탄화수소를 말하며, PAHs의 물리·화학적 성질은 짝으로 결합된 α -전자 시스템에 의해서 주로 결정되어지며, 모든 PAHs는 상온에서 고상이다. 이 PAHs의 일반적인 특성은 고비점, 고융점, 증기압이 낮으며 특히, 분자량 증가에 따라 물에 대한 용해도는 매우 낮고, 각종 유기 용매에는 잘 용해된다.

PAHs가 연료의 연소과정에서 생성되고 배출되는 기전은 열분해 과정과 열생성 과정으로 이루어진다. 유기물질이 높은 열을 받으면 부분적으로 분해되어 크기가 작은 불안정한 조각으로 나누어져, 반응성이 매우 큰 라디칼로 재조합되어 안정된 PAHs를 만들게 된다(Mastral and Callen, 2000). 이러한 18종 PAHs의 물리·화학적 특성과 분자구조식을 Table 1에 나타내었다.

18종의 PAHs는 환상별 구조를 가지는데, ring의 개수로써 구별할 수 있는데, 이러한 ring별 PAHs의 물질을 Table 2에 나타내었다. PAHs의 대표적인 형태는 alkylated naphthalenes, phenanthrene과 benzo(a)pyrene과 같이 융합된 환상 화합물과 biphenyls와 같이 연결된 화합물의 형태를 가지고 있으며(Wijayarathne and Means, 1984), 특히, PAHs 중 두 세 개의 고리를 가진 저분자 PAHs(2, 3-ring PAHs)인 경우 비교적 낮은 독성과 변이원성을 나타내지만 4~6개의 고리를 가진 고분자 PAHs(4~6ring PAHs)는 강한 발암성과 변이원성을 나타낸다(Fernandes et al., 1997).

PAHs는 물에 대한 용해도가 낮고 유기용매에 용해도가 높은 지용성이어서 상피막으로 이동하여 피부흡수가 가능하다. 그 중 발암성인 경우 낮은 증기압으로 인해 입자상 물질에 흡착되어 폐로 유입되기도 하는데, 이럴 경우에는 입자의 크기에 영향을 크게 받는다. 예를 들어 benzo(a)pyrene은 주로 2.0 μm 이하의 작은 입자상 물질에 흡착되어 장시간 폐포에 잔류하면서 입자에서 분리되어 호흡기계 등의 조직과 반응한다(Miguel and Friedlander, 1978).

PAHs는 화합물의 종류에 따라 입자 또는 기체 상태로 존재하게 되는데, 입자상과 기체상에 분배하는 정도는 주위의 온도, 습도, 분자의 형태 등 여러 가지 조건에 의존한다. 또한 PAHs는 증기압이 증가하면 기체 상태로 존재하기 때문에 PAHs의 시료를 채취할 경우 압력의 변화에 의해 채취시간 동안 여과지로부터 증발되기도 한다. 그러나 이러한 증발 현상은 10^{-9} kPa이하에서 PAHs의 분배에 영향을 주지 않는 것으로 알려져 있다(Kim 2001).

PAHs는 화학적으로 불활성 화합물이지만 대기중에서 PAHs의 채취시에 광분해 및 질소산화물, 질산, 황산화물, 황산, 오존 및 수산화 라디칼(radical)과의 반응으로 손실이 발생할 수도 있다.(NRC, 1983). PAHs는 강한 발암성 및 돌연변이 유발성(mutagenic)을 나타내는 화합물들을 많이 포함하고 있으며, 다양한 발생원에서 배출되므로 인해 우리 주변에 어디에나 분포하고 있다. 따라서 수많은 사람들이 이러한 화합물들에 지속적으로 노출되고 있기 때문에 주된 연구 대상이 되어왔다(IARC, 1998).

국제암연구위원회(International Agency for Research on Cancer, IARC)는 Table 3에서 처럼 PAHs 중에서 benzo(a)anthracene, chrysene, benzo(b)fluoranthene, benzo(k)fluoranthene, benzo(a)pyrene, indeno(1,2,3-c,d)pyrene), di-benzo(a,h)anthracene은 발암성 물질로 분류하고 있다(IARC, 2010).

PAHs 중 대표적인 발암물질인 B(a)P는 모든 동물 중에서 발암성을 나타냈고, 이와 관련된 역학 자료는 충분치 않지만 실험 중 3주간 B(a)P에 노출된 사람에게 피부암이 발견되었고, 피폭 혹은 환경 중 오염으로 B(a)P에 노출된 집단에서 폐, 피부, 음낭 등에 암 발생이 증가됨이 보고된 바 있다(IARC, 1973). 모든 PAHs가 발암성과 돌연변이성을 가진 것은 아니지만, 이들 중 일부는 신진대사 활동 후에 발암성과 돌연변이성을 유발한다고 보고된 바 있다(Lehr et al, 1977).

Table 1. The physical and chemical properties of PAHs

Compound	Chemical Formula	Molecular Weight	Melting Point (°C)	Boiling Point (°C)	Vapor Pressure (mmHg, 25°C)	Structure	CAS No
Naphthalene(Nap)	C ₁₀ H ₈	128.16	80	218	7.1×10 ⁻²		91-20-3
Acenaphthylene(AcPy)	C ₁₂ H ₈	152.20	93	275	6.7×10 ⁻³		208-96-8
Acenaphthene(AcP)	C ₁₂ H ₁₀	154.21	96	279	2.2×10 ⁻³		83-32-9
Fluorene(Flu)	C ₁₃ H ₁₀	166.22	117	295	6.0×10 ⁻⁴		86-73-7
Phenanthrene(PhA)	C ₁₄ H ₁₀	178.22	100	340	1.2×10 ⁻⁴		85-01-8
Anthracene(AnT)	C ₁₄ H ₁₀	178.22	218	339.9	6.0×10 ⁻⁶		120-12-7
Fluoranthene(FluA)	C ₁₆ H ₁₀	202.26	110	393	9.2×10 ⁻⁶		206-44-0
Pyrene(Pyr)	C ₁₆ H ₁₀	202.26	156	404	4.5×10 ⁻⁶		129-00-0
Benzo(a)anthracene(B(a)A)	C ₁₈ H ₁₂	228.29	159	435	2.1×10 ⁻⁷		56-55-3
Chrysene(Chr)	C ₁₈ H ₁₂	228.29	256	448	6.4×10 ⁻⁹		218-01-9
Benzo(b)fluoranthene(B(b)F)	C ₂₀ H ₁₂	252.32	168	393	N.R.		205-99-2
Benzo(k)fluoranthene(B(k)F)	C ₂₀ H ₁₂	252.32	217	480	9.6×10 ⁻¹¹		207-08-9
Benzo(a)pyrene(B(a)P)	C ₂₀ H ₁₂	252.32	177	496	5.6×10 ⁻⁹		50-32-8
Perylene(Per)	C ₂₀ H ₁₂	252.32	277	500	N.R.		198-55-0
Indeno(1,2,3-c,d)pyrene(InP)	C ₂₂ H ₁₂	276.34	162	534	N.R.		193-39-5
Dibenzo(a,h)anthracene(DbA)	C ₂₂ H ₁₄	278.35	262	535	N.R.		53-70-3
Benzo(g,h,i)perylene(BghiP)	C ₂₂ H ₁₂	276.34	273	542	1.01×10 ⁻¹⁰		191-24-2
Coronene(Cor)	C ₂₄ H ₁₂	300.36	>300	525	1.47×10 ⁻¹²		191-07-1

N.R. : Not reported.

Source : Wey et al., 1998; EPA method No. 610

Table 2. Classification of PAHs according to the number of benzen rings

	number of benzen rings				
	2-ring	3-ring	4-ring	5-ring	6-ring
Compound	Nap	AcPy	FluA	B(b)F	
		AcP	Pyr	B(k)F	InP
		Flu	B(a)A	B(a)P	BghiP
		PhA	Chr	Per	Cor
		AnT		DbA	

Table 3. PAHs classified by the IARC monographs

Group	Effects	Compound
Group 1	carcinogenic to humans	Benzo[a]pyrene
Group 2A	probably carcinogenic to humans	dibenzo[a,h]anthracene
Group 2B	possibly carcinogenic to humans	benzo[a]anthracene, benzo[b]fluoranthene, benzo[k]fluoranthene, chrysene, indeno[1,2,3-cd]pyrene
		benzo[ghi]perylene, coronene, fluoranthene, fluorene, perylene, phenanthrene, pyrene
Group 3	not classifiable as to their carcinogenicity to humans	
Group 4	probably not carcinogenic to humans	-

Source : IARC, 2010

2.2 PAHs 배출원

PAHs는 다양한 경로를 통하여 환경 중으로 배출되고 있으며, PAHs의 주요 발생원에 대하여 Table 4에 나타내었다. 자연 발생원으로는 산림화재, 화산 등이 있으며 인위적 발생원으로는 내부연소, 외부연소, 폐기물소각, 금속산업, 석유정제, 아스팔트 생산, 코크스 생산, 시멘트제조, 펄프와 제지 산업, 노천 소각, 이동오염원, 나프탈렌 생산 등 모든 연료의 연소 과정에서 주로 발생하며(EPA, 1998), 자연적 발생원보다 인위적인 발생원으로 인한 오염이 심각하다.

PAHs의 오염원은 고정 오염원과 이동 오염원의 두 종류로 나눌 수 있는데(Ramdahl et al., 1983), PAHs의 배출은 고정 오염원이 80%, 이동 오염원이 20%를 차지한다(WHO, 1998). 이 중 이동 오염원에서는 특히 디젤 연료의 연소가 크게 기여한다. PAHs는 인체에 나타나는 영향으로 인해 도시지역과 산업이 발달한 지역에서는 문제가 되고 있다(Cincinelli et al., 2007).

16종 PAHs에 대한 전 세계 배출량은 2004년을 기준으로 5.2 ton/year였으며, 중국 1.14 ton/year, 인도 0.9 ton/year, 미국 0.32 ton/year, 브라질 0.19 ton/year 순으로 배출되었고, 전체 구성비는 바이오연료 56.7%, 들불 17.0%, 공산품 사용 6.9%, 자동차 오일 연소 4.8%, 석탄 연소 3.7%, 코크스 생산 3.6%, 석유 정제 2.4%, 폐기물 소각 1.9%, 알루미늄 전기분해 1.4%, 기타 1.5%이었다. 중국의 경우 전세계 배출 구성비와 비슷한 양상을 띠었으나, 미국과 같이 산업이 발달한 선진국에서는 공산품 사용과 자동차 연소가 각각 35.1%와 23.0%로써 PAHs 배출량에서 큰 비중을 차지하였고, 산림지역의 많은 브라질의 경우 산림화재가 66.0%로 높은 비중을 차지하였다(Zhang and Tao, 2009).

우리나라의 경우 소비부문별로 배출량을 추정한 결과를 보면(Cho et al., 2000), 16종 PAHs에서 산업부분 35.3 ton/year, 상업공공부분 0.01 ton/year, 가정 36.6 ton/year, 수송 9.1 ton/year의 배출량을 나타내었고, 발암성 PAHs의 경우 산업 1.1 ton/year, 상업공공 0.002 ton/year, 가정 2.6 ton/year, 수송 4.3 ton/year의 배출량을 나타냈다. 연료별로 보면, 16종 PAHs는 유연탄과 목재에서 배출량이 높았으며, 발암성 PAHs의 경우 휘발유, 경유 및 목재에서 배출량이 많았다. 연료 및 소비부문을 동시에 고려하면, 16종 PAHs는 산업의 유연탄 소비, 가정의 목재

소비, 수송의 휘발유와 경유 소비 등에서 높은 배출량을 보였고, 발암성 PAHs의 경우에는 산업의 유연탄 및 휘발유 소비, 가정의 목재소비, 등유 및 경유 소비, 수송의 휘발유와 경유 소비 등에서 높은 배출량을 보였다.

Yunker(2002)는 PAHs 물질 중의 특정 화합물에서의 비율을 이용하여 PAHs 오염원을 추정하는 바 있다. FluA/(FluA+Pyr) 비율이 0.4 보다 작으면, 이들은 석유에서, 0.4 보다 크고 0.5 보다 작으면 석유 연소에서, 0.5 보다 큰 경우 초목/나무/석탄 연소 기원으로 추정된다. InP/(InP+BghiP)의 비율에서는 0.2 보다 작으면 석유에서, 0.2 보다 크고 0.5 보다 작으면 석유 연소에서, 그리고 0.5 보다 크면 초목/나무/석탄 연소 기원으로 추정한다. 그리고 Ant/PhA 비율의 경우, 0.1 보다 작으면 석유에서 기원되며 0.1 보다 크면 연소에서 기원한다고 추정하고 있다. BaA/(BaA+Chr) 비율의 경우, 0.2 보다 작으면 석유에서, 0.2 보다 크고 0.35 보다 작으면 석유계와 연소계 모두를 포함하며, 0.35 보다 크면 연소 기원으로 추정된다.

Table 4. Emission sources of PAHs

Source category	Source division
Stationary external combustion	Residential heating
	Utility, industrial, and commercial boilers
Stationary internal combustion	Industrial IC engines
	Turbines
Waste incineration	Municipal waste, Sewage Sludge, Medical waste, Hazardous waste, Drum and barrel reclamation, Scray tire incineration, Landfill flares
Metals industry	Primary aluminum production, Ferroalloy manufacturing, Iron foundries, Secondary lead smelting
Petroleum refining	Catalytic cracking
Asphalt production	Asphalt roofing
	Asphalt hot-mix
Coke production	Coke ovens
Portland cement manufacturing	Non-hazardous waste kilns
	Hazardous waste kilns
Pulp and paper industry	Kraft recovery furnaces, Lime kilns, Sulfite recovery furnaces
Open burning	Wildfires and prescribed
	Open burning of scrap tires
Mobile sources	Onroad vehicles, Aircraft, Locomotives, Marine vessels, Non-road vehicles and equipment
Miscellaneous sources	Carbon black manufacturing, Cigarette smoke, Wood treatment/wood preserving, Crematories, Gasoline distribution, Carbon fiber manufacturing
Naphthalene production and use	Naphthalene production, Phthalic anhydride production, Carbamate insecticides production

Source: EPA, 1998

2.3 PAHs 침적특성

PAHs와 같은 화합물은 입자상과 가스상으로 존재하며 대기 중에서 반 휘발성 화합물 입자로의 결합은 강한 흡착에 의한 불가역적 결합과 입자상과 증기상 상태로 자유롭게 변화하여 증기상태와 평형이 되는 입자결합이며 가역적 결합인 경우 입자상 및 기체상의 존재 비율은 기온에 따라 달라진다(Bidleman, 1988). 입자상물질의 환경에서 거동은 건식침적(dry deposition)과 습식침적(wet deposition)으로 나뉘며, 건식침적은 대기 중 장거리 수송 과정 중에 입자상 형태의 오염물질과 흡수·흡착하여 중력에 의해 침적되며 브라운운동 확산, 충돌 등의 방법으로 수면이나 지표면에 직접 침강하는 방식이며, 습식침적은 대기 중 미립자들이 응결핵으로 작용하여 강수가 되어 침적되는 rainout이나 강수에 의해 에어로졸과 흡착하여 지표면으로 침적되는 washout의 과정을 통해 침적 되는 것으로 정의되고, 가스상 성분은 침착 과정을 통해 토양이나 식생 등으로 축적되며(Vassilyeva et al., 2002), 이와 관련하여 Fig. 1에 간략히 나타내었다.

대기 중 분포하고 있는 오염물질은 대기 경계층 내에서 여러 가지 경로를 거쳐서 제거되거나 소멸되는데, 첫째로 대기 중 광화학 반응과 다른 성분에 의한 소멸과 다른 물질로 전이되며, 둘째로 기체상 물질의 액체나 고체 표면에 흡수 또는 흡착되고, 마지막으로 입자상 물질의 지표면 강하와 응결핵으로서의 역할, 대기 중에 에어로졸의 충돌에 따른 세정효과로 제거된다(Van et al., 1998).

특히, 습식침적에 의한 제거 과정은 초기강우에 의해 제거되는 효과가 크며, 입자에 포함된 PAHs 화합물의 대기로부터 제거 효율이 큰 것으로 알려지고 있으며, 건식 및 습식 침적에 관한 조사는 단위지역에서의 대기로부터의 PAHs 오염정도를 파악하는 간접적인 매체로서 활용될 수 있다.

또한, 대기, 토양, 저질 등 환경 중에서의 잔류 및 거동에 대한 연구를 보면 입자 및 가스에 분배되어 있는 것으로 밝혀지고 있으며, 토양에서 잔류수준은 높은 것으로 알려져 있다. 영국에서 조사한 바에 따르면 환경 중으로 배출된 경로가 서로 다름에도 불구하고, 환경에 잔류하는 PAHs의 90%는 토양에 존재한다고 추정하였다(Cousins and Jones, 1998). 대기 중 PM₁₀과 PAHs의 농도 사이에 상관성이 높고, 발암성이 높은 화합물의 토양에서 잔류농도가 높은 것으로 밝혀져 환

경에서의 잔류거동을 파악하는 것은 중요하다고 보고 있다(Kim et al, 2002).

대기 중 PAHs의 주요 제거기작은 지표면으로의 침적이며, 침적 속도는 대기 농도에 대한 대기 침적의 비율로써 기온, 강수량, 부유입자의 농도 그 밖에 다른 요인들로 인해 대기 침적 속도의 차이를 보이고 있다(Ogura et al., 2001). 침적 속도를 계산하는 방법은 두 가지로 나누어진다. 첫 번째 방법은 계산에 의한 방법으로 대기 강하물의 대기 침적량을 대기 중 농도로 나누어 침적 속도를 결정하는 방법으로 다음과 같은 수식으로 추정한다.

$$\text{Flux} = C_a \times V_d$$

여기서, C_a 는 대기 중 PAHs 농도이고 V_d 는 침적속도이다. 이 방법은 둘 간의 상관관계를 고려하지 않는 것이 단점이다.

두 번째 방법은 그래프를 이용하여 침적 속도를 산정하는 방법으로 대기 강하물의 대기 침적과 대기 중 농도와의 단순 회귀 분석을 통한 기울기로 침적 속도를 나타내는 방법이다. 이 방법은 두 측정값 사이의 상관관계를 고려할 수 있어 잘못된 시료가 침적 속도의 결정에 영향을 미치는 것을 파악할 수 있는 장점이 있다(Han, 1999).

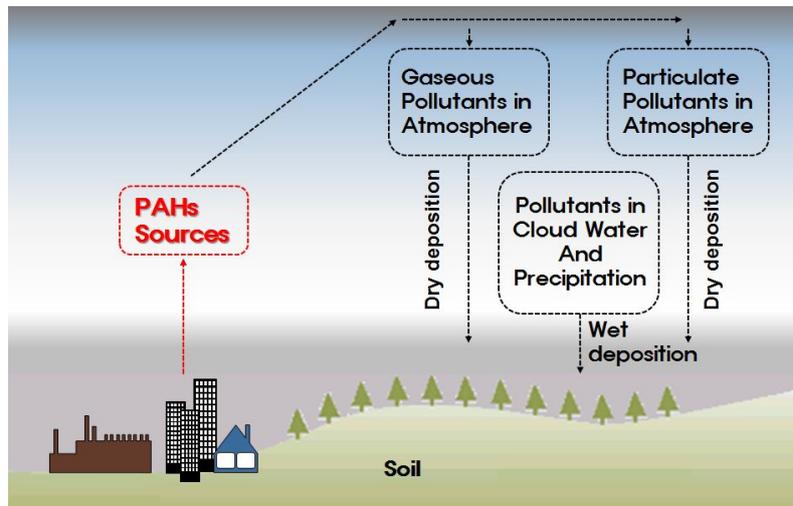


Fig. 1. Deposition processes and transport of PAHs in the environment.

3. 실험방법

3.1 시료 채취방법

3.1.1 시료 채취 장소 및 기간

본 연구에서 대기 강하물은 2011년 7월부터 2012년 12월까지 제주시 외각의 전원지역에 위치하는 제주대학교 해양과학대학 3호관 옥상에서 포집하였다.

공기 중 입자상 및 가스상 시료의 포집기간은 2012년 8월부터 2012년 11월까지 월 5회씩 강하물 시료 채취 장소와 동일한 곳에서 이루어 졌고, 8월을 제외한 9 ~ 11월은 비가 내리지 않은 날에 포집하였다.

토양 시료의 포집은 대기 시료 채취장소를 중심으로 동서남북으로 4개 지점에서 2012년 12월 20일에 채취하였다.

본 연구에서의 시료 채취지점을 Fig. 2에 나타내었다.

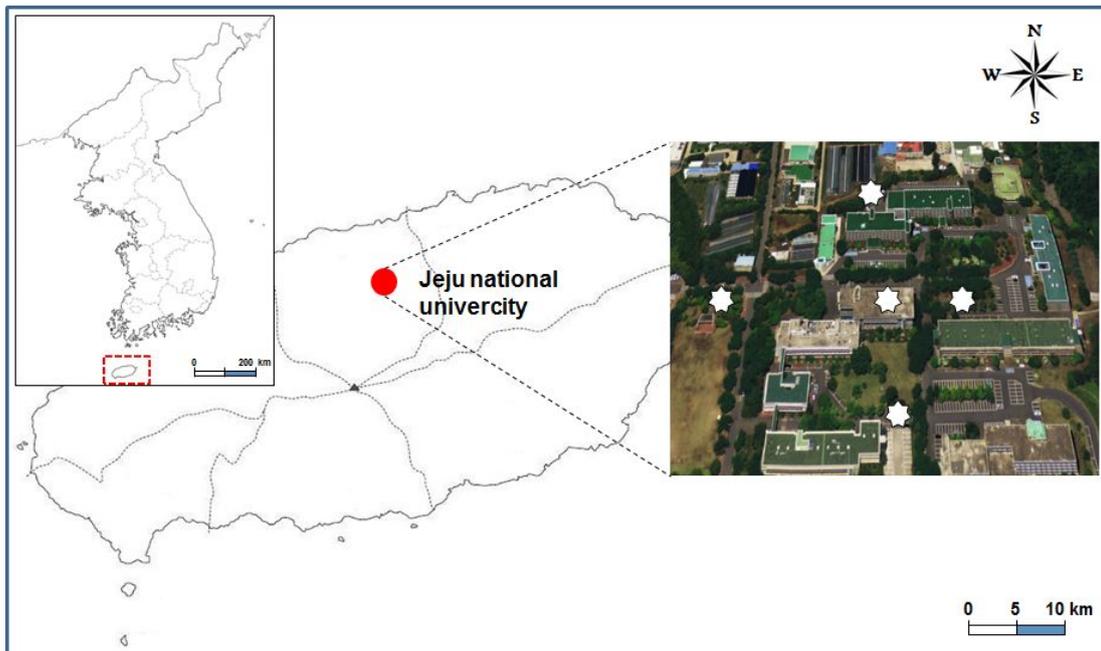


Fig. 2. Map showing sampling location in the study.

3.1.2 강하물 시료 채취 방법

본 연구에서의 대기 중 강하물 시료는 지면으로부터 140 cm의 높이를 가지며 내경이 43 cm와 높이 40 cm의 스테인레스 재질의 Fig. 3와 같은 자동 원통형 바스켓을 사용하였다. 이 기기는 건식 침적과 습식 침적량을 측정할 수 있는데, 평상시에는 건식침적 바스켓 쪽이 열려있는 상태이며 비나 눈이 떨어지면 기기에 장치된 rain sensor에 의해서 자동으로 감지되어 덮개가 이동하여 습식침적 쪽이 열려 시료가 채취되는 방식이며, 포집기 상단에는 분진 이외의 외적인 요소에 의한 영향을 방지하기 위하여 2 mm 정도의 스테인레스 재질의 격자 뚜껑을 부착하였다.

대기 강하물은 습식과 건식으로 구분하여 매월 (30 ± 1 일) 단위로 채취하였으며, 건식 채취부는 분진의 재비산을 방지하기 위하여 바닥 면적을 덮을 수 있는 약 10 L의 노르말-헥산 세정수를 매달 시료채취 첫 날에 넣어주었다.

시료 채취는 침적물을 모두 각각의 폴리에틸렌 재질의 용기에 담고 채집기 벽면은 노르말-헥산 세정수 약 200 mL를 사용하여 입자물질을 제거하였으며, 마지막으로 톨루엔으로 세정된 유리솜을 사용하여 용기 벽면을 깨끗이 닦아내어, 실험실로 옮긴 후 유리솜은 자연 건조 후 입자상 시료 추출시 함께 처리하였다.

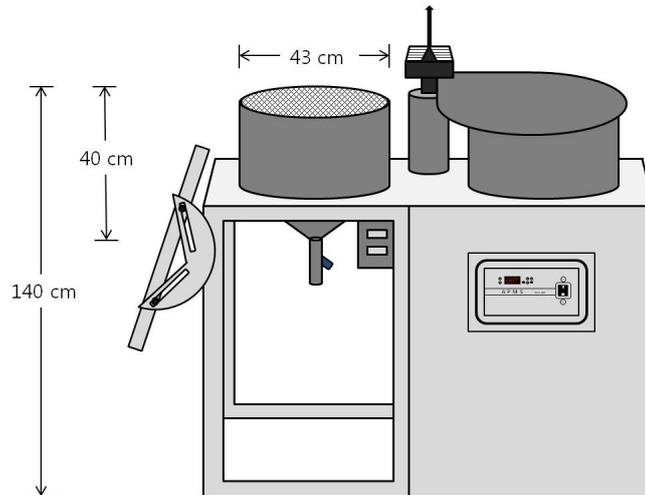


Fig. 3. Sampling equipment for dry and wet depositions from ambient air.

3.1.3 공기 시료 채취 방법

대기 중에 존재하는 공기 중 입자상 성분과 가스상 성분을 동시에 포집하기 위해 고용량 시료채취기(High Volume Air Sampler, HV-700, SIBATA, JAPAN)에 폴리우레탄폼(Polyurethane foam, PUF, SIBATA)과 유리섬유여과지(Glass Microfibre Filters, 20.3×25.4 cm, Whatman)를 장착시켜 700 L/min의 유량으로 24시간 동안 포집 하였으며, 측정된 유량의 범위는 660.9 ~ 1007.9 m³ 이었다. Fig. 4에 시료 채취 장치를 나타내었다.

대기 중의 입자상 성분을 채취하기 위해서 사용되는 유리섬유여과지는 사용 전에 톨루엔과 아세톤으로 번갈아가면서 1시간씩 2회 초음파 세정 후 아세톤 냄새가 사라질 때까지 실온에서 건조 후 불순물 제거를 위해 130 °C에서 1시간 이상 가열하여 실리카겔 데시게이터에서 보관 후 사용하였다. 가스상 성분을 포집 하는데 사용될 PUF는 아세톤으로 1시간 초음파 세정 후 아세톤 냄새가 나지 않을 때까지 실온에서 건조한 후 사용하였다.

시료가 포집된 유리섬유여과지는 수분 제거를 위해 실리카겔이 있는 데시게이터에 5일 이상 건조 후 시료채취 전후의 무게차를 조사하였다. PUF는 목적성분의 소실을 막기 위해 알루미늄 호일로 차광 후, 냉동고에서 보관하였다.

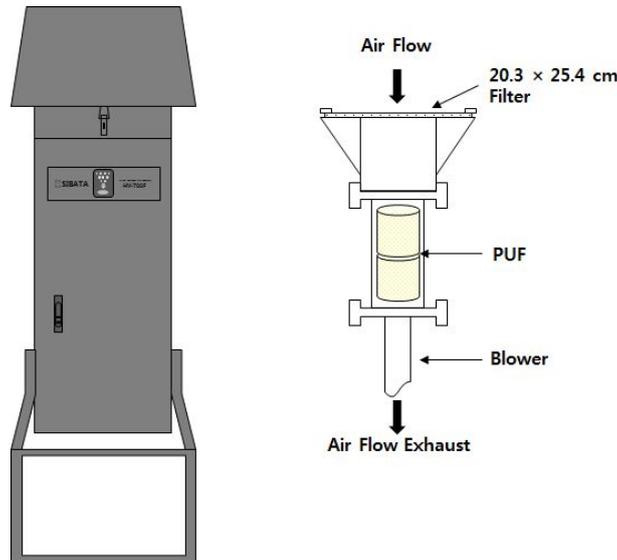


Fig. 4. High Volume Air Sampler for using this study.

3.1.4 토양 시료 채취 방법

토양 시료는 표면의 잡초나 유기물 등 이물질 층을 제거한 후 표층으로부터 1~5 cm에서 채취한 총 4개의 시료를 알루미늄 호일로 차광한 다음 폴리에틸렌 재질의 백으로 밀봉하여 실험실로 가져온 후 실온에서 자연 건조하였다. 건조된 시료는 나무와 풀, 돌멩이 등의 조대물질을 제거한 후 막자사발과 2 mm 체(sieve)를 이용하여 균질화 한 후 목적성분의 소실을 막기 위해 알루미늄 호일로 차광 후 분석하기 전까지 냉동고에서 보관하였다.

3.2 시료의 전처리

3.2.1 시료 추출 방법

채취된 강하물 시료는 유리섬유여과지(glass microfibre filters, 47 mm, Whatman, England)를 통과시켜 입자상 물질과 용존상 물질로 나누었다. 유리섬유여과지는 방해물질 성분을 제거하기 위해 아세톤 2회, 메탄올 1회로 초음파 추출기를 이용하여 세정한 후 130 °C 전기로에서 건조하고, 실리카겔 데시케이터에서 보관하여 사용하였으며, 유리섬유여과지의 전후 무게 차이로 강하물의 침적량을 계산하였다. 그리고 이렇게 건조된 유리섬유여과지를 가로, 세로 각각 0.5 cm 크기로 자른 후 속슬렛 안의 86R 여지(thimble filter, 45×150 mm, ADVANTEC)에 미량의 잔존 수분제거를 목적으로 무수황산나트륨(Na_2SO_4 , KANTO CHEMICAL)을 소량 넣고 16시간 이상을 톨루엔 용매로 추출하였다. 또한 용존상 물질은 1 L 분액여두에 넣고 시료 700 mL에 노르말-헥산 70 mL로 액-액 추출하였으며, 에멀전이 깨질 때까지 정치한 다음 헥산에 포함된 입자상 물질을 무수황산나트륨을 이용하여 수분을 제거해준 후 위 과정을 3회 반복 실시하여 추출하였다. 추출된 용매는 회전증발농축기(Rotary Evaporator, N-1000, EYELA)를 이용하여 10 mL까지 농축하였다.

채취된 대기 중 입자상 시료는 유리섬유여과지를 가로, 세로 각각 0.5 cm 크기로 자른 후 속슬렛 안의 86R 여지에 잔존 수분제거를 목적으로 미량의 무수황산나트륨을 소량 넣고 16시간 이상을 톨루엔 용매로 추출하였다. 냉동 보관된 PUF

는 속슬렛 추출 장치로 16시간 이상을 아세톤을 용매로 하여 추출하였다. 추출된 용매는 회전증발농축기를 이용하여 10 mL까지 농축하였다.

채취된 토양 시료 중 20 g을 분취하여 분석용 시료로 사용하였으며, 분취한 시료는 속슬렛 추출 장치를 이용하여 86R 여지에 미량의 잔존 수분제거를 목적으로 무수황산나트륨을 소량 넣고 16시간 이상을 톨루엔 용매로 추출하였다. 추출된 용매는 회전증발농축기를 이용하여 10 mL까지 농축하였다.

3.2.2 시료 정제 방법

추출된 시료를 내부표준법으로 분석하기 위해 PAHs 분석 시 사용되는 정제용 내부표준물질(PAH-LCS-A, Wellington Laboratories, Canada)을 2 ng 주입하였다. 시료는 Fig. 5의 활성 실리카겔 칼럼 크로마토그래피(Activated silica gel column chromatography: 70-230 mesh ASTM, Neutral, Merck)를 이용하여 정제하였다. 중성 실리카겔은 600 °C에서 2시간 활성화하여 진공데시케이터에 보관 후 column에 충전하여 정제 하였다.

충진 순서는 속슬렛 추출 장치로 16시간 이상을 아세톤으로 세정한 유리솜 (Glass wool), 무수황산나트륨, 활성 실리카겔, 무수황산나트륨 순으로 충전하였다.

시료 용출 전에 칼럼은 Hexane 120 mL로 예비세정 후 추출된 시료를 천천히 넣고 Hexane 2회 세정하여 재 주입 후, 10% CH₂Cl₂/Hexane 120 mL로 용출하여 회전증발농축기로 10 mL까지 농축하였다. PAHs 분석을 위해 실온에서 300 µL까지 농축하여 회수율 측정을 위하여 실린지 첨가용 내부표준물질 (PAH-ISS-A, Wellington Laboratories, Canada)을 2 ng 첨가하여 분석용 시료로 하였다. PAHs 분석 시 사용되는 정제용 내부표준물질 및 실린지 첨가용 내부표준물질을 Table 5에 나타내었다.

Fig. 6에는 본 연구에서 적용한 PAHs 시료의 추출, 농축 및 분석 과정을 정리하여 나타내었다.

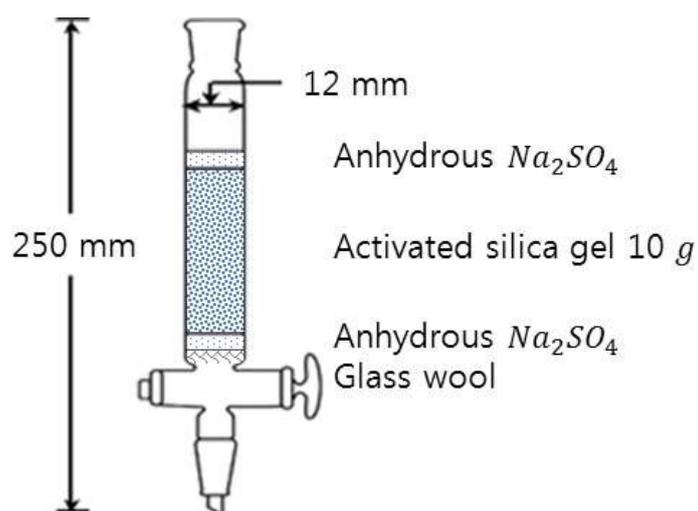


Fig. 5. Activated silica gel column chromatography for PAHs purification.

Table 5. Internal standard material of PAHs

Internal standard material	PAHs Compounds Deuterium	
Deuterated PAHs PAH-LCS-A	Naphthalene-d ₈	Benzo(a)anthrathene-d ₁₂
	Chrysene-d ₁₂	Acenaphthene-d ₁₀
	Benzo(b)fluoranthene-d ₁₂	Fluorene-d ₁₀
	Benzo(k)fluoranthene-d ₁₂	Phenanthrene-d ₁₀
	Benzo(a)pyrene-d ₁₂	Anthracene-d ₁₀
	Indeno(1,2,3-c,d)pyrene-d ₁₂	Fluoranthene-d ₁₀
	Dibenz(a,h)anthracene-d ₁₄	Pyrene-d ₁₀
	Benzo(g,h,i)perylene-d ₁₂	
Deuterated PAH Internal Standards PAH-ISS-A	Acenaphthylene-d ₈	p-Terphenyl-d ₁₄
	Benzo(e)pyrene-d ₁₂	

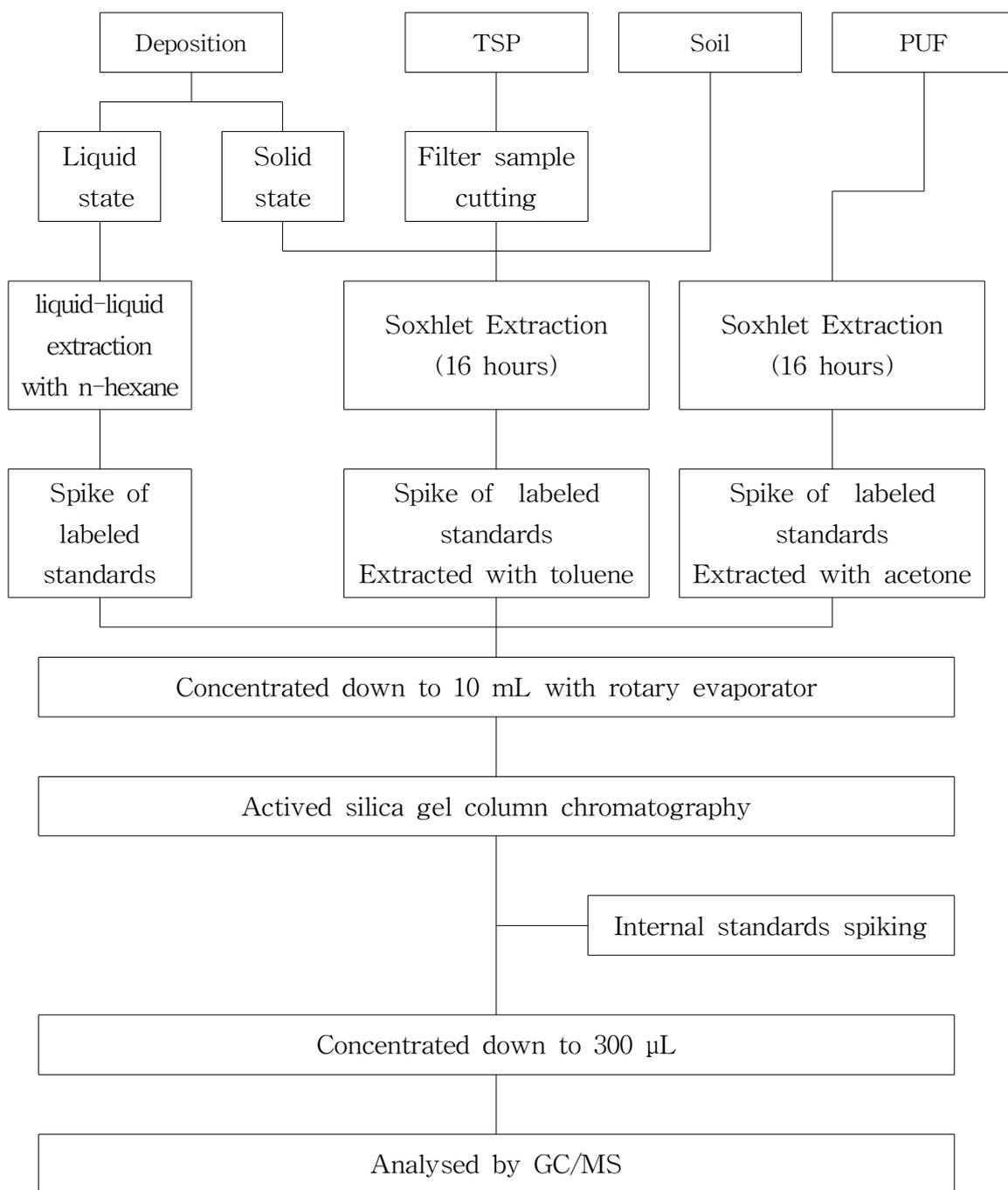


Fig. 6. Experimental process of PAHs analysis.

3.3 분석 기기 및 조건

3.3.1 분석기기

PAHs 분석에 가스크로마토그래피/질량분석계(6890N gas chromatography/5975 inert mass selective detector, Agilent Technologies, United States)를 사용하였고, PAHs 화합물은 선택적 이온 검출법(selected ion monitoring, SIM)에 의해 정성하였으며, 보유시간(retention time)과 함께 동위체(2개의 선택 이온)의 비를 비교하여 PAHs 화합물을 확인한 후 크로마토그램의 피크 면적으로부터 첨가된 내부표준물질과 실제 시료 중 PAHs와의 상대반응계(relative response factor, RRF)를 이용하여 정량하였다.

3.3.2 PAHs 기기분석 조건

PAHs 분석에 사용된 캐필러리칼럼은 DB-5MS(60 m length, 0.25 mm inner diameter, 0.25 μ m film thickness, Agilent Technologies, United States)가 사용되었고, 운반기체는 헬륨을 1.20 mL/min의 속도로 주입하였다. 오븐 온도는 80 $^{\circ}$ C에서 1분간 유지한 후 5 $^{\circ}$ C/min 으로 260 $^{\circ}$ C까지 올리고 2 $^{\circ}$ C/min으로 280 $^{\circ}$ C까지 올린 다음 5 $^{\circ}$ C/min으로 320 $^{\circ}$ C에서 5분간 유지시켰고, PAHs 시료가 반휘발성 시료임을 감안하여 충분히 기화할 수 있도록 시료주입구 온도를 300 $^{\circ}$ C로 맞추었다. 18종 PAHs에 대한 분석조건을 Table 6에 나타내었으며 분석에 사용된 각 그룹별 이온과 이온비율을 Table 7에 나타내었고 표준물질을 분석하였을 때 이온 크로마토그램을 Fig. 7에 나타내었다.

Table 6. Instrumental conditions of PAHs by GC/MS

Items	Conditions
GC/MS	Agilent 6890N/5975MSD
Column	DB-5MS (60 m length, 0.25 mm inner diameter, 0.25 μm film thickness)
Ion source temp.	280 $^{\circ}\text{C}$
Injector temp.	300 $^{\circ}\text{C}$
Carrier gas	Helium (1.20 mL/min)
Injection mode	Splitless
Ionization mode	EI mode
GC oven program	80 $^{\circ}\text{C}$ (1 min) \rightarrow 5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ \rightarrow 260 $^{\circ}\text{C}$ (0 min) \rightarrow 2 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ \rightarrow 280 $^{\circ}\text{C}$ (0 min) \rightarrow 5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ \rightarrow 320 $^{\circ}\text{C}$ (5 min) Post Run : 320 $^{\circ}\text{C}$ (2 min)

Table 7. GC/MSD selected ions for PAHs analysis

Compounds	Selected ion(m/z)	RT(min)
Naphthalene	128 129	9.337
Acenaphthylene	152 153	13.021
Acenaphthene	154 153	13.440
Fluorene	166 165	14.692
Phenanthrene	178 179	17.024
Anthracene	178 179	17.151
Fluoranthene	202 200	19.919
Pyrene	202 200	20.468
Benzo(a)anthracene	228 229	23.372
Chrysene	228 229	23.463
Benzo(b)fluoranthene	252 253	26.437
Benzo(k)fluoranthene	252 253	26.527
Benzo(a)pyrene	252 250	27.577
Perylene	252 253	27.883
Indeno(1,2,3)pyrene	276 277	32.671
Dibenz(a,h)anthracene	276 277	32.760
Benzo(g,h,i)perylene	278 279	34.013
Coronene	300 301	41.652

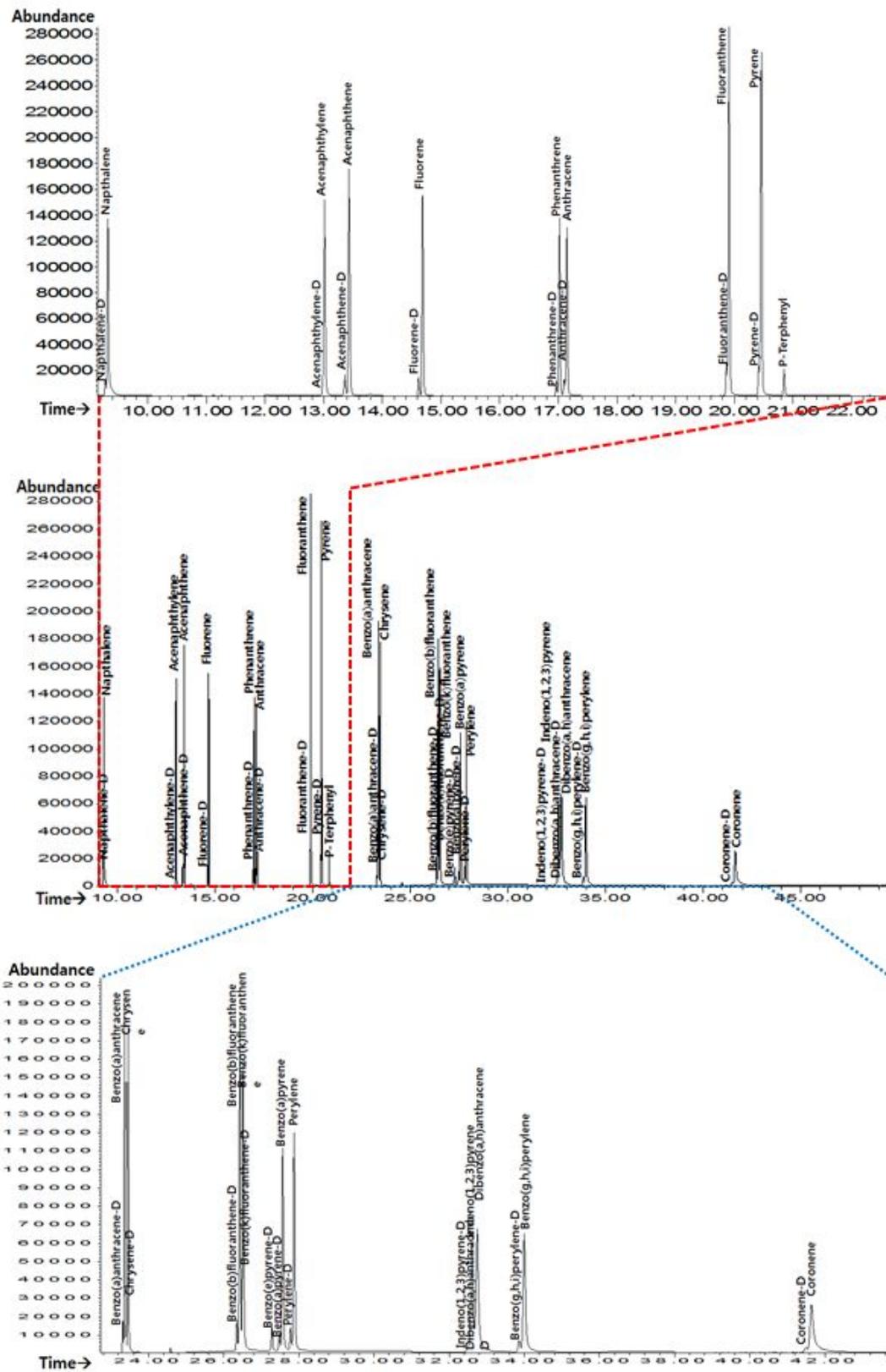


Fig. 7. Chromatogram of analyzed PAHs standards.

3.4 정도관리

PAHs 측정 및 분석 시 신뢰성이 확보된 자료를 산출하고자하여 기존의 측정 방법을 검토하였고, 전처리 및 기기와 관련하여 정도관리를 수행하였다.

사용되는 모든 초자기구는 200 °C에서 가열하여 오염이 없는 곳에서 방냉한 것을 사용하였으며, 사용되는 모든 실험실 전처리 기기에 대한 blank test는 실험 직전에 확인 후 실험하며, 사용 초자에 대한 blank test는 상시로 실행하여 오염 여부를 확인하였다. 또한, 사용된 초자 중 오염에 대한 위험이 존재하는 경우, 용매를 이용하여 초음파로 세정하여 사용하였다.

사용된 시약 중 무수황산나트륨은 600 °C에서 8시간 가열한 뒤 밀봉하여 오염이 되지 않는 곳에서 방냉한 잔류농약 시험용 무수황산나트륨을 사용하였으며, 실리카겔은 60 ~ 100 mesh 잔류농약시험용을 130 °C에서 16시간 활성화 한 후 밀봉하여 진공데시게이터에서 24시간 이상 안정화한 실리카겔을 사용하였다. 모든 용매는 사용직전까지 개봉하지 않은 잔류농약 1000배 시험용을 사용하였다.

분석이 완료 되면 검량선에서 RRF 값을 사용 시 상대표준편차(RSD)는 20% 이 범위 안에 있어야 하는데, 본 실험의 각 물질별 상대표준편차의 결과를 Table 8에 나타내었으며 기준에 만족하였다. 내부표준물질을 사용 시 회수율 50 ~ 120 % 범위 안에 있어야하는데, 본 실험의 각 물질별 평균 회수율은 74.2 ~ 106.3 %를 나타내어 회수율 기준에도 만족하였다. labelled compound를 사용시 크로마토그램은 불순물의 피크가 없어야 하는 것을 점검하여 적합여부를 확인 후, 이상이 없으면 최종 data로 활용하였다.

Table 8. Mean recovery and relative standard deviation of PAHs

Compound	Mean Recovery (%)	RSD (%)
Naphthalene-D	90.2	4.3
Acenaphthylene-D	100.0	0.0
Acenaphthene-D	79.6	5.6
Fluorene-D	81.9	4.3
Pheanthrene-D	74.8	2.2
Anthracene-D	74.2	2.1
Fluoranthene-D	89.7	1.8
Pyrene-D	84.0	2.0
p-Terphenyl	100.0	0.0
Benzo(a)anthracene-D	79.0	6.8
Chrysene-D	78.7	7.2
Benzo(b)fluoranthene-D	97.7	4.5
Benzo(k)fluoranthene-D	84.5	4.5
Benzo(e)pyrene-D	100.0	0.0
Benzo(a)pyrene-D	96.4	1.5
Perylene-D	84.4	1.5
Indeno(1,2,3-c,d)pyrene-D	93.8	9.4
Dibenz(a,h)anthracene-D	86.3	11.2
Benzo(g,h,i)perylene-D	86.4	8.3
Coronene-D	106.3	16.2

4. 결과 및 고찰

4.1 PAHs 분포 특성

4.1.1 강하물 중 PAHs 분포 특성

PAHs의 대기 침적량을 월별로 Fig. 8에 나타내었다. 18종 PAHs의 월별 침적량을 보면 건식 침적의 범위는 $3.07 \sim 30.03 \mu\text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{month}$ 이었고, 습식 침적인 경우 범위는 $5.01 \sim 37.07 \mu\text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{month}$ 으로 건식과 습식 침적량은 대체적으로 비슷하게 나타났으며, PAHs의 총 침적량은 $8.08 \sim 46.96 \mu\text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{month}$ 의 범위를 보였다.

월별 농도를 보면 건식 및 습식 침적 모두 2012년 7월에 최저값을 나타내었으며, 이처럼 하절기에 장마철에 잦은 강우에 의하여 대기 중의 부유분진이 지표로 침적되어 상대적으로 낮은 농도수준을 나타낸 것으로 사료된다. 건식 침적인 경우 2013년 1월에 최대값($30.03 \mu\text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{month}$)을 나타내었고 습식 침적인 경우 2012년 12월에 최대값($37.07 \mu\text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{month}$)을 나타내었다.

18종 PAHs 침적량의 계절별 변동 상황을 Table 9~10에 건식 침적과 습식 침적으로 나누어 나타내었다. 평균 건식 침적량은 겨울 > 여름 > 봄 > 가을의 순으로 나타났으며, 평균 습식 침적량은 봄 > 겨울 > 가을 > 여름의 순으로 나타났다. 이러한 PAHs 침적특성은 타 연구의 결과에도 동절기에 농도가 높고 하절기에 낮게 나타나는 계절적 분포 유형과 비슷하게 나타났다(Park and Chung, 1992; Cho et al., 1994; Chung et al., 1998; Caricchia et al., 1999; Menichin et al., 1999; Kim et al., 2006).

겨울철과 여름철의 PAHs 침적량을 비교한 결과 건식 침적에서는 Nap와 Pyr을 제외한 모든 PAHs에서 2배에서 21배(평균 1.5배)까지 겨울철이 여름철보다 높은 침적량을 보이고 있으며, 습식 침적에서는 Nap, Flu, Pyr, B(a)A를 제외한 모든 PAHs에서 1.7배에서 11.2배(평균 1.8배)까지 겨울철이 여름철보다 높은 침적량을 보였다. 특히 Nap, Flu, Ant, Pyr 등 저분자 PAHs는 계절변동이 심하게

나타나고 있는데 이는 이들 물질의 계절에 따른 발생량의 차이로 인한 영향이외에도 시료포집 중 휘발성이 강한 저분자 PAHs의 상대적인 시료손실로 인한 영향이 내포되어 있다고 볼 수 있다(Baek, 1995).

IARC에서 발암물질로 간주하고 있는 7종의 (발암성 PAHs)의 침적량을 살펴보면, 건식 침적의 경우 $1.59 \sim 5.90 \mu\text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{month}$ 의 범위를 보였으며, 건식 침적에서 PAHs의 총 침적량에 대한 발암성 PAHs의 비율은 14.5 ~ 36.1 %를 보였으며 겨울철에 발암성 PAHs가 높은 비율을 보였다. 또한 습식 침적에 있어서는 $2.94 \sim 6.19 \mu\text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{month}$ 의 범위를 보였고, 습식 침적에서 PAHs 총 침적량에 대한 발암성 PAHs의 비율은 32.7 ~ 35.5 %로써 사계절 모두에서 비슷한 비율을 나타내었다.

건식 및 습식 침적량을 함께 고려한 PAHs의 총 침적량의 계절별 변동 상황을 Table 11에서 보면, 겨울 > 봄 > 여름 > 가을의 순으로 나타났으며, 발암성 PAHs의 경우 겨울 > 봄 > 가을 > 여름의 순으로 나타났고, PAHs의 총 침적량에 대한 발암성 PAHs의 비율은 22.6 ~ 35.8 %로 나타났다.



Fig. 8. Monthly variation of wet and dry deposition, and temperatures.

Table 9. Average flux of PAHs in dry deposition ($\mu\text{g}/\text{m}^2\cdot\text{month}$)

	Spring	Summer	Autumn	Winter	Annual	W/S ¹⁾
Nap	1.35±0.78	4.62±4.88	1.45±0.87	1.70±0.87	2.37±2.85	0.4
AcPy	0.02±0.03	0.02±0.01	0.01±0.02	0.07±0.05	0.03±0.04	3.2
AcP	0.02±0.03	N.D.	N.D.	N.D.	0.00±0.01	-
Flu	0.05±0.09	0.05±0.04	0.74±1.19	1.10±1.99	0.52±1.15	21.2
PhA	1.14±0.41	0.58±0.30	0.42±0.09	1.41±0.59	0.81±0.53	2.4
AnT	0.17±0.14	0.04±0.05	0.75±1.14	0.27±0.33	0.35±0.71	7.1
FluA	1.24±0.75	0.82±0.60	0.49±0.22	1.64±0.84	0.96±0.70	2.0
Pyr	1.73±1.42	3.00±2.81	0.88±0.59	1.64±0.81	1.78±1.74	0.5
B(a)A	0.19±0.12	0.19±0.30	0.38±0.26	0.42±0.43	0.30±0.29	2.2
Chr	0.69±0.47	0.67±1.10	0.27±0.15	1.35±1.43	0.69±0.92	2.0
B(b)F	1.31±1.14	0.36±0.18	0.36±0.12	2.62±3.15	1.02±1.68	7.3
B(k)F	0.24±0.41	0.16±0.30	0.14±0.26	0.73±0.71	0.29±0.46	4.6
B(a)P	N.D.	0.03±0.06	0.22±0.17	N.D.	0.08±0.14	-
Per	N.D.	0.05±0.11	N.D.	N.D.	0.01±0.06	-
InP	1.10±1.14	0.18±0.13	0.19±0.09	0.62±0.37	0.43±0.56	3.5
DbA	0.13±0.08	0.05±0.03	0.03±0.02	0.16±0.13	0.08±0.09	3.1
BghiP	0.88±0.63	0.26±0.10	0.27±0.09	1.79±2.36	0.71±1.20	6.9
Cor	0.62±0.43	0.19±0.09	0.21±0.06	0.83±0.91	0.41±0.50	4.2
ΣPAHs	10.87±7.72	11.28±8.40	6.82±2.62	16.36±9.24	10.85±7.32	1.5
$\Sigma\text{PAHcarc}$	3.66±3.29	1.64±1.47	1.59±0.63	5.90±4.32	2.91±2.92	3.6
$\frac{\Sigma\text{PAHcarc}}{\Sigma\text{PAHs}}$	33.7	14.5	23.3	26.8	36.1	

1) W/S : Winter/Summer

Table 10. Average flux of PAHs in Wet Deposition ($\mu\text{g}/\text{m}^2\cdot\text{month}$)

	Spring	Summer	Autumn	Winter	Annual	W/S ¹⁾
Nap	4.50±3.95	1.20±0.65	1.10±0.62	1.15±0.24	1.71±1.93	1.0
AcPy	0.06±0.03	0.01±0.01	0.01±0.01	0.07±0.08	0.03±0.05	11.2
AcP	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	-
Flu	0.03±0.06	0.37±0.41	0.41±0.43	0.22±0.21	0.30±0.35	0.6
PhA	1.20±0.45	0.54±0.32	0.63±0.26	1.62±1.34	0.92±0.76	3.0
AnT	0.09±0.08	0.14±0.17	0.20±0.19	1.26±1.63	0.40±0.85	9.1
FluA	1.66±0.64	0.86±0.43	1.07±0.62	2.32±2.54	1.39±1.29	2.7
Pyr	3.05±2.46	2.29±2.15	2.25±2.23	1.92±1.78	2.32±1.99	0.8
B(a)A	0.51±0.26	0.85±1.15	0.63±0.49	0.89±0.58	0.73±0.69	1.0
Chr	0.80±0.60	0.50±0.39	0.52±0.34	1.12±1.25	0.69±0.68	2.2
B(b)F	1.73±1.47	0.73±0.50	1.01±0.57	1.97±2.07	1.27±1.19	2.7
B(k)F	1.68±2.68	0.21±0.20	0.43±0.74	0.46±0.60	0.58±1.16	2.2
B(a)P	N.D.	0.20±0.46	0.15±0.25	N.D.	0.11±0.27	-
Per	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	-
InP	1.32±1.35	0.37±0.29	0.71±0.54	1.06±1.01	0.79±0.79	2.9
DbA	0.15±0.09	0.09±0.05	0.10±0.06	0.14±0.12	0.11±0.08	1.7
BghiP	1.18±0.87	0.41±0.26	0.62±0.35	1.09±1.09	0.76±0.67	2.7
Cor	0.70±0.38	0.24±0.14	0.35±0.22	0.59±0.38	0.43±0.30	2.5
ΣPAHs	18.67±8.40	9.00±2.70	10.21±4.85	15.89±14.26	12.54±8.23	1.8
$\Sigma\text{PAHcarc}$	6.19±6.41	2.94±1.83	3.55±2.10	5.63±5.62	4.28±3.78	1.9
$\frac{\Sigma\text{PAHcarc}}{\Sigma\text{PAHs}}$	33.1	32.7	34.8	34.2	35.5	

1) W/S : Winter/Summer

Table 11. Average flux of PAHs in Total Deposition ($\mu\text{g}/\text{m}^2\cdot\text{month}$)

	Spring	Summer	Autumn	Winter	Annual	W/S ¹⁾
Nap	5.85±4.69	5.82±5.03	2.55±1.45	2.85±1.07	4.08±3.46	0.5
AcPy	0.08±0.00	0.03±0.02	0.02±0.03	0.15±0.09	0.06±0.07	4.8
AcP	0.02±0.03	N.D.	N.D.	N.D.	0.00±0.01	-
Flu	0.09±0.08	0.43±0.42	1.16±1.51	1.33±2.15	0.81±1.33	3.1
PhA	2.33±0.10	1.13±0.45	1.06±0.28	3.03±1.20	1.73±1.03	2.7
AnT	0.25±0.06	0.18±0.17	0.95±1.26	1.54±1.43	0.75±1.06	8.7
FluA	2.90±1.18	1.68±0.96	1.56±0.75	3.96±2.28	2.35±1.57	2.4
Pyr	4.78±3.87	5.28±4.61	3.13±2.81	3.56±1.45	4.10±3.22	0.7
B(a)A	0.70±0.17	1.04±1.04	1.00±0.72	1.31±0.50	1.03±0.70	1.3
Chr	1.49±0.34	1.17±1.42	0.78±0.35	2.47±1.52	1.38±1.16	2.1
B(b)F	3.04±1.17	1.09±0.58	1.37±0.62	4.59±3.04	2.29±2.01	4.2
B(k)F	1.92±2.52	0.37±0.25	0.58±1.00	1.18±1.24	0.88±1.28	3.2
B(a)P	N.D.	0.23±0.44	0.37±0.36	N.D.	0.19±0.33	-
Per	N.D.	0.05±0.11	N.D.	N.D.	0.01±0.06	-
InP	2.42±1.12	0.54±0.35	0.91±0.57	1.67±1.19	1.23±1.00	3.1
DbA	0.28±0.08	0.14±0.07	0.13±0.07	0.31±0.16	0.20±0.12	2.2
BghiP	2.06±0.52	0.67±0.32	0.89±0.37	2.88±2.32	1.47±1.37	4.3
Cor	1.32±0.17	0.44±0.20	0.57±0.22	1.42±0.88	0.84±0.60	3.3
ΣPAHs	29.54±11.72	20.28±9.89	17.03±7.01	32.25±12.66	23.40±11.14	1.6
$\Sigma\text{PAH}_{\text{carc}}$	9.85±4.83	4.58±2.98	5.14±2.44	11.53±5.94	7.19±4.69	2.5
$\frac{\Sigma\text{PAH}_{\text{carc}}}{\Sigma\text{PAHs}}$	33.3	22.6	30.2	30.7	35.8	

1) W/S : Winter/Summer

PAHs의 대기 침적량을 계절별로 분석해보면(Fig. 9), 18종 PAHs 중에서 모든 계절에서 NaP과 Pyr이 상대적으로 높은 양을 보였고, 특히 여름철과 가을철에는 이를 제외한 PAHs 물질은 $1 \mu\text{g}/\text{m}^2\cdot\text{month}$ 이하의 침적량을 나타내었다. 다음으로는 FluA, B(b)F, BghiP 등이 대체로 높았으며, AcPy, AcP, B(a)P, Per, DbA 등이 대체로 낮은 농도에서 검출되거나 불검출 되었다. 계절별로 PAHs 성분의 분포는 비슷한 패턴을 보인다. 겨울철 PAHs의 침적량이 여름철에 비해 높았으며 특히, B(b)F의 경우 겨울철 침적량이 여름철에 비해 확연한 차이를 보였다.

PAHs의 계절별 분포 특성을 살펴보기 위해 PAHs 총 침적량을 각 물질에 대한 점유율 및 Ring별 발생 비율을 Fig. 10~12에 나타내었다. 건식 침적인 경우 대체로 4-ring > 2-ring > 5-ring > 3-ring > 6-ring의 순으로 나타났는데, 여름철에는 Nap이 높은 분포 비율을 보였다. 그리고 3-ring은 다른 계절에 비해 가을철에 높은 분포 비율을 나타냈으며, 4-ring은 계절에 상관없이 비슷한 분포를 보였다. 5, 6-ring은 계절별로 뚜렷한 변화를 보였는데 여름철에는 낮은 비율을 보이다 겨울과 봄에 높은 분포 비율을 보였고, 특히 B(b)F과 BghiA이 비율이 증가하였다.

습식 침적인 경우 평균 분포 특성은 4-ring > 5-ring > 6-ring > 3-ring > 2-ring의 순으로 나타났으며, 봄철에 Nap이 높은 분포 비율을 나타냈다. 3-ring의 경우 겨울철에 약간 높은 분포 비율을 나타냈으며, 4-ring은 여름철에 높은 분포비율을 나타냈다. 건식 침적에서 뚜렷한 변화를 보인 5, 6-ring의 경우 습식 침적에서는 계절별로 비슷한 분포 비율을 나타내었다. 이러한 배출 특성으로 볼 때 건식 침적과 습식 침적에서 4-ring PAHs가 30~50%로 지배적이었고, 특히 4-ring PAHs 중 pyrene 화합물이 지배적인 화합물로 확인되었으며, 습식 침적보다 건식 침적에서 계절에 따른 변화가 크게 나타났다.

PAHs의 총 침적량에서는 4-ring > 5-ring > 2-ring > 6-ring > 3-ring의 순으로 나타났으며, 2-ring의 경우에는 측정 당시 온도, 습도, 기압 등의 기상 인자에 의한 가스상과 입자상으로의 존재비가 달라지기 때문에 본 연구에서도 침적량 뿐 아니라 가스와 입자의 존재비도 계절별로 그 편차가 심하게 나타났다. 타 연구에서도 Nap에 관하여 본 연구와 비슷한 결과를 제시한 바 있다(Vaeck et al., 1984; Ok et al., 1998). 4-ring의 경우도 여름철에 높은 분포 비율을 나타내

었고, 5, 6-ring의 경우 여름철과 가을철에 비해 봄철과 겨울철에 높은 분포 비율을 나타내었다.

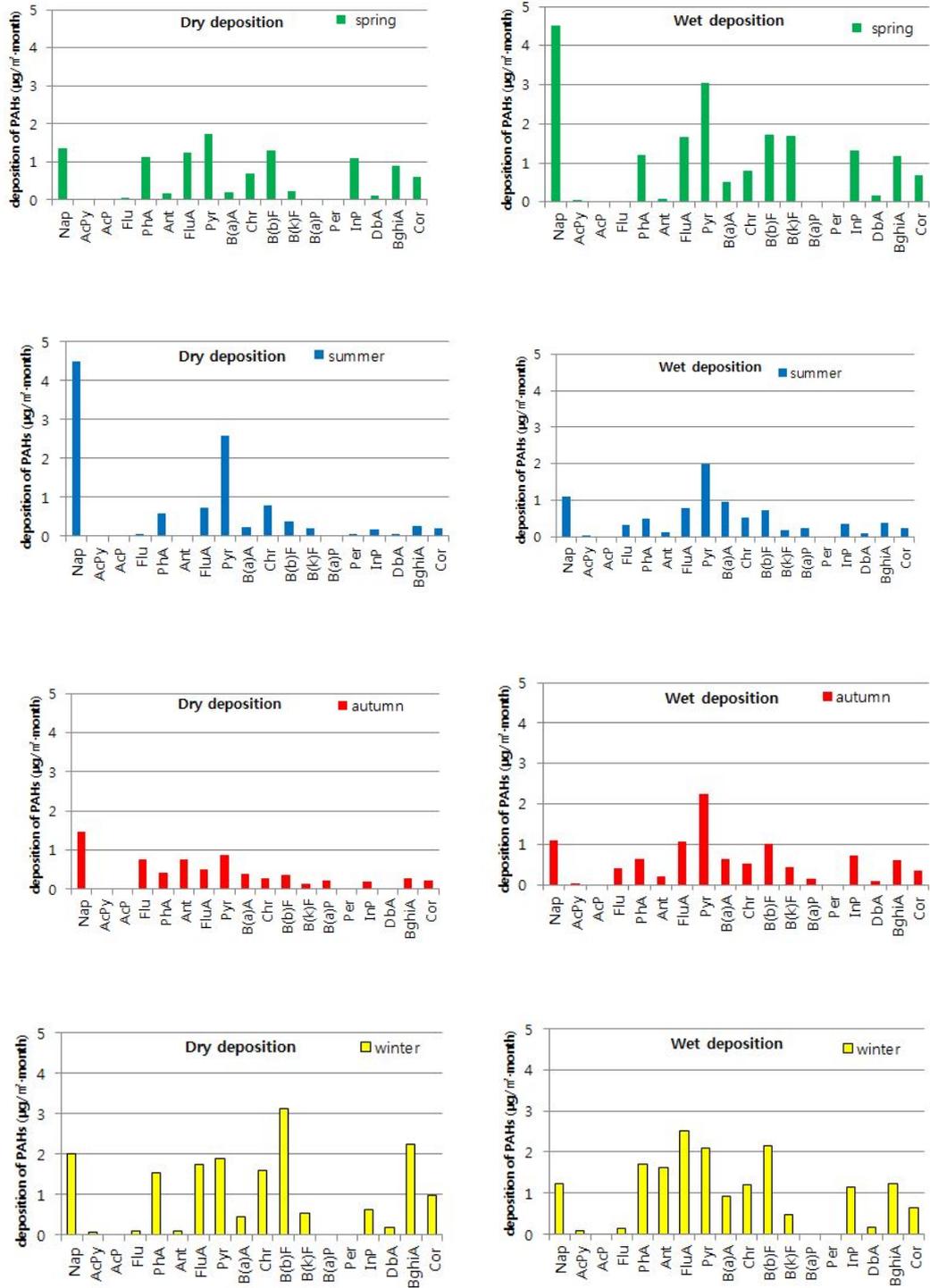


Fig. 9. Seasonal variation of atmospheric deposition fluxes of PAHs.

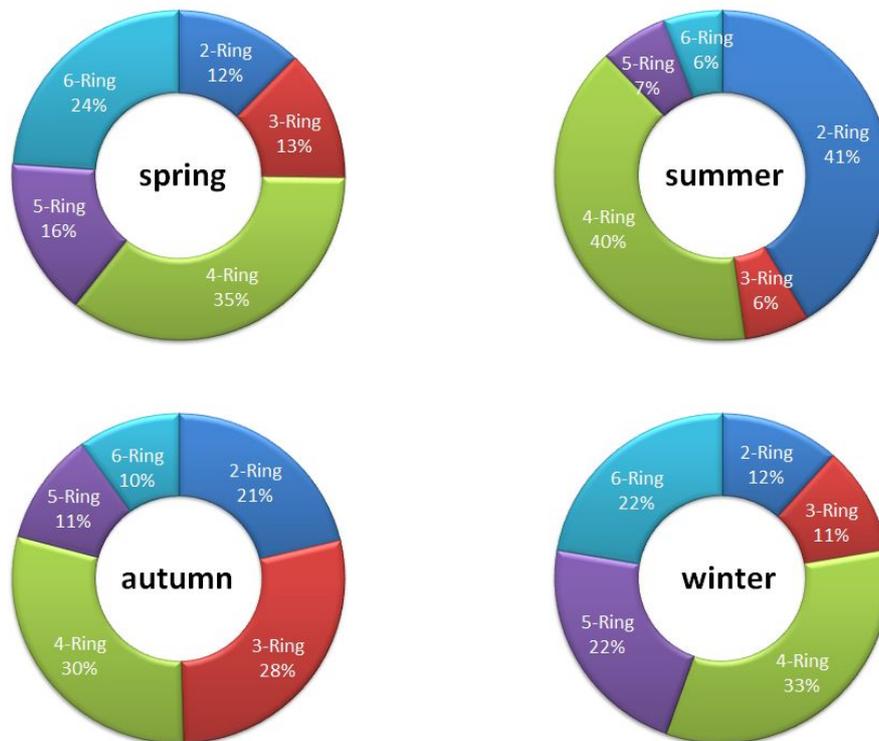
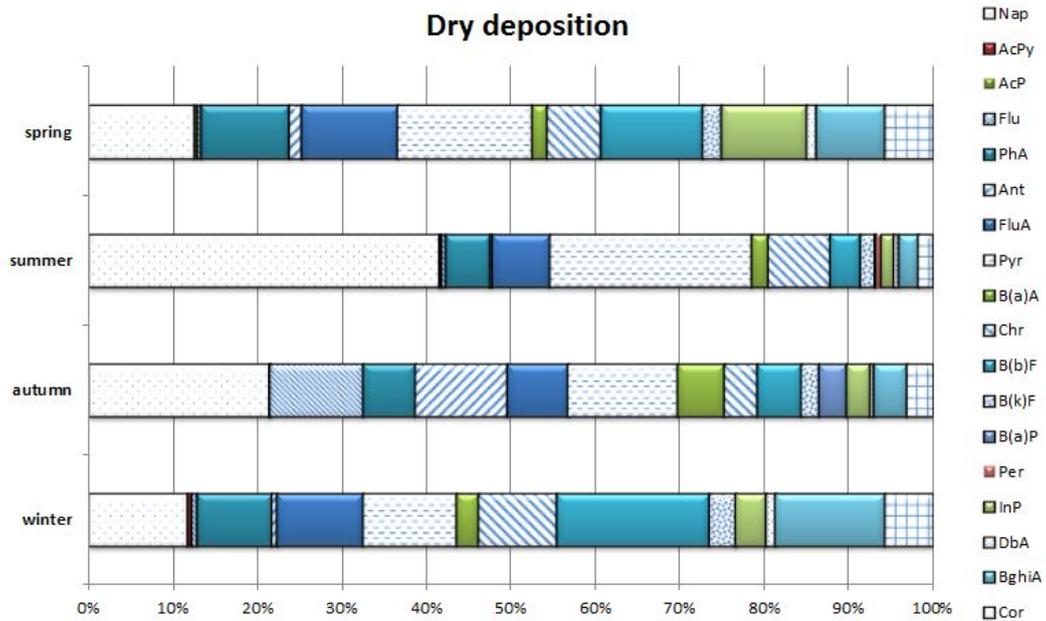


Fig. 10. Contribution rate of PAHs in dry deposition.

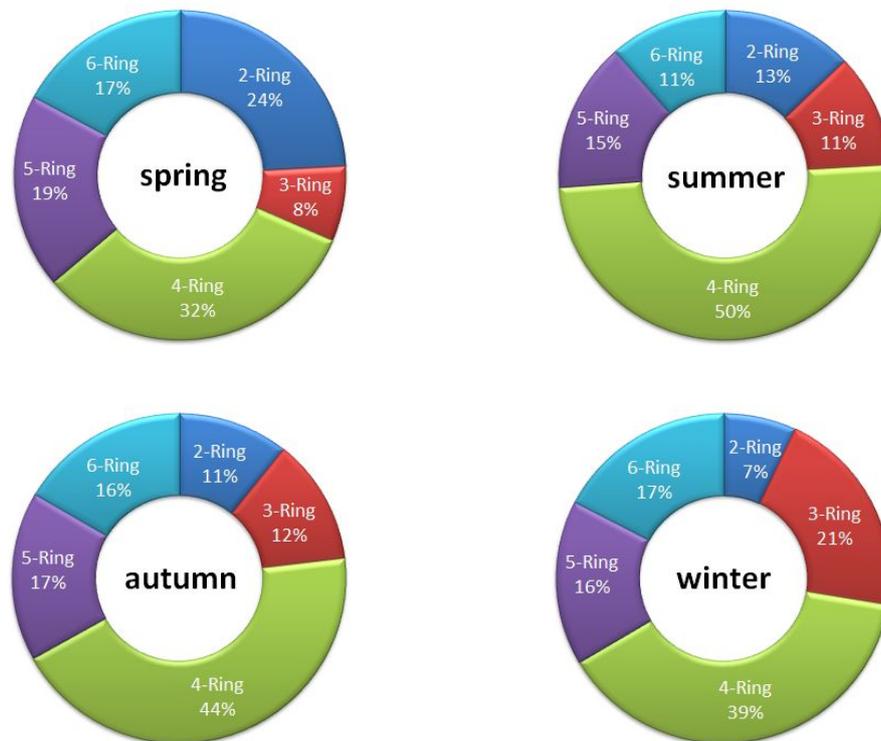
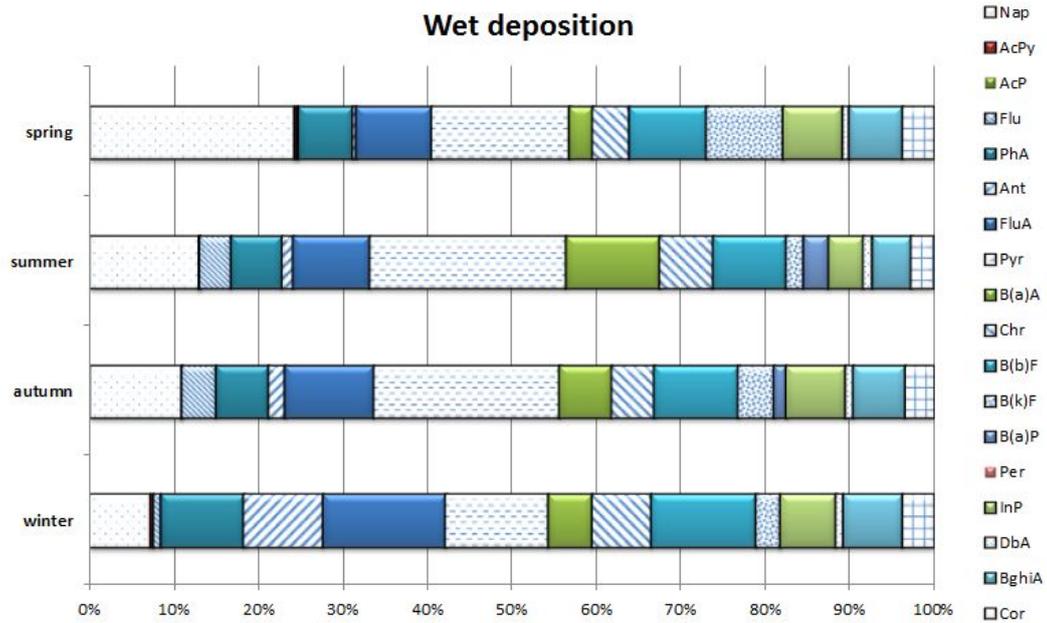


Fig. 11. Contribution rate of PAHs in wet deposition.

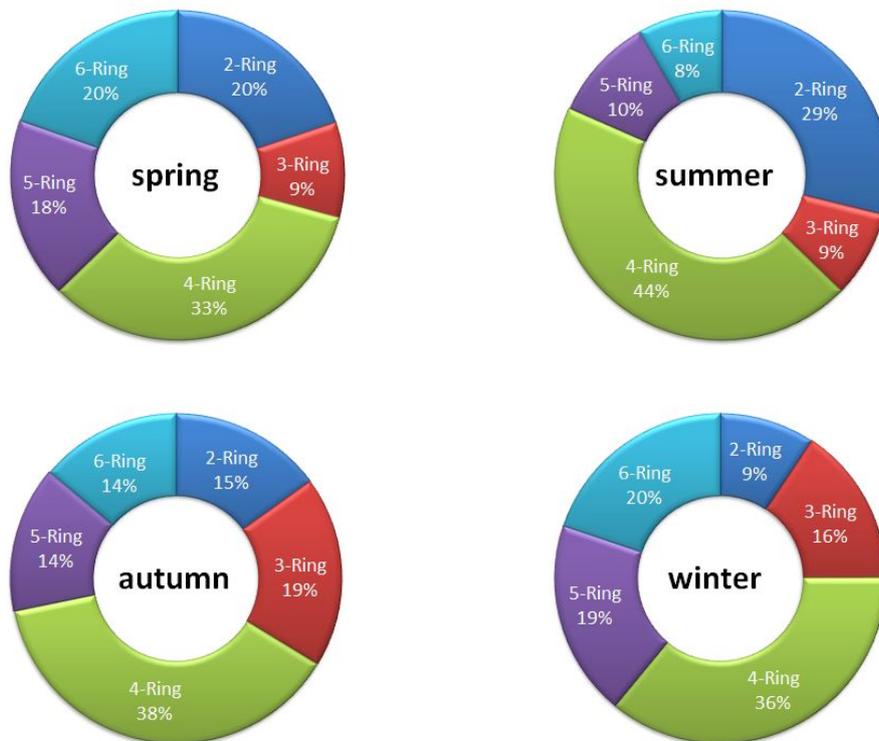
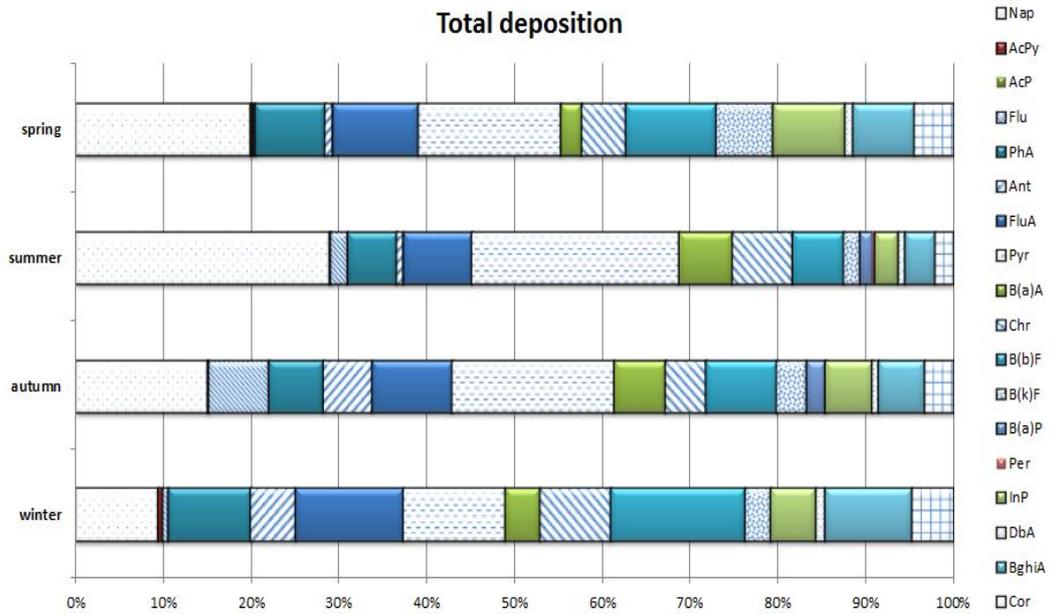


Fig 12. Contribution rate of PAHs in total deposition.

4.1.2 공기 중 PAHs 분포 특성

공기 중 입자상 PAHs의 월별 농도 분포를 Table 12에 나타냈다. 표에서 보면 입자상 PAHs의 경우 8월이 다른 달에 비해 농도가 낮은데, 이는 여름철 강우에 의한 rainout 효과로 인한 감소로 보인다. 이러한 결과는 상대적으로 8월에 강수량과 습식 침적량이 증가되는 것으로 Fig. 7에서 확인할 수 있다.

Table 12. Concentration of TSP

month	Ave.	SD
Aug	13.64	5.44
Sep	30.67	11.95
Oct	31.94	7.83
Nov	43.97	24.97

공기 중 입자상 PAHs와 가스상 PAHs의 농도를 Table 13~14에 각각 나타내었다. 입자상 PAHs의 평균 농도의 범위는 $0.42 \pm 0.70 \sim 3.18 \pm 2.79 \text{ ng/m}^3$ 을 나타내었고, 가스상 PAHs의 평균 농도의 범위는 $1.20 \pm 0.16 \sim 2.88 \pm 0.81 \text{ ng/m}^3$ 을 나타내었다. 7종의 발암성 PAHs의 농도는 입자상의 경우 $0.02 \pm 0.02 \sim 0.91 \pm 0.86 \text{ ng/m}^3$ 을 나타내었고, 가스상의 경우 $0.01 \pm 0.01 \sim 0.02 \pm 0.02 \text{ ng/m}^3$ 을 나타냈다. 이 결과를 보면 주변 대기 중에서 PAHs는 가스상으로 존재하기 보다는 입자상으로 더 많이 존재하는 것을 알 수 있다..

공기 중 입자상과 가스상에서의 18종 PAHs 농도와 발암성 PAHs에 대한 비율을 Fig. 13에 나타내었다. 입자상의 경우(4.08 ~ 36.77%)로 발암성 PAHs가 차지하는 비율이 높게 나타내었고, 가스상의 경우(0.51 ~ 1.15%) 발암성 PAHs가 차지하는 비율이 낮게 나타났다. 총 부유분진에 대한 입자상과 가스상 PAHs의 비율은 0.97 ~ 17.76%로 나타났으며, 입자상과 비슷하게 겨울로 갈수록 점차 발암가능성 물질의 비율이 높아지는 것을 알 수 있었다.

Table 13. Average concentrations of PAHs contained in particle phase (ng/m³)

	Aug	Sep	Oct	Nov	Total
Nap	0.01±0.01	0.01±0.01	0.02±0.02	0.01±0.02	0.01±0.02
AcPy	N.D.	N.D.	0.01±0.01	N.D.	0.00±0.01
AcP	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
Flu	N.D.	0.12±0.17	0.33±0.18	0.65±0.48	0.27±0.35
PhA	0.24±0.43	0.23±0.35	0.14±0.11	0.97±1.40	0.39±0.77
AnT	0.14±0.26	0.06±0.12	0.05±0.05	0.02±0.03	0.07±0.14
FluA	N.D.	0.09±0.05	0.07±0.04	0.31±0.25	0.12±0.17
Pyr	N.D.	0.04±0.03	0.03±0.02	0.14±0.11	0.05±0.08
B(a)A	0.00±0.01	0.03±0.03	0.02±0.02	0.09±0.10	0.03±0.06
Chr	N.D.	0.06±0.05	0.05±0.04	0.13±0.20	0.06±0.11
B(b)F	0.00±0.01	0.16±0.10	0.12±0.08	0.30±0.42	0.15±0.23
B(k)F	0.00±0.01	0.02±0.02	0.02±0.02	0.06±0.08	0.03±0.04
B(a)P	N.D.	0.00±0.00	0.01±0.03	0.11±0.17	0.03±0.09
Per	N.D.	0.00±0.00	N.D.	0.00±0.00	0.00±0.00
InP	N.D.	0.09±0.07	0.08±0.06	0.20±0.15	0.09±0.11
DbA	N.D.	N.D.	0.01±0.01	0.03±0.04	0.01±0.02
BghiP	0.00±0.01	0.06±0.05	0.05±0.05	0.15±0.13	0.07±0.09
Cor	N.D.	0.02±0.02	0.01±0.01	0.04±0.03	0.02±0.02
Σ PAHs	0.42±0.70	0.99±0.68	1.03±0.59	3.18±2.79	1.41±1.76
Σ PAH _{carc}	0.02±0.02	0.37±0.25	0.31±0.22	0.91±0.86	0.40±0.54
$\frac{\Sigma\text{PAH}_{\text{carc}}}{\Sigma\text{PAHs}}$	4.08	36.77	30.55	28.70	28.63

Table 14. Average concentrations of PAHs contained in gaseous phase (ng/m³)

	Aug	Sep	Oct	Nov	Total
Nap	0.74±0.73	0.28±0.12	0.27±0.05	0.48±0.19	0.44±0.40
AcPy	N.D.	N.D.	N.D.	0.07±0.16	0.02±0.08
AcP	0.03±0.07	N.D.	N.D.	0.01±0.02	0.01±0.04
Flu	0.11±0.03	0.10±0.03	0.11±0.02	0.48±0.51	0.20±0.29
PhA	1.03±0.29	0.85±0.23	0.56±0.08	0.48±0.37	0.73±0.33
AnT	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
FluA	0.31±0.09	0.22±0.07	0.10±0.06	0.27±0.27	0.22±0.16
Pyr	0.64±0.16	0.27±0.09	0.15±0.06	0.22±0.12	0.32±0.22
B(a)A	0.01±0.00	0.01±0.01	0.01±0.01	N.D.	0.01±0.01
Chr	0.01±0.01	0.01±0.01	0.01±0.01	N.D.	0.01±0.01
B(b)F	N.D.	N.D.	N.D.	0.01±0.01	0.00±0.00
B(k)F	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
B(a)P	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
Per	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
InP	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
DbA	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
BghiP	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
Cor	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
Σ PAHs	2.88±0.81	1.74±0.43	1.20±0.16	2.02±0.85	1.96±0.85
Σ PAH _{carc}	0.01±0.01	0.02±0.02	0.01±0.01	0.01±0.01	0.02±0.01
$\frac{\Sigma\text{PAH}_{\text{carc}}}{\Sigma\text{PAHs}}$	0.51	1.15	1.01	0.67	0.77

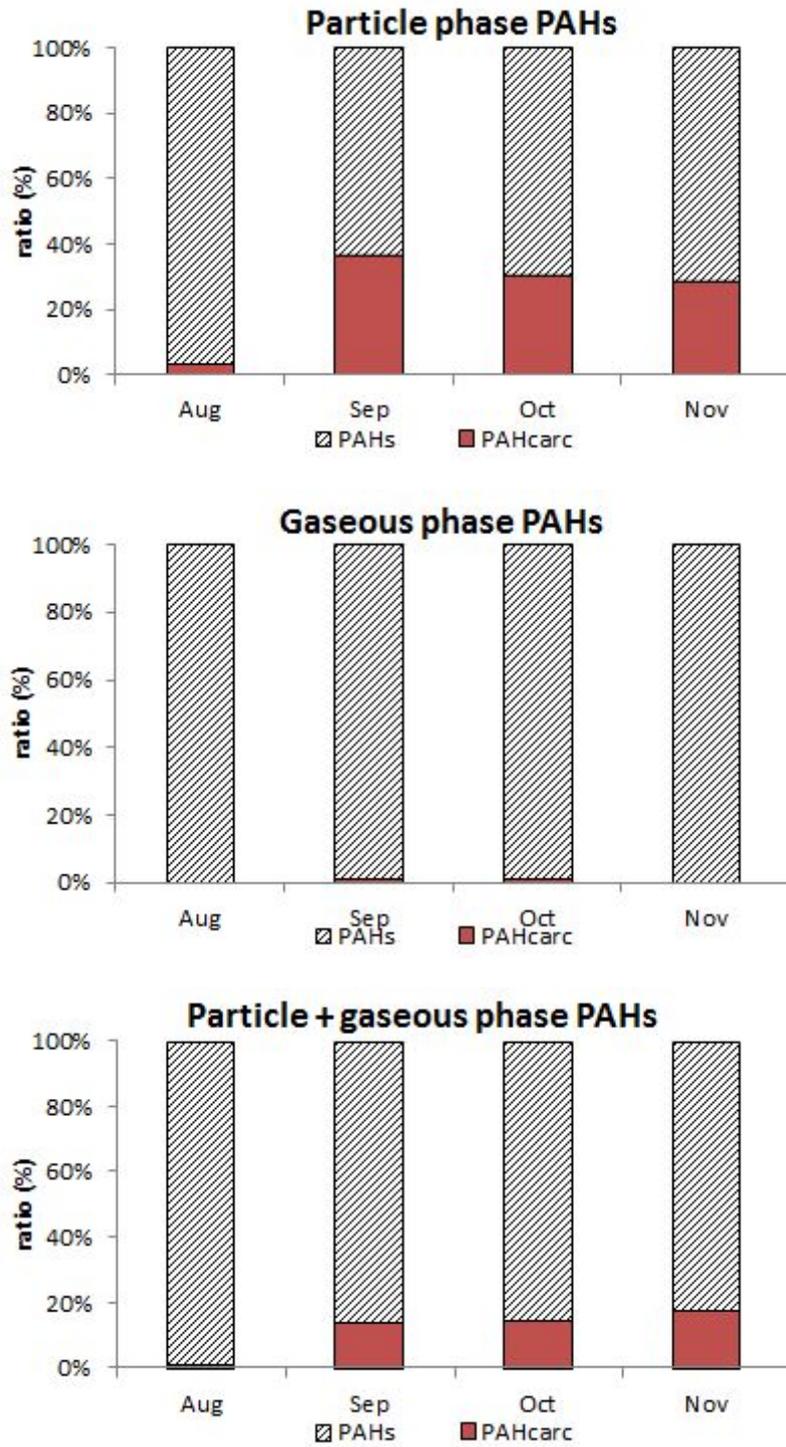


Fig. 13. Ratio of $\Sigma\text{PAH}_{\text{carc}}$ to ΣPAHs .

대기 중 PAHs 화합물을 입자상과 가스상으로 비교 분석한 결과를 Fig. 14에 나타내었다. 전반적으로 입자상 PAHs의 경우 월별로 농도가 증가되는 경향을 보였으며, 가스상 PAHs는 월별로 비슷한 분포를 나타내었으며, 휘발성이 큰 2-ring, 3-ring 화합물 중 AcPy와 AcP같은 경우는 입자상 PAHs에서는 거의 검출되지 않으며, 분자량이 작은 화합물인 경우에는 주로 입자상 PAHs 보다 가스상 PAHs에서 검출되었다. PUF에 포집된 PAHs의 분석에서는 분자량 252이상의 PAHs는 거의 검출 되지 않았는데 이는 B(b)F, B(K)F, B(a)P, Per, InP, DbA, BghiA, Cor와 같은 물질들은 대부분 입자에 흡착되기 때문으로 판단된다. 이러한 결과를 보면 분자량이 높은 PAHs 화합물은 입자상으로 존재하고 있으며, 분자량이 낮은 PAHs 화합물은 가스상으로 존재하는 것을 알 수 있다.

본 연구 결과에서 입자상 PAHs와 가스상 PAHs를 합한 농도에 대한 농도의 비율을 Fig. 15에서 비교하였으며, 총 PAHs(입자상 PAHs + 가스상 PAHs)에 대한 입자상 PAHs의 비율이 8월에 13%, 9월에 36%, 10월에 46%, 11월에 61%로 조사되었으며, 여름철에는 가스상 PAHs의 농도가 입자상 PAHs의 농도에 비해 우세하였으며, 동절기로 가면서 입자상 PAHs가 차지하는 비율이 높아지는 것으로 조사되었다. 이는 가스상 PAHs의 경우는 8월에서 11월까지 농도 변화가 많이 일어나지 않았지만, 입자상 PAHs의 경우에는 농도가 점차 높아지고 있는데, 가스상 PAHs 보다 입자상 PAHs의 경우가 온도에 영향을 받는 것으로 보이는데, 이는 분자량이 높은 PAHs의 경우 겨울철 난방에서 많이 배출되기 때문으로 사료된다. 특히, 8월에는 PAHs의 총 농도에 대한 입자상 PAHs의 농도 비율이 N.D.~0.46%의 범위로 극히 낮은 것은, 강우로 인하여 대기 중 에어로졸이 거의 대부분 washout에 영향을 받은 것으로 사료된다. Offenbergl와 Baker(2002)는 대기 중 에어로졸에 흡착되어 있는 PAHs 제거에 매우 효율적인 메커니즘으로 scavenging이라고 설명하고 있으며, 여름에 입자상 PAHs의 농도가 낮은 또 다른 이유로는 높은 일사량과 기온으로 인해 열분해 및 광분해가 촉진되어, 분자량이 작은 PAHs가 입자상보다 기체상으로 존재하는 비율이 높기 때문이다 (Kaupp et al., 1999).

PAHs의 분포 특성을 살펴보기 위해 Ring별로 비율을 Fig. 16에 나타내었다. 입자상 PAHs의 경우 3-ring > 4-ring > 5-ring > 6-ring > 2-ring의 순으로

나타났으며, 가스상 PAHs의 경우 3-ring > 4-ring > 2-ring > 5, 6-ring의 순으로 나타났다. 이러한 배출 특성으로 볼 때 입자상 및 가스상 PAHs에서 3-ring PAHs가 49~52%로 지배적이었고, 특히 3-ring PAHs 중 PhA 화합물이 지배적인 화합물로 확인되었고, 입자상 PAHs의 경우 가스상 PAHs 보다 5, 6ring PAHs가 확연히 높게 검출 되었다.

Table 15에는 타 연구에서 조사된 대기 중 부유분진의 PAHs 농도를 본 연구와 비교하여 나타내었다. 표에서 보면 지역별로 PAHs는 큰 차이를 보였다. 본 조사와 같이 입자상 물질과 가스상 물질을 동시에 포집한 부산지역의 16종 PAHs의 농도는 산업지역에서 18.42 ~ 193.48 ng/m³를 나타냈고, 주거지역에서는 14.52 ng/m³를 보여 본 조사보다는 다소 높게 나타났다. 2010년에 서울과 인천의 대도시의 주거 지역과 도로변 지역에서 측정된 7종 PAHs의 농도는 3.11 ~ 5.07 ng/m³를 나타내었고, 2008년에 서울 신촌 도로변 지역에서 측정된 13종 PAHs 농도는 4.5 ~ 25.7 ng/m³를 나타내었다.

중소도시인 춘천, 대도시인 서울, 산업지역인 울산에서 측정된 PM_{2.5}의 5종 PAHs의 농도는 2.1 ~ 4.6 ng/m³를 나타내었고, 대구의 주거, 복합, 공업 및 교외 지역에서 측정된 PM₁₀의 16종 PAHs의 농도는 16.60 ~ 39.34 ng/m³를 나타내었고, 전주의 주거와 상업 복합지역에서 입자상과 가스상 24종의 PAHs 동시에 포집한 결과는 70 ~ 102 ng/m³를 나타내었다. 이러한 결과를 보면 본 조사에서 측정된 18종 PAHs 농도는 상당히 낮은 수준을 나타낸다.

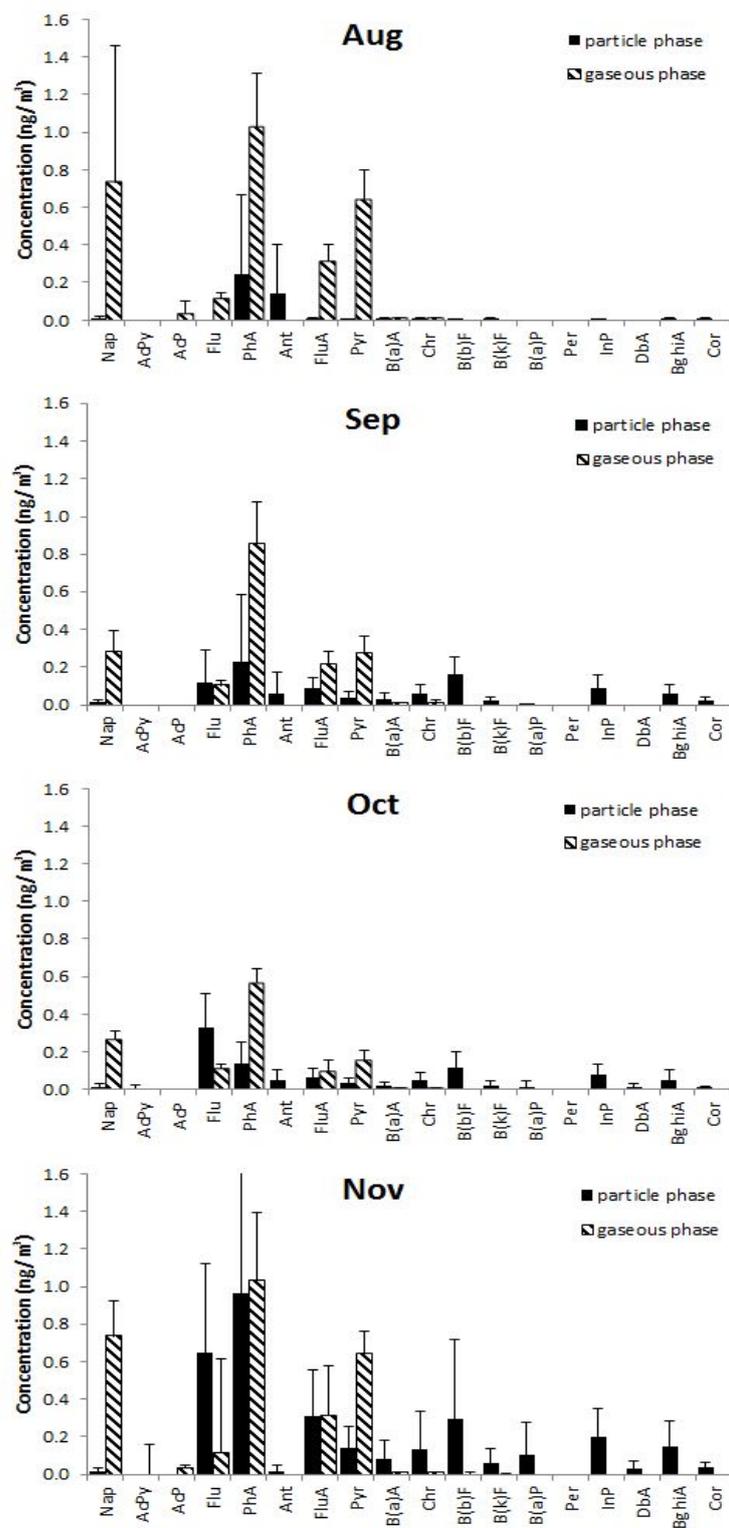


Fig. 14. Monthly concentrations of PAHs contained in particle and gaseous phase.

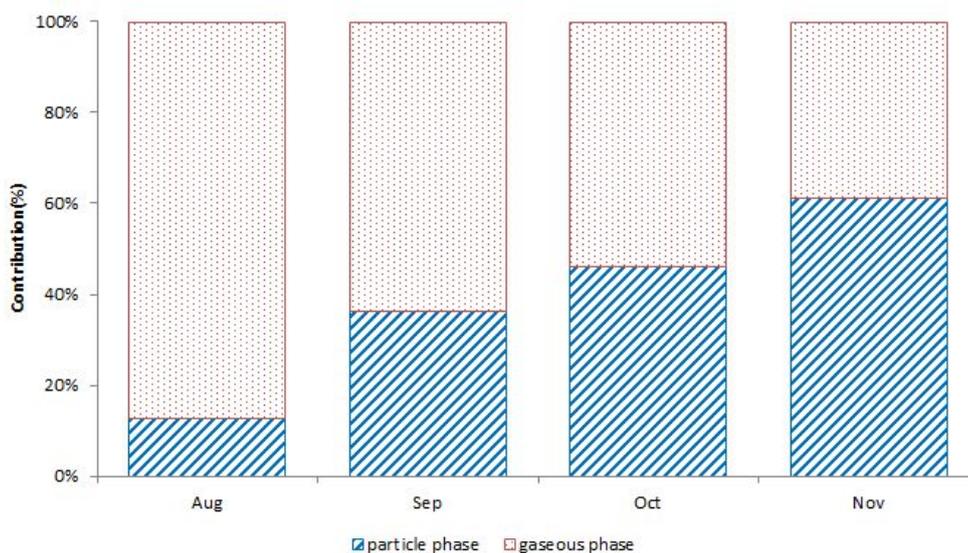


Fig. 15. Contribution of particle and gaseous phase of PAHs.

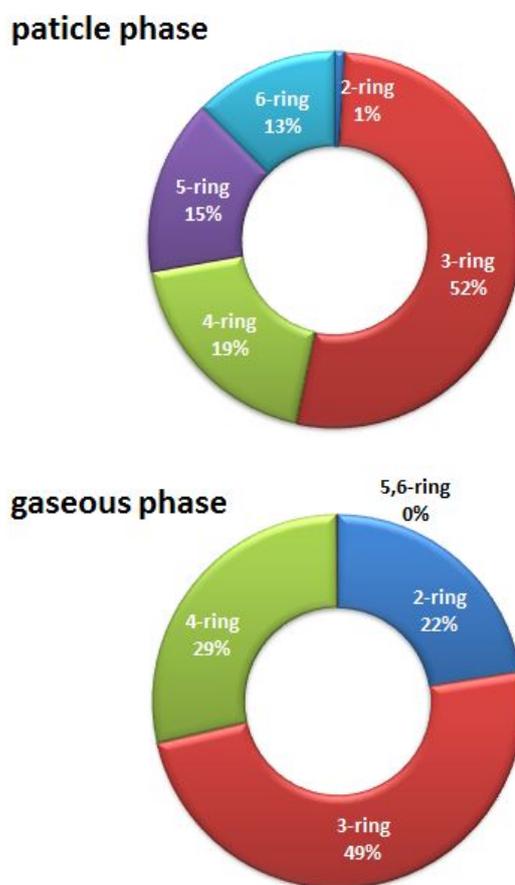


Fig. 16. Distribution of particle and gaseous phase according to the number of ring of PAHs.

Table 15. Comparison of PAHs concentration measured at various area in Korea(ng/m³)

Study location	area	type	Sampling period	Compounds	Concentration	Reference
Jejusi, Jeju	background	particle+gas	Aug~Nov 2012	Σ_{18} PAHs	2.22~5.20	This study
Songdo, Pusan	industrial	particle+gas	Oct 2010	Σ_{16} PAHs	18.42	Jung et al., 2011
Haedo, Pusan					25.81	
Jechul, Pusan					193.48	
Heuonghae, Pusan	residential				14.52	
Dogok, Seoul	residential	particle	Jan 2006~Dec 2008	Σ_7 PAHs	4.86	Jang et al., 2010
Seoul station	roadside				4.27	
Sungeei, Incheon	residential				5.07	
Yeonhee, Incheon	roadside				4.48	
Seokmo, Incheon	background				3.11	
Shinchon, Seoul	roadside	particle	May, Sep, Nov 2005, Apr, Jun 2006	Σ_{13} PAHs	4.5~25.7	Lee et al., 2008
Hyoja, Chuncheon	commercial/ residential	particle(PM _{2.5})	Sep 2002~Dec 2003	Σ_5 PAHs	4.6	Kim et al., 2006
Wangsimri, Seoul	metropolis		Oct 2002~Jan 2004		4.4	
Yongsan, Ulsan	industrial		Oct 2002~Feb 2004		2.1	
Daemyung, Daegu	residential	particle(PM ₁₀)	Dec 1993~Nov 1994	Σ_{16} PAHs	16.60	Choi et al., 2003
Samduck, Daegu	commercial/ residential				22.78	
Nowon, Daegu	factory				39.34	
Daedong, Daegu	suburb				18.15	
Dukjin, Jeonju	commercial/ residential	particle +gas	Jul ~ Nov 2002	Σ_{24} PAHs	70~102	Kim et al., 2006

4.1.3. 토양 시료 중 PAHs의 농도분포 및 특성

토양에서의 PAHs 연구는 1961년 처음 검출되어 많은 관심을 갖게 되었으며 (Blumer, 1961), 그 이유는 PAHs의 특징 중 난분해성, 친유성을 가져 유기화합물이 풍부한 토양에 축적되기 때문이다. 대기 및 수중에서 PAHs의 오염은 토양에서의 PAHs의 오염과 밀접한 상관 관계를 나타내는 것으로 알려졌고, 토양에서의 PAHs 분석은 환경에서의 PAHs의 오염 상태를 나타내는데 중요한 역할을 하고 있다(Vogt et al., 1987).

Table 16에는 토양 중 PAHs의 농도를 정리하여 나타냈다. 토양 중에 함유된 18종 PAHs의 총 농도는 평균 6.72(5.50 ~ 8.22) $\mu\text{g}/\text{kg}$ 이었다.

IARC에서 발암물질로 간주하고 있는 7종의 발암성 PAHs의 총 농도는 평균 2.71(2.67 ~ 3.18) $\mu\text{g}/\text{kg}$ 이었으며, 18종 PAHs의 38.1 ~ 46.7 %를 차지하고 있었다, 이는 대기 침적 및 대기에서의 점유 비율보다 높은 수준이다.

Fig. 17는 각 지점별 PAHs 성분별 농도를 비교하여 나타내었다. 대체로 Nap, PhA, FluA, B(b)F, B(k)F이 높은 분포를 보였으며, 이 중 PhA는 토양에서 다른 PAHs 화학종 보다 고농도로 존재한다고 밝혀지고 있으며(Cousines and Jones, 1998), AcPy, AcP, Flu, B(a)P, Per은 검출되지 않았다. 이는 제주지역의 다른 지점에서 실시한 연구에서도 3개 고리를 가진 물질은 미량으로 검출되거나 불검출된 것과 비슷한 결과를 나타내었다(Jin et al., 2006). 동서남북 4개 모든 지점에서 PAHs 화합물은 비슷한 양상을 보여, 특별하게 방향에 따른 영향은 없는 것으로 사료된다.

토양에서의 PAHs 분포 특성을 살펴보기 위해 PAHs에 대한 ring별 분포를 Fig. 18에 나타내었다. 모든 지점에서 4-ring이 높은 비율을 보였고, 5-ring이 그 다음으로 높은 비율을 보였으며, 2-ring과 3-ring은 비슷한 분포를 나타내었으며, 6-ring은 낮은 분포를 나타내었고 타 연구와 비슷한 결과를 나타내었다(Park, 1990; Hwang, 2003). 이러한 분포 특성은 4, 6-ring인 경우, 낮은 용해도와 낮은 증기압을 가지고 있기 때문에 토양 중에서 여과 및 휘발에 의한 손실이 적어 토양에 강하게 흡착되는 경향이 있는 것으로 생각된다. 공기 중 시료에서와 마찬가지로 본 연구지역에서는 B(a)P, Per 물질은 거의 검출되지 않았다.

Table 17에는 타 연구에서 조사된 토양의 농도를 비교하여 나타냈다. 표에서 보면 지역별 또는 같은 지역 내에서도 조사지점에 따라 PAHs 농도 분포는 큰 차이를 보일 수 있다. 본 연구에서 토양 농도 범위는 국내외 타 지역의 농도와 비교하였을 때, 매우 낮은 농도 수준이다. 이는 창원시의 주거지역에서의 농도 10.9~77.9 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 와 본 조사와 비교하더라도 매우 낮은 농도로 분포하고 있다. 그리고 제주 지역의 교통중심지역에서의 농도 78.9~222.7 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 와 본 조사와 비교하더라도 10배 정도의 차이를 나타내고 있었다. 이로 인해 본 연구 지역에서는 PAHs 농도는 차량의 영향을 많이 받지 않는 것으로 사료된다.

Table 16. Concentrations of PAHs in soils ($\mu\text{g}/\text{kg}$)

PAHs	East	North	South	West	Ave.
Nap	0.94	1.26	1.28	1.18	1.16
AcPy	N.D	N.D	N.D	N.D	0.00
AcP	N.D	N.D	N.D	N.D	0.00
Flu	N.D	N.D	N.D	N.D	0.00
PhA	0.66	0.76	1.01	0.64	0.77
AnT	0.19	0.19	0.20	0.66	0.31
FluA	1.08	0.85	1.03	0.56	0.88
Pyr	0.30	0.30	0.81	0.43	0.46
B(a)A	0.19	0.30	0.31	0.27	0.27
Chr	0.55	0.47	0.62	0.38	0.51
B(b)F	1.11	0.87	1.15	0.57	0.93
B(k)F	0.97	0.90	0.62	0.53	0.76
B(a)P	N.D	N.D	N.D	N.D	0.00
Per	N.D	N.D	N.D	N.D	0.00
InP	0.29	0.09	0.32	0.08	0.19
DbA	0.07	0.04	0.11	0.02	0.06
BghiA	0.14	0.14	0.20	0.14	0.16
Cor	0.32	0.18	0.55	0.03	0.27
Σ PAHs	6.81	6.34	8.22	5.50	6.72
Σ PAH _{carc}	3.18	2.67	3.13	1.85	2.71
$\frac{\Sigma\text{PAH}_{\text{carc}}}{\Sigma\text{PAHs}}$	46.7	42.2	38.1	33.7	40.4

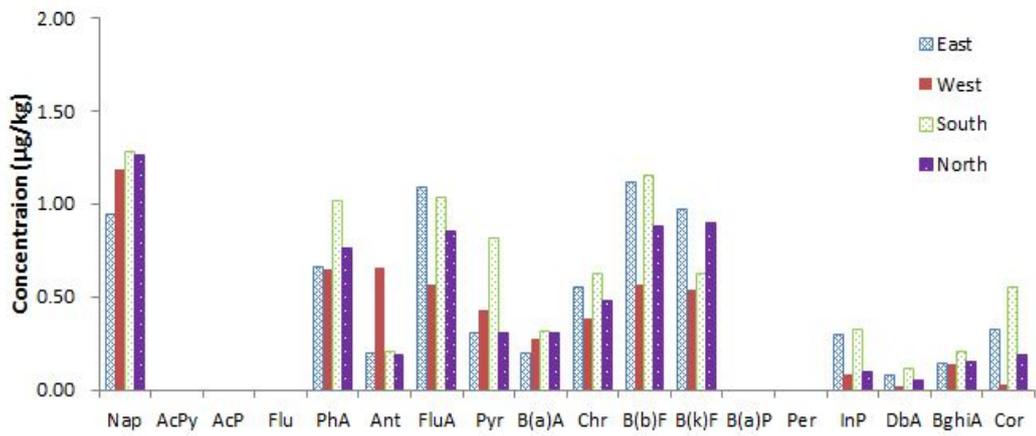


Fig. 17. Concentration of PAHs contained in soil samples.

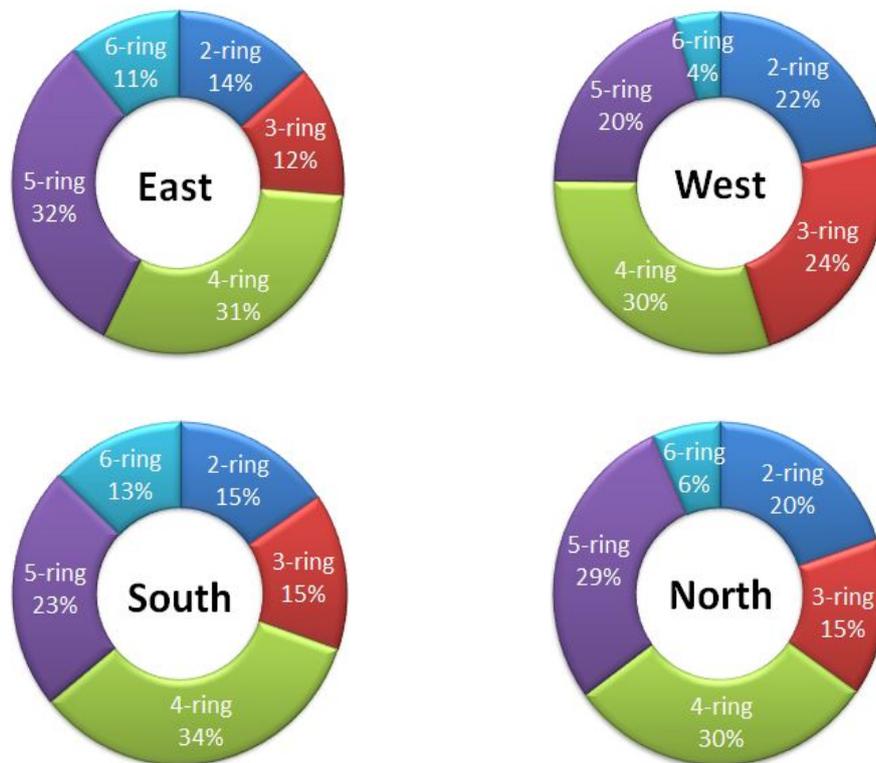


Fig. 18. Distribution of soil according to the number of ring of PAHs.

Table 17. Comparison of PAHs concentrations contained in soils sampled at various area

Study location	area	Sampling period	Compounds	Range($\mu\text{g}/\text{kg}$)	Reference
Jeju, Korea	University	Dec 2012	$\Sigma_{18}\text{PAHs}$	5.50~8.22	This study
Jeju, Korea	Traffic	Feb~Mar 2004	$\Sigma_{16}\text{PAHs}$	78.9~222.7	Jin et al. (2006)
Jeju, Korea	Power Plant	Feb~Mar 2004	$\Sigma_{16}\text{PAHs}$	27.4~111.0	Jin et al. (2006)
Jeju, Korea	Harbor	Feb~Mar 2004	$\Sigma_{16}\text{PAHs}$	48.7	Jin et al. (2006)
Pohang, Korea	Industrial	May, Jul 2010	$\Sigma_{16}\text{PAHs}$	18.7~1744.5	Jung et al. (2012)
Changwon, Korea	Residential	Sep, 1999	$\Sigma_{16}\text{PAHs}$	10.9~77.9	Kim et al. (2000)
Changwon, Korea	Industrial	Sep, 1999	$\Sigma_{16}\text{PAHs}$	69.0~835.3	Kim et al. (2000)
Gyungnam, Korea	Railroad (closed rail way)	Apr, 2010	$\Sigma_{16}\text{PAHs}$	31.1~3275.0	Kim et al. (2011)
Gyungnam, Korea	Factory	Apr, 2010	$\Sigma_{16}\text{PAHs}$	16.0~2088.6	Kim et al. (2011)
Gyungnam, Korea	land-fill	Apr, 2010	$\Sigma_{16}\text{PAHs}$	12.5~137.8	Kim et al. (2011)
Japan	Paddy	1980~2002	$\Sigma_{20}\text{PAHs}$	52.9~880	Honda et al. (2007)
Japan	Paddy	1970~1979	$\Sigma_{20}\text{PAHs}$	133~888	Honda et al. (2007)

4.2 PAHs 분포특성 비교

4.2.1 PAHs와 발암성 PAHs의 분포 및 상관성

본 연구에서는 18종 PAHs에 대하여 건식침적, 습식침적으로 나누어 포집하였고, 부유분진은 HVAS를 이용하여 입자상과 가스상으로 나누어서 포집하였다. 이 중 IARC에서 발암 관련 물질로 분류한 7종에 관하여 발암성 PAHs로 나타내었고, 이들을 총 PAHs와 비교하여 상관관계를 분석하였다.

Fig. 19와 20은 건식침적과 습식침적 중 분석된 총 PAHs와 발암성 PAHs의 상관성을 각각 나타낸 그림이다. 각각의 상관도는 $R^2=0.5741$ 과 $R^2=0.6513$ 으로 건식침적 보다 습식침적이 상관성은 더 높은 것으로 나타났다.

Fig. 21은 각각 공기 중 입자상과 가스상에서 총 PAHs와 발암성 PAHs의 상관도에 대한 그림을 나타내었으며, 각각의 상관도는 $R^2=0.7885$ 와 $R^2=0.2597$ 로 나타나 입자상 PAHs인 경우 가스상 PAHs에 비해 높은 상관관계를 보였다. 그리고 PAHs중에서 발암성으로 알려진 물질은 입자상 물질에서 높은 침착을 나타냈다. 따라서 PAHs인 경우는 낮은 상관관계를 보였다. 본 연구에서는 가스상 물질 분석결과에서 분자량의 228보다 높은 물질들은 대부분 불검출 되었다.

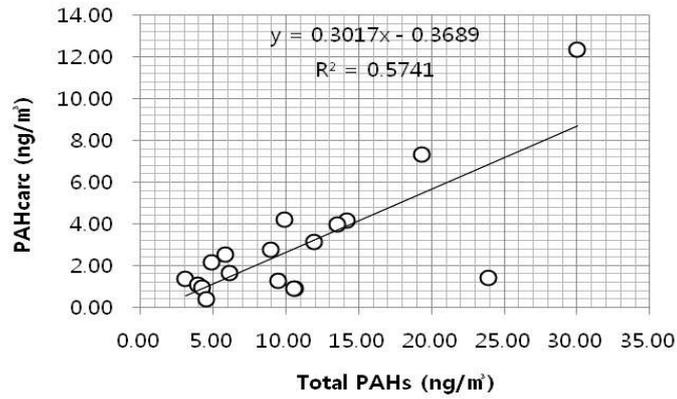
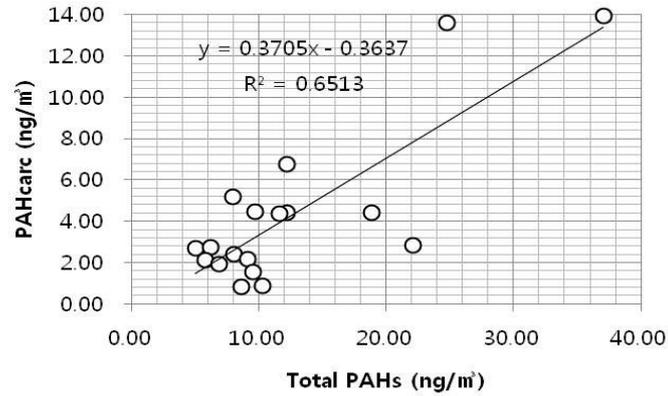


Fig. 19. Correlation of Σ PAHs (Dry deposition) and Σ PAHcarc(Dry deposition).



4.2.2 대기 강하물, 공기 그리고 토양에서의 PAHs 분포특성 비교

대기 강하물과 공기에서의 PAHs의 분포특성을 토양과 비교하여 Fig. 22에 나타내었다. Nap는 대기 강하물, 공기, 토양 모두에서 13.4 % 이상의 높은 분포를 보였고, AcPy, AcP, Per 같은 화합물은 상대적으로 거의 존재하지 않았다. 특히, PhA가 대기 침적과 토양보다 공기에서 2~3배정도 높게 나타났다. 이러한 경향은 다른 연구에서도 나타나는 것으로 보아 PAHs 중에 PhA 화합물은 공기에서 더 많은 분포를 보이는 것으로 확인되었다(Hwang, 2003). 상대적으로 분자량이 높은 화합물 중 Chr, B(b)F, B(k)F, InP, DbA, BghiA, Cor 화합물은 대체적으로 강하물 시료에서 PAHs 중에 높은 분포를 나타냈으며, 이는 몇몇 화합물을 제외하면 토양과 비슷한 분포를 나타냈다. 이는 대기에서 측정된 부유분진 중 가스상 시료에서는 분자량이 높은 화합물은 거의 측정되지 않았기 때문으로 사료된다.

강하물, 공기, 토양 중에서 PAHs의 ring별 분포특성을 Fig. 23에서 살펴보면, 3-ring에서는 공기 중 PAHs가 차지하는 비율이 강하물과 토양보다 상대적으로 우위를 보였으며 분자량의 높은 PAHs 화합물인 4, 6-ring 화합물은 강하물과 토양이 우위를 차지하였다. 이는 분자량이 적은 화합물은 휘발성이 강하여 쉽게 증발되며, 분자량이 높은 화합물은 대부분 입자상으로 존재하기 때문인 것으로 생각된다.

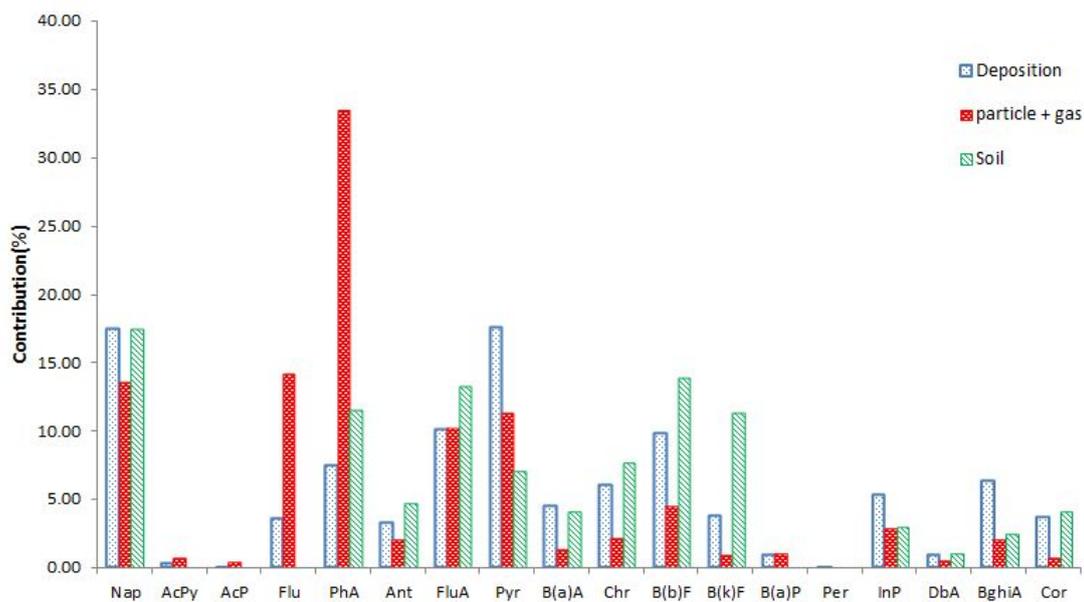


Fig. 22. PAHs profiles in particle and gaseous phase, deposition and soil.

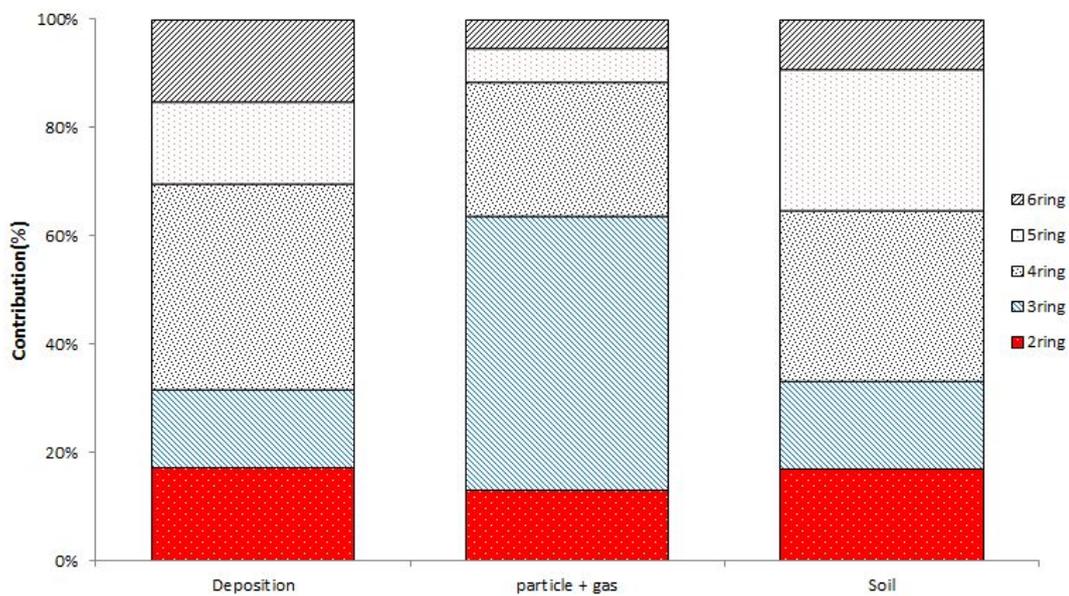


Fig. 23. Distribution of PAHs aromatic ring groups in particle and gaseous phase, deposition and soil.

4.2.3 대기 강하물, 공기, 토양에서의 발암성 PAHs 분포특성 비교

PAHs 화합물 중 발암성 물질인 발암성 PAHs를 총 PAHs와 비교한 결과를 Fig. 24에 나타내었다. 발암성 PAHs의 범위는 대기 강하물, 공기, 토양에서 각각 평균 $7.19 \mu\text{g}/\text{m}^3 \cdot \text{month}$, $0.42 \mu\text{g}/\text{m}^3$, $2.71 \mu\text{g}/\text{kg}$ 로 검출되었다. 각 시료에 대해서 총 PAHs에 대한 발암성 PAHs의 비는 각각 23.5 %, 11.0 %, 28.8 %로 토양이 강하물, 공기에 비해 발암성 PAHs 비율이 높은 것으로 나타났고, 다음으로 대기 강하물, 공기의 순으로 나타났다.

발암성 PAHs 화합물별 분포를 Fig. 25에 나타내었다. 강하물에서 보면 B(b)F > Chr > InP > B(a)A > B(k)F > DbA > B(a)P 순으로 나타났고, 공기에서는 B(b)F > InP > Chr > B(a)A > B(a)P > B(k)F > DbA 순으로 나타났으며, 토양에서는 B(b)F > B(k)F > Chr > B(a)A > InP > DbA > B(a)P 의 순으로 나타났다. 강하물, 공기, 토양에서 발암성 PAHs의 비율은 대체로 유사하였으며, 전체적으로 B(b)F이 가장 높은 비율을 나타내었고, PAHs 대표 발암 물질 가운데 하나인 B(a)P은 전체적으로 낮은 비율을 나타내었다. 특히 토양에서 B(a)P은 전혀 검출되지 않았다.

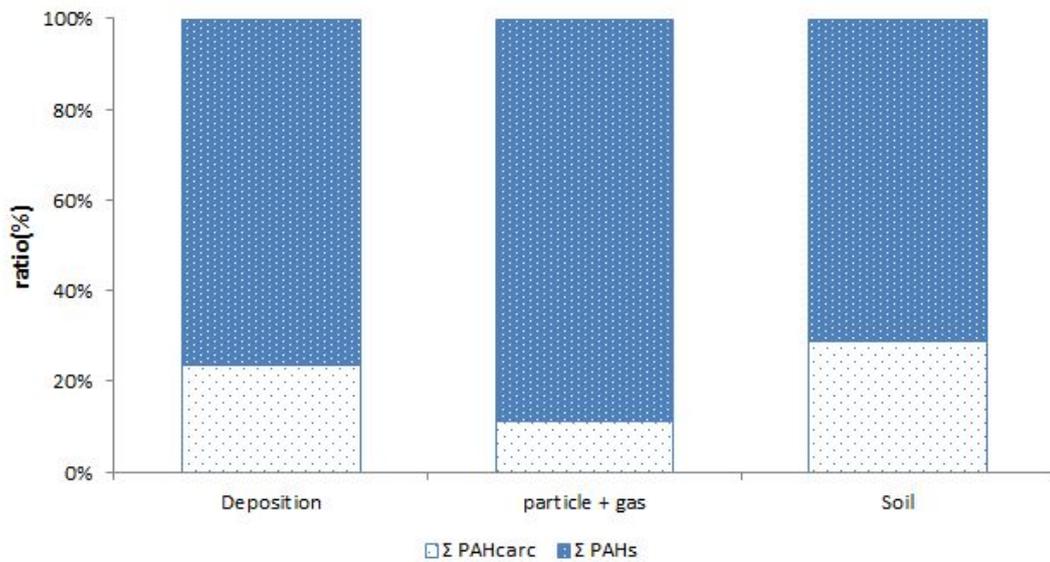


Fig. 24. Ratio of Σ PAHcarc and Σ PAHs.

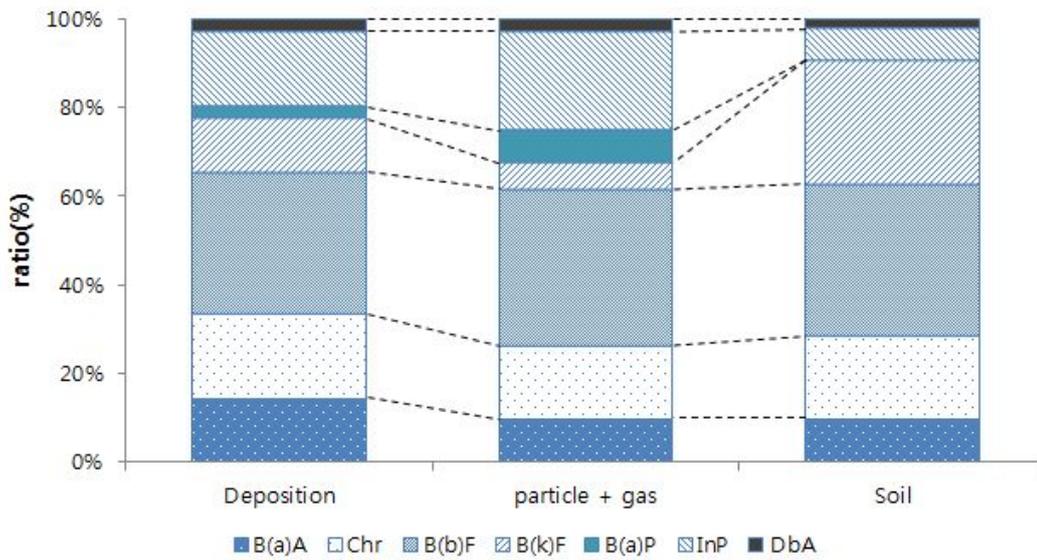


Fig. 25. Distribution of carcinogenic PAHs of each PAHcarc compound.

4.3 PAHs의 침적특성

4.3.1 강하물의 침적량

2011년 7월부터 2012년 12월까지 전원지역인 제주시 외각지역에서 매월 습식과 건식으로 나누어 입자 침적량에 대한 측정 결과를 강수량과 비교하여 Fig. 26에 나타내었다.

조사결과에서 알 수 있듯이 총 침적량은 $0.32 \sim 1.83 \text{ g/m}^2 \cdot \text{month}$ 에 범위를 나타내었고, 건식 침적량과 습식 침적량은 각각 $0.07 \sim 0.74 \text{ g/m}^2 \cdot \text{month}$, $0.17 \sim 1.31 \text{ g/m}^2 \cdot \text{month}$ 의 값을 나타내었다. 총 침적량에서 2012년 3월에 가장 높은 입자 침적량 ($1.83 \text{ g/m}^2 \cdot \text{month}$)을 나타내었고, 2012년 1월에 가장 낮은 입자 침적량 ($1.32 \text{ g/m}^2 \cdot \text{month}$)을 나타내었다. 건식 침적에서는 2011년 10월에 가장 높은 입자 침적량 ($0.74 \text{ g/m}^2 \cdot \text{month}$)을 나타내었고, 2012년 2월에 가장 낮은 입자 침적량 ($0.07 \text{ g/m}^2 \cdot \text{month}$)을 나타내었다. 습식 침적에서는 2012년 3월에 가장 높은 입자 침적량 ($1.31 \text{ g/m}^2 \cdot \text{month}$)을 나타내었고, 2012년 1월에 가장 낮은 결과 ($0.17 \text{ g/m}^2 \cdot \text{month}$)를 나타내었다. 건식침적과 습식침적 결과를 비교해보면 유사성은 거의 없는 것으로 나타났는데, 습식침적 패턴과 강수량을 비교해보면 유사한 경향을 나타내었다.

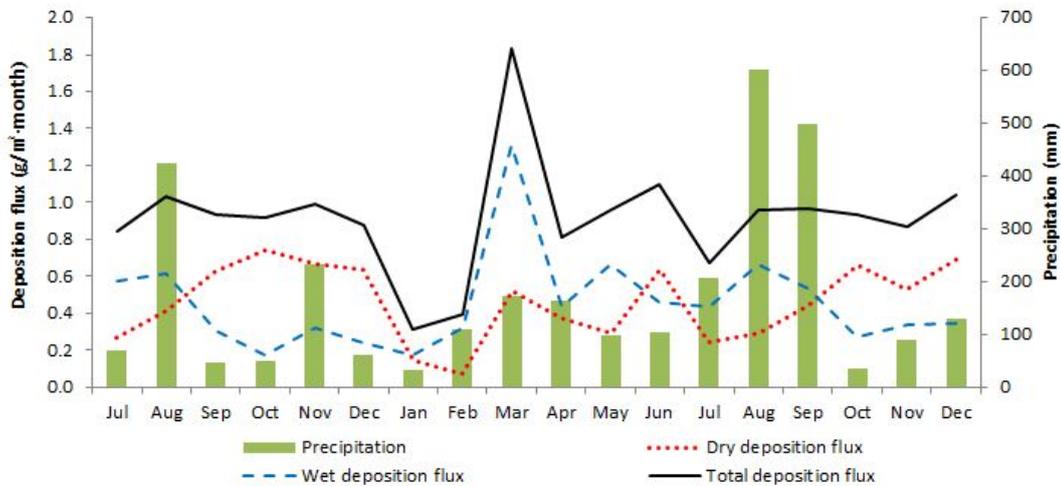


Fig. 26. Monthly variation of atmospheric deposition fluxes.

4.3.2 PAHs 침적속도

각각의 PAHs 화합물의 침적속도를 제2장에서 언급한 계산에 의한 방법으로 추정된 결과를 Fig. 27에 나타내었다. 본 연구에서의 PAHs의 침적속도는 평균 0.24(0.11 ~ 0.51) cm/sec이었고, 각 화합물에 따른 침적 속도는 대부분 비슷한 값을 나타내었다. AnT을 제외한 분자량이 낮은 2, 3-ring 화합물은 대체로 낮은 침적속도를 보였고, Per를 제외한 분자량이 높은 4, 5, 6-ring 화합물은 침적속도가 상대적으로 컸다. 특히, Cor이 높은 침적속도를 보였다. 이는 일반적으로 휘발성이 높은 저비점 화합물일 경우 낮은 침적속도를 가지고 상대적으로 휘발성이 높은 고비점 화합물일 경우 높은 침적속도를 가지기 때문으로 생각된다(Halsall et al., 1997).

Fig. 28는 총 PAHs 물질의 침적속도를 그래프에 의한 방법으로 추정된 그래프이다. 그래프에 의한 방법으로 추정된 총 PAHs의 침적속도는 0.085 cm/sec이고 상관관계 계수는 0.22이다. 이 값은 계산에 의한 방법으로 추정된 침적 속도보다 약 2.8배 작은 값을 나타내었다. McVeety(1988)에 연구결과에 의하면 침적에서 가스상 PAHs 침적속도는 0.005 cm/sec이며, 입자상 PAHs의 침적속도는 0.2 cm/sec이며, 분자량의 높은 입자일수록 침적속도가 0.2 cm/sec보다 크다고 보고하고 있다. PAHs 화합물의 침적속도를 계산에 의한 방법과 그래프에 의한 방법으로 추정한 결과 침적속도는 각각 0.24와 0.085 cm/sec로 나타나 서로 큰 차이를 보이므로 이에 대한 보다 구체적인 검토가 필요하다.

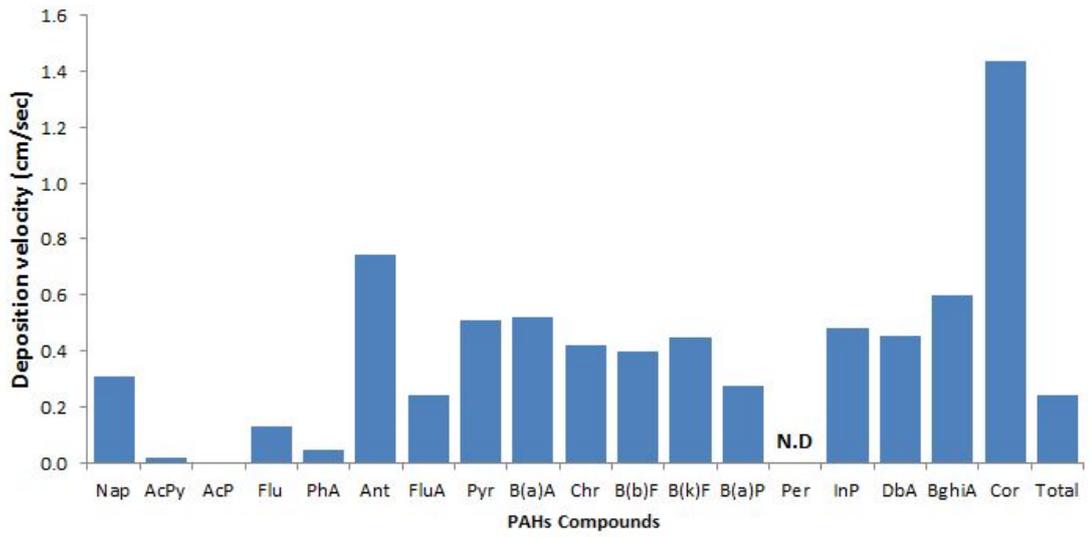


Fig. 27. Deposition velocity of PAHs compounds.

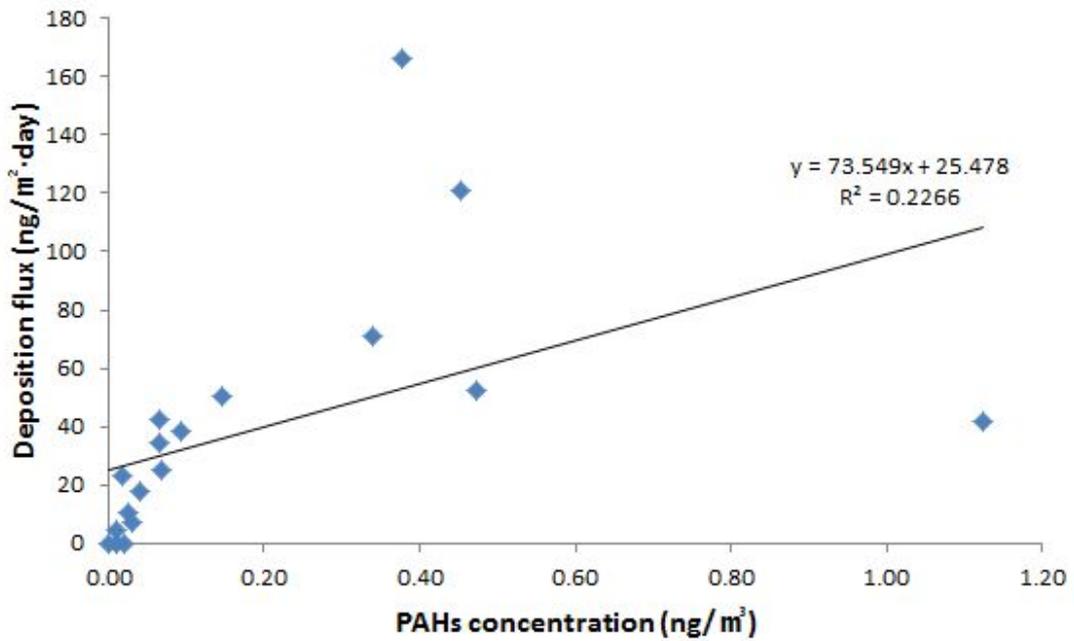


Fig. 28. Relationships between PAHs concentration and PAHs deposition flux.

4.4 PAHs 배출원 추정

PAHs 배출원을 추정하기 위하여 PAHs 물질 중의 특정 화합물에서의 비율을 이용하여 적용하는 방법들을 제시하고 있다(Yunker et al., 2002).

AnT/PhA, FluA/(FluA+Pyr)의 관계와 InP/(InP+BghiP), FluA/(FluA+Pyr)의 비율의 지표를 이용한 방법으로 석유(Petroleum)와 연소(Combustion)에서의 기원을 추정하는 방법을 사용하였고, 본 연구에서는 PAHs 오염원을 추정하기 위해서 Yunker(2002)가 적용한 바 있는 AnT/PhA와 FluA/(FluA+Pyr), InP/(InP+BghiP)와 FluA/(FluA+Pyr)의 cross plot(Fig. 29~30)을 활용하였다.

건식침적과 습식침적에 대한 AnT/PhA와 FluA/(FluA+Pyr)의 cross plot에서 보면(Fig. 29) 건식침적의 경우에는 전 영역에 널리 고루 분포하여 뚜렷한 경향성을 보이지 않았으며, 습식침적의 경우 AnT/PhA에서는 고루 분포하였고, FluA/(FluA+Pyr) > 0.4 값을 보여 석유연소와 Glass/Wood/Coal Combustion의 영향이 큰 것으로 추정되며, InP/(InP+BghiP)와 FluA/(FluA+Pyr)의 경우에서도 건식 침적은 널리 고루 분포하고 있었으며, InP/(InP+BghiP) > 0.2 값을 보이고, FluA/(FluA+Pyr) > 0.4 값을 보여 석유연소의 영향이 큰 것으로 나타났다.

입자상 PAHs에 대한 AnT/PhA와 FluA/(FluA+Pyr)의 cross plot에서 살펴보면(Fig. 30) FluA/(FluA+Pyr) > 0.5 값을 보이고, AnT/PhA > 0.1 값을 나타내어 대부분 Glass/Wood/Coal Combustion의 영향으로 추정된다. InP/(InP+BghiP)와 FluA/(FluA+Pyr) 경우에는 Glass/Wood/Coal Combustion의 영향으로 확연하게 추정된다. 이로 인해 대기 침적에서는 오염원에 있어서 뚜렷한 특정되지는 않지만 공기 중 입자상 PAHs의 경우는 대부분 Glass/Wood/Coal Combustion의 영향을 받는 것으로 추정된다.

일반적으로 대기오염물질의 농도는 화석연료의 사용량 및 기상 조건에 영향을 받아 상호간에 상관성이 존재할 가능성이 높다. 특히 동일한 지점에서 조사된 대기오염 물질들을 해석함에 있어 인해 변수의 영향을 통계적으로 파악하기에는 어려움이 있는데, 특정 오염물질의 농도 및 특성에 관하여 여러 가지 인자를 정량적으로 파악하기 위하여 주성분분석 같은 기법이 많이 사용되어 왔다. 주성분분석(principal component analysis; PCA)의 주된 목적은 원자료의 통계적 특성

을 잃지 않는 독립적인 변수를 도출하기 위함이다.

대기 강하물 중 PAHs 침적량에 대한 주성분분석 결과를 Table 18에 나타내었다. 표에서도 볼 수 있듯이 18개의 변수에 대하여 최종적으로 3개의 PC를 선택하였다. 우선 건식 침적에서 3개의 PC가 전체분산의 64.11%를 차지했다. 첫 번째 PC는 AcPy, PhA, FluA, B(a)A, Chr, B(b)F, DbA, BghiA, Cor과 높은 상관(0.52 ~ 0.96)을 나타내고 있고, 두 번째 PC는 Nap, Pyr(0.75, 0.66)이 높은 상관을 나타내었다.

습식 침적에도 3개의 PC가 의한 전체분산의 78.64%를 차지했다. 첫 번째 PC는 AcPy, PhA, AnT, FluA, Chr, B(b)F, B(k)F, InP, DbA, BghiA, Cor과 높은 상관(0.63 ~ 0.99)을 나타내고 있고, 두 번째 PC는 Nap, Pyr(0.66, 0.90)이 높은 상관을 나타내었다.

대기 부유분진 중 PAHs 농도에 대한 주성분분석 결과를 Table 19에 나타내었다. 입자상 PAHs에서 선택한 3개의 PC에 의한 전체분산은 81.65%를 나타냈다. 첫 번째 PC는 Flu, PhA, FluA, Pyr, B(a)A, Chr, B(b)F, B(k)F, B(a)P, InP, DbA, BghiP, Cor과 높은 상관(0.56 ~ 0.98)을 나타내고 있고, 두 번째 PC는 PhA, B(a)P(0.74 ~ 0.96)이 높은 상관을 나타내었다. 가스상 PAHs에서 3개의 PC에 의한 전체분산의 64.30%가 나타났다. 첫 번째 PC는 PhA, FluA, Pyr이 높은 상관(0.74 ~ 0.86)을 나타내고 있고, 두 번째 PC는 B(a)A, Chr(0.83, 0.71)이 높은 상관을 나타내었다.

본 연구에서 18개의 PAHs에 대한 오염원을 구체적으로 파악하고자 하였으나, 각 PC에 대한 오염원을 뚜렷하게 규정지을 수가 없는 상황으로 이에 대해서는 보다 연구를 진행해야 할 것으로 판단된다.

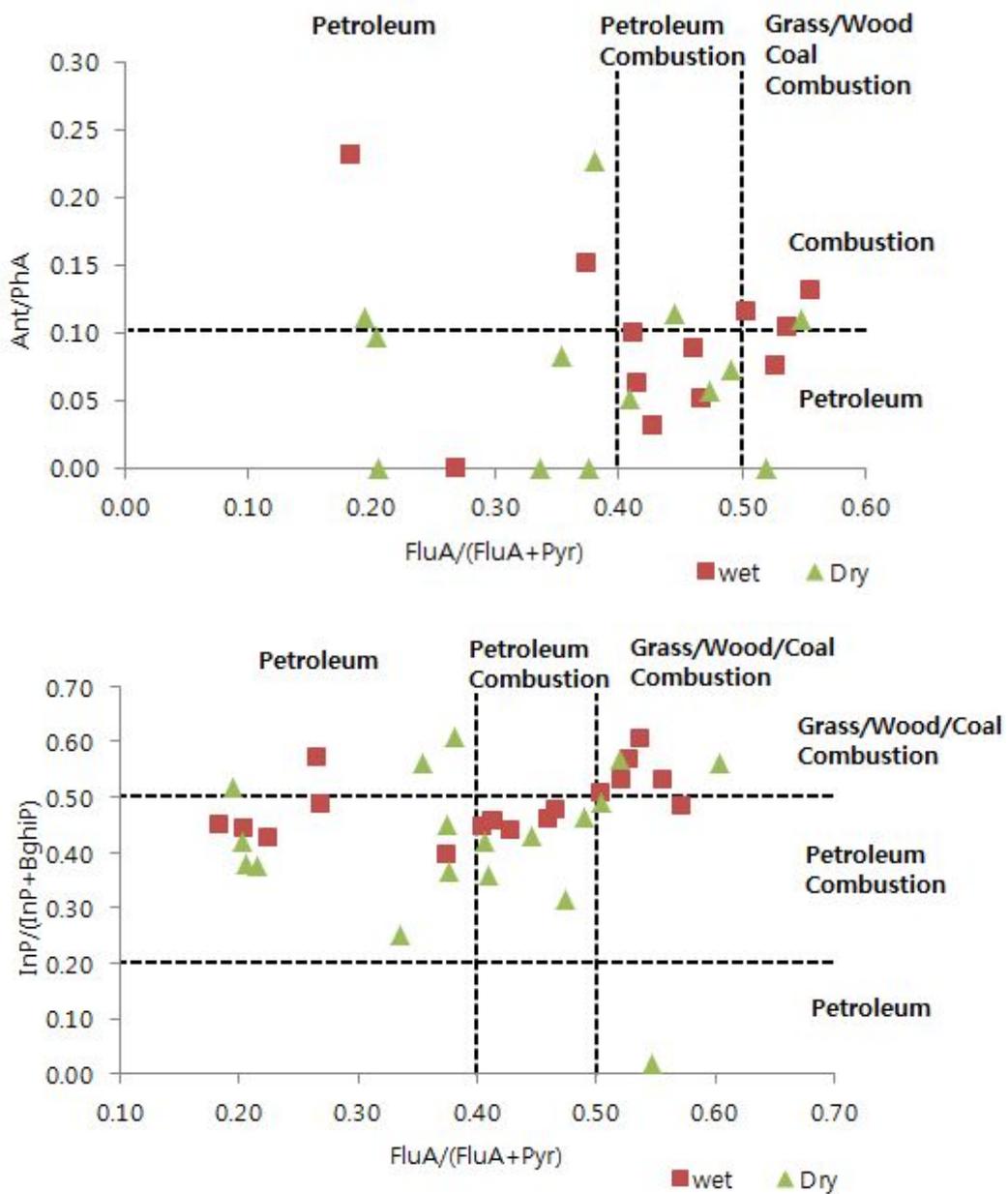


Fig. 29. Cross plot of Ant/PhA vs $\text{FluA}/(\text{FluA}+\text{Pyr})$ and $\text{InP}/(\text{InP}+\text{BghiP})$ vs $\text{FluA}/(\text{FluA}+\text{Pyr})$ for deposition flux.

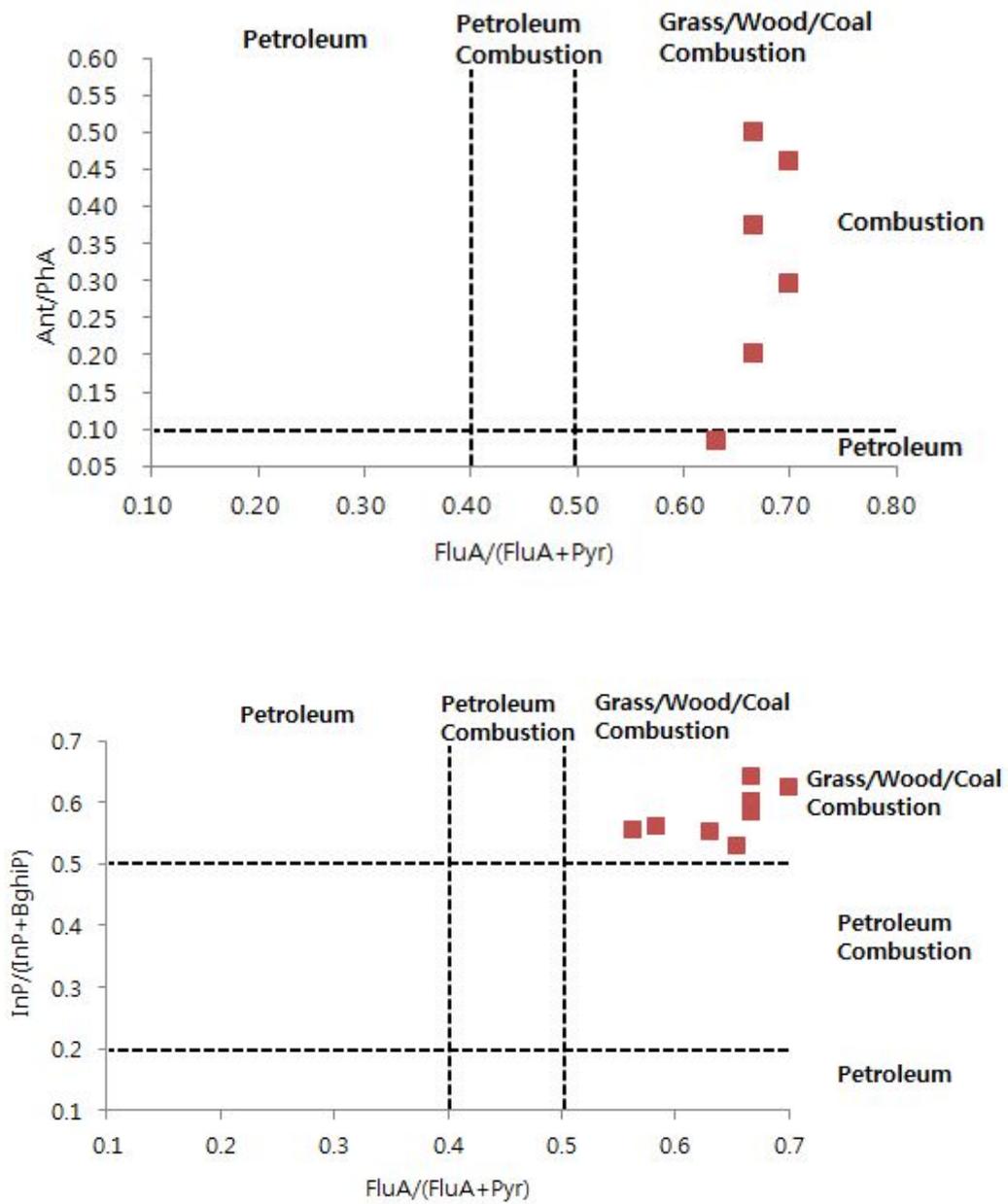


Fig. 30. Cross plot of Ant/PhA vs $FluA/(FluA+Pyr)$ and $InP/(InP+BghiP)$ vs $FluA/(FluA+Pyr)$ for particle(TSP).

Table. 18 Result of principal component analysis for PAHs deposition flux

variable	dry deposition			wet deposition		
	PC1	PC2	PC3	PC1	PC2	PC3
Nap	0.08	0.75	0.46	0.08	0.66	-0.49
AcPy	0.83	-0.13	-0.14	0.90	0.06	0.04
AcP	0.10	-0.06	-0.12	-	-	-
Flu	-0.14	-0.03	-0.40	-0.04	0.41	0.41
PhA	0.94	0.15	-0.03	0.96	0.09	0.16
AnT	-0.15	-0.26	0.29	0.73	0.11	0.54
FluA	0.88	0.24	0.20	0.89	0.34	0.26
Pyr	0.22	0.66	0.60	0.23	0.90	0.04
B(a)A	0.52	-0.65	0.05	0.39	-0.52	0.24
Chr	0.82	0.06	-0.09	0.96	-0.16	0.17
B(b)F	0.96	-0.18	0.06	0.99	-0.10	0.01
B(k)F	0.14	0.34	-0.74	0.63	-0.20	-0.60
B(a)P	-0.39	-0.39	0.50	-0.28	-0.34	0.16
Per	-0.01	0.41	-0.24	-	-	-
InP	0.31	0.39	-0.25	0.91	-0.05	-0.24
DbA	0.98	0.00	-0.06	0.93	-0.22	-0.12
BghiP	0.95	-0.21	0.13	0.98	-0.04	-0.10
Cor	0.96	-0.15	0.12	0.92	0.00	-0.20
% VAR ¹⁾	41.06	12.67	10.38	57.14	12.84	8.66

1) % VAR: Percentage of total variance explained by PC

Table. 19 Result of principal component analysis for PAHs in particle and gaseous phase

variable	particle phase			gaseous phase		
	PC1	PC2	PC3	PC1	PC2	PC3
Nap	0.06	-0.55	-0.69	0.28	-0.63	0.13
AcPy	-0.07	0.11	0.45	0.33	-0.54	0.10
AcP	-	-	-	0.27	0.16	-0.09
Flu	0.77	0.29	0.34	-0.34	0.05	0.90
PhA	0.63	0.74	-0.13	0.86	0.22	0.05
AnT	-0.22	0.29	0.25	-	-	-
FluA	0.98	0.14	-0.09	0.74	-0.24	0.48
Pyr	0.95	-0.22	-0.08	0.80	-0.11	0.06
B(a)A	0.74	-0.59	0.17	0.28	0.83	0.08
Chr	0.72	-0.48	0.44	0.26	0.71	0.11
B(b)F	0.88	0.35	-0.03	-0.27	0.08	0.88
B(k)F	0.90	0.25	0.03	-	-	-
B(a)P	0.56	0.64	-0.45	-	-	-
Per	-	-	-	-	-	-
InP	0.91	-0.29	-0.17	-	-	-
DbA	0.87	0.02	0.37	-	-	-
BghiP	0.87	-0.43	-0.08	-	-	-
Cor	0.89	0.00	-0.21	-	-	-
% VAR ¹⁾	56.21	15.86	9.59	25.20	20.45	18.65

1) % VAR: Percentage of total variance explained by PC

5. 결론

본 연구에서 조사한 제주지역에서 PAHs의 대기침적 특성을 파악하고자 대기 중 건식 및 습식 강하물, 부유분진 및 가스상 시료 그리고 토양을 분석한 결과는 다음과 같다.

1. 대기 강하물 중 18종 PAHs의 월별 침적량은 건·습식 각각 3.07 ~ 30.03, 5.01 ~ 37.07 $\mu\text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{month}$ 으로 나타났으며, 건·습식 침적량은 각각 겨울 > 여름 > 봄 > 가을, 봄 > 겨울 > 가을 > 여름의 순으로 나타났고, 대기 강하물에 의한 PAHs의 총 침적량은 17.03 ~ 32.25 $\mu\text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{month}$ 수준 이었다. 그리고 공기 중 입자상과 가스상 PAHs는 각각 $0.42 \pm 0.70 \sim 3.18 \pm 2.79$ 과 $1.20 \pm 0.16 \sim 2.88 \pm 0.81$ ng/m^3 의 수준을 보였으며, 토양 중 PAHs의 평균 농도는 6.72 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 이 었다.

2. PAHs와 발암성 PAHs의 상관성(R^2)은 건·습식 강하물에서는 각각 0.5741, 0.6513으로 나타났고, 공기 중 입자상 및 가스상에서는 0.7885, 0.2597로써 입자상 에서 높은 상관도를 나타냈다. 강하물, 공기, 토양 중에서 ring별 분포특성은 3-ring에서 공기에서 차지하는 비율이 높았고, 4, 6-rings에서는 강하물과 토양이 높은 비율을 차지했다.

3. PAHs의 침적속도는 0.11 ~ 0.51 (평균: 0.24) cm/sec 였으며, 분자량이 낮은 2, 3-ring 화합물은 대체로 낮은 침적속도를 보였고, 분자량이 높은 4, 5, 6-ring 화합물은 침적속도가 상대적으로 큰 것으로 나타났다.

4. 대기 강하물 중 PAHs의 배출원을 추정하면 건식침적에서는 뚜렷한 추정이 곤란하였으나 습식침적의 경우에는 석유연소와 Glass/Wood/Coal Combustion의 영향이 큰 것으로 추정되며, 입자상 PAHs의 경우를 보면 $\text{FluA}/(\text{FluA}+\text{Pyr}) > 0.5$, $\text{Ant}/\text{PhA} < 0.1$, $\text{InP}/(\text{InP}+\text{BghiP})$ vs $\text{FluA}/(\text{FluA}+\text{Pyr}) > 0.5$ 값을 나타내어

대부분 Glass/Wood/Coal Combustion의 영향으로 추정된다. 18개의 PAHs에 대한 오염원 추정을 위해 주성분 분석을 실시하였으나 각 PC에 대한 오염원을 뚜렷하게 규정지을 수가 없는 상황으로 이에 대해서는 보다 연구를 진행해야 할 것으로 판단된다.

참고문헌

- Baek S. O., "Atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons-environmental implications," *Dept. of Envir.*, **15**(5), 525~544(1999).
- Baek S. O., "Fate and behaviour of polycyclic aromatic hydrocarbons in the ambient air," *Korea science and engineering foundation.*, (1995).
- Bidleman T F., "Atmospheric processes: Wet and dry deposition of organic compounds are controlled by their vapor-particle partitioning," *Environ. Sci. Technol.*, **22**, 361~367(1988).
- Blumer M., "Benzpyrenes in Soil," *Science.*, **134**(3477), 474~475(1961).
- Caricchia A. M., Chiavarini S. and Pezza M., "Polycyclic aromatic hydrocarbons in the urban atmospheric particulate matter in the city of Naples(Italy)," *Atmospheric Environment.*, **33**, 3731~3738(1999).
- Cho K. C., Kim D. H., Heo G. S., Lee S. I. and Kim H. K., "Characteristics of concentration and size distribution of PAHs of total suspended particulates in urban air," *J. KAPRA.*, **10**(1), 57~63(1994).
- Cho K. T., Lee D. S. and Shin Y S., "Estimation of domestic emission of polyaromatic hydrocarbons for global regulation of persistent organic pollutants," *Journal of Korean society of environmental engineers.*, **22**(10), 1921~1932(2000).
- Choi J. S. and Baek S. O., "Characteristics of and affecting factors on the concentrations of polycyclic aromatic hydrocarbons associated with PM₁₀ in the urban atmosphere," *J. KOSAE.*, **19**(1), 33~44(2003).
- Cousins I. T. and Jones K. C., "Air-soil exchange of semi-volatile organic compounds (SOCs) in the UK," *Environmental Pollution.*, **102**, 105~118(1998).
- Chung Y., Park S. E., Hwang M. S. and Hong J. Y., "Variations and trends in concentrations of polycyclic aromatic hydrocarbons(PAHs) in air," *KOR. J. Environ. Toxicol.*, **13**(1~2), 43~53(1998).

- Cincinelli A., Bubba M. D., Martellini T., Gambaro A. and Lepri L. "Gas-particle concentration and distribution of n-alkanes and polycyclic aromatic hydrocarbons in the atmosphere of Prato(Italy)," *Chemosphere.*, **68**, 472 ~ 478(2007).
- EPA, "Locating and estimating air emissions from sources of polycyclic organic matter EPA-454/R-98-104," *Office of Air Quality Planning And Standards Research Triangle Park.*, (1998).
- Fernandes M. B., Sicre M. A., Boireau A. and Tronczynski J., "Polyaromatic hydrocarbon(PAH) distributions in the Seine river and its estuary," *Marine Pollution Bulletin.*, **34**(11), 857~867(1997).
- Halsall C. J., Coleman P. J. and Jones K. C., "Atmospheric deposition of polychlorinated dibenzo-p-dioxins/dibenzofurans(PCDD/Fs) and polycyclic aromatic hydrocarbons(PAHs) in two UK cities," *Chemosphere.*, **35**(9), 1919 ~1931(1997).
- Honda K., Mizukami M., Ueda Y., Hamada N. and Seike N., "Residue level of polycyclic aromatic hydrocarbons in Japanese paddy soils from 1959 to 2002," *Chemosphere.*, **68**, 1763~1771(2007).
- Hwang I. J., "Flux estimation of persistent organic pollutants (POPs) in soil from atmospheric deposition," *Pukyong national university.*, (2003).
- IARC, "IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans. Volume 3. Certain Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Heterocyclic Compounds," (1973).
- IARC, "IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans. Volume 32. Polynuclear Aromatic Compounds, Part 1, Chemical, Environmental and Experimental Data," (1998).
- IARC, "IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans. Volume 92. Some Non-heterocyclic Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Some Related Exposures," (2010).
- Jang J. D., Shin S H. and Jo W. K., "Characteristics of particulate atmos-

- pheric polycyclic aromatic hydrocarbons pollution in residential/roadside areas of metropolitan cities and a background area," *Journal of the Environmental Sciences.*, **19**(7), 861~869(2010).
- Jin Y. K., Lee M. G. and Kam S. K., "Distribution characteristics of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in soils in Jeju city of Jeju island, Korea," *Journal of the environmental sciences.*, **15**(5), 405~415(2006).
- Jung J. H., "Effects of air pollutants on the health/environmental risk assessment and weathering of stone cultural properties in Gyeongju and its vicinities," *Daegu Haany university.*, (2008).
- Jung J. H., Cho S. W. and Lim H. S., "Distribution characteristics of environmental contaminant at soil in an industrial complex area," *Clean technology.*, **18**(2), 200~208(2012).
- Jung J. H., Phee Y. G., Cho S. W., Ok G., Shon B. H., Lee K. and Lim H. S., "Concentration levels and distribution characteristics of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) at ambient air in industrial complex area," *Clean technology.*, **17**(4), 379~388(2011).
- Kaupp H. and McLachlan M S., "Atmospheric particle size distributions of polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins and dibenzofurans(PCDD/Fs) and polycyclic aromatic hydrocarbons(PAHs) and their implications for wet and dry deposition," *Atmospheric Environment.*, **33**, 85~95(1999).
- Kim H. K. and Jung K. M., "Seasonal variations of human exposure to residential fine particles (PM_{2.5}) and particle-associated polycyclic aromatic hydrocarbons in Chuncheon," *J. Environ. Toxicol.*, **21**(1), 57~69(2006).
- Kim H. K., Jung K. M. and Kim T. S., "Characteristics of seasonal distributions of fine particles(PM_{2.5}) and particle-associated polycyclic aromatic hydrocarbons in urban, metropolitan and industrial complex sites," *J. Environ. Toxicol.*, **21**(1) 45~56(2006).
- Kim H. S., Ghim Y. S. and Kim J. G., "Characteristics of polycyclic aromatic hydrocarbons in ambient air in Jeonju between July and November in

- 2002," *J. KOSAE.*, **22**(4), 499~508(2006).
- Kim S, J., Chung Y. H., and Ok G. "Concentration levels and distribution characteristics of polycyclic aromatic hydrocarbons(PAHs) at soil in Changwon city," *J. of the Korea society for environmental analysis.*, **3**(3), 171~175(2000).
- Kim T. S., and Shin S. K., " Analytical methods and release of polycyclic aromatic hydrocarbons in environments," *Analytical science & technology.*, **14**(4), 47A~74A(2001).
- Lee J. Y., Kim Y. P., Bae G. N., Park S. M. and Jin H. C., "The characteristics of particulate PAHs concentrations at a roadside in Seoul," *J. KOSAE.*, **24**(2), 133~142(2008).
- Lee Y. J., Hong S. B., Han K. M. and Lee J. H., "A characteristics of polycyclic aromatic hydrocarbons(PAHs) in vicinity of Kwangju," *Korean Society for Atmospheric Environment.*, (2003).
- Lehr R. E. and Jerina D. M., "Metabolic activations of polycyclic hydrocarbons," *Arch. Toxicol.*, **39**, 1~6(1977).
- Mastral A. M. and Callen M. S., "A review on polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) emissions from energy generation," *Environmental science & technology.*, **34**(15), 3051~3057(2000).
- McVeety B D. and Hites R A., "Atmospheric deposition of polycyclic aromatic hydrocarbons to water surfaces: A mass balance approach," *Atmospheric Environment.*, **22**(3), 511~536(1988).
- Menichini E., Monfredini F. and Merli F., "The temporal variability of the profile of carcinogenic polycyclic aromatic hydrocarbons in urban air: a study in a medium traffic area in Rome, 1993-1998," *Atmospheric Environment.*, **33**, 3739~3750(1999).
- Miguel A H. and Friedlander S K., "Distribution of benzo[a]pyrene and coronene with respect to particle size in pasadena aerosols in the submicron range," *Atmospheric Environment.*, **12**(12), 2407~2413(1978).

- National Research Council(US), "Risk assessment in the federal government: Managing the process," *National Academy Press.*, (1983).
- National Research Council, "Polycyclic aromatic hydrocarbons: Evaluation of sources and effects," *National Academy Press.*, (1983).
- National Institute of Environmental Research, "The monitoring study on exposure level and biomarker of environmental pollutants(Pohang, 1st annual report)," (2006).
- National Institute of Environmental Research, "The monitoring study on exposure level and biomarker of environmental pollutants(Pohang, 2nd annual report)," (2007).
- National Institute of Environmental Research, "The monitoring study on exposure level and biomarker of environmental pollutants(Pohang, 3rd annual report)," (2008).
- National Institute of Environmental Research, "The monitoring study on exposure level and biomarker of environmental pollutants(Pohang, 4th annual report)," (2009).
- National Institute of Environmental Research, "The monitoring study on exposure level and biomarker of environmental pollutants(Pohang, 5th annual report)," (2010).
- Offenberg J H. and Baker J E., "The influence of aerosol size and organic carbon content on gas/particle partitioning of polycyclic aromatic hydrocarbons(PAHs)," *Atmospheric Environment.*, **36**, 1205~1220(2002).
- Ok G., Moon H. B., Ji S. H. and Han Y. H., "Concentration levels and characteristics of polycyclic aromatic hydrocarbons(PAHs) in atmospheric suspended particulate matters," *J. of the Korea society for environmental analysis.*, **1**(3), 265~274(1998).
- Ogura I., Masunaga S. and Nakanishi J., "Atmospheric deposition of polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins, polychlorinated dibenzofurans, and dioxin-like polychlorinated biphenyls in the Kanto Region, Japan," *Chemosphere.*,

- 44, 1473~1487(2001).
- Park K S., Sims R C., Dupont R. R., Doucette W J. and Matthews J E., "Fate of PAH compounds in two soil types: Influence of volatilization, abiotic loss and biological activity," *Environmental Toxicology and Chemistry.*, **9**(2), 187~195(1990).
- Park S. E. and Chung Y., "Airborne suspended particulates concentration and cancer risk assessment of polycyclic organic matter in Seoul," *J. KAPRA.*, **8**(4), 247~256(1992).
- Ramdahl T., Alfheim I. and Bjorseth A., "PAH emission from various sources and their evolution over the last decades," *NATO ASI series.*, **112**, 277~297(1983).
- Tremolada P., Burnett V., Calamari D. and Jones K. C., "Spatial distribution of PAHs in the U.K. atmosphere using pine needles," *Environ. Sci. Technol.*, **30**, 3570~3577(1996).
- Tysklind M., Faengmark I., Marklund S., Lindskog A., Thaning L. and Rappe C., "Atmospheric transport and transformation of polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins and dibenzofurans," *Environ. Sci. Technol.*, **27**, 2190~2197(1993).
- Vaeck L. V., Cauwenberghe K. V. and Janssens J., "The gas-particle distribution of organic aerosol constituents: Measurement of the volatilisation artefact in Hi-Vol cascade impactor sampling," *Atmospheric Environment.*, **18**, 417~430(1984).
- Van Pul W.A.J., De Leeuw F.A.A.M., Van Jaarsveld J.A., van der Gaag. and Sliggers C.J., "The potential for long-range transboundary atmospheric transport," *Chemosphere.*, **37**(1), 113~141(1998).
- Vassilyeva G. and Shatalov V., " Behaviour of persistent organic pollutants in soil," *MSC-E Technical Note.*, **1**, (2002).
- Vogt N. B., Brakstad F., Thrane K., Nordenson S., Krane J., Aamot E., Kolset K., Esbensen K. and Steinnes E., "Polycyclic Aromatic

- Hydrocarbons in Soil and Air: Statistical Analysis and Classification by the SIMCA Method," *Environ. Sci. Technol.*, **21**(1), 35~44(1987).
- WHO, "WHO toxic equivalent factors(TEFs) for dioxin-like compounds for humans and wildlife," *Environ Health Perspect*, **106**, 775~792(1998).
- Wijayarathne R. D. and Means J. C., "Sorption of polycyclic aromatic hydrocarbons by natural estuarine colloids," *Marine Environmental Research*, **11**(2), 77~89(1984).
- Yunker M B. and Macdonald R W., Vingarzan R., Mitchell H., Goyette D., and Sylvestre S., "PAHs in the Fraser River basin: a critical appraisal of PAH ratios as indicators of PAH source and composition," *Organic Geochemistry*, **33**, 489~515(2002).
- Zhang Y. and Tao S., "Global atmospheric emission inventory of polycyclic aromatic hydrocarbons(PAHs) for 2004," *Atmospheric Environment*, **43**, 812~819(2009).

감사의 글

저에게 많은 가르침을 주시는 허목 교수님, 허철구 교수님, 감상규 교수님, 조은일 교수님, 김진근 교수님께 감사의 말씀을 드립니다. 그리고 이 논문이 완성되기까지 힘이 되어 주시고 많은 지도를 주신 이기호 교수님께도 진심으로 감사의 말씀을 드리고 싶습니다.

처음 부경대학교에서 실험을 할 수 있는 기회를 주신 옥곤 교수님께도 고개 숙여 감사드리며, 항상 연구자의 마음을 가지고 살아가겠습니다. 그리고 옆에서 항상 도움을 주셨던 동환선생님, 지훈형님, 석형형님, 노진형님, 영수형님 그리고 기호, 경률, 승준, 지현, 종현이에게도 감사드립니다.

그동안 함께 논문 준비한 지안누나, 명찬이에게도 고마움을 전하며, 언제나 도움을 주는 선배님들, 대기실험실에서 항상 도움이 되어주는 기호형, 조봉, 태웅, 지훈, 창진, 성준, 창환, 유라, 문지에게도 감사드리고, 환경공학과 실험실 식구들 룬용, 태현, 정태, 범석, 성록, 지호, 정훈, 지훈, 주희, 종환, 진석, 지수, 재연, 지현, 나연, 윤경, 응옥, 유리에게도 고마움을 전합니다.

바쁘다는 핑계로 자주 만나지도 못하는 우리 모임 친구들 민철이, 승우, 제훈, 행승, 미남, 성훈아 늘 고맙다.

하늘에서 텅텅한 웃음을 지으시며 항상 저를 지켜봐주시는 할아버지, 묵묵히 뒤에서 지지해 주고 응원해주는 우리형, 형수님, 강인이 그리고 친척분들께도 감사드립니다.

논문 기간뿐만 아니라 항상 응원해주고 위로해주며 힘이 되어주는 우리 민희 사랑한다.

마지막으로 모든 일에 최선을 다하며 정직하게 살아가라고 하시며 제 인생의 등대처럼 부족한 저를 언제나 믿어주시고 염려해주시며 늘 아낌없는 사랑을 주시는 부모님께 이 자리를 빌어 감사의 인사를 드리고, 못난 아들 이제 곧 효도하겠습니다. 항상 건강하시고, 사랑합니다.

마지막으로 다시 한번, 이 논문이 나오기까지 도움주시고 성원해주신 모든 분들께 감사의 말 올립니다. 받은 만큼 보답하며 열심히 살아가겠습니다.