

논문

서울시 유해대기오염물질의 오염특성: 시계열 변화, 오염원 추정, 위해성평가

Pollution Characteristics of Hazardous Air Pollutants in Seoul: Temporal Variation, Source Identification, and Risk Assessment

최예지[†], 김성준^{1),†}, 김창혁, 이선엽, 임형진, 안예진, 하현주²⁾,

최유리²⁾, 김진영³⁾, 최성득^{1),*}, 이승복^{*}

한국과학기술연구원 지속가능환경연구단,

¹⁾울산과학기술원 지구환경도시건설공학과,

²⁾서울시보건환경연구원 대기질통합분석센터,

³⁾한국과학기술연구원 기후·환경연구소

Ye-Ji Choi[†], Seong-Joon Kim^{1),†}, Chang-Hyeok Kim, Seon-Yeop Lee,
Hyung-Jin Lim, Ye-Jin An, Hyunju Ha²⁾, Yu-Ri Choi²⁾, Jin Young Kim³⁾,
Sung-Deuk Choi^{1),*}, Seung-Bok Lee^{*}

Center for Sustainable Environment Research, Korea Institute of Science and Technology (KIST), Seoul, Republic of Korea

¹⁾Department of Civil, Urban, Earth, and Environmental Engineering,

Ulsan National Institute of Science and Technology (UNIST), Ulsan, Republic of Korea

²⁾Air Quality Integrated Analysis Center, Seoul Research Institute of Public Health and Environment, Seoul, Republic of Korea

³⁾Climate and Environment Research Institute, Korea Institute of Science and Technology (KIST), Seoul, Republic of Korea

Abstract Hazardous air pollutants (HAPs) are primarily emitted from human activities in industrial and urban areas, and they have adverse impacts on human health. While many studies have focused on monitoring individual HAPs in Seoul, simultaneous measurements of various types of HAPs have been rare. In this study, therefore, volatile organic compounds (VOCs), carbonyl compounds, particle-bound polycyclic aromatic hydrocarbons (pPAHs), black carbon (BC), heavy metals, and criteria air pollutants (CAPs) were simultaneously measured at a site in Yangcheon-gu, Seoul, Korea. The concentrations of most VOCs were high in the fall and spring mainly due to low wind speeds. Conversely, several VOCs emitted from solvents in industrial and urban areas exhibited high concentrations in the summer. Benzene was positively correlated with BC and CO, and BC showed a positive correlation with CO and PM_{2.5}. Additionally, pPAHs exhibited a positive correlation with BC and CO, suggesting an association with incomplete combustion. NO₂ was negatively correlated with O₃, formed by photochemical reactions in the atmosphere. The hourly concentration trends of NO_x and SO₂ coincided, potentially linked to emissions from non-industrial sources. Higher concentrations of benzene, BC, PM₁₀, pPAHs, NO₂, CO, and SO₂ were observed during commute times. PM₁₀ concentrations in the fall exceeded the daily national guideline of 100 µg/m³ due to long-range atmospheric transport from China. Despite their relatively low concentrations, acetaldehyde & ethylene oxide, acrylonitrile, and 1,3-butadiene posed significant cancer and non-cancer risks. The findings of this study highlight that the levels and patterns of HAPs in Seoul are mainly influenced by local sources (e.g., solvents, vehicular exhaust, and combustion) as well as long-range atmospheric transport, and their order of priority varies based on levels and associated risks.

Key words: VOCs, CAPs, BC, Particle-bound PAHs, Heavy metals, SIFT-MS

접수일 2023년 10월 19일
수정일 2023년 12월 18일
채택일 2023년 12월 19일

Received 19 October 2023
Revised 18 December 2023
Accepted 19 December 2023

[†]These two authors contributed equally to this work as co-first authors.

*Corresponding authors

Tel : +82-(0)52-217-2811
E-mail : sdchoi@unist.ac.kr

Tel : +82-(0)2-958-5821
E-mail : sblee2@kist.re.kr

1. 서론

경제성장으로 인해 삶의 질이 높아짐에 따라 건강과 직결된 환경문제에 대한 사회적 관심이 증가하고 있다. 특히, 각종 개발사업으로 인한 환경분쟁과 산업시설 주변의 건강피해에 대한 우려가 지속적으로 제기되고 있으며, 실제로 국내 주요 산업단지 근처 주민들의 암 발생률이 통계적으로 높은 상황이다(NIER, 2013). 그러므로 환경보건 관점에서 효과적이고 과학적인 배출원 관리가 요구되고 있다. 환경부는 환경보건법 시행령 제12조에 의거하여 환경영향평가 제도를 보완하고 개발사업 시행 전에 물리적 환경영향 이외에 인체건강에 대한 영향까지 평가하는 건강영향평가제도(Health Impact Assessment: HIA)를 도입하였다. 이처럼 환경관리의 패러다임이 오염물질의 절대농도 관리에서 인체 위해도 저감으로 변하고 있는 추세이다(Yeo *et al.*, 2016).

대기오염물질 중 인체 위해도 관리 차원에서 가장 중요한 물질은 유해대기오염물질(Hazardous Air Pollutants: HAPs)이다. HAPs는 주로 산업활동과 자동차 등에서 배출되므로 대도시와 산업도시에서 주목을 받고 있다(Baek and Jeon, 2013). 특히, 화학물질 사용 증가, 불완전 연소로 인한 배출, 비의도적인 합성, 폐기물 소각 의존, 노후 산업체 비산 배출 등으로 인해 HAPs 배출을 효과적으로 관리하기 어렵다. HAPs는 다른 매체(토양 또는 물)로 침적·이송되기 전에 호흡을 통해서 인체에 가장 먼저 직접적인 피해를 줄 수 있으므로 다른 매체에서의 유해물질보다 인체에 치명적인 영향을 미칠 수 있다(Baek and Jeon, 2013).

서울특별시인 인구밀도(15,650명/km²)가 국내에서 가장 높은 대도시로서(<http://kosis.kr/>), 인간활동(예: 자동차 배기가스)에 의한 다양한 종류의 HAPs 오염원이 존재한다. 환경부 국가미세먼지정보센터의 대기정책지원시스템(Clean Air Policy Support System: CAPSS)의 2017년 시도별 휘발성유기화합물(Volatile Organic Compounds: VOCs) 대기배출량은 경기도에서 가장 많았고(191,840 kg/y), 경상남도(96,277 kg/y),

울산(93,686 kg/y) 순이었으며, 서울은 중위권을 차지하였다(66,948 kg/y) (<https://www.air.go.kr>). 환경부 화학물질안전원의 화학물질 배출·이동량 정보(Pollutant Release and Transfer Register: PRTR)에 의하면 2017년 유해화학물질 대기배출량은 경기도에서 가장 많았고(15,247 tonne/y), 경상남도(7,305 tonne/y), 울산(6,812 tonne/y) 순이었으며, 서울은 하위권을 차지하였다(16 tonne/y) (<https://icis.me.go.kr/prtr>). 서울은 산업도시(예: 울산)보다 자체 배출영향이 상대적으로 작을 수 있지만, 인근 지역(인천과 경기도)과 국외 지역(중국과 북한)으로부터의 장거리 이동 영향이 크다(Song *et al.*, 2019; Kim *et al.*, 2012). 환경부는 HAPs 모니터링을 위해, 전국에 유해대기물질측정망(52개소), 광화학대기오염물질측정망(18개소), 대기중금속측정망(72개소)을 운영 중인데, 수도권(인천, 경기도, 서울)에는 유해대기물질측정소 12개소, 광화학대기오염물질측정소 8개소, 대기중금속측정소 17개소가 운영되고 있으므로 지역 규모와 인구수에 비해 HAPs 관련 측정소 개수가 다소 부족하다(MOE, 2022).

기존 선행 연구에서 서울을 대상으로 다환방향족탄화수소(Polycyclic Aromatic Hydrocarbons: PAHs) (Thang *et al.*, 2020; Park *et al.*, 2006), VOCs (Kim *et al.*, 2022, 2021b), 중금속(Park *et al.*, 2005; Choi and Kim, 2003) 등의 개별 HAPs에 대한 모니터링은 수행되었으나, 다양한 종류의 HAPs에 대한 동시 모니터링 연구는 부족한 상황이다. 국립환경과학원은 2013년부터 대도시를 중심으로 HAPs 집중 모니터링을 수행하였으며, 그중 서울을 대상으로 2013년 8월(여름), 2013년 11월(가을), 2014년 2월(겨울)에 세 지점(서울역, 구로구, 강남구)에서 각각 10일간 연속으로 대기시료를 채취하여, VOCs (1일 2회), 카보닐화합물(1일 2회), PAHs (1일 1회), 중금속(1일 1회)을 분석하였다(Kim *et al.*, 2021a; NIER, 2014). 또한, 2005년 2월(겨울), 2005년 5월(봄), 2005년 8월(여름)에 서울 두 지점(정동과 전농동)에서 각각 8일간 2시간 간격으로 대기시료를 채취하였으며, PAHs, VOCs, 알데하이드류(aldehyde)를 분석하였다(Han *et al.*, 2006). 이와 같

이 서울에서 다양한 HAPs를 동시 모니터링한 일부 연구가 수행되었으나, 여전히 고해상도 자료는 부족하다.

일반적으로 불완전 연소 과정에서 다양한 대기오염 물질이 동시에 배출되며 (Abaje *et al.*, 2020), 환경대기 중에서 이차반응과 다상반응 등을 통해 다양한 오염물질이 생성된다 (Kao, 1994). 그러므로 단일 HAPs 농도자료만으로는 대기질과 위해도를 종합적으로 파악하기 어렵다. 본 연구에서는 선행 연구 (Kim *et al.*, 2018)에서 제시한 서울시 우선순위 측정지점에서 VOCs, PAHs, 미세먼지 (PM₁₀, PM_{2.5}), 중금속, 블랙카본 (black carbon) 등을 측정하여 시계열 변화와 주요 오염원을 파악하였다. 또한, 개별물질의 위해성을 고려하여 우선관리대상물질을 제시하여 HAPs의 효과적인 관리방안 마련에 기여하고자 하였다.

2. 연구 방법

2.1 측정지점

적절한 측정지점을 선정하기 위해서 서울시의 HAPs 공간분포를 사전에 파악하였다. 본 연구진은 선행 연구에서 서울시를 대상으로 총 18개 인자 (인구밀도, 자동차등록대수, 대기오염물질별 배출량, 주요 배

출원 등)에 대한 분포지도를 작성하여, 서울시 면적 전체를 270개 격자로 나누고, 개별 격자에 대한 점수를 계산하여 우선순위 측정지역을 선정하였다 (Kim *et al.*, 2018). 이 연구에서는 우선순위 측정지역으로 동작구, 구로구, 강서구, 양천구 등을 제안하였다.

본 연구에서는 시료채취의 용이성, 인구수, 인구밀도를 고려하여 도심지역을 대표할 수 있는 양천구 도시대기측정소 (Air Quality Monitoring Station: AQMS)를 측정지점으로 선정하였다 (그림 1). AQMS에서 1.8 km 떨어진 지점에는 자동기상관측소 (Automatic Weather Station: AWS)가 위치하고 있다. 측정 장비는 3층 높이의 신정4동 문화센터 (현재 개울건강도서관 및 건강센터) 건물 옥상 측정소 내에 설치하였으며, 측정지점은 전형적인 주거지역으로, 남쪽 30 m 거리에 6층짜리 12세대 아파트 건물 1개를 포함하여 대부분 5층 이하의 빌라들이 모여 있는 주거시설 및 편의 시설 (어린이집, 마트 등)에 둘러싸여 있고, 인근에 이면도로가 있으며, 남쪽방향 직선거리 약 90 m 이내에 4차선 도로와 지하철 5호선 신정역이 있고, 북쪽 약 140 m 거리에 4차선 도로와 약 290 m 거리에 10차선 도로가 있으며, 동쪽과 서쪽에 각각 670 m와 550 m 거리에 7차선 도로들이 위치한다. 측정은 가을 (2016년 10월 27일~11월 10일), 겨울 (2017년 1월 25일~2월 2일), 봄 (2017년 5월 8일~5월 18일), 여름 (2017년 8월



Fig. 1. Locations of the sampling site, air quality monitoring station (AQMS), and automatic weather station (AWS) in Seoul, Korea.

14일~8월 21일)에 총 4회 실시되었다.

2.2 측정방법

본 연구의 측정대상물질은 VOCs, 카보닐화합물, 입자상 다환방향족탄화수소 (particle-bound PAHs: pPAHs), PM₁₀, PM_{2.5}, 블랙카본, 중금속이다. 각 오염물질 측정에 사용된 기기 정보를 표 1에 나타내었다. VOCs와 카보닐화합물 분석을 위해, 별도의 시료포집과 전처리 과정이 필요 없는 선택적이온질량분석기 (Selected Ion Flow Tube-Mass Spectrometry: SIFT-MS) (Voice200, Syft Technologies, New Zealand)를 사용하였으며, 분리가 어려운 물질(예: ethylbenzene과 xylenes)의 경우에는 농도합으로 나타내었다. pPAHs 측정에는 광전자 에어로졸 센서(Photoelectric Aerosol Sensor: PAS) (PAS 2000, EcoChem, USA)를 사용하였다. 이 기기는 자외선에 의해 유기분자에서 방출된 전자를 광전자 에어로졸 센서로 측정하여 3개 이상의 고리로 구성된 pPAHs를 측정한다(Kim *et al.*, 2015; Dunber *et al.*, 2001; Burtscher, 1992). 블랙카본 측정을 위해서는 입자의 광 흡수(감쇠)를 통해 작동하는 에탈로미터(aethalometer, AE42 dual-wavelength & AE51, Magee Scientific, USA)를 이용하였다. 블랙카본을 측정하기 위해서 동일 회사의 두 기기 모델을 선택적으로 사용하였으며, 각 결과는 높은 상관성을 보였다. PM₁₀과 PM_{2.5} 질량농도는 단일 입자의 산란광의 강도로부터 입자의 크기를 추정하는 광학 입자계수기(Optical Particle Counter: OPC, Model 1.109, GRIMM Aerosol Technik, Germany)로 측정하였다. 봄철에는 OPC로 PM₁₀과 PM_{2.5}를 측정하는 대신에

SidePak™ (AM 510, TSI, USA)을 이용하여 PM_{2.5} 농도를 측정하였다. 중금속의 경우 Sequential Sampler (PMS-104, APM Engineering, Korea)를 이용하여 주중/주말로 구분하여 하루 3시간 간격 8회 또는 24시간 1회 포집한 PM₁₀ 입자 시료를 미국 사막연구소(Desert Research Institute: DRI)에서 보유한 X선 형광분석기(X-ray fluorescence spectrometer: XRF, Epsilon 5, Malvern Panalytical, United Kingdom)로 분석하였다. 도시대기측정소의 기체상 기준성대기오염물질(Criterial Air Pollutants: CAPs)인 NO, NO₂, CO, SO₂, O₃ 농도는 양천구 도시대기측정소 자료이다.

2.3 기존 분석 방법과의 비교

본 연구에서 SIFT-MS를 이용하여 분석한 VOCs와 카보닐화합물 결과의 신뢰도를 확인하기 위하여 실험실 장비로 분석한 결과와 비교하였다. VOCs와 카보닐화합물 시료채취와 수동 분석을 위해 미국환경청(United States Environmental Protection Agency: US EPA)의 TO-17과 TO-11A 방법을 사용하였다. 동일한 장소에서 SIFT-MS를 가동하고 동시에 시료채취를 진행하였다. VOCs 시료는 세 종류의 흡착제(Carbotrap B, Carbotrap C, Carbotrap sieve)가 충전된 고체흡착관(Carbotrap 300, Supelco, USA)으로 채취하였으며, 총 16개 시료를 열탈착(Thermal Desorption: TD, UNITY Series 2, Markes, UK)-기체크로마토그래피/질량분석기(Gas Chromatography/Mass Spectrometer: GC/MS, 7890B/5975A, Agilent, USA)로 분석하였다. 카보닐화합물은 DNPH 카트리지로 채취하여 총 6개 시료를 고속액체크로마토그래피(High Perform-

Table 1. Details of instruments used for measuring individual target compounds.

Target compound	Instrument	Model and maker	Time interval
Volatile organic compounds	SIFT-MS	Voice 200, Syft Technologies	1 min
Carbonyl compounds			
Particle-bound PAHs	PAS monitor	PAS 2000, EcoChem	12 sec
Black carbon	Aethalometer	AE42 and AE51, Magee Scientific	1 min
PM ₁₀ , PM _{2.5}	Optical particle counter	Model 1.109, Grimm Aerosol Technik	1 min
PM _{2.5}	SidePak™	AM 510, TSI	1 min
Heavy metal	PM ₁₀ sequential sampler	PMS-104, APM Engineering	3 or 24 h

mance Liquid Chromatography: HPLC, YL9100, Young Lin Instrument Co., South Korea)를 사용하여 분석하였다. 구체적인 기기분석 조건과 정도관리 내용은 이전 연구에 제시되었다(Kim *et al.*, 2022; NIER, 2020).

SIFT-MS로 분석 가능한 물질을 기준으로 16종 VOCs와 8종 카보닐화합물의 분석 방법별 농도를 비교하였다. 두 집단의 Pearson 상관계수가 0.5 이상이며 통계적으로 유의한($p < 0.05$) 물질은 VOCs 중에서는 toluene, ethylbenzene & xylenes, 카보닐화합물 중에서는 hexaldehyde였다. 이 외 물질들은 통계적인 차이를 보였거나 시계열 변화의 상관성이 낮았다. 반면, 선행 연구에서 SIFT-MS와 GC/MS를 이용하여 8종 VOCs 표준물질을 동시 분석한 결과, 물질별 농도 차이는 약 1 ppb 이내였고 상관계수는 0.99 이상이었다(Shin *et al.*, 2021). SIFT-MS, TD-GC/MS, 양전자전이-질량분석기(Proton Transfer Reaction-Mass Spectrometer: PTR-MS)를 이용하여 6종 VOCs 표준물질을 동시 분석한 결과, 측정오차 범위가 장비별로 각각 20%, 50%, 20%였다(Lourenço *et al.*, 2017). 또한, GC/MS를 이용하여 흡착관과 캐니스터 내 24종 VOCs 표준물질을 반복 분석한 오차범위는 각각 30%와 10%로서(Baek *et al.*, 2016), 캐니스터의 측정오차 범위가 SIFT-MS를 이용한 60종 VOCs 표준물질의 측정오차 범위(10%)와 동일하였다(Son *et al.*, 2018). 즉, 실험실 내에서 두 장비를 이용하여 표준물질을 분석했을 때는 오차가 작았지만, 야외에서 환경대기를 측정할 경우에는 분석뿐만 아니라 시료채취 방법이 다르므로 현장 상황에 따라서 큰 측정오차가 발생할 수 있는 것으로 추정된다.

최근 국내에서 SIFT-MS를 이용한 현장 모니터링 연구에서는 산업단지의 오염물질별 공간분포를 파악하였다(Choi *et al.*, 2023; Yu *et al.*, 2022; Youn *et al.*, 2020). 이러한 연구를 통해서 실시간 분석을 통한 공간 분포 파악과 배출원 추적의 장점을 확인하였으나, 기존 GC/MS 분석법과 비교하여 물질별로 농도 차이가 클 수 있으며 다수 지점에서 장시간 동시 측정이 어렵다.

2.4 위해성평가

HAPs 중에서 국내 대기환경기준이 설정된 물질은 benzene과 납(Pb)뿐이므로(MOE, 2022), 실제로 환경대기에서 검출되는 HAPs의 농도 수준의 높고 낮음을 판단하기 어렵고, 농도 수치만으로 우선순위 관리 대상물질을 선정하기 어렵다. 인체 위해성 차원에서 HAPs를 관리하기 위해서는 위해성평가를 수행할 필요가 있다. 인체 위해성평가를 위해서는 먼저 개별 HAPs의 농도, 호흡률, 몸무게, 노출 기간 등을 이용하여 일일평균노출량을 산정한다. 발암물질의 경우에는 발암잠재력을 이용하여 초과발암위해도(Cancer Risk: CR)를, 비발암물질의 경우에는 독성참고치와 일일평균노출량으로 유해지수(Hazard Quotient: HQ)를 산정한다(NIER, 2009a). 현재 US EPA는 호흡노출의 경우에는 발암잠재력을 사용하지 않고 단위위해도(Inhalation Unit Risk: IUR, per $\mu\text{g}/\text{m}^3$)를 노출농도(실제 환경대기 농도(C , $\mu\text{g}/\text{m}^3$)와 노출 시간을 고려)에 곱하여 위해도를 산정한다(US EPA, 2009). 예를 들어, benzene의 단위위해도는 7.8×10^{-6} per $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 이며, 독성참고치(Reference Concentration: RfC, $\mu\text{g}/\text{m}^3$)는 3×10^{-5} $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 인데(https://iris.epa.gov/ChemicalLanding/&substance_nmbr=276), 이 두 독성수치의 단위는 대기 농도의 역수이거나 대기 농도와 동일하다. 따라서 노출농도(급성 노출인 경우에는 식 (1)과 같이 환경대기 농도를 그대로 사용)에 단위위해도를 곱하거나 식 (2)와 같이 독성참고치로 나누면 초과발암확률과 유해지수를 계산할 수 있다.

$$\text{Cancer Risk (CR)} = C \times \text{IUR} \quad (1)$$

$$\text{Hazard Quotient (HQ)} = C/\text{RfC} \quad (2)$$

국내 선행 연구에서는 환경대기 농도에 단위위해도를 곱하거나 독성참고치를 나눈 값을 위해가중지수로 정의하였다(Baek *et al.*, 2020). 실제로 이 결과는 위에서 언급한 급성 노출을 가정하고 위해성평가를 수행한 결과와 동일하다. 이 방법을 사용하면 발암물질 만성 노출과 관련된 인자를 고려하지 않고 환경대기 농도와 단위위해도만으로 최대한 간단히 물질별 발암위

해도를 산정하여 우선순위 관리대상물질을 선정할 수 있다. 본 연구에서는 초과발암위해도와 유해지수를 발암 및 비발암위해가중지수로 간주하였으며, 측정기간 평균 온도 조건(11.5°C)으로 환산한 측정기간 전체 산술 평균 농도를 사용하였다. 단위위해도와 독성참고치는 US EPA의 Integrated Risk Information System (IRIS) 자료를 우선적으로 사용하였고 California EPA (CalEPA)와 Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR) 자료도 보조로 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 연구대상물질의 계절변화

본 연구에서 측정한 대기오염물질 농도의 계절변화를 확인하기 위해 VOCs, 입자상 대기오염물질, 중금속, CAPs의 시간별 농도에 대한 계절 평균, 표준편차, 범위를 표 2에 나타내었으며, 주요 물질을 선정하여 계절별 상자그림을 작성하였다(그림 2). 대부분의 VOCs 농도는 겨울과 봄에 높았는데(표 2), 이는 이전 서울 VOCs 연구 결과와 유사하였으며(Kim *et al.*, 2022), 겨울철 북서풍(중국과 북한 영향)과 봄철 남풍(인근 산업단지 영향)이 우세하였고 풍속이 약할 때 VOCs 농도가 높았다(그림 3). Ethyl chloride & 1,1-dichloroethane, styrene, trichloroethylene, carbon tetrachloride 농도는 여름에 상대적으로 높았는데, 해당 기간에 인근 산업시설과 주거/상업지역에서의 유기용제 영향이 우세했을 것으로 추정된다(Kim *et al.*, 2021b). Formaldehyde 농도는 여름철에 가장 높았고 겨울철에 가장 낮았다. 일반적으로 formaldehyde 농도는 광화학 반응과 용매 및 연료 휘발로 인해 여름에 높다(Ho *et al.*, 2002). 반면, 불완전 연소에 의해 주로 배출되는 benzene 농도는 겨울에 확연하게 높았다(Hsu *et al.*, 2018).

입자상 물질인 pPAHs, 블랙카본, PM₁₀ 농도는 화석 연료(석탄, 석유, 천연가스) 사용량이 많고 대기가 안정한 가을·겨울철에 높았다. 일반적으로 입자상 물질 농도는 겨울과 봄에 높지만, 본 연구에서는 계절마다

1~2주 정도만 측정했으므로 계절 대표성이 다소 부족하여(예: 봄 시료를 5월 중순에 채취함) pPAHs, 블랙카본, PM₁₀ 평균 농도가 가을철에 가장 높았다. pPAHs의 농도는 봄에 가장 낮았으며, 환경부 유해대기물질측정소 중에서 양천구와 가장 가까운 서울역측정소에서도 7종 PAHs 농도가 봄철에 가장 낮았다(MOE, 2018, 2017). 기체상 기준성대기오염물질인 NO_x (NO + NO₂) 농도는 겨울 > 늦가을 > 늦봄 > 여름 순서로 높았으므로 화석연료 사용량을 반영하였다. O₃ 농도는 봄철에 가장 높았으나, 여름과 가을철에도 고농도 사례가 빈번하게 발생하였다.

3.2 계절별 상관분석

배출원 추정을 위해 주요 물질 간의 계절별 상관성을 분석하였다(표 3). 본 연구에서 측정한 대부분의 오염물질 자료가 정규분포를 따르지 않았으므로(Normality test, $p < 0.05$), 피어슨(Pearson) 상관분석이 아닌 스피어만(Spearman) 상관분석을 실시하였다.

모든 계절(가을, 겨울, 봄, 여름)에서 benzene은 블랙카본(0.75, 0.63, 0.65, 0.75)과 CO(0.76, 0.69, 0.70, 0.65)와, 블랙카본은 CO(0.86, 0.84, 0.83, 0.83)와 PM_{2.5}(0.74, 0.78, 0.87, 0.73)와 각각 상관성이 높았으므로 연소 영향(차량배출 등)을 크게 받은 것으로 추정된다(Collivignarelli *et al.*, 2020). NO₂는 여름을 제외한 나머지 계절에서 O₃와 높은 음의 상관성을 보였으며(-0.85~-0.55), 겨울을 제외한 나머지 계절에서 SO₂와 양의 상관성이 높았다(0.35~0.50). 서울에서 NO_x는 대부분 도로이동오염원, 비도로이동오염원, 비산업 연소에서 배출되고 SO_x는 90% 이상 비산업 연소에서 배출되므로(NIER, 2019), 두 물질의 공통적인 배출원(상업, 주거, 공공목적의 연소) 영향을 받은 것으로 해석된다. 반면, 겨울에는 편서풍 영향으로 서울 인근지역 또는 중국과 북한의 산업단지에서 배출된 SO₂가 측정지점으로 이동했을 가능성이 높다. pPAHs는 블랙카본, CO, NO(NO₂)와 모든 계절에 높은 상관성을 보였으므로 해당 물질은 모두 유사한 오염원(예: 연소 활동)에서 배출된 것으로 판단된다.

Table 2. Seasonal concentrations (mean \pm standard deviation and range) of VOCs, particles, heavy metals, and CAPs measured in this study.

	Fall		Winter		Spring		Summer	
	Mean \pm SD ¹⁾	Range	Mean \pm SD	Range	Mean \pm SD	Range	Mean \pm SD	Range
Benzene	0.29 \pm 0.16	0.02~0.98	0.82 \pm 0.40	0.38~4.40	0.32 \pm 0.21	0.01~1.08	0.24 \pm 0.13	0.01~0.69
Carbon tetrachloride	0.49 \pm 0.29	0.13~2.47	0.61 \pm 0.25	0.33~1.53	1.11 \pm 0.60	0.37~6.45	1.17 \pm 0.39	0.45~2.93
Chloroform & Dichloromethane & Tetrachloroethane	2.11 \pm 1.25	0.46~9.86	3.30 \pm 1.23	1.83~7.85	3.18 \pm 1.60	1.10~12.7	2.35 \pm 0.98	0.82~6.05
1,1-Dichloroethylene & 1,2-Dichloroethylene	0.52 \pm 0.28	0.17~2.08	0.80 \pm 0.26	0.46~1.74	0.88 \pm 0.53	0.29~5.26	0.68 \pm 0.42	0.09~4.13
Ethyl chloride & 1,1-Dichloroethane	6.31 \pm 3.77	1.15~20.9	7.54 \pm 3.92	2.87~20.5	8.37 \pm 3.54	2.78~23.9	11.9 \pm 3.89	5.03~25.2
Ethylbenzene & Xylenes	1.46 \pm 1.23	0.16~11.1	4.72 \pm 1.03	2.44~8.03	6.03 \pm 2.61	1.95~26.6	1.92 \pm 0.67	0.69~3.93
Styrene	0.13 \pm 0.17	0.01 ²⁾ ~2.43	0.29 \pm 0.12	0.12~0.66	0.32 \pm 0.17	0.07~0.92	0.43 \pm 0.23	0.12~1.92
Tetrachloroethylene	0.07 \pm 0.09	0.01 ²⁾ ~0.91	0.14 \pm 0.09	0.01 ²⁾ ~0.44	0.13 \pm 0.12	0.01 ²⁾ ~0.81	0.10 \pm 0.14	0.01 ²⁾ ~0.87
Toluene	2.51 \pm 2.36	0.35~22.6	4.80 \pm 3.75	1.43~26.8	4.66 \pm 4.81	1.06~51.5	2.66 \pm 2.02	0.48~11.8
1,1,1-Trichloroethane & 1,1,2-Trichloroethane	1.00 \pm 0.69	0.35~6.61	2.19 \pm 0.45	1.48~3.49	1.39 \pm 0.69	0.57~6.11	0.92 \pm 0.85	0.01 ²⁾ ~6.59
Trichloroethylene	0.19 \pm 0.17	0.01 ²⁾ ~0.94	0.30 \pm 0.26	0.04~1.89	0.39 \pm 0.26	0.02~1.36	0.41 \pm 0.32	0.07~2.09
Vinyl chloride & 1,2-Dichloroethane	0.47 \pm 0.43	0.04~2.36	0.54 \pm 0.28	0.21~1.84	1.14 \pm 0.91	0.29~9.75	0.09 \pm 0.20	0.01 ²⁾ ~1.55
Formaldehyde	6.06 \pm 2.33	1.25~13.2	0.69 \pm 0.27	0.23~1.45	3.71 \pm 1.08	2.13~16.5	6.62 \pm 4.57	0.32~15.2
Acrylonitrile	1.85 \pm 0.89	0.69~7.44	2.80 \pm 1.13	1.34~6.48	1.73 \pm 0.75	0.51~4.93	2.31 \pm 0.75	1.05~4.68
pPAHs (ng/m ³)	21.1 \pm 14.9	3.65~83.0	18.6 \pm 16.1	3.68~89.9	5.79 \pm 4.01	0.59~21.1	10.2 \pm 5.88	0.42~30.3
Black carbon	1.81 \pm 0.90	0.49~4.44	1.86 \pm 1.08	0.64~5.05	0.58 \pm 0.31	0.20~1.90	0.94 \pm 0.54	0.12~2.55
PM ₁₀ (OPC)	38.2 \pm 20.7	9.50~107	30.7 \pm 16.7	11.7~79.6	NA ³⁾		12.8 \pm 10.6	1.96~47.2
PM _{2.5} (OPC)	35.3 \pm 20.7	8.66~104	25.5 \pm 14.8	5.86~79.0	NA		11.4 \pm 9.94	1.48~45.7
PM _{2.5} (SidePak)	NA		NA		37.5 \pm 30.6	2.25~152	NA	
Lead	14.6 \pm 5.80	4.13~25.1	18.4 \pm 14.7	8.36~46.8	23.9 \pm 8.52	13.8~34.9	7.77 \pm 10.2	1.09~43.8
Nickel	1.34 \pm 0.98	0.01 ²⁾ ~4.31	1.50 \pm 1.19	0.47~3.66	5.17 \pm 1.35	3.37~6.92	1.39 \pm 1.14	0.07~3.83
Arsenic	NA		5.02 \pm 2.39	2.42~8.18	3.24 \pm 0.94	1.61~4.05	1.61 \pm 2.07	0.01 ²⁾ ~6.25
NO	18.5 \pm 24.5	2.00~126	45.6 \pm 45.7	6.00~248	12.3 \pm 8.02	2.00~57.0	7.56 \pm 5.71	1.00~26.0
NO ₂	34.8 \pm 14.0	10.0~75.0	35.1 \pm 14.2	13.0~79.0	31.5 \pm 10.3	13.0~60.0	24.2 \pm 10.5	8.00~62.0
NO _x (NO + NO ₂)	53.3 \pm 35.2	12.0~186	80.7 \pm 57.9	22.0~323	43.9 \pm 15.5	15.0~108	31.7 \pm 13.5	9.00~84.0
CO (ppm)	0.53 \pm 0.15	0.30~0.90	0.69 \pm 0.27	0.40~1.60	0.46 \pm 0.11	0.30~0.80	0.34 \pm 0.09	0.20~0.60
O ₃	17.8 \pm 13.0	1.00~60.0	10.5 \pm 8.35	2.00~31.0	26.5 \pm 14.7	2.00~69.0	14.4 \pm 11.3	1.00~65.0
SO ₂	3.66 \pm 1.13	2.00~9.00	5.13 \pm 1.02	3.00~8.00	5.96 \pm 1.38	4.00~15.0	2.52 \pm 0.86	2.00~6.00

¹⁾Standard deviation, ²⁾less than 0.01, ³⁾Not available.

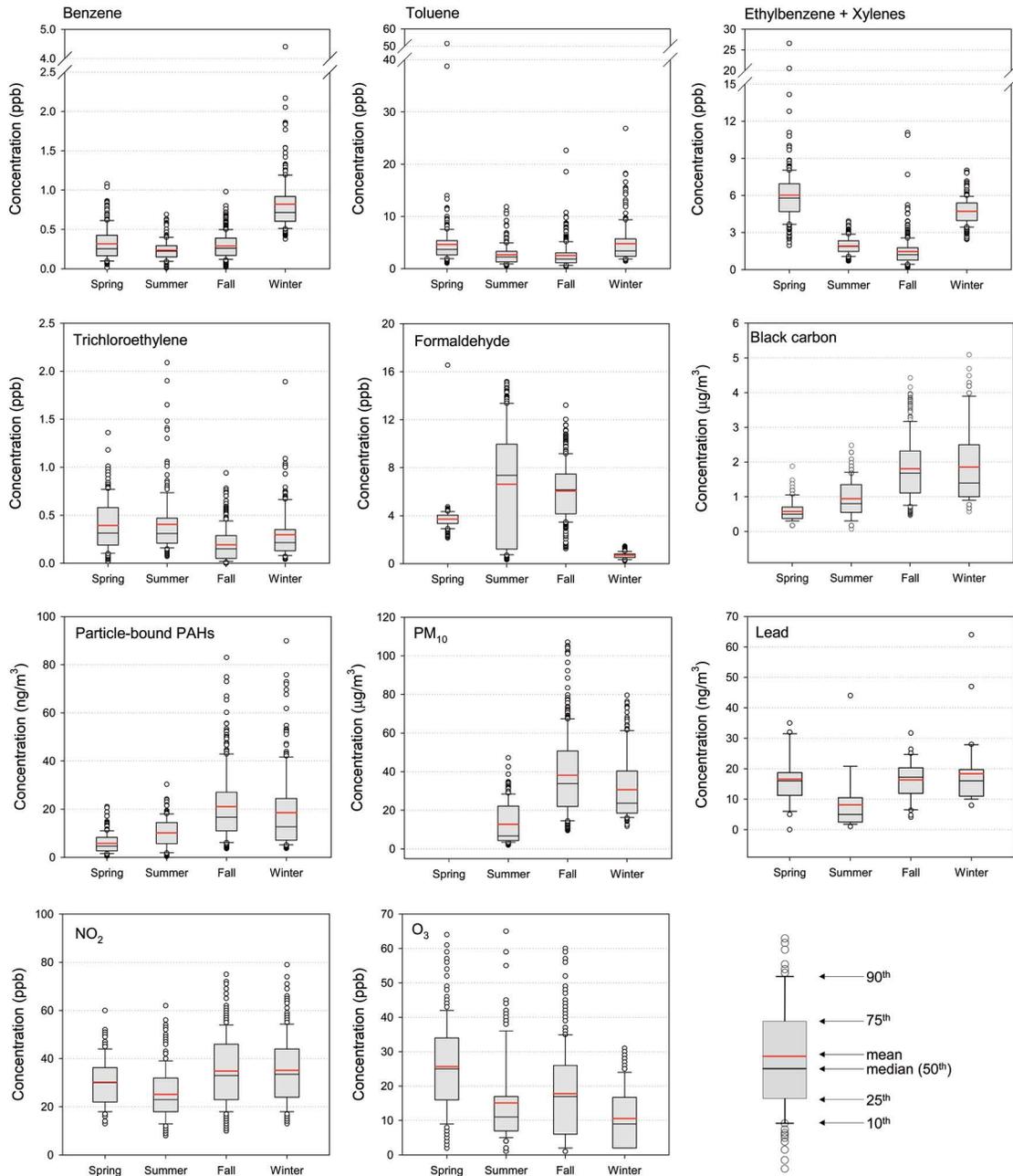


Fig. 2. Seasonal variations in concentrations of the selected air pollutants measured in this study.

Toluene은 benzene과 달리 겨울보다 다른 계절에 acetone, carbon tetrachloride, ethylbenzene & xylenes, ethyl chloride & 1,1-dichloroethane, styrene, trichloro-

ethylene과 높은 상관성을 보였으므로 유기용제 영향을 받은 것으로 보인다(Kim *et al.*, 2021b).

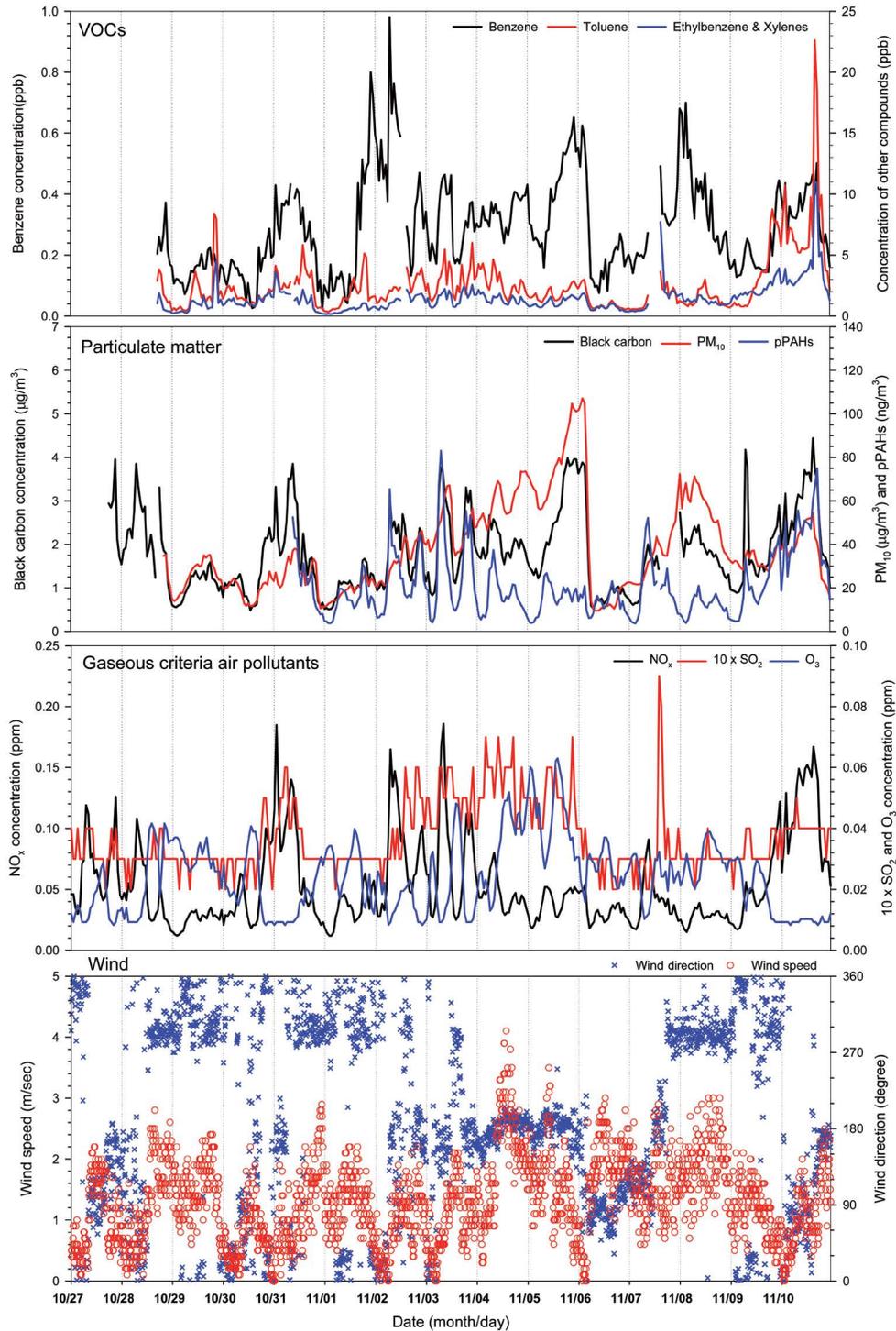


Fig. 3. Hourly concentrations of VOCs, particulate matter, and gaseous CAPs measured during the fall period (October 27~November 10, 2016). Wind speed and direction data were collected from the Yangcheon-gu AWS in Seoul, Korea.

Table 3. Spearman correlation coefficients among the selected air pollutants in each season.

	Fall	Winter	Spring	Summer
Benzene vs. Black carbon	0.75**	0.63**	0.65**	0.75**
Benzene vs. CO	0.76**	0.69**	0.70**	0.65**
Black carbon vs. CO	0.86**	0.84**	0.83**	0.83**
Black carbon vs. PM _{2.5}	0.74**	0.78**	0.87**	0.73**
NO ₂ vs. O ₃	-0.74**	-0.85**	-0.55**	0.02
NO ₂ vs. SO ₂	0.50**	0.07	0.37**	0.35**
pPAH vs. Black carbon	0.65**	0.50**	0.61**	0.54**
pPAH vs. CO	0.53**	0.64**	0.44**	0.35**
pPAH vs. NO (NO ₂)	0.83** (0.84**)	0.83** (0.85**)	0.16* (0.60**)	0.86** (0.48**)
Toluene vs. Acetone	0.70**	0.64**	0.73**	0.77**
Toluene vs. Carbon tetrachloride	0.47**	0.25**	0.81**	0.66**
Toluene vs. Ethylbenzene & Xylenes	0.78**	0.38**	0.41**	0.73**
Toluene vs. Ethyl chloride & 1,1-Dichloroethane	0.48**	0.22**	0.66**	0.69**
Toluene vs. Styrene	0.66**	0.58**	0.87**	0.69**
Toluene vs. Trichloroethylene	0.70**	0.47**	0.76**	0.66**

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

3. 3 실시간 측정 결과

사계절 중에서 측정지점의 오염특성을 가장 대표할 수 있는 가을철을 선정하여 실시간 농도 (주요 물질)와 기상 (풍향, 풍속) 자료를 해석하였다 (그림 3). 특히, pPAHs, 블랙카본, PM₁₀의 평균 농도가 가을철에 높았다. 풍속과 풍향 자료는 양천구 AWS의 10분 평균 자료이며 (그림 1), 그 외 항목은 1시간 평균 자료이다. 대표적인 VOCs인 benzene, toluene, ethylbenzene, xylenes (BTEX)의 시계열 자료는 통계적으로 양의 상관성을 보였으며 (Spearman correlation, $p < 0.01$) 시차가 0일 때 교차상관계수도 가장 크므로, BTEX는 비슷한 배출원의 영향을 동시에 받은 것으로 추정된다. 예를 들어, 11월 10일 동일 시간대에 toluene과 ethylbenzene & xylenes의 농도 급증은 유기용제 영향으로 판단된다. 유기용제와 자동차 영향을 파악하기 위해 빈번하게 사용되는 toluene/benzene (T/B) 진단비에 의하면 (Kim *et al.*, 2021b) (특히, T/B 진단비가 10 이상일 경우 강한 유기용제 영향으로 추정함), 가을철 확인한 유기용제 영향을 확인하였다 (9.99 ± 8.43) (그림 3).

입자상 물질별 시계열 경향도 대체로 유사하였다. 블랙카본, PM₁₀, pPAHs는 모두 양의 상관성을 보였으며 (Spearman correlation, $p < 0.01$), pPAHs는 PM₁₀

보다 (0.13) 블랙카본과 상관성이 높았다 (0.73). 이러한 이유는 PAHs와 블랙카본이 주로 유기물질의 연소에 의해 발생하지만 (Zhang *et al.*, 2016), PM₁₀ 상당량은 탄소뿐만 아니라 이온으로 구성되어 있기 때문이다 (Hama *et al.*, 2018). 11월 5일 PM₁₀ 농도가 급격히 증가하여 11월 5일 21시부터 6일 3시까지 24시간 평균 기준인 100 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 를 초과하였다. 해당 시간대의 평균 풍속은 1.5 m/s로서 비교적 낮았고, 동풍 (104°)이 우세하였다. 대기 안정화로 인해서 혼합고가 낮아져서 주변 배출원의 영향이 우세할 수 있지만, 다른 물질과 달리 연소 과정에서 주로 배출되는 블랙카본과 benzene 농도가 함께 상승하였다. 또한, 해당 기간의 3일 역궤적 (<https://www.arl.noaa.gov/hysplit/>)은 중국 상하이에서의 영향을 보였으며, 서울의 모든 도시대기측정망에서 동일한 시간대에 고농도 PM₁₀이 확인되었다 (<https://www.airkorea.or.kr>).

기체상 CAPs인 NO_x (NO + NO₂)와 SO₂는 전반적으로 비슷한 추세를 보였으며 양의 상관성 ($r = 0.40$, Spearman correlation, $p < 0.01$)을 보였다. 이 결과는 상업, 주거, 공공목적의 연료 연소효과가 강하게 나타났다는 것을 의미한다. O₃는 SO₂와 약한 음의 상관성 (-0.10)을 보였고, NO_x와는 강한 음의 상관성 (-0.83)

을 보였다. O_3 는 VOCs와 NO_x 의 대기 중 화학반응을 통해 생성되므로, O_3 와 NO_x 는 일반적으로 음의 상관관계를 보인다(Yoo *et al.*, 2015). O_3 를 제외한 기체상 CAPs와 PM_{10} , 블랙카본, pPAHs, BTEX는 모두 서로 양의 상관성을 보였다($p < 0.05$). 전반적으로 서울은 유기용제, 자동차, 비산업 연소 영향과 같이 일반적인 도심지역의 대기오염 특성을 보였지만, PM_{10} 농도가 가장 높았던 기간처럼 중국으로부터의 장거리 이동 영향도 확인되었다.

3.4 측정대상물질의 일변화

측정대상물질의 전체 시간별 자료를 바탕으로 상자그림을 작성하고 일변화를 분석하였다(그림 4). BTEX를 포함한 대표적인 VOCs 7종 중에서 benzene의 일변화가 가장 뚜렷하였다. Benzene은 오전 7시 이후에 평균 농도와 변동폭이 함께 증가하였고, 18시 이후 농도가 감소하는 경향을 보였다. 출근시간대(6~9시)에 농도가 증가하는 경향성을 보였는데, 이는 차량배출이 증가하고 대기 안정도가 높은 시간대이기 때문이다. Trichloroethylene은 오후 시간대(15~17시)에 증가하는 경향을 보였다. 이 물질은 자동차나 금속 산업에서 세정제로 사용되며, 페인트와 가정용품(접착제, 가구, 전자장비) 제조에 사용되므로(Lee *et al.*, 2003), 오후 시간대 시료채취지점 주변의 제조업체, 정비소, 건축현장 등의 영향일 수 있다.

입자상 물질은 VOCs에 비해서 일중 변동이 뚜렷하게 나타났고, 특히 pPAHs 농도가 출근시간대에 크게 증가하였다. 퇴근시간대(17~20시)에도 농도가 증가하였으나, 출근시간대보다는 증가폭이 작았다. 출근 시간대와 비교하여 대기 안정도가 낮아진 결과로 추정된다. 실제로 2016년과 2017년 서울시 교통량 조사 자료에 의하면(<https://data.seoul.go.kr/>), 출근과 퇴근 시간대의 교통량은 큰 차이가 없었다. 블랙카본도 출근시간대에 농도 증가를 보였는데, pPAHs에 비해서 확연한 차이를 보이지는 않았다. PM_{10} 도 출근시간대에 다소 증가한 경향을 보였으나, 뚜렷한 일변화를 보이지 않았으므로 자동차 배출영향을 비교적 적게 받

은 것으로 보인다.

기체상 CAPs 중에서도 도심지역 차량배출의 영향을 가장 많이 받는 NO_2 와 CO(그림 제시하지 않음)는 출퇴근시간에 농도가 상승하는 경향을 보였다. SO_2 도 출근시간에 증가하는 경향을 보였으나 다른 물질에 비해 농도수준이 낮고(0.01 ppm 미만) 일변화가 적었다. O_3 는 일사량이 적고 NO 농도가 높은 출근시간대에는 낮은 농도를 보였고, 일사량이 많은 오후에 농도가 증가하여 전형적인 광화학반응에 의한 2차생성 영향을 보였다(Shin and Song, 2017).

3.5 위해도 산정 결과

발암·비발암 위해성을 고려한 물질별 위해도 순위를 표 4와 5에 나타내었다. SIFT-MS에서 분리되지 않는 물질의 경우, 물질별 비율을 다르게 적용하여 농도를 산정하고 위해성평가를 실시하였다. 우선 서울에서 수행한 기존 VOCs 연구와 측정망 자료를 바탕으로 물질별 비율(1,2-dichloroethane 66%, vinyl chloride 34%; 1,1-dichloroethane 2%, ethyl chloride 98%; ethylbenzene 39%, xylenes 61%; 1,1,1-trichloroethane 40%; 1,1,2-trichloroethane 60%)을 산정하였으며(Kim *et al.*, 2022, 2021b; MOE, 2018, 2017; NIER, 2014; Kim *et al.*, 2012; Anthwal *et al.*, 2010), 물질별 비율 산정이 어려운 경우에는 보수적인 위해성평가 차원에서 개별 물질의 비율을 100%로 가정하거나 물질 수에 맞게 균등하게 비율을 할당하였다. 최종적으로 미분리 물질들의 비율을 고려하여 산정한 위해도를 바탕으로 물질별 순위를 나열하였다(표 4와 5). 한편, 물질별로 단위 위해도나 독성참고치가 보고되지 않은 경우가 있으므로 두 표에 제시한 오염물질 목록이 상이하

Acetaldehyde & ethylene oxide의 발암위해도가 가장 높았으며(7.4E-3), 다음으로 chloroform & dichloromethane & tetrachloroethane (3.8E-4), acrylonitrile (3.3E-4), formaldehyde (7.4E-5), 1,1,1-trichloroethane & 1,1,2-trichloroethane (7.4E-5), naphthalene (6.1E-5), 1,3-butadiene (5.9E-5) 순으로 높았다. Acetaldehyde & ethylene oxide (22순위), acrylonitrile (19순위), form-

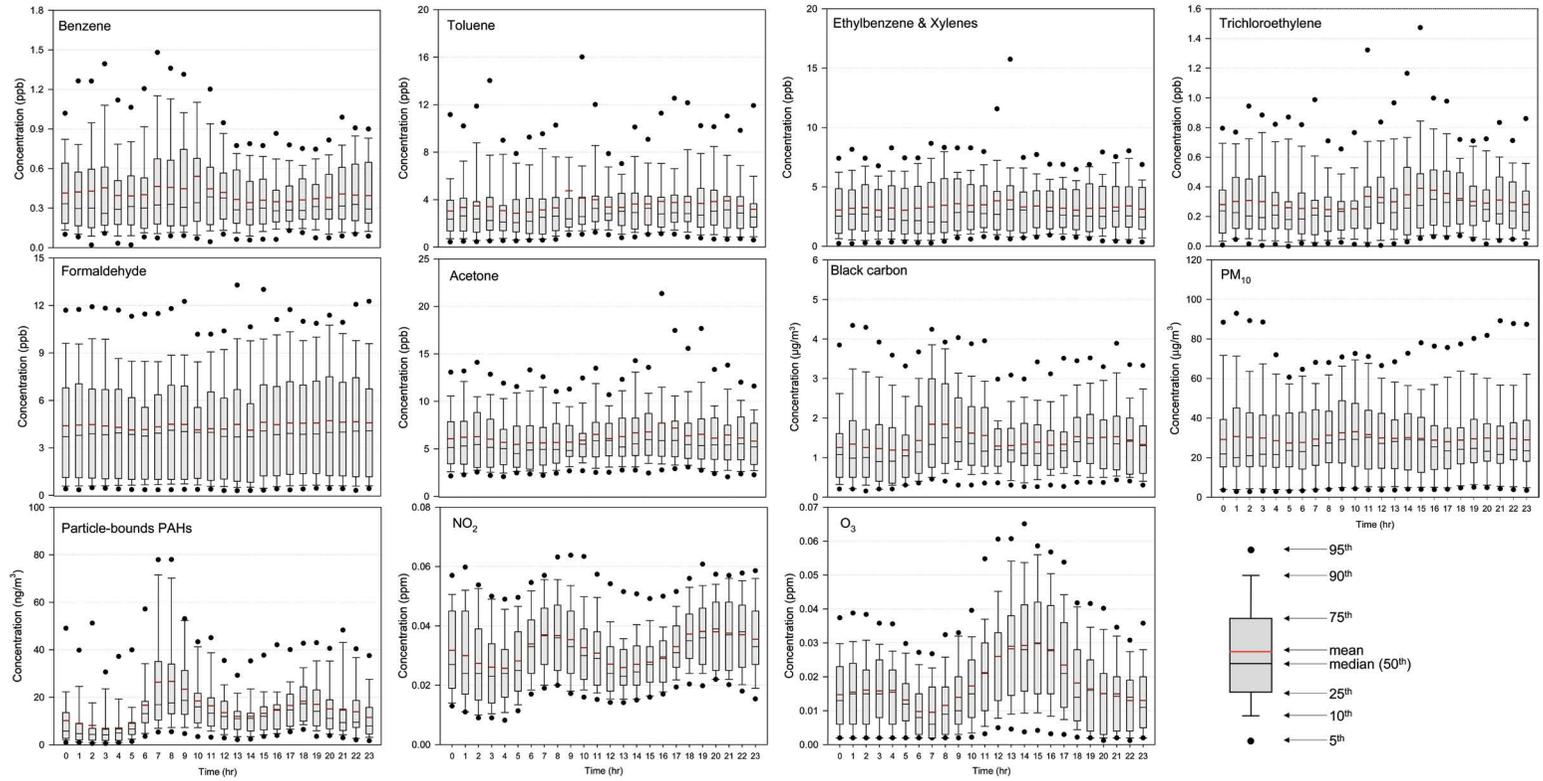


Fig. 4. Diurnal variations of selected VOCs, particulate pollutants, and gaseous criteria air pollutants throughout the entire measurement period.

Table 4. Mean concentration, concentration rank, cancer risk, and details of inhalation unit risk (IUR) for carcinogens.

No.	Chemicals (Compound A & B & C)	Mean concentration ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) ^e	Concentration rank	Inhalation Unit Risk (IUR) and references						Cancer risk			
				Compound A		Compound B		Compound C		a ^a	b ^b	c ^c	d ^d
1	Acetaldehyde & Ethylene oxide	4.96	22	2.2E-6	IRIS	3.0E-3	IRIS			1.1E-5	1.5E-2		7.4E-3
2	Chloroform & Dichloromethane & Tetrachloroethane	14.1	6	2.3E-5	IRIS	1.0E-8	IRIS	5.8E-5	CalEPA	3.3E-4	1.4E-7	8.2E-4	3.8E-4
3	Acrylonitrile	4.84	19	6.8E-5	IRIS					3.3E-4			
4	Formaldehyde	5.69	12	1.3E-5	IRIS					7.4E-5			
5	1,1,1-Trichloroethane* & 1,1,2-Trichloroethane	7.67	8			1.6E-5	IRIS				1.2E-4		7.4E-5
6	Naphthalene	1.80	33	3.4E-5	CalEPA					6.1E-5			
7	1,3-Butadiene	1.98	30	3.0E-5	IRIS					5.9E-5			
8	1,2-Dichloroethane & Vinyl chloride	1.94	31	2.6E-5	IRIS	8.8E-6	IRIS			5.0E-5	1.7E-5		3.9E-5
9	Carbon tetrachloride	5.18	16	6.0E-6	IRIS					3.1E-5			
10	Ethylbenzene & Xylenes*	15.0	3	2.5E-6	CalEPA					3.8E-5			1.5E-5
11	Arsenic	0.003 ^f	57	4.3E-3	IRIS					1.2E-5			
12	Benzene	1.36	34	7.8E-6	IRIS					1.1E-5			
13	Trichloroethylene	1.69	32	4.1E-6	IRIS					6.9E-6			
14	1,1-Dichloroethane & Ethyl chloride*	28.4	2	1.6E-6	CalEPA					4.5E-5			9.1E-7
15	Nickel	0.002	59	2.4E-4	IRIS					4.7E-7			
16	Tetrachloroethylene	0.74	38	2.6E-7	IRIS					1.9E-7			
17	Lead	0.01	52	1.2E-5	CalEPA					1.7E-7			

*IUR values are not available.

^aCompound A (100%) was only considered. ^bCompound B (100%) was only considered. ^cCompound C (100%) was only considered. ^dFor unresolved compounds by SIFT-MS, the concentration ratio of each compound was estimated from data from previous studies conducted in Korea. If the cancer risk was calculated in several different ways, the value used for the order of the risk order was expressed in bold. ^eUnit of ppb for gases was converted to $\mu\text{g}/\text{m}^3$ at the average ambient temperature (11.5°C) during measurement periods. ^fMean concentration of the species was calculated with data during three seasons, because it was not measured in the spring.

Table 5. Mean concentration, concentration rank, hazardous quotient, and details of reference concentration (RfC) for non-carcinogens.

No.	Chemicals (Compound A & B & C)	Mean concentration ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) ^e	Concentration rank	Reference Concentration (RfC) and references			Hazardous quotient			
				Compound A	Compound B	Compound C	a ^a	b ^b	c ^c	d ^d
1	Acrylonitrile	4.84	19	2.0E-3	IRIS		2.4E+0			
2	1,3-Butadiene	1.98	30	2.0E-3	IRIS		9.9E-1			
3	Trichloroethylene	1.69	32	2.0E-3	IRIS		8.5E-1			
4	Propionaldehyde	5.34	14	8.0E-3	IRIS		6.7E-1			
5	Manganese	0.02	51	5.0E-5	IRIS		4.0E-1			
6	Acetaldehyde & Ethylene oxide	4.96	22	9.0E-3	IRIS	3.0E-2	ATSDR	5.5E-1	1.7E-1	3.6E-1
7	Arsenic	0.003 ^f	57	1.5E-5	CalEPA			1.8E-1		
8	Nickel	0.002	59	1.4E-5	CalEPA			1.4E-1		
9	Lead	0.01	52	1.5E-4	ATSDR			9.6E-2		
10	Ethylbenzene & Xylenes	15.0	3	1.0E+0	IRIS	1.0E-1	IRIS	1.5E-2	1.5E-1	9.8E-2
11	Naphthalene	1.80	33	2.0E-2	IRIS			9.0E-2		
12	Carbon tetrachloride	5.18	16	1.0E-1	IRIS			5.2E-2		
13	Benzene	1.36	34	3.0E-2	IRIS			4.5E-2		
14	N,N-Dimethylformamide	0.85	37	3.0E-2	IRIS			2.8E-2		
15	Chloroform & Dichloromethane & Tetrachloroethane*	14.1	6	3.0E-1	CalEPA	6.0E-1	IRIS	4.7E-2	2.4E-2	2.4E-2
16	Tetrachloroethylene	0.74	38	4.0E-2	IRIS			1.9E-2		
17	Vinyl acetate	2.92	28	2.0E-1	IRIS			1.5E-2		
18	1,2-Dichloroethane & Vinyl chloride	1.94	31	4.0E-1	CalEPA	1.0E-1	IRIS	4.8E-3	1.9E-2	9.8E-3
19	2-Ethoxyethyl acetate	2.61	26	3.0E-1	CalEPA			8.7E-3		
20	1,1-Dichloroethylene & 1,2-Dichloroethylene*	2.88	27	2.0E-1	IRIS			1.4E-2		7.2E-3
21	2-Ethoxyethanol	1.29	23	2.0E-1	IRIS			6.4E-3		
22	Methanol	107 ^f	1	2.0E+1	IRIS			5.4E-3		
23	Phenol	0.67	39	2.0E-1	CalEPA			3.4E-3		
24	Toluene	14.0	4	5.0E+0	IRIS			2.8E-3		
25	1,1-Dichloroethane* & Ethyl chloride	28.4	2			1.0E+1	IRIS		2.8E-3	2.8E-3
26	Methyl ethyl ketone	9.26	9	5.0E+0	IRIS			1.9E-3		
27	Styrene	1.18	36	1.0E+0	IRIS			1.2E-3		
28	1,1,1-Trichloroethane & 1,1,2-Trichloroethane*	7.67	8	5.0E+0	IRIS			1.5E-3		6.1E-4

*RfC values are not available.

^aCompound A (100%) was only considered. ^bCompound B (100%) was only considered. ^cCompound C (100%) was only considered. ^dFor unresolved compounds by SIFT-MS, the concentration ratio of each compound was estimated from data from previous studies conducted in Seoul, Korea. If the non-cancer risk was calculated in several different ways, the value used for the order of the risk was expressed in bold.

^eUnit of ppb for gases was converted to $\mu\text{g}/\text{m}^3$ at the average ambient temperature (11.5°C) during measurement periods. ^fMean concentration of the species was calculated with data during three seasons, because they were not measured in the spring.

aldehyde (12순위), 1,3-butadiene (30순위)의 농도 수준은 높지 않지만, 단위위해도가 상대적으로 높았다(표 4). 반면, chloroform & dichloromethane & tetrachloroethane과 1,1,1-trichloroethane & 1,1,2-trichloroethane 농도는 각각 여섯 번째와 여덟 번째로 높았다. 기존 서울의 VOCs 위해성평가 연구에서 acetaldehyde, formaldehyde, naphthalene의 발암위해도가 높은 순위였으며(NIER, 2014), chloroform의 발암위해도의 순위도 상대적으로 높았다. Acrylonitrile과 1,3-butadiene의 경우, 단위위해도가 다른 물질에 비해 크지만 이전 연구에서는 두 물질의 농도 수준이 낮아 발암위해도 순위가 높지 않았다(NIER, 2014). 두 물질의 농도가 흡연구역, 도심, 도로변, 산업시설 인근에서 높은 것으로 보고된 연구들(WHO, 2002; Kim *et al.*, 1999)이 있으므로, 본 연구에서 두 물질의 농도는 인근 제조업 시설이나 자동차 배기가스 영향을 직접적으로 받은 것으로 추정된다(Luo *et al.*, 2022; Dollard *et al.*, 2001). 그러나 GC/MS를 이용한 선행 연구와 비교하여 일부 물질의 SIFT-MS 분석 결과가 과대평가될 수 있으므로, 추후 분석 결과 유효성 검증이 필요하다. Arsenic 농도는 매우 낮지만 단위위해도(4.3×10^{-3} per $\mu\text{g}/\text{m}^3$)가 크기 때문에 국내 선행 연구에서도 금속 중에서는 arsenic이 가장 위해도가 높은 물질이라는 것이 알려졌다(NIER, 2014; Kim *et al.*, 2003). 환경보건법의 초과발암위해도 기준은 $1.0\text{E}-6 \sim 1.0\text{E}-4$ 범위로서, $1.0\text{E}-6$ 이하의 초과발암위해도는 무시할 수 있는 수준이다(NIER, 2009b). 본 연구에서는 13위 물질까지 $1.0\text{E}-6$ 을 초과하였으며, 특히 1~3순위 물질의 위해도는 $1.0\text{E}-4$ 를 초과하여 관심을 가질 필요가 있다. 그러나 전술한 바와 같이 본 연구에서는 노출 시간 등을 고려한 환경노출 농도가 아닌 실험 농도를 그대로 위해성평가에 사용하여 위해도가 과대평가되었을 가능성이 있다. 또한, SIFT-MS로 분리되지 않은 몇몇 물질들의 농도 산정에 불확도가 존재하므로 본 연구에서는 위해도 절대 수치보다는 개별 물질의 순위에 주목해야 한다.

비발암위해도의 경우 acrylonitrile과 1,3-butadiene

이 각각 1, 2위를 차지하여(표 5), 이 두 물질이 발암 및 비발암위해도 관리 차원에서 가장 중요한 물질임을 확인하였다. 그러나 위에서 언급했듯이 두 물질이 직접적인 오염원 영향을 받아 이례적으로 농도가 높았을 가능성이 있으므로, 향후 추가 모니터링이 필요하다. 발암위해도가 가장 높은 acetaldehyde & ethylene oxide의 비발암위해도는 여섯 번째로 높았으며, 이는 이전 연구에서 acetaldehyde의 비발암위해도 순위가 높은 것과 유사하였다(NIER, 2014). 대표적인 VOCs인 toluene의 농도는 4순위로 높았지만, 비발암위해도는 24위로 낮은 수준이었다. PAHs 중에서 가장 독성이 강한 benzo(a)pyrene은 대부분 입자상에 존재하는데(Silibello *et al.*, 2012), 본 연구에서는 pPAHs 총 농도만 측정했으므로 이에 대한 위해도를 산정하지 못했다. 금속은 대부분 농도가 낮았지만 상대적으로 높은 위해도 순위를 차지하였다. 유해지수는 1을 초과하면 위해성이 있다고 판단하는데(NIER, 2009b), acrylonitrile만 초과하였고, 9순위인 납까지 0.1 이상이였다. 10순위 이하 물질은 유해지수 기준치의 $1/10 \sim 1/2000$ 배 수준으로 우려할 수준은 아니었다. SIFT-MS에서 분리되지 않는 물질의 위해도는 대체로 할당 비율에 따라 크게 다르지 않지만, acetaldehyde & ethylene oxide와 chloroform & dichloromethane & tetrachloroethane의 발암위해도는 다소 차이를 보였다. 추후 연구에서는 정확한 물질별 비율 산정을 통한 위해성평가가 필요하다.

4. 요약 및 결론

본 연구에서는 서울시 양천구 도시대기측정소 옥상에서 2016~2017년 가을, 겨울, 봄, 여름기간에 VOCs, 카보닐화합물, pPAHs, CAPs, 블랙카본을 실시간 측정하였고, 증금속은 일정 시간 간격으로 필터 시료를 포집하여 기기분석을 수행하였다. 대부분의 VOCs 농도는 풍속이 약한 겨울과 봄에 높았으며, 산업 또는 주거/상업지역의 유기용제에서 주로 배출되는 VOCs

(예: ethyl chloride, styrene, trichloroethylene 등)는 여름에 상대적으로 농도가 높았다. 이 물질들과 toluene의 상관성은 여름에 높았다. 반면, 주로 불완전 연소 과정에서 배출되는 benzene은 겨울에 농도가 높았으며, 블랙카본과 CO와 모든 계절에 상관성이 높았다. 블랙카본도 모든 계절에 CO와 PM_{2.5}와 높은 상관성을 보였으며, pPAHs는 블랙카본, CO, NO(NO₂)와 모든 계절에 대체로 상관성이 높았다. 입자상 물질인 pPAHs와 PM₁₀, 기체상 물질인 NO₂는 난방용 화석연료 사용으로 인해 가을과 겨울에 고농도를 보였으며, NO₂는 여름을 제외한 나머지 계절에 O₃와 음의 상관성을 보였다. 주요 물질의 시계열 자료를 검토한 결과, BTEX는 서로 유사한 농도 추세를 보였으며, 11월 10일에는 toluene과 ethylbenzene & xylenes 농도가 높았으며, T/B 진단비가 매우 높았다(유기용제의 직접적인 영향). 특히, benzene은 출퇴근시간에 농도가 급증하여 차량 배기가스 영향이 확인되었으며, 세정제, 페인트, 가정용품 제조에 사용되는 trichloroethylene은 인간활동이 활발한 주간에 높았다. 입자상 물질(블랙카본, PM₁₀, pPAHs)의 시계열 경향도 서로 유사하였으며, 출퇴근시간에 농도가 높았다. 또한, NO₂, CO, SO₂ 농도도 출퇴근시간에 높았다. NO_x와 SO₂의 시계열 추세도 유사하였는데, 이는 서울의 NO_x와 SO_x 배출량은 비산업 연소 부문(상업, 주거, 공공목적의 연료 연소)에서 비중이 높기 때문으로 추정된다. 광화학 반응으로 생성되는 O₃는 일사량이 많은 오후시간에 농도가 높았다. PM₁₀은 중국발 스모그 영향으로 인해 11월 5~6일에 고농도로 측정되었다(24시간 평균 기준 100 µg/m³ 초과). 발암·비발암 위해성평가 결과, acetaldehyde & ethylene oxide, acrylonitrile, 1,3-butadiene 농도 수준은 높지 않았지만 세 물질의 발암·비발암 위해성은 모두 상위권으로 확인되었다.

서울은 전반적으로 유기용제, 자동차 배기가스, 비산업 연소 영향과 같이 일반적인 도심지역의 대기오염 특성을 보였지만, 특정 기간에 PM₁₀ 고농도와 같이 중국으로부터의 장거리 이동 영향도 확인되었다. 최종적으로 본 연구에서는 개별 물질의 농도 수준과 발암·

비발암위해도를 고려한 우선관리대상물질을 제시하였다. 본 연구 결과는 HAPs 관리정책을 위한 기초 자료로 활용 가능하고, 본 연구에서 사용한 모니터링 기법을 국내 대도시와 산업도시에도 적용할 수 있다.

감사의 글

본 연구는 환경부 환경정책 기반 공공기술 개발사업(2016000160001, 2016000160002)과 과학기술정보통신부 동북아-지역 연계 초미세먼지 대응 기술개발 사업(2020M3G1A1114556)의 지원으로 수행되었습니다. 본 연구에서는 에이티프런티어(주)의 지원을 받아 SIFT-MS를 활용하였습니다.

References

- Abaje, I.B., Bello, Y., Ahmad, S.A. (2020) A review of air quality and concentrations of air pollutants in Nigeria, *Journal of Applied Sciences and Environmental Management*, 24, 373-379.
- Anthwal, A., Park, C.-G., Jung, K., Kim, M.-Y., Kim, K.-H. (2010) The temporal and spatial distribution of volatile organic compounds (VOCs) in the urban residential atmosphere of Seoul, Korea, *Asian Journal of Atmospheric Environment*, 4(1), 42-54.
- Baek, K.-M., Kim, M.-J., Kim, J.-Y., Seo, Y.-K., Baek, S.-O. (2020) Characterization and health impact assessment of hazardous air pollutants in residential areas near a large iron-steel industrial complex in Korea, *Atmospheric Pollution Research*, 11, 1754-1766.
- Baek, S.-O., Jeon, C.-G. (2013) Current Status and Future Directions of Management of Hazardous Air Pollutants in Korea - Focusing on Ambient Air Monitoring Issues, *Journal of Korean Society for Atmospheric Environment*, 29, 513-527, (in Korean with English abstract).
- Baek, S.-O., Seo, Y.-K., Heo, G.-S., Jeon, C.-G., Lee, M.-D., Han, J.-S. (2016) Comparison of measurement methods for volatile organic compounds in ambient air using adsorbent tubes and canisters, *Journal of Korean Society for Atmospheric Environment*, 32, 305-319, (in Korean with English abstract).
- Burtscher, H. (1992) Measurement and characteristics of com-

- bustion aerosols with special consideration of photoelectric charging and charging by flame ions, *Journal of Aerosol Science*, 23, 549-595.
- Choi, B.-J., Kim, K.-H. (2003) The metallic composition of airborne particles in seven locations of Seoul city, Korea, *Analytical Science & Technology*, 16, 143-151.
- Choi, I., Lee, D., Tak, K., Jo, J. (2023) A study on the characteristics of HAPs in residential areas affected by industrial complex using SIFT-MS, *Journal of Korean Society of Environmental Engineers*, 45, 21-33, (in Korean with English summary).
- Collivignarelli, M.C., Abba, A., Bertanza, G., Pedrazzani, R., Ricciardi, P., Carnevale Miino, M. (2020) Lockdown for CoViD-2019 in Milan: What are the effects on air quality?, *Science of The Total Environment*, 732, 139280.
- Dollard, G.J., Dore, C.J., Jenkin, M.E. (2001) Ambient concentrations of 1,3-butadiene in the UK, *Chemico-Biological Interactions*, 135-136, 177-206.
- Dunber, J.C., Lin, C.-I., Vergucht, I., Wong, J., Durant, J.L. (2001) Estimating the contributions of mobile sources of PAH to urban air using real-time PAH monitoring, *Science of The Total Environment*, 279, 1-19.
- Hama, S.M.L., Cordell, R.L., Staelens, J., Mooibroek, D., Monks, P.S. (2018) Chemical composition and source identification of PM₁₀ in five North Western European cities, *Atmospheric Research*, 214, 135-149.
- Han, J.-S., Lee, M.-D., Lim, Y.-J., Lee, S.-U., Kim, Y.-M., Kong, B.-J., An, J.-Y., Hong, Y.-D. (2006) Study on the distributions of VOCs, aldehydes, PAHs concentration in Seoul metropolitan area, *Journal of Korean Society for Atmospheric Environment*, 22, 574-589, (in Korean with English abstract).
- Ho, K.F., Lee, S.C., Louie, P.K.K., Zou, S.C. (2002) Seasonal variation of carbonyl compound concentrations in urban area of Hong Kong, *Atmospheric Environment*, 36, 1259-1265.
- Hsu, C.Y., Chiang, H.C., Shie, R.H., Ku, C.H., Lin, T.Y., Chen, M.J., Chen, N.T., Chen, Y.C. (2018) Ambient VOCs in residential areas near a large-scale petrochemical complex: Spatiotemporal variation, source apportionment and health risk, *Environmental Pollution*, 240, 95-104.
- Kao, A.S. (1994) Formation and removal reactions of hazardous air pollutants, *Air & Waste Management Association*, 44, 683-696.
- Kim, K.H., Ho, D.X., Park, C.G., Ma, C.J., Pandey, S.K., Lee, S.C., Jeong, H.J., Lee, S.H. (2012) Volatile organic compounds in ambient air at four residential locations in Seoul, Korea, *Environmental Engineering Science*, 29, 875-889.
- Kim, K.H., Woo, D., Lee, S.-B., Bae, G.-N. (2015) On-road measurements of ultrafine particles and associated air pollutants in a densely populated area of Seoul, Korea, *Aerosol and Air Quality Research*, 15, 142-153.
- Kim, M.-J., Baek, K.-M., Heo, J.-B., Cheong, J.-P., Baek, S.-O. (2021a) Concentrations, health risks, and sources of hazardous air pollutants in Seoul-Incheon, a megacity area in Korea, *Air Quality, Atmosphere & Health*, 14, 873-893.
- Kim, S.-J., Lee, S.-J., Lee, H.-Y., Park, H.-J., Kim, C.-H., Lim, H.-J., Lee, S.-B., Kim, J.Y., Schlink, U., Choi, S.-D. (2021b) Spatial-seasonal variations and source identification of volatile organic compounds using passive air samplers in the metropolitan city of Seoul, South Korea, *Atmospheric Environment*, 246, 118136.
- Kim, S.-J., Lee, S.-J., Lee, H.-Y., Son, J.-M., Lim, H.-B., Kim, H.-W., Shin, H.-J., Lee, J.Y., Choi, S.-D. (2022) Characteristics of volatile organic compounds in the metropolitan city of Seoul, South Korea: Diurnal variation, source identification, secondary formation of organic aerosol, and health risk, *Science of The Total Environment*, 838, 156344.
- Kim, S.-J., Park, H.-J., Lee, S.-J., Kim, C.-H., Lee, S.-B., Choi, S.-D. (2018) Selection of priority monitoring areas for hazardous air pollutants (HAPs) in Seoul using geographic information system, *Journal of Korean Society for Atmospheric Environment*, 34, 223-232, (in Korean with English abstract).
- Kim, Y.M., Harrad, S., Harrison, R.M. (1999) An improved method for the determination of 1,3-butadiene in nonoccupational environments, *Environmental Science & Technology*, 33, 4342-4345.
- Kim, Y.-S., Park, H.-S., Lee, Y.-J., Lim, Y.-W., Shin, D.-C. (2003) Risk-based priority ranking for air pollution problems in Seoul, *Journal of Korean Society for Atmospheric Environment*, 19, 205-216, (in Korean with English abstract).
- Lee, H.-W., Ryu, S.-G., Park, M.-K., Park, H.-B., Hwang, K.-C. (2003) Decomposition of trichloroethylene using a ferroelectric packed-bed plasma reactor, *Korean Chemical Engineering Research*, 41, 368-376, (in Korean with English abstract).
- Lourenço, C., González-Méndez, R., Reich, F., Mason, N., Turner, C. (2017) A potential method for comparing instrumental analysis of volatile organic compounds using standards calibrated for the gas phase, *International Journal of Mass Spectrometry*, 419, 1-10.
- Luo, Y.S., He, Q.K., Sun, M.X., Qiao, F.X., Liu, Y.C., Xu, C.L., Xu, Z.R., Zhao, S.C., Wang, H.L., Qi, Z.Q., Liu, Y. (2022) Acryloni-

- trile exposure triggers ovarian inflammation and decreases oocyte quality probably via mitochondrial dysfunction induced apoptosis in mice, *Chemico-Biological Interactions*, 360, 109934.
- Ministry of Environment (MOE) (2017) Annual Report of Air Quality, 2016.
- Ministry of Environment (MOE) (2018) Annual Report of Air Quality, 2017.
- Ministry of Environment (MOE) (2022) Annual Report of Air Quality, 2021.
- National Institute of Environmental Research (NIER) (2009a) Guideline on Target Compound Selection, Procedure, and Method of Risk Assessment (Article 6).
- National Institute of Environmental Research (NIER) (2009b) Guideline on Target Compound Selection, Procedure, and Method of Risk Assessment (Article 8).
- National Institute of Environmental Research (NIER) (2013) Environmental pollutant exposure and monitoring of health effects on people living near industrial areas in Ulsan (Ulsan, 2nd year of 2nd step study).
- National Institute of Environmental Research (NIER) (2014) Monitoring of Hazardous Air Pollutants in the Urban Area (I).
- National Institute of Environmental Research (NIER) (2019) 2016 National Air Pollutants Emission.
- National Institute of Environmental Research (NIER) (2020) Monitoring of Hazardous Air Pollutants in the Urban Area (VI).
- Park, C.-K., Yun, J.-S., Eo, S.-M., Shin, J.-S., Sohn, J.-R., Mo, S.-Y. (2006) Contributive estimation of polycyclic aromatic hydrocarbons by emission source in Seoul area, *Journal of Korean Society for Atmospheric Environment*, 22, 287-295, (in Korean with English abstract).
- Park, E.-J., Kang, M., You, D.-E., Kim, D.-S., Yu, S.-D., Chung, K.-H., Park, K. (2005) Health risk assessment of heavy metals in fine particles collected in Seoul metropolitan area, *Korean Society of Environmental Health and Toxicology*, 20, 179-186, (in Korean with English abstract).
- Shin, H., Song, S.-K. (2017) Meteorological characteristics related to the variation in ozone concentrations before, during, and after the typhoon period in the Korean Peninsula, *Journal of Environmental Science International*, 26, 621-638.
- Shin, H.J., Seo, H.J., Joo, K.H., Park, S.J. (2021) A study on reliability improvement of management for air pollution emission sources using selected ion flow tube mass spectrometers, *Journal of Korean Society of Urban Environment*, 21, 97-104, (in Korean with English abstract).
- Silibello, C., Calori, G., Costa, M.P., Dirodi, M.G., Mircea, M., Radice, P., Vitali, L., Zanini, G. (2012) Benzo[a]pyrene modelling over Italy: comparison with experimental data and source apportionment, *Atmospheric Pollution Research*, 3, 399-407.
- Son, H.D., An, J.G., Ha, S.Y., Kim, G.B., Yim, U.H. (2018) Development of real-time and simultaneous quantification of volatile organic compounds in ambient with SIFT-MS (Selected Ion Flow Tube-Mass Spectrometry), *Journal of Korean Society for Atmospheric Environment*, 34, 393-405, (in Korean with English abstract).
- Song, S.K., Shon, Z.H., Kang, Y.H., Kim, K.H., Han, S.B., Kang, M., Bang, J.H., Oh, I. (2019) Source apportionment of VOCs and their impact on air quality and health in the megacity of Seoul, *Environmental Pollution*, 247, 763-774.
- Thang, P.Q., Kim, S.-J., Lee, S.-J., Kim, C.H., Lim, H.-J., Lee, S.-B., Kim, J.Y., Vuong, Q.T., Choi, S.-D. (2020) Monitoring of polycyclic aromatic hydrocarbons using passive air samplers in Seoul, South Korea: Spatial distribution, seasonal variation, and source identification, *Atmospheric Environment*, 229, 117460.
- United States Environmental Protection Agency (US EPA) (2009) Risk Assessment Guidance for Superfund Volume I: Human Health Evaluation Manual (Part F, Supplemental Guidance for Inhalation Risk Assessment).
- World Health Organization (WHO) (2002) Concise International Chemical Assessment Document 39.
- Yeo, M.J., Kim, N.K., Kim, B.M., Jung, C.H., Hong, J.-h., Kim, Y.P. (2016) Direction for the management of hazardous air pollutants in Korea, *Korean Association for Particle and Aerosol Research* 12, 81-94, (in Korean with English abstract).
- Yoo, J.M., Jeong, M.J., Kim, D., Stockwell, W.R., Yang, J.H., Shin, H.W., Lee, M.I., Song, C.K., Lee, S.D. (2015) Spatiotemporal variations of air pollutants (O₃, NO₂, SO₂, CO, PM₁₀, and VOCs) with land-use types, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 15, 10857-10885.
- Youn, S.-J., Jo, K.-H., Kim, H.-S., Song, G.-B., Lee, S.-B., Jeong, J.-Y. (2020) Measurement of hazardous air pollutants in industrial complex using mobile measurement system with SIFT-MS, *Journal of Korean Society for Atmospheric Environment*, 36, 507-521, (in Korean with English abstract).
- Yu, B.-g., Tak, K.-h., Lee, D.-w. (2022) Characteristics of concentration distribution of volatile organic compounds in Ulsan using SIFT-MS, *Journal of Korean Society of Environmental Engineers*, 44, 406-417, (in Korean with English summary).
- Zhang, J., Zhan, C., Liu, H., Liu, T., Yao, R., Hu, T., Xiao, W., Xing, X.,

Xu, H., Cao, J. (2016) Characterization of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs), iron and black carbon within street dust from a steel industrial city, central China, *Aerosol and Air Quality Research*, 16, 2452-2461.

Authors Information

최예지 (한국과학기술연구원 지속가능환경연구단 연구원)
(flowers2xdx@naver.com)

김성준 (울산과학기술원 지구환경도시건설공학과 박사후연구원)
(kimsj88@unist.ac.kr)

김창혁 (한국과학기술연구원 지속가능환경연구단 연구원)
(greatehe@daum.net)

이선엽 (한국과학기술연구원 지속가능환경연구단 연구원)
(phantom3586@gmail.com)

임형진 (한국과학기술연구원 지속가능환경연구단 연구원)
(lhj_90@hanmail.net)

안예진 (한국과학기술연구원 지속가능환경연구단 연구원)
(anyaejin@hanmail.net)

하현주 (서울시보건환경연구원 대기질통합분석센터 연구사)
(angelaha@seoul.go.kr)

최유리 (서울시보건환경연구원 대기질통합분석센터 연구사)
(cyuri@seoul.go.kr)

김진영 (한국과학기술연구원 기후·환경연구소장)
(jykim@kist.re.kr)

최성득 (울산과학기술원 지구환경도시건설공학과 교수)
(sdchoi@unist.ac.kr)

이승복 (한국과학기술연구원 지속가능환경연구단 책임연구원)
(sblee2@kist.re.kr)