

## 터널 공기 중 미량유해물질 특성에 관한 연구

정승열<sup>†</sup> · 윤나나 · 주광용 · 권동민  
산업환경과

### The Study of Characteristics for Persistent Organic Pollutants (POPs) in Urban Tunnel

Jeong Seung-ryul<sup>†</sup>, Yoon Na-na, Ju Kwang-yong, Kwon Dong-min  
Industrial Environment Air Division

#### Abstract

Between January and December 2014, We conducted a study about the characteristics seasonal trend for POPs (persistent organic pollutants) such as PCDDs/DFs (polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans) and Co-planar PCBs (polychlorinated biphenyl), PAHs (polycyclic aromatic hydrocarbons) in Tunnel and ambient air of Busan. The total concentration of PCDDs/DFs was average 3.139 pg/Sm<sup>3</sup> in the two tunnels of Busan area and the TEQ concentration applied I-TEF was the coefficient 0.090 pg-TEQ/Sm<sup>3</sup>, which shows a similar or lower levels than the average concentration of 0.099 pg-TEQ/Sm<sup>3</sup> of ambient air for comparison. In the case of Co-PCBs, it was shown that tunnels areas in average 11.4 pg/Sm<sup>3</sup> was 2 times higher than ambient areas average of 4.3 pg/Sm<sup>3</sup>. However, it applying the toxic equivalent value set by WHO in 2005, Unlike the measured value, the annual average concentration was shown to be 0.001 pg WHO-TEQ / Sm<sup>3</sup> in the tunnel areas, the ambient air areas, on average of 0.014, which was rather higher. As the result of studying 16 PAHs specified as the managed species by US-EPA, they showed about 8 times higher levels than the ambient air areas and they were not affected so much by the temperature or sampling time unlike ambient air areas. It was found that diesel vehicles had a considerable impacts as a contamination source. In a gaseous / particulate phase a result of PCDDs/DFs investigation in the tunnel air particulate matter, Co-PCBs are gaseous substances, PAHs were found to be distributed evenly in gaseous and particulate phase.

**Key Words** : Tunnel air, ambient air, PCDDs/DFs, co-planar PCBs, PAHs

## 서 론

인간의 산업활동에 의해서 의도적으로 또는 비의도적으로 생성되는 많은 화합물들은 여러 가지 형태로 환경에 노출되어 사람의 건강이나 생태계에 많은 피해를 야기시킨다. 이러한 화학물질들 중에서는 환경 내에서 광화학적, 생물학적 또는 화학적으로 분해가 느리게 진행되고 환경내에 오랫동안 잔류하면서 생물체에 농축하며 최종적으로 인간에게 위해를 끼치는 화학물질들을 잔류성유기오

염물질(POPs ; Persistent Organic Pollutants)이라고 하며, 이러한 잔류성유기오염물질들은 환경 내에 반감기가 길어 잘 분해가 되지 않고 먹이사슬을 통해 축적되며 장거리 이동특성을 갖고 있는 유기화합물들이다<sup>1,2)</sup>. POPs 물질은 암, 알레르기, 중추 및 말초신경계의 손상, 생식장애 및 면역체계 파괴 등의 특이적 영향을 일으키는 독성이 매우 강한 물질이다. 또한 증발 및 침전의 과정을 반복하면서 장거리 이동을 하게 되고, "bioaccumulation"이라는 과정을 통해 생물체에 농축된다.

<sup>†</sup> Corresponding author, E-mail : socks7@korea.kr

Tel : +82-51-327-2956, Fax : 82-51-327-2739

이러한 POPs 물질로부터 인간 및 생태계의 보호가 일부 국가의 노력에 의해서만 이루어 질 수 없고, 또한 법적 구속력이 있는 국제규제의 필요성이 제기되어 유엔환경계획(UNEP ; United Nations Environment Programme) 주도하에 1997년부터 정부간 협상회의를 거쳐 2001년 5월에 스톡홀름 협약(Stockholm Convention on Persistent Organic Pollutants)이 체결되었으며, 2004년 5월 17일 발효되었다<sup>3)</sup>. 우리나라는 본 협약에 2001년 10월 4일에 서명을 하였으며, 지난 2007년 1월 25일에 비준을 하였다. 이에 대한 국내 이행입법으로써 2007년 1월에 「잔류성유기오염물질관리법」을 제정하여 2008년 1월 27일에 시행되었으며, 이 법을 통해서 POPs 물질들에 대한 환경관리, 제조 및 사용제한, 배출시설 관리, 폐기물 관리 및 오염기기 관리 등을 하고 있다<sup>4)</sup>.

국내에서 1990년 중반부터 사회적으로 지속적인 관심을 받아오며 많은 연구들이 진행되고 있는 다이옥신(polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans)은 주로 소각이나 다른 산업적인 열적 공정에서 주로 대기를 통해 배출되며 장거리 이동하면서 건습식 침적과정을 거쳐 주변 환경매체로 이동하는 특성을 가지고 있으며 염소가 치환된 위치 및 갯수에 따라 다이옥신류(PCDDs) 75종, 퓨란류(PCDFs) 135종 등 총 210종의 이성질체를 가지고 있다.

POPs 물질 중의 하나인 PCB (Poly chlorinated biphenyl)는 변압기 절연유에서 주로 사용되었으며, 폐기물 소각 등 연소과정에서 비의도적으로 환경 중으로 배출되기도 한다. PCBs는 총 209개의 동족체가 있으며, 이 중에서 구조적으로 다이옥신과 비슷한 Co-planar PCBs는 다이옥신과 유사한 독성을 지닌다. Co-planar PCBs는 일반적으로 염소수가 증가할수록 잔류성이 증가하고 생물분해가 되기 어려운 성질을 가지고 있으며, 비교적 안정된 화합물이기 때문에 환경 중으로 배출되면 휘발, 확산, 흡수 및 흡착 등의 과정을 통하여 이동을 하게 되고, 나아가서는 먹이사슬을 통해 축적되어 궁극적으로는 인간과 생태계에 영향을 미친다<sup>5)</sup>. PCBs의 경우 1979년 전기사업법에 의해서 신규 전기기기에는 사용이 금지되었으며, 1996년에는 유해화학물질관리법에 의해 PCB 물질의 수입이나 제조 또는 사용이 금지되었으나, 폐기물 소각 등 연소과정에서 비의도적으로 배출되고 있는 PCBs에 대해서는 아직 규제를 하고 있지 않는 실정이다<sup>6)</sup>.

다환방향족화합물(PAHs ; Polycyclic Aromatic Hydrocarbon) 또한 스톡홀름 협약에서 추가로 논의되고 있는 POPs 물질들 중의 하나이며, UN/ECE (United Nations Economic Commission for Europe)에서는 이

미 규제대상물질로 선정된 물질들이다<sup>7)</sup>. PAHs는 주로 산업공정이나 석탄연소 배출물, 자동차 연료 및 배출가스, 자동차 폐오일, 담배연기 등 유기물의 불완전 연소 시 발생되며, 화산이나 산불 또는 원유 등 자연적으로도 발생한다<sup>8)</sup>. PAHs는 벤젠고리가 2개 이상인 화합물의 총칭으로 약 200 여종의 이성질체가 존재하며, 이중 미국 환경청(US-EPA)에서는 16종(Benzo(e)pyrene을 제외해서 16종임)을, 그리고 WHO에서는 33종(31개 PAH 및 2개의 알킬 유도체)을 관리하고 있다<sup>9)</sup>. PAHs는 분자량이 낮은 경우 자연환경에서 생분해되지만 대부분 안정적인 화합물로서 높은 용점과 끓는점을 가지는 강한 불용성 물질이다. 벤젠고리의 수가 증가함에 따라 휘발성이 낮아지며, 따라서 먼지 등에 흡착되어 입자상 물질로 존재하는 경향이 많다<sup>10)</sup>.

이러한 PAHs의 일반적인 특징은 비점이 높고, 끓는점 또한 높으며 증기압이 낮다. 또한 탄소와 수소의 비율이 커질수록 화학적으로 안정하며, 이러한 안전성은 벤젠고리가 밀집된 형태에서 나타난다. 그러나 벤젠고리가 직선 형태로 배열된 경우에는 분자량이 증가할수록 화학적으로 불안정하다. 또한 탄소 중 비틀어진 위치의 탄소가 화학적으로 약한 이중결합을 하고 있어 반응성이 크다<sup>8)</sup>. 그리고 PAHs는 화합물의 종류에 따라 입자상 또는 기체상으로 존재하면서 두 상간에 서로 분배되는 관계에 있다. 입자상과 기체상에 분배하는 정도는 주위의 온도나 습도 또는 분자의 형태 등 여러 가지 조건에 의존한다.

또한 PAHs류는 석탄이나 석유 등 화석연료를 사용하는 가정난방이나 발전소, 자동차 및 각종 산업시설들에서 환경 중으로 배출된 후 습식침적 과정인 강수 등에 의해 토양이나 식생 등으로 유입되며, 또한 건식침적 과정으로 대기 중으로 방출되어 대기 부유분진에 흡착되거나, 가스상의 형태로 지표면으로 유입된다<sup>11)</sup>.

본 연구의 조사대상인 터널의 경우, 가솔린과 디젤엔진 차량 등 이동 오염원의 영향을 크게 받는 지점으로서, 자동차에서 배출되는 오염물질은 일반적으로 사람의 눈, 비강 및 상기도 점막에 대한 자극적인 영향과 이에 지속적으로 노출될 경우 증상이 악화 되어 폐질환을 비롯한 타 기관의 질병을 유발시킨다.

현재 우리나라에서는 언론을 통해 계속적으로 터널 공기의 위험성 등을 계속적으로 언급하고 있지만 전국적으로 이에 대한 자료는 부족한 실정이다. 본 연구에서는 부산지역 주요터널 공기질 중 미량유해물질인 다이옥신류(PCDDs/DFs), co-planar PCBs, PAHs류에 관한 연구를 통해 터널공기질의 유해물질의 농도수준과 각 이성체

간의 분포특성, 오염원 등에 관한 연구를 하고자 한다.

### 재료 및 방법

#### 시료채취

시료채취지점은 부산지역 대표적인 터널인 2개 지점 (TA-1, TA-2)을 선정하였으며, 이러한 터널 공기질과 비교를 하기위하여 용도지역별로 나누어 일반대기 3개 지점(공업지역 AA-1, 주거지역 AA-2, 터널주변 지역 AA-3)을 선정하여 시료를 채취하였다.(Fig. 1)

TA-1 지점의 경우, 부산의 대표적인 교통혼잡지역에 위치하고 있는 지점으로서 고속도로에 인접하고 있으며 특히 출퇴근시 차량흐름이 혼잡한 지점이다. 터널길이는 총 1,740 m이며, 환기방식은 반횡류식으로 운용되고 있고 시료채취는 중간지점인 900 m 지점에서 채취하였다. TA-2 지점은 터널가에 사람이 통행할 수 있는 인도가 설치되어있는 터널로서 총길이는 405.8 m이며 자연환기방식이고 시료채취 지점은 상행선 270 m 부근에서 시료채

취를 수행하였다.(Fig. 2)

시료채취 시기는 다이옥신류, Co-planar PCBs, PAHs의 계절별 분포특성을 파악하기 위하여 1월, 4월, 7월, 10월 등 총 4회에 걸쳐 시료를 채취하였다.

다이옥신류(polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans), Co-planar PCBs (Poly chlorinated biphenyls), PAHs (Polycyclic aromatic hydrocarbons) 분석을 위한 대기 및 터널공기 시료 채취는 입자상 물질과 가스상 물질을 동시에 채취할 수 있도록 High volume air sampler (Sibata, Japan)를 이용하여 시료를 채취하였다. High volume air sampler에 입자상 물질 포집용 여지(Sibata, Japan)와 가스상 물질 포집용 PUF (Poly urethane form, Sibata, Japan)를 장착하여 일반대기의 경우 분당 0.7 Sm<sup>3</sup>의 유속으로 48시간 동안 약 2,160 Sm<sup>3</sup>의 공기를 포집하였고 터널 공기질의 경우, 차량 통행이 빈번하고 장비설치 등의 위험 등의 불가피한 문제 등으로 분당 1.0 Sm<sup>3</sup>의 유속으로 4시간 동안 약 240 Sm<sup>3</sup>의 공기를 포집하였다.

본 실험에서 사용된 여지는 사용하기 전에 전기 회화로

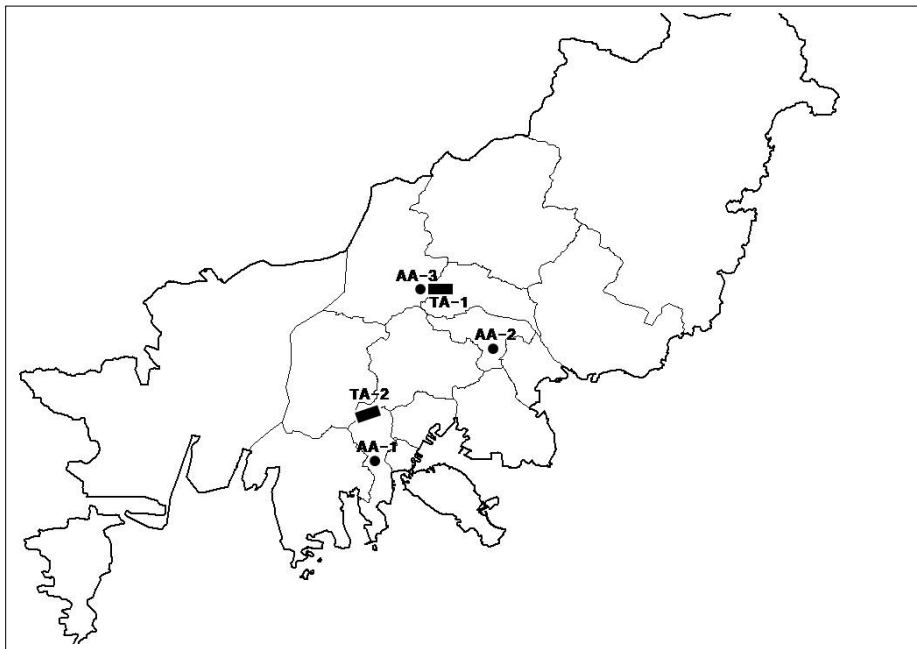


Fig. 1. Sampling stations in Busan.

AA-1	학장동(공업지역)	TA-1	만덕2터널
AA-2	연산동(주거지역)	TA-2	대티터널
AA-3	만덕동(터널주변)		

※ AA: Ambient Air, TA : Tunnel Air

(Thermolyene, USA)를 이용하여 600 ℃에서 약 5시간 이상 태워서 불순물을 모두 없앤 다음 사용하였으며, Poly Uretane Form (PUF)은 사용 전에 미리 Acetone (Wako, 다이옥신분석용)을 이용하여 Soxhlet (Sibata, Japan)으로 24시간 동안 추출한 다음 데시케이터에서 건조시킨 후 사용하였다.

채취된 시료는 입자상 물질과 가스상 물질을 구분하기 위하여 시료채취에 사용했던 filter 및 PUF를 각각 구분하여 Soxhlet 추출하였다. Soxhlet 추출에 사용한 용매는 Toluene을 사용하였으며, 매초 1방울의 속도로 24시

간 이상을 추출하였다. 추출된 시료는 70 ℃의 수조에서 회전증발농축기(Buchi, Switzerland) 및 질소농축기를 이용하여 농축한 다음 keeping solvent로 n-nonane을 500 uL를 첨가한 후 계속 농축하여 Hexane으로 용매를 전환하였다. 용매전환한 시료는 10 mL로 messup한 다음 다이옥신류, co-planar PCBs, PAHs 분석을 위해 3등분하여 사용하였다.



(a) TA-1



(b) TA-2



Fig. 2. Air sampling scenes in the tunnel areas.

※ TA-1 : 1,740m , transverse half way ventilation  
TA-2 : 405m , natural ventilation

**실험방법**

본 연구에서 조사한 물질은 Table 1에 나타낸 것과 같이 다이옥신류 17종, Co-PCBs류 12종, PAHs류 16종이다. 시료 중 다이옥신류의 분석은 잔류성유기오염물질 공정시험 방법 및 EPA method 1613에 따라 분석하였다.

Co-planar PCBs의 경우 잔류성유기오염물질 공정시험방법<sup>12)</sup> 및 일본의 표준분석방법(Japanese Industrial Standard ; JIS)인 JIS K 0311, K 0312<sup>13,14)</sup> 및 US-EPA method 1668 revision B<sup>15)</sup>에 따라 multi-silica column 및 Alumina column을 이용하여 정제하였다. 검량선 작성용 표준물질(Calibration standard solution, CS1, CS2, CS3 및 CS4), 정제용 내부표준물질(Labelled compound solution ; 13C-3,4,4',5-TeCB 등 동위원소 12종) 및 시린지 첨가용 내부표준물질(Internal standard solution ; 13C-2,3',4',5-TeCB 등 4종)

등은 Wellington Laboratories Co.(USA) 제품을 사용하였으며, 정제용 내부표준물질(WP-LCS, 1000 ng/mL)은 Acetone으로 그리고 시린지 첨가용 내부표준물질(WP-ISS, 1000 ng/mL)은 nonane으로 각각 100배 희석하여 사용하였다. 그리고 시료 중의 수분제거를 위해 사용한 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> anhydrous는 methylene chloride로 헹군 다음 전기회화로(Thermolyne, USA)를 이용하여 400 °C에서 4시간 이상 활성화 시킨 다음 진공 데시케이터에 보관하여 사용하였으며, 본 실험에 사용한 칼럼 충전제로는 Silica gel (Merck, 70~230 mesh ASTM) 및 Alumina (Merck, 활성도 I, basic, 70 ~ 230 mesh ASTM)를 사용하였다. Alumina는 전기회화로를 이용하여 600 °C에서 24시간 이상 활성화 시킨 다음 130 °C에서 보관하여 사용하였으며, HRGC/ HRMS (HP 6890/Autospec Ultima)를 사용하여 분해능 10,000 이

**Table 1. Investigated compounds in this study**

다이옥신류 (17종)	Co-PCBs (12종)	PAHs(16종)
2,3,7,8-TCDF	3,4,4',5-TeCB	Naphthalene
1,2,3,7,8-PeCDF	3,3',4,4'-TeCB	Acenaphthylene
2,3,4,7,8-PeCDF	2',3,4,4',5-PeCB	Acenaphthene
1,2,3,4,7,8-HxCDF	2,3',4,4',5-PeCB	Fluorene
1,2,3,6,7,8-HxCDF	2,3,4,4',5-PeCB	Phenanthrene
2,3,4,6,7,8-HxCDF	2,3,3',4,4'-PeCB	Anthracene
1,2,3,7,8,9-HxCDF	3,3',4,4',5-PeCB	Fluoranthene
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	2,3',4,4',5,5'-HxCB	Pyrene
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	2,3,3',4,4',5-HxCB	Benzo(a)anthracene
OCDF	2,3,3',4,4',5'-HxCB	Chrysene
2,3,7,8-TCDD	3,3',4,4',5,5'-HxCB	Benzo(b)fluoranthene
1,2,3,7,8-PeCDD	2,3,3',4,4',5,5'-HpCB	Benzo(k)fluoranthene
1,2,3,4,7,8-HxCDD		Benzo(a)pyrene
1,2,3,6,7,8-HxCDD		Indeno(1,2,3-c,d)pyrene
1,2,3,7,8,9-HxCDD		Dibenzo(a,h)anthracene
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD		Benzo(g,h,i)perylene
OCDD		

상의 조건으로 조절한 다음 분석하였다.

PAHs의 경우 검량선 작성용 표준물질(Supelco 4-8743, 16종 혼합 표준품)을 이용하여 5-2000 ppb의 농도로 검량선을 작성하였다. 대기오염공정시험방법<sup>17)</sup> 및 US-EPA method 610<sup>18)</sup>에 따라 칼럼 충전제로 실리카겔(Merck, 70~230 mesh ASTM)을 dry oven (Eyela, Japan)을 이용하였으며, 전개용매로는 methylene chloride : Hexane (10:90, V/V)을 사용하였다. 정제된 시료의 PAHs 분석을 위하여 DB5-MS가 장착된 GC/MS (HP 6890/5973N MSD)를 사용하였다. GC의 주입구 온도는 280 ℃이고, 오븐 온도는 100 ℃에서 1분간 유지한 후 180 ℃까지 분당 15 ℃씩 승온시키고 다시 300 ℃까지 분당 5 ℃씩 승온시켜 2분간 유지시켰다.

### 결과 및 고찰

#### 터널 공기 및 일반대기 중 미량유해물질

##### 1. 총부유분진(TSP) 조사

부산지역의 터널 지역 2개 지점(TA-1, TA-2), 일반대기 3개 지점(AA-1, AA-2 및 AA-3) 등 총 5개 지점을 계절별로 각각 시료를 채취하였으며 조사결과는 Fig. 2와 같다.

출근시간 자동차 운행이 빈번하고 혼잡한 터널인 TA-1의 경우 총부유분진(TSP)이 평균 503.8  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 으

로 가장 높은 것으로 나타났으며, 통행로가 설치되어 있는 TA-2지점은 291.3  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 의 결과를 보였다. 터널지점과 달리 일반 대기조사 지점의 경우 상대적으로 낮은 결과를 보였다. 터널 주변 대기 AA-3 지점이 84.5  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 가장 높은 결과를 보였고 공업지역인 AA-1 (73.6), 주거지역인 AA-2 (42.1)순으로 높은 것으로 나타났다. 일반대기지점의 경우, 기온역전 현상 등에 의해 대기가 안정되는 등 겨울철 먼지 농도가 높은 것에 비해 터널의 경우 이러한 영향이 적은 것으로 사료된다.

##### 2. 다이옥신류 및 Co-PCBs 분포 특성

###### 1) 다이옥신류 및 Co-PCBs 농도수준

부산지역의 주요 터널 지역 2개 지점(TA-1, TA-2), 일반대기 3개 지점(AA-1, AA-2 및 AA-3) 등 총 5개 지점을 계절별로 각각 시료를 채취하여 다이옥신류 17종, Co-planar PCBs 12종 총 29종을 조사한 결과는 Table 2, 3과 같다.

다이옥신류의 실측농도는 터널 TA-1 지점이 5.1  $\text{pg}/\text{m}^3$ , TA-2 지점이 1.1  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 으로 나타났으며, 이는 일반대기 지점의 농도수준(0.6 ~ 3.8)과 비슷한 것으로 나타났다. 그리고 I-TEF (1997)를 적용한 TEQ 농도의 경우, Table 2와 같이 다이옥신류의 다양한 오염원이 존재하는 공업지역 대기 AA-1지점이 0.201  $\text{pg-TEQ}/\text{m}^3$ 으로 터널 지점(TA-1, TA-2)보다 높은 농도를 보였다.

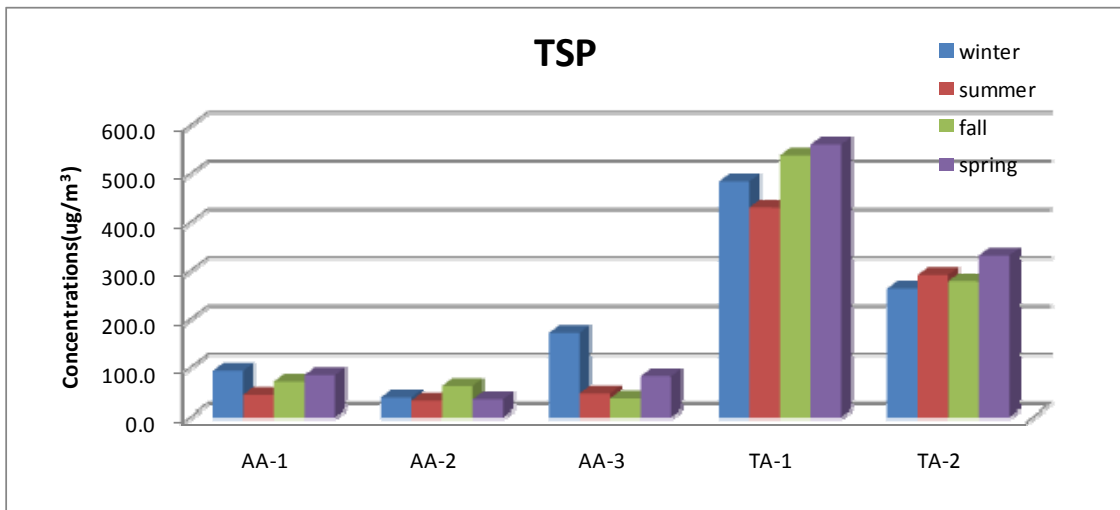


Fig. 2. Seasonal concentrations of Total Suspended Particulate (TSP) in tunnel and ambient air.

※ 지점구분 : TA - Tunnel Air                      AA - Ambient Air

Table 2. Mean concentrations (I-TEF) of PCDDs/DFs in tunnel and ambient air (unit : pg-TEQ/Sm<sup>3</sup>)

Compounds	TA-1	TA-2	AA-1	AA-2	AA-3
2,3,7,8-TCDF	0.006	0.005	0.009	0.002	0.003
1,2,3,7,8-PeCDF	0.007	0.004	0.010	0.002	0.003
2,3,4,7,8-PeCDF	0.020	0.030	0.074	0.011	0.021
1,2,3,4,7,8-HxCDF	0.017	0.008	0.020	0.003	0.008
1,2,3,6,7,8-HxCDF	0.014	0.007	0.019	0.003	0.005
2,3,4,6,7,8-HxCDF	0.007	0.006	0.023	0.003	0.005
1,2,3,7,8,9-HxCDF	0.000	0.000	0.002	0.001	0.000
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	0.006	0.002	0.008	0.001	0.002
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	0.001	0.000	0.001	0.000	0.000
OCDF	0.000	0.000	0.001	0.000	0.000
<b>∑PCDFs</b>	<b>0.078</b>	<b>0.063</b>	<b>0.167</b>	<b>0.026</b>	<b>0.047</b>
2,3,7,8-TCDD	0.004	0.000	0.007	0.000	0.003
1,2,3,7,8-PeCDD	0.007	0.008	0.013	0.003	0.005
1,2,3,4,7,8-HxCDD	0.001	0.000	0.002	0.000	0.002
1,2,3,6,7,8-HxCDD	0.004	0.001	0.005	0.001	0.003
1,2,3,7,8,9-HxCDD	0.002	0.002	0.004	0.001	0.002
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	0.005	0.001	0.002	0.001	0.001
OCDD	0.003	0.000	0.001	0.000	0.000
<b>∑PCDDs</b>	<b>0.026</b>	<b>0.013</b>	<b>0.033</b>	<b>0.006</b>	<b>0.016</b>
<b>∑PCDDs/DFs</b>	<b>0.104</b>	<b>0.075</b>	<b>0.201</b>	<b>0.033</b>	<b>0.063</b>

※ 지점구분 : TA - Tunnel Air

AA - Ambient Air

Table 3. Mean concentrations (WHO-TEF) of Co-PCBs in tunnel and ambient air

(unit : pg WHO-TEQ/Sm<sup>3</sup>)

Compounds	TA-1	TA-2	AA-1	AA-2	AA-3
3,4,4',5-TeCB	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
3,3',4,4'-TeCB	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
2',3,4,4',5-PeCB	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
2,3',4,4',5-PeCB	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
2,3,4,4',5-PeCB	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
2,3,3',4,4'-PeCB	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
3,3',4,4',5-PeCB	0.001	0.001	0.019	0.008	0.012
2,3',4,4',5,5'-HxCB	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
2,3,3',4,4',5-HxCB	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
2,3,3',4,4',5'-HxCB	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
3,3',4,4',5,5'-HxCB	0.000	0.000	0.002	0.000	0.001
2,3,3',4,4',5,5'-HpCB	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
<b>∑Co-PCBs</b>	<b>0.001</b>	<b>0.001</b>	<b>0.021</b>	<b>0.008</b>	<b>0.013</b>

※ 지점구분 : TA - Tunnel Air

AA - Ambient Air

2) 입자상/가스상 분포특성

각 지점의 입자상/가스상 물질의 분포특성은 Fig. 3 및 4와 같다. 다이옥신류 실측값과 독성등가량을 적용시킨 I-TEQ값 모두 조사대상 전 지점 및 전 시기에서 입자상 물질이 더 많이 검출되었다. 일반대기와 터널지점 모두 계절별로는 겨울철 > 가을철 > 봄철 > 여름철 순으로 나타났다. 특히 다이옥신의 경우 일반적으로 난방연료의 사용량 증가와 대기의 역전현상 발생 등으로 다른 계절에 비하여 상대적으로 높은 농도를 유지하는 것으로 판단되

며, 특히 터널지점의 경우 자동차 배기가스의 영향보다 터널 외부 오염원의 유입으로 인해 계절적 특성을 일반대기와 같은 양상을 보이는 것으로 나타났다.

반면 Co-PCBs는 다이옥신류보다 실측값, TEQ값 모두 가스상물질의 비가 높게 나오는 것으로 나왔다. 또한 WHO-TEF값의 범위가 0.1 ~ 0.00003으로 매우 넓기 때문에 Co-planar PCB의 WHO-TEQ값은 실제 검출된 농도보다는 WHO-TEF값의 영향을 훨씬 더 많이 받는 것으로 나타났다. 연평균 Co-planar PCBs의 상분포는

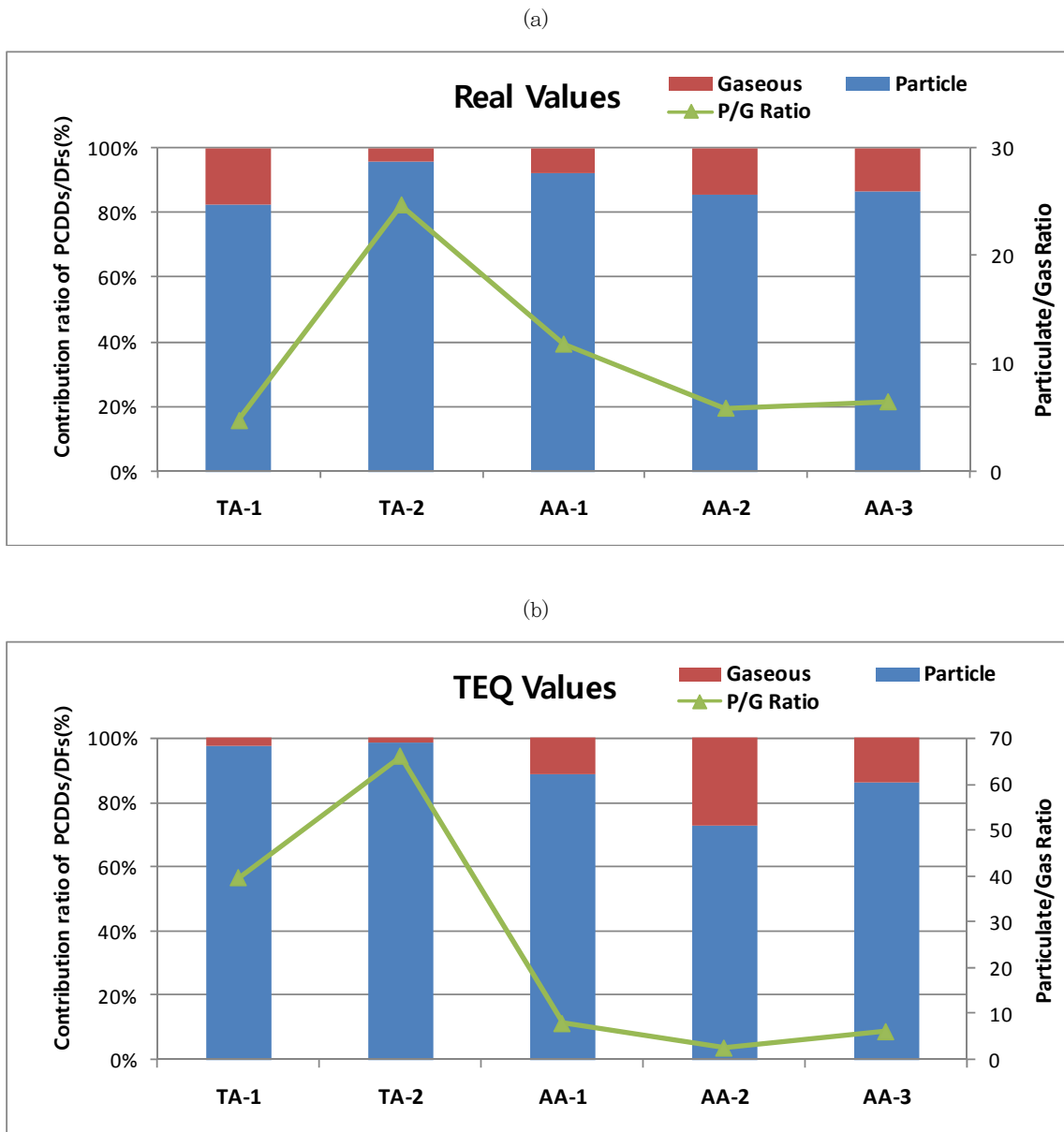


Fig. 3. The contribution ratio of PCDDs/DFs (Gas/Particulate) in tunnel and ambient air.

(a) real values (b) TEQ values



지역에 관계없이 조사대상 전 지점 모두 가스상 물질이 입자상 물질보다 더 많이 검출되는 것으로 나타났다.

계절별 분포를 보면, WHO-TEQ값이 가장 높은 여름철 입자상/가스상 물질의 비가 0.06으로 가장 낮게 나타나 여름철에는 대부분 가스상 물질로 존재하는 것으로 나타났다. 그 다음으로는 봄철(0.30) < 가을철(0.64) < 겨울철(1.87) 순으로 나타나 겨울철에서만 입자상 물질이

가스상 물질보다 더 많이 검출되는 것으로 나타났다. 이는 Kim K. S. 등<sup>23)</sup>이 co-planar PCBs에 치환되어 있는 염소수가 증가할수록 그리고 시료채취 시의 온도가 낮을수록 입자상 물질이 많이 검출된다고 보고한 연구결과와 비슷한 경향이었으며, 또한 허 등<sup>19)</sup>의 겨울철을 제외하고는 co-planar PCBs의 농도는 가스상이 많이 검출되었다고 보고한 연구결과와 유사한 경향을 나타내었다.

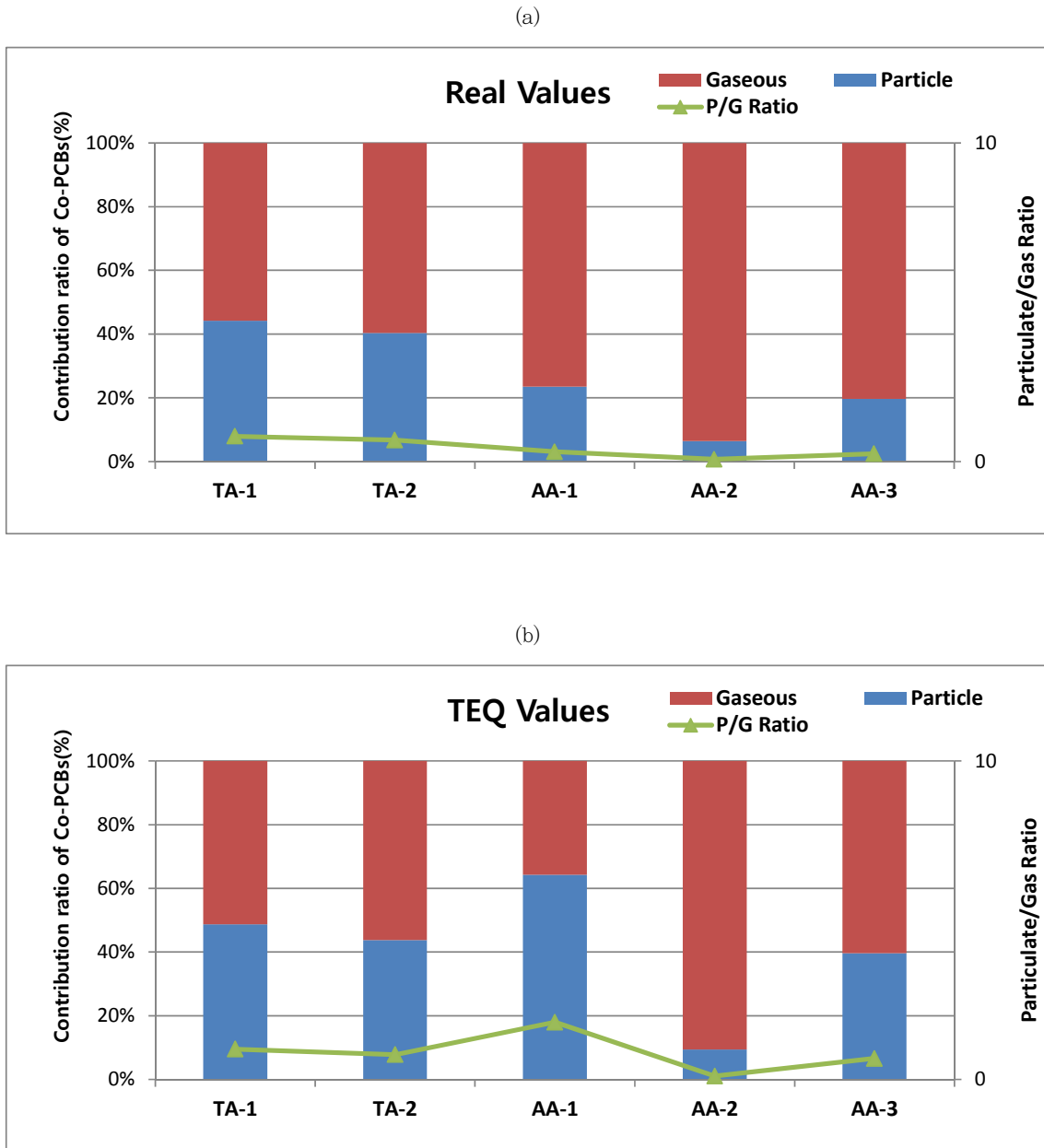


Fig. 4. The contribution ratio of Co-PCBs (Gas/Particulate) in tunnel and ambient air.

(a) real values

(b) TEQ values

### 3. PAHs의 분포특성

#### 1) 시료채취 지점별 PAHs 농도 및 특성

부산지역 주요터널 2개 지점(TA-1, TA-2), 일반대기 3개 지점(AA-1, AA-2, AA-3) 등 총 5개 지점을 계절별로 각각 시료를 채취하여 PAHs 16종을 조사한 결과는 Table 4에 나타내었다.

부산 2개 터널 PAHs 16종의 평균농도는 103.18 ng/Sm<sup>3</sup>, 공업지역을 포함한 일반대기지역은 평균 13.21 ng/Sm<sup>3</sup>로 약 8배 정도 터널지역이 높은 것으로 나타났다. 일반대기 지점도 교통흐름이 많은 터널주변 대기 지점(AA-3)이 가장 높은 것으로 나타났으며 공업지역(AA-1), 주거지역(AA-2) 순으로 높은 것으로 조사되었다.

또한 Fig. 5와 같이 터널지점의 PAHs 16종의 특징을 살펴보면 가스상물질의 경우 입자상 물질보다 상대적으로 분자량이 낮은 나프탈렌(NaP)에서 안트라센(AnT)과 같은 저분자량 PAH가 높은 반면 입자상 물질의 경우 pyrene 등 고분자량 PAH류가 상대적으로 높은 특징을 보였다. 그리고 계절적으로 겨울철, 여름철이 높음으로 나타났으며, 전체 농도 분포를 보면 입자상물질과 가스상물질의 농도가 비슷한 수준을 보였다.

또한 부산지역 주요터널 2개 지점(TA-1, TA-2)의 PAHs농도를 타 지역과 비교한 결과를 Table 5에 나타내었다. 부산 2개 터널 PAHs 16종의 평균농도는 각각

113.18 ng/Sm<sup>3</sup>, 93.14 ng/Sm<sup>3</sup>로서 Park et al.<sup>23)</sup> 등이 조사한 서울지역 및 다른 나라에서 조사한 결과와 비슷하거나 다소 낮은 결과를 보였다.

#### 2) 입자상/가스상 물질의 분포특성

각 지역의 시료채취 시기별 입자상/가스상 물질의 분포특성은 Fig. 7에 나타내었다. 발암성 PAHs의 경우 조사대상 전 지역 및 전 시기에서 모두 입자상/가스상 물질의 비가 1 이상으로 입자상 물질이 더 많은 것으로 나타났다. 특히 Fig. 7과 같이 터널지점인 TA-1, TA-2 지점들에서 입자상 물질에서 발암성 PAHs의 비가 높은 것을 알 수 있다. 이상의 결과에서 발암성 PAHs의 대부분은 입자상 물질로 존재하는 것을 알 수 있었는데 이러한 결과는 Alexander A. 등<sup>22)</sup>의 연구결과에서도 보고되었듯이 16개 PAHs 중에서 발암성 PAHs는 대부분 분자량이 상대적으로 높은 물질들로 이루어져 있기 때문에 대부분 가스상 보다는 입자상 물질로 존재하는 것으로 판단되었다.

또한 일반대기 지점의 경우 가스상 PAHs가 상대적으로 높으며 계절의 영향을 많이 받는 반면, 터널 지점은 상대적으로 계절의 영향을 적게 받으며 입자상 및 가스상 물질의 비가 거의 비슷한 것으로 나타난 것으로 보아 외부영향을 적게 받는 것으로 사료된다.

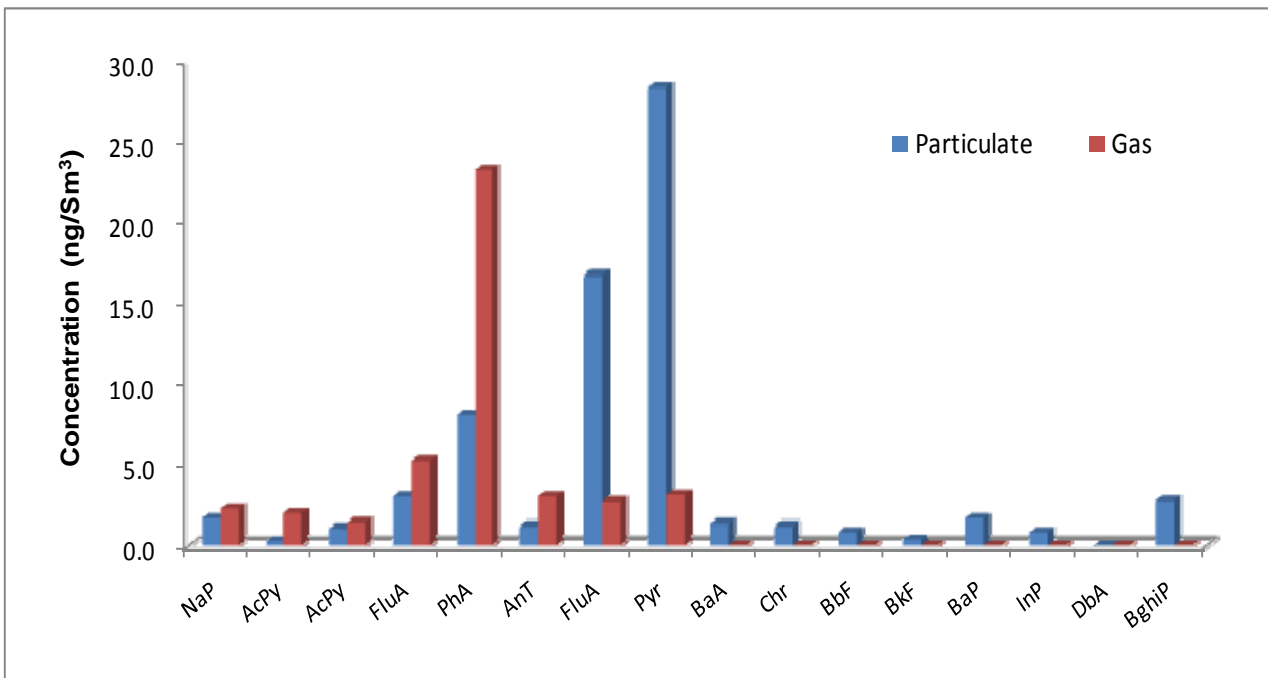


Fig. 6. Profiles of total PAHs in tunnel, Busan.

Table 4. Seasonal and phase distribution of PAHs according to the sampling areas (ng/Sm<sup>3</sup>)

Sampling sites	Phase	Sampling time				Average	
		1st	2nd	3rd	4th		
		Winter	Spring	Summer	Fall		
Tunnel Air (IA)	TA-1	Particulate	62.39	42.05	91.06	84.23	69.93
		Vapor	63.11	43.42	58.97	7.46	43.24
		Total	125.51	85.47	150.03	91.69	113.18
	TA-2	Particulate	53.96	32.68	57.80	37.70	45.53
		Vapor	51.50	46.04	46.65	46.22	47.60
		Total	105.46	78.73	104.45	83.92	93.14
Average (Tunnel Air)	Particulate	58.18	37.37	77.43	60.97	58.49	
	Vapor	57.30	44.73	52.81	26.84	45.42	
	Total	115.48	82.10	127.24	87.80	103.16	
Ambient Air (AA)	AA-1	Particulate	7.58	5.08	2.53	4.11	4.83
		Vapor	11.92	10.87	5.25	8.76	9.20
		Total	19.50	15.95	7.77	12.86	14.02
	AA-2	Particulate	6.48	1.62	3.64	2.47	3.55
		Vapor	14.24	3.92	3.21	2.59	5.99
		Total	20.71	5.54	6.85	5.06	9.54
	AA-3	Particulate	10.15	6.26	2.20	0.21	4.71
		Vapor	27.43	7.32	3.71	6.88	11.34
		Total	37.58	13.57	5.91	7.09	16.04
Average (Ambient Air)	Particulate	8.07	4.32	2.79	2.26	4.36	
	Vapor	17.86	7.37	4.06	6.13	8.86	
	Total	25.93	11.69	6.84	8.39	13.21	

Table 5. Comparison of PAHs concentrations (ng/Sm<sup>3</sup>) in tunnel air measured in this study with concentrations reported from other locations

Location		PAHs	Sampling time	References
Busan, Korea	TA-1	85.47~125.51 (113.18)	2014	This study
	TA-2	78.73~105.46 (93.14)		
Seoul, Korea	NS	122.28~347.05 (209.48)	2007~2011	Park et al.(2013)
	HJ	70.24~115.29 (91.73)		
Risbon, Portugal		348 ※ 28 species	2007	Oliveira et al.(2011) <sup>24)</sup>

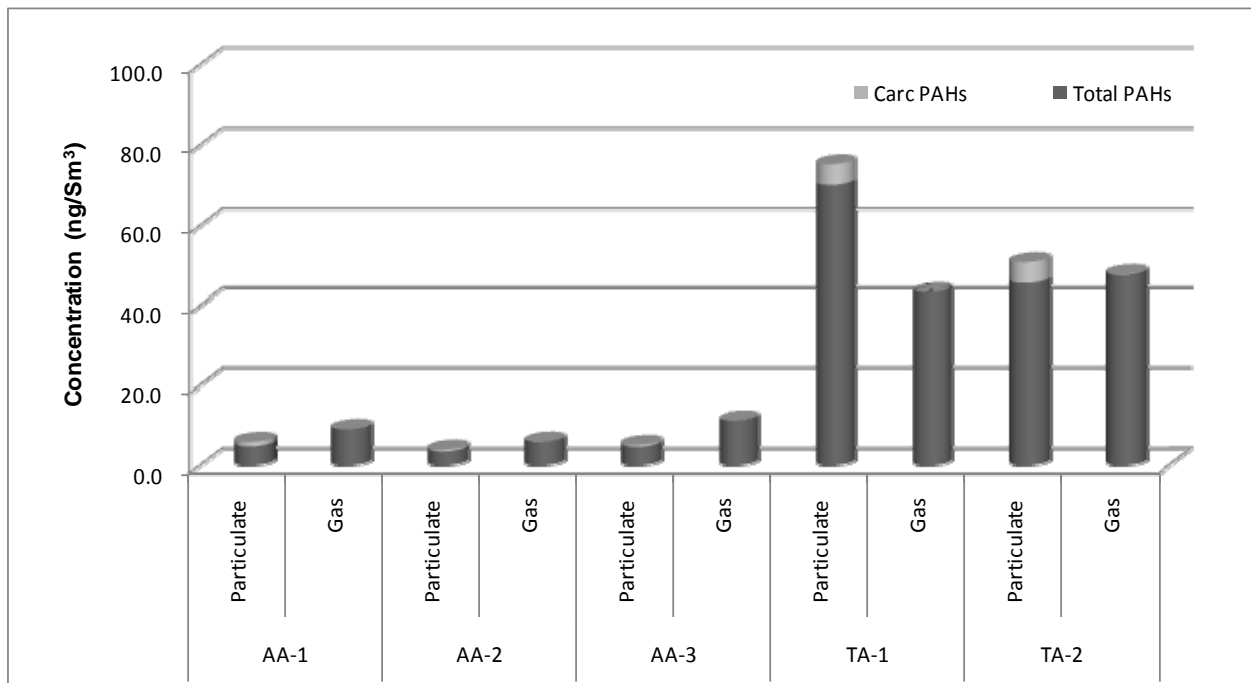


Fig. 7. Distributions of carcinogen/non-carcinogen PAHs and particulate/gas phase PAHs according to the sampling areas.

## 결론

부산지역 주요터널 2개 지점(TA-1, TA-2)과 일반대기 3개지점(AA-1, AA-2, AA-3) 총 5개 지점의 시료를 계절별로 2014년 1월, 4월, 7월 및 10월에 각각 채취하여 다이옥신류, Co-planar PCBs, PAHs를 분석한 결과는 다음과 같다.

부산지역 터널 2개 지점의 다이옥신류의 총 농도는 평균 3.139 pg/Sm<sup>3</sup>, I-TEF계수를 적용한 TEQ농도는 0.090 pg-TEQ/Sm<sup>3</sup>으로 비교대상으로 측정한 일반대기 3개 지점의 평균농도 0.099 pg-TEQ/Sm<sup>3</sup>보다 비슷하거나 다소 낮은 농도 수준을 보였다.

Co-PCBs의 경우, 터널지점이 평균 11.4 pg/Sm<sup>3</sup>으로 일반대기 지점보다 2배 이상 높은 것으로 나타났으나, WHO에서 2005년에 설정한 독성등가값을 적용시켰을 경우 연평균 농도는 실측값과는 달리 터널 지점은 평균 0.001 pg WHO-TEQ/Sm<sup>3</sup>, 일반 대기지역은 평균 0.014 pg WHO-TEQ/Sm<sup>3</sup>로 일반대기지점이 더 높은 것으로 나타났다.

US-EPA에서 관리대상으로 정한 PAHs류 16종을 조사한 결과 터널지점인 TA-1 지점과 TA-2 지점의 연평

균 농도가 각각 113.17 ng/Sm<sup>3</sup> 및 93.14 ng/Sm<sup>3</sup>으로 높게 나타났으며, 일반대기 지점보다 약 8배 정도 높은 수준을 보였고, 일반대기의 경우 조사대상 전 지점에서 겨울철에 가장 높게 검출되었다. 이러한 현상은 겨울철 난방을 위한 화석연료의 사용 등에 의한 PAHs류의 배출 증가에 의한 것으로 해석되었다. 그러나 본연구의 주요 연구대상 지점인 터널의 경우 일반 대기와 달리 계절 등 외부요인에 대해 영향을 적게 받는 것으로 나타났는데 이는 PAHs의 주요 오염원이 자동차 배출 가스의 영향이 터널 안에서는 기온이나 풍향의 영향이 적게 작용하는데서 기인한 것으로 사료된다. PAHs의 물질분포는 조사대상 전 지역에서 가스상 물질에서는 phenanthrene과 입자상 물질에서는 pyrene이 가장 많이 검출되었다.

본 연구에서 조사된 POPs물질 중 부산지역 주요 터널에서 검출된 농도를 살펴보면 다이옥신과 Co-PCBs의 경우 터널지점이 공업지역을 포함한 일반대기 지역과 비슷하거나 낮은 농도수준을 보였으며, 자동차 배출가스 등의 영향이 큰 것으로 조사된 PAHs의 경우는 터널 내 농도수준이 일반대기보다 약 8배 이상 높은 것으로 나타나는 것으로 보아 향후 이에 대해 지속적인 모니터링과 더불어 가이드라인에 대한 적용성 연구 등이 수행되어야 할 것으로 판단되었다.

## 참고문헌

- 이동수, 신용승, 조규탁, “잔류성유기오염물질의 국제 공동규제에 대한 대응방안”, *한국화학공학회지*, 18(5), pp.543~550(2000).
- 유엔환경계획(UNEP), “잔류성유기오염물질의 국제적 규제를 위한 스톡홀름 협약”, 유넵프레스, (2003).
- Stockholm Convention on Persistent Organic Pollutants(POPs), <http://www.pops.int>, (2008)
- 환경부, <http://www.moe.go.kr>, (2008)
- 서용찬, “슬러지 건조 상 인근 대기 중의 PCBs 분석”, *한국환경분석학회지*, 9(4), pp.230~234(2006).
- 김경수, 송병주, 김종국, 김교근, “한국과 일본의 환경 대기 중 폴리염화비페닐의 농도수준 및 발생원 해석에 관한 연구”, *대한환경공학회지*, 27(2), pp.170~176(2005).
- 김지현, “잔류성유기오염물질의 규제협약 대응방안에 관한 연구”, *환경정책*, 10(1), pp.33~64(2002).
- 김태승, 신선경, “환경 중의 다환방향족탄화수소류의 배출 및 분석현황”, *한국분석과학회지*, 14(4), 47A~74A(2001).
- International Agency for Research on Cancer, <http://www.iarc.fr>, "Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans", pp.43~53(1991)
- 김상조, 정용현, 옥곤, “창원시 토양 중 다환방향족탄화수소화합물의 농도수준 및 분포특성”, *한국환경분석학회지*, 3(3), pp.171~175(2000).
- 옥곤, 문효방, 지성희, 한영호, “대기 부유분진 중 다환방향족탄화수소의 농도 수준 및 특성”, *한국환경분석학회지*, 1(3), pp.265~274(1998).
- 환경부, “잔류성유기오염물질 공정시험방법”, (2008).
- JIS method K 0311, Method for determination of tetra-through octachloro dibenzo- p-dioxins, tetra-through octachlorodibenzofurans and dioxin-like polychlorinated biphenyls in stationary source emissions, Japanese Industrial Standard, (2005)
- JIS method K 0312, Method for determination of tetra-through octachloro dibenzo- p-dioxins, tetra-through octachlorodibenzofurans and dioxin-like polychlorinated biphenyls in industrial water and waste water, Japanese Industrial Standard, (2005)
- US EPA method 1668 revision B, “Chlorinated Biphenyl Congeners in Water, Soil, Sediment, and Tissue by HRGC/HRMS”, (1999).
- US EPA method 3620C, “Florasil Cleanup”, (2000).
- 환경부, 대기오염공정시험방법, (2007).
- US EPA method 610, “Polynuclear Aromatic Hydrocarbons”.
- 허종원, 김구환, 이진경, 김동기, 박익범, 문희천, “경기도내 대기 중 PCDDs/PCDFs와 co-PCBs의 분포특성”, *경기도보건환경연구원보*, 19, pp.99~104(2006).
- Kazutoshi S., Shozo A., Tetsuaki Y., Tsuyoshi O., Mitsuhiro O. and Sumio G., "Survey of polychlorinated dibenzo-p-dioxins, polychlorinated dibenzofurans and polychlorinated biphenyls in urban air", *Chemosphere*, 29(9-11), pp.2215~2221(1994).
- Maggie P. K. C., Simon K. M. H., Benny K. L. S., Zongwei C., Alexis K. H. L. and Ming H. W., “PCDD/F and dioxin-like PCB in Hong Kong air in relation to their regional transport in the Pearl River Delta region”, *Chemosphere*, 71(2), pp.211~218(2008)
- Alexander A., Eva L. G., Helene B. and Eric V., “Polycyclic aromatic hydrocarbons, nitrated PAHs and oxygenated PAHs in ambient air of the Marseilles area(South of France) : Concentrations and sources”, *Science of Total Environment*, 384(1-3), pp.280~292(2007).
- 박진아, 이원영, 김진아, 김익수, 김현수, 정종흡, 윤중권, 정권 “서울시 터널의 유해대기오염물질 농도변화 특성 분석”, *한국환경보건학회지*, 39(6), pp.541~549(2013).
- César Oliveira, Natércia Martins, João Tavares, Casimiro Pio, Mário Cerqueira, Manuel Matos, Hugo Silva, Cristina Oliveira, Filomena Camões., “ze distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in a roadway tunnel in Lisbon, Portugal” : *Chemosphere*, Volume 83, Issue 11, Pages pp.1588~1596(2011)