

다매체거동모델을 이용한 대도시 자동차 배출 Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) 거동 해석 및 영향평가

이기희 · 황보순호 · 유창규[†]

경희대학교 환경응용과학과
17104 경기도 용인시 기흥구 덕영대로 1732
(2018년 3월 27일 접수, 2018년 5월 16일 수정본 접수, 2018년 5월 24일 채택)

Fate Analysis and Impact Assessment for Vehicle Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) Emitted from Metropolitan City Using Multimedia Fugacity Model

Gahee Rhee, Soonho Hwangbo and ChangKyoo Yoo[†]

Department of Environmental Science and Engineering, Kyung Hee University, 1732, Deogyong-daero, Giheung-gu, Yongin-si, Gyeonggi-do 17104, Korea

(Received 27 March 2018; Received in revised form 16 May 2018; accepted 24 May 2018)

요 약

본 연구에서는 자동차배출화학물질 중 발암성 및 돌연변이 유발 물질인 PAHs (Polycyclic Aromatic Hydrocarbons)의 다매체 간 거동 모델링, 농도 분포, 그리고 영향평가를 수행하였다. S시의 차량 통계와 PAHs의 배출계수를 이용하여 PAHs의 배출량을 산정하였고, 도시의 불투수면적에서 대기-토양의 물질이동 제한조건을 바탕으로 다매체 퓨가시티 모델링을 수행하였다. 다매체 퓨가시티 모델을 이용하여 정상상태에서 환경 매체내 PAHs의 농도 분포를 예측하고(Level III), 각 모델 변수에 대하여 몬테카를로 민감도 분석을 바탕으로 비정상상태에서 환경 매체내 PAHs 잔류량 및 매체 간 물질 이동으로 인한 매체별 농도분포와 위해성 평가를 수행하였다(Level IV). S시의 경우 배출된 PAHs중 Fluoranthene 이 네 가지 환경 매체(대기, 수계, 토양, 침전물)에서 모두 가장 높은 잔류농도(60.0%, 53.5%, 32.0%, 33.6%)를 보였으며 침전물에서 가장 높은 농도(80%이상)로 잔류하였다. 34년 동안 S시 환경 매체 중의 PAHs 농도 변화 분석 결과, 모든 환경 매체에서 PAHs 잔류량은 1983년부터 2005년까지 증가하였고, 이후 2016년까지 감소한 것을 확인하였으며, 각각 환경매체에서 트럭을 포함한 중량차량(Heavy Duty Vehicles, HDVs) 배출가스의 PAHs 농도 기여도가 큰 것으로 나타났다. 매체 별 PAHs 농도는 토양과 수계에서 34년간 기준치보다 작은 값을 보였으나, 대기중 PAHs농도는 권고치를 초과하는 농도값을 보였다. 본 연구 결과를 통해 지난 30여년 동안 대도시 자동차 배출 화학물질인 PAHs의 환경 중 거동 및 위해성을 평가를 통하여 PAH물질 관리 및 규제의 필요성을 제시하고, 다양한 환경 매체 내 독성화학물질 관리 및 모니터링에 기여할 수 있을 것으로 기대된다.

Abstract – This study was carried out to research the multimedia fate modeling, concentration distribution and impact assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) emitted from automobiles, which are known as carcinogenic and mutation chemicals. The amount of emissions of PAHs was determined based on the census data of automobiles at a target S-city and emission factors of PAHs, where multimedia fugacity modeling was conducted by the restriction of PAHs transfer between air-soil at the impervious area. PAHs' Concentrations and their distributions at several environmental media were predicted by multimedia fugacity model (level III). The residual amounts and the distributions of PAHs through mass transfer of PAHs between environment media were used to assess the health risk of PAHs at unsteady state (level IV), where the sensitivity analyses of the model parameter of each variable were conducted based on Monte Carlo simulation. The experimental result at S-city showed that Fluoranthene among PAHs substances are the highest residual concentrations (60%, 53%, 32% and 34%) at all mediums (atmospheric, water, soil, sediment), respectively, where most of the PAHs were highly accumulated in the sediment media (more than 80%). A result of PAHs concentration changes in S-city over the past 34 years identified that PAHs emissions from all environmental media increased

[†]To whom correspondence should be addressed.

E-mail: ckyoo@khu.ac.kr

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

from 1983 to 2005 and decreased until 2016, where the emission of heavy-duty vehicle including truck revealed the largest contribution to the automotive emissions of PAHs at all environment media. The PAHs concentrations in soil and water for the last 34 years showed the less value than the legal standards of PAHs, but the PAHs in air exceeded the air quality standards from 1996 to 2016. The result of this study is expected to contribute the effective management and monitoring of toxic chemicals of PAHs at various environment media of Metropolitan city.

Key words: Polycyclic aromatic hydrocarbons, Multimedia fugacity model, Sensitivity Analysis, Vehicle emission, Impact assessment, Chemical safety

1. 서 론

PAHs (Polycyclic Aromatic Hydrocarbons)는 두개 이상의 벤젠 고리를 갖는 독성 화합물로서[1], 낮은 증기압과 지용성으로 인해 환경 매체 내에서 쉽게 축적되고, 물리화학적으로 안정한 성질을 갖는다. Fig. 1(a)에서는 일부 잘 알려진 PAHs의 물질 구조를 나타내었다. 일반적으로 분자량이 높을수록(벤젠고리 4개 이상) 용해도 및 증기압이 낮아지며, 지속성이 높아져 자연 상태에서의 분해가 어려워진다[2,3]. PAHs는 화석 연료 소비 과정에서 유기물질의 불완전 연소로 인해 주로 발생하는 고분자 유기물질로 자동차, 가정 난방, 발전, 소각, 요리 등의 발생원이 있다[4]. 연소과정에서 발생한 고온의 PAHs는 식는 과정에서 급속히 입자에 응축 또는 부착되

어, 1 μm 미만의 초미세입자로서 대기 중에 부유한다. 이러한 미세 입자는 특히 인간의 호흡을 통해 호흡기관으로 깊게 침투하여, 분자량이 크고 분해율이 작은 안정한 입자들은 폐 속에 쉽게 축적된다[5]. 일부 PAHs는 돌연변이 유발 및 발암성으로 알려져 있으며, 미국환경보호청(United States Environmental Protection Agency, USEPA)과 유럽환경청(European Environment Agency, EEA)에서는 이들을 우선 관리 대상 오염물질로서 간주하고 있다[6]. 뿐만 아니라 도시지역 및 도시 근교에서 PAHs의 주 배출원은 자동차 배출과 가정 난방으로 알려져 있는데[7], 특히 차량으로부터 배출되는 PAHs는 미국 전체 PAHs 배출의 약 3분의 1을 차지하며[8], 서울 지역 PAHs 또한 약 49%가 자동차 배출에 의한 것으로 알려져 있다[4]. 뿐만 아니라 PAHs는 그 다양한 배출원으로 인하여 대기 뿐

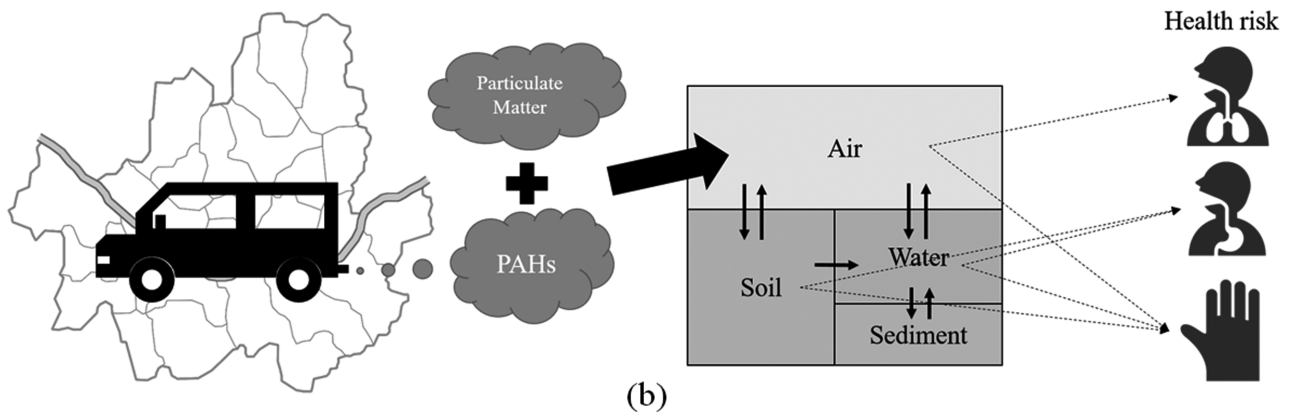
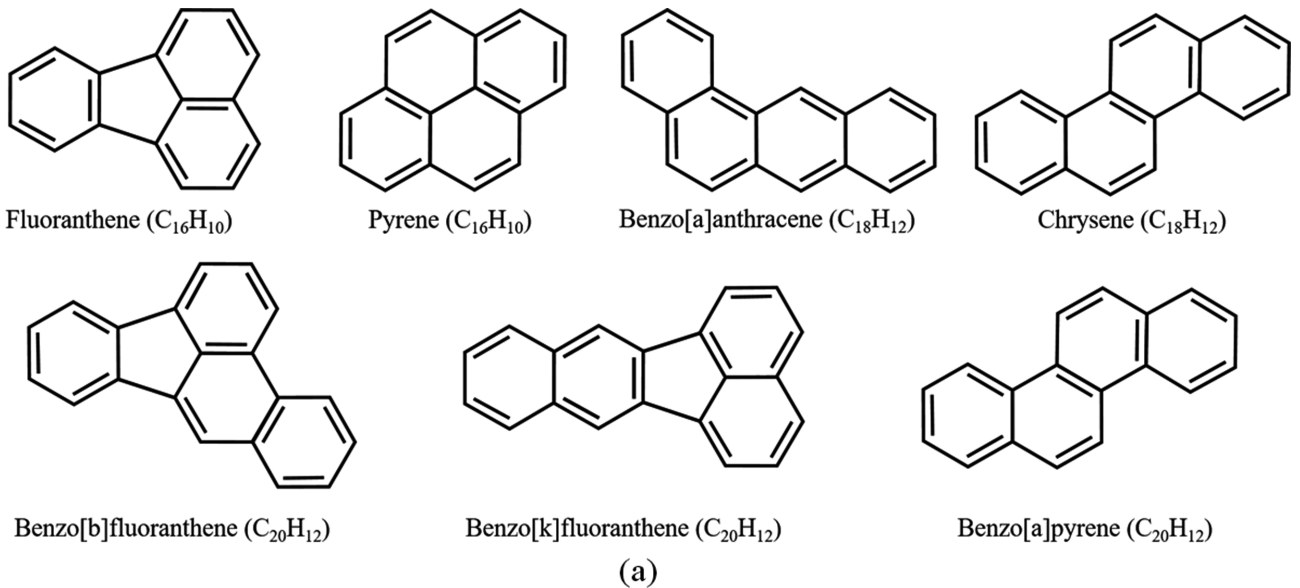


Fig. 1. (a) The chemical structures of seven PAHs and (b) the graphical concept of vehicle emission PAHs monitoring and impact assessment using multimedia fugacity model.

만 아니라 수계, 토양, 그리고 침전물과 같은 여러 환경매체에서 높은 오염 정도를 보인다[9]. 결과적으로 Fig. 1(b)와 같이 매체 중의 잔류 PAHs는 호흡, 음식 및 피부접촉을 통해 인간에 노출되어 호흡기계 질환 및 암 위험성을 증가시킬 수 있다[10].

PAHs의 발암성 및 인체 위해성이 대두됨에 따라, 효과적인 관리를 위하여 PAHs 오염원을 고려한 지속적인 모니터링이 필요하다. 현재까지 다양한 측정 및 예측 기법들을 활용하여 PAHs의 모니터링을 위한 연구들이 진행되어 왔다. Markus 등은[11] 도시지역의 토양, 비료 및 식물의 PAHs와 중금속의 농도를 측정하여 도시지역의 토양에서의 PAHs 분포를 파악하였고, 다변량 분석을 통해 오염물질의 특성을 분석하였다. Pandey 등은[12] GC (Gas Chromatography)와 HPLC (High-performance liquid chromatography)를 이용하여 도시지역 대기 중의 PAHs를 측정하고 PAHs의 종류와 특성에 따른 농도 차이, 계절 및 기상 조건에 따른 농도 변화를 분석하였으며, 상관분석을 통해 자동차 배출이 PAHs의 주 오염원임을 규명하였다. Lee 등은[13] 1년간의 도시 대도변의 대기 중 18종의 PAHs와 카르보닐 화합물의 측정 및 분석을 통해 자동차 배출에 의한 PAHs의 월별, 계절별 농도분포를 분석하고, 기상 조건에 따른 PAHs 분포 경향성을 파악하였다. 기존의 연구들은 환경 중의 PAHs의 측정과 분석을 통해 지역 및 기상 조건에 따른 분포와 주 오염원을 규명하였으나 [11-13], 오염원의 기여도 및 다매체 환경에서의 PAHs의 농도분포를 정량적으로 나타내지 못하였으며, 유의한 결과를 위해서 장기간의 측정이 필요하다는 한계점을 갖는다. 따라서 배출원에 따른 PAHs의 다양한 환경 매체 내의 오염 분포 파악을 위해서는 정량적 편차와 매체간 이동 및 변환 공정의 이해를 기반으로 한 효율적인 PAHs의 매체별 거동 예측 및 모니터링 방법이 필요하다. 그러나 기존의 측정 기반 모니터링 방법은 그 결과가 대상 환경 및 시간대에 대해서만 국한하여 대표될 수 있는 한계점이 있다. 특히 대도시 자동차 배출 화학물질과 같은 환경 매체간 화학물질 거동이 있는 경우, 다매체 퓨가시티 모델은 그 한계점을 극복하기 위하여 유용하게 사용될 수 있다[14].

다매체 퓨가시티 모델은 다매체 환경에서 비이온화유기물질의 상대적 분포를 모사하며, 퓨가시티 이론을 기반으로 한 지역 환경에서의 물질 거동을 파악하기 위한 모델이다[15]. 일련의 모델은 모사하는 물질 반응 및 거동의 복잡성에 따라 Level I, II, III과 IV로 나누어진다[16]. 매체 내 평형과 정상상태의 물질 거동을 모사하는 Level III 모델은 대기, 수계, 토양 및 침전물에서의 물질의 비평형 거동을 비교적 간단하게 파악할 수 있다[17]. Ntakirutimana 등은 [18] 다매체 퓨가시티 모델 기반의 Equilibrium Criterion (EQC) 모델 소프트웨어를 이용하여 Level I, II, III에서의 Benzo[a]pyrene의 환경 거동 및 이동 특성을 파악하고 각 Level에서의 결과를 비교하였다. Kim 등은[19] EQC 모델을 이용하여 정상상태에서의 Benzoyl peroxide의 매체별 분포와 잔류시간 및 각기 다른 매체로 유입되었을 때의 물질의 이동 특성을 분석하였다. 이러한 Level III 모델은 자동차의 이용량 및 분포에 따라 달라질 수 있는 PAHs의 배출량 변동을 충분히 고려하지 못한다는 한계를 가진다. 비정상상태의 물질 거동을 모사하는 Level IV 모델은 시간에 따른 물질의 유입량 변동을 고려할 수 있기 때문에, 시간에 따라서 자동차 등록 대수 및 배출원의 변화가 많은 경우의 PAHs 농도 변화 예측에 사용될 수 있다.

본 연구에서는 국내 대도시에서 1983년부터 2016년까지 약 34

년간의 자동차 이용량 데이터와 차량 및 물질별 배출계수를 이용하여 연도별 PAHs 배출량을 산정함으로써 자동차 배출원에 의한 PAHs의 배출 특성을 분석하였다. 2016년도 배출량을 이용하여 Level III 모델을 통해 PAHs 물질 분포 및 환경에서의 물질 거동을 파악하였다. 시간에 따른 배출량 변동 고려가 가능한 Level IV 모델을 통해서 34년간의 각 환경 매체에서의 PAHs의 농도 변화와 매체별 PAHs 거동을 해석하였다. 보다 정확한 모델 결과 분석을 위해 몬테카를로 시뮬레이션과 순위상관분석을 이용한 모델 파라미터 민감도 분석이 시행되었으며, 다매체 모델 내 20여개의 물리화학적 모델 파라미터를 이용하여 영향력 있는 매개변수를 파악하였고, 이를 통해 이후 모델 보정 및 결과 분석에 기여하고자 하였다. 본 연구를 통하여 PAHs의 주요 배출원인 자동차에 의한 배출 경향 및 환경 분포 특성 분석을 바탕으로 PAHs의 효율적인 관리 및 모니터링에 기여할 수 있을 것으로 기대된다.

2. 연구이론

2-1. 다매체 퓨가시티 모델(Multimedia Fugacity Models)

환경 매체 중의 물질의 분배, 이동, 변화를 포함한 화학물질의 거동은 자연의 법칙을 따르며, 기본적으로 질량 보존의 법칙에 의해 매체 중의 물질의 양, 농도, 유량이 결정된다. 이러한 물질의 거동을 ‘퓨가시티’의 개념으로 정량화하여 모사한 것이 다매체 퓨가시티 모델이다[20]. 퓨가시티 개념은 1901년 G.N. Lewis에 의해 물질 평형의 기준으로서 사용되었으며, 이는 다매체 환경간 물질의 평형 분배 모사를 가능하게 한다[20]. 퓨가시티 값 f 는 특정 환경 매체에서의 물질의 부분압(Pa)으로 나타내어지며, 환경 매체에 물질이 머무르는 정도를 나타내는 퓨가시티 용량 Z ($\text{mol/m}^3 \cdot \text{Pa}$)와 함께 물질의 농도 C (mol/m^3)에 대해 다음과 같은 관계를 갖는다[21].

$$C = f \cdot Z \quad (1)$$

$$f = M / \sum (V_i \cdot Z_i) \quad (2)$$

식 (1)에 따라 퓨가시티 값은 식 (2)와 같이 나타내어질 수 있으며, 이 때 M (mol)은 화학물질의 i 매체에서의 총량, V (m^3)은 환경 매체의 부피를 나타낸다[19]. 따라서, 환경 매체의 부피 및 퓨가시티 용량과 유입 물질량을 통해 각 환경 매체에서의 농도 계산이 가능하다.

다매체 퓨가시티 모델은 일반적으로 물질의 물리화학적 특성, 반응성, 이동 특성, 확산 범위 등의 정보를 이용하여 환경적 거동을 제시하고, 각각의 정보를 이용하여 퓨가시티 용량 및 물질의 매체간 분배 계수를 산정한다. 모델에서 고려하는 다매체 환경은 크게 대기(Air), 수계(Water), 토양(Soil), 침전물(Sediment) 등 네 가지 환경 매체로 나누어 구분하고, 세부적으로는 수계 중의 Fish와 Suspended Sediment에서의 물질 농도까지 총 6개의 매체에서의 물질 거동을 모사한다[20-22]. 각각의 매체에서의 퓨가시티 용량은 물질의 물리화학적 특성(분자량, 증기압, 용해도, K_{OW} 녹는점)을 이용하여 Table 1와 같이 계산이 가능하다. 분자량, 증기압, 및 용해도를 이용하여 헨리 상수 및 물에서의 퓨가시티 용량을 구하며, 토양 또는 Fish와 같은 유기체로의 흡착성을 대표하는 계수인 K_{OC} (Octanol-water partition coefficient)를 통해 K_{OC} (Organic carbon partition coefficient) 및 토양, 침전물, Fish의 퓨가시티 용량을 산정한다. 각각의 세부 매체의 퓨가시티 용량은 각 매체에서의 공기 및 수분 함량, 고형물 농도 등을 이용하여 Bulk Z 값으로서 표현될

Table 1. Equation for Z values and the bulk phase Z values [22]

| Compartment | Z values |
|--------------------|---|
| Air | $Z_1 = 1/RT$ |
| Water | $Z_2 = 1/H = C^s/P^s$ |
| Soil | $Z_3 = Z_2 \cdot \rho_3 \cdot \phi_3 \cdot K_{OC}/1000$ |
| Sediment | $Z_4 = Z_2 \cdot \rho_4 \cdot \phi_4 \cdot K_{OC}/1000$ |
| Suspended Sediment | $Z_5 = Z_2 \cdot \rho_5 \cdot \phi_5 \cdot K_{OC}/1000$ |
| Fish | $Z_6 = Z_2 \cdot \rho_6 \cdot L \cdot K_{OW}/1000$ |
| Aerosol | $Z_7 = Z_1 \cdot 6 \times 10^6 / P_L^S$ |

| | |
|---------------|---|
| where | R = gas constant (8.314 J/mol K) T = absolute temperature (K) C ^s = solubility in water (mol/m ³) P ^s = vapor pressure (Pa) H = Henry's law constant (Pa m /mol) P _L ^S = liquid vapor pressure (Pa) K _{OW} = octanol-water partition coefficient ρ _i = density of phase i (kg/m) φ _i = mass fraction organic-carbon in phase i (g/g) L = lipid content of fish Note for solids $P_L^S = P_3^S / \exp\{6.79(1-T_M/T)\}$ where T _M is melting point (K) of the solute |
| Bulk Air | $Z_{B1} = Z_1 + 2 \times 10^{-11} \cdot Z_7$ (approximately 30 mg/m ³ aerosols) |
| Bulk Water | $Z_{B2} = Z_2 + 5 \times 10^{-6} \cdot Z_5 + 1 \times 10^{-6} \cdot Z_6$ (5 ppm solids, 1 ppm fish by volume) |
| Bulk Soil | $Z_{B3} = 0.2 \cdot Z_1 + 0.3 \cdot Z_2 + 0.5 \cdot Z_3$ (20% air, 30% water, 50% solids) |
| Bulk Sediment | $Z_{B4} = 0.8 \cdot Z_2 + 0.2Z_4$ (80% water, 20% soilds) |

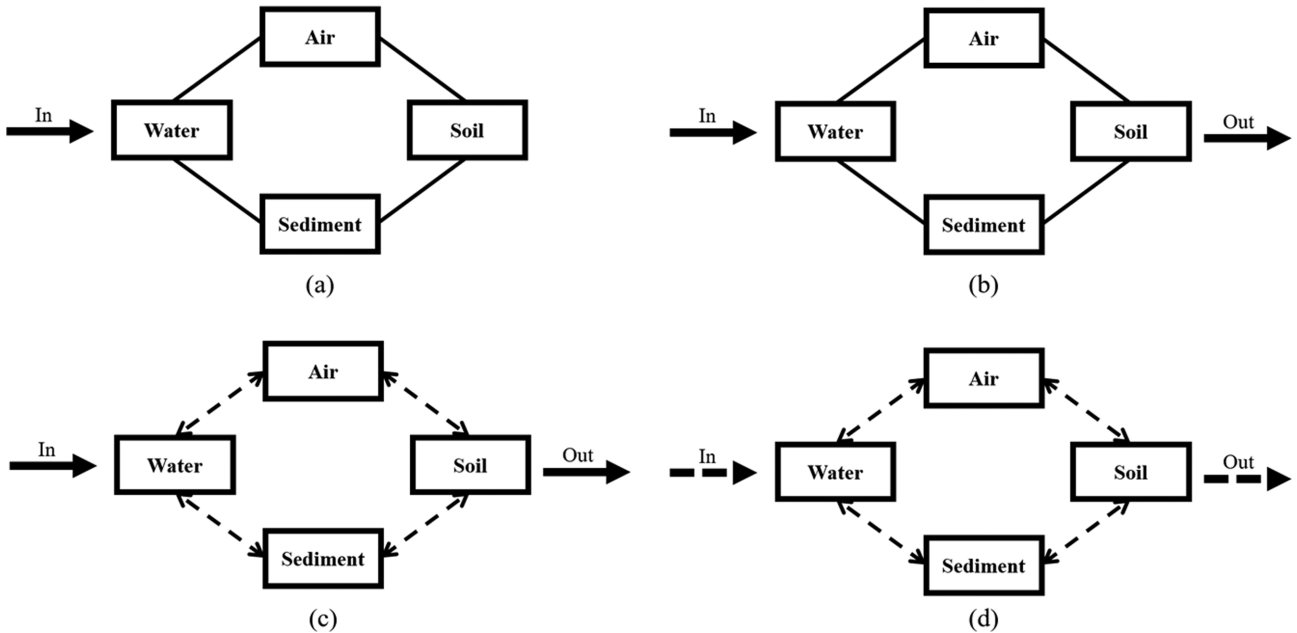
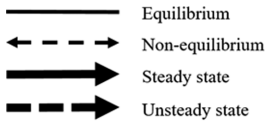


Fig. 2. Graphical description of multimedia fugacity model for (a) Level I, (b) Level II, (c) Level III, and (d) Level IV.

수 있다[22].

다매체 평가시티 모델은 각 매체에서 고려하는 화학물질의 전달 및 변화 특성에 따라 4가지 Level 로 구분되며, 각 Level 에서 고려하는 물질 이동 특징을 Fig. 2와 같이 나타낼 수 있다. Level I (Fig. 2(a))은 6가지 환경 매체에서의 화학물질의 분배 및 평형상태를 모사하며[22], 화학물질의 반응 손실과 대상 환경 밖으로의 이류 현상으

로 인한 물질 전달이 없다고 가정한다. 따라서 Level I에서는 정해진 양의 물질이 폐쇄계 환경 매체로 유입되고, 정상상태와 매체 내, 외의 평형상태를 만족하는 가장 단순한 형태의 물질 거동을 나타낸다[19,23].

Level II (Fig. 2(b)) 모델은 화학물질의 연속적인 유입 및 유출이 발생하며, 정상상태의 매체 간, 매체 내의 평형을 가정한다. 또한

화학물질의 이류 현상과 반응에 의한 손실을 고려하기 때문에 Level I에 비하여 물질의 상대적인 매체 분배가 비교적 명확하게 나타난다[23]. 이류 현상에 의한 손실은 일반적으로 대기나 수계에서 매체 밖으로의 물질 흐름에 의해 발생하며 물질의 *i* 매체에서의 이류 속도 G_i (m^3/h)를 고려하고, 반응에 의한 손실은 물질의 반감기 k_i (h^{-1})를 고려하여 물질 이동 변수인 D ($mol/Pa \cdot hr$)로 나타내어진다. 이류와 반응 현상 각각에 대한 이동 변수는 D_{Ai} ($mol/Pa \cdot hr$)와 D_{Ri} ($mol/Pa \cdot hr$)로 나타내고, 식 (3-4)와 같이 계산된다[24].

$$D_{Ai} = G_i \cdot Z_i \quad (3)$$

$$D_{Ri} = V_i \cdot Z_i \cdot k_i \quad (4)$$

$$E = \sum(D_{Ai} \cdot f) + \sum(D_{Ri} \cdot f) \quad (5)$$

각각의 식은 *i* 매체에서의 이류와 반응에 의한 D 값을 나타내며, 이러한 물질 이동 변수 D 는 표기시티값과 함께 총 유입량 E (mol/hr)로 식 (5)와 같이 나타낼 수 있다[21]. 이는 매체 내의 물질 총유입량 M (mol)과 물질의 총 체류시간 τ_o 간의 $E=M/\tau_o$ 의 관계식을 통해 각각 이류와 반응에 의한 물질의 지속성을 고려하여 다음과 같이 계산될 수 있다.

$$1/\tau_o = \sum D_{Ai} / \sum (V \cdot Z) + \sum D_{Ri} / \sum (V \cdot Z) \quad (6)$$

$$= 1/\tau_A + 1/\tau_R \quad (7)$$

τ_A 는 이류지속성을, τ_R 는 반응지속성을 나타내며, 체류시간이 짧을수록 더 빠른 이동 및 반응 현상에 의한 손실이 발생한다[20,22].

Level III (Fig. 2(c)) 모델에서는 대기 중의 Aerosol 과 토양 내의 공기와 물, 침전물 내의 고형물 및 공극수를 고려하여 ‘Bulk Phase’ 형태의 대기, 수계, 토양 및 침전물 네 가지 매체에서의 농도를 계산한다[24]. 또한 대상 매체로 연속적인 유입 물질의 이류 및 반응에 의한 손실이 존재하고, 정상상태에서 매체 간의 물질 이동이 존재하는 비평형상태의 시스템을 모사한다[19]. 화학물질의 각 매체 간의 이동을 구현하는 데에 사용되는 매체간 이동 변수(Intermedia

Table 2. Intermedia transport parameters of multimedia fugacity model [20,22]

| Parameter | Definition | Value |
|----------------------|--------------------------------|--------------------------|
| k_A or U_1 | Air side, air-water MTC | 5 m/h |
| k_W or U_2 | Water side, air-water MTC | 0.05 m/h |
| U_R or U_3 | Rain rate | 10^{-4} m/h |
| U_{QD} or U_4 | Aerosol deposition | 6×10^{-10} m/h |
| k_{SA} or U_5 | Soil-air phase diffusion MTC | 0.02 m/h |
| k_{SW} or U_6 | Soil-water phase diffusion MTC | 10×10^{-6} m/h |
| k_S or U_7 | Soil-air boundary layer MTC | 5 m/h |
| U_{DW} or U_8 | Sediment-water MTC | 10^{-4} m/h |
| U_{DP} or U_9 | Sediment deposition | 5.0×10^{-7} m/h |
| U_{RS} or U_{10} | Sediment resuspension | 2.0×10^{-7} m/h |
| U_{SW} or U_{11} | Soil-water run-off | 5.0×10^{-5} m/h |
| U_{SS} or U_{12} | Soil-solids run-off | 10^{-8} m/h |
| Q | Scavenging ratio | 2.0×10^5 |
| U_Q | Dry deposition velocity | 10.8 m/h |
| U_B | Sediment burial rate | 2.0×10^{-7} m/h |

transport parameter)는 매체 간의 확산 및 비확산 과정을 통해 이동하는 물질의 질량 이동 속도(Mass transfer coefficient, MTC)를 나타내며 Table 2에 나타내었다. 각 변수는 Table 3와 같이 물질 이동 과정에 따라 D 로 변환되어 식 (8)의 물질 수지 식을 통해 물질량 변화를 계산하고[16], Level III에서는 정상상태를 가정하기 때문에 왼쪽의 미분항을 0으로 나타낼 수 있다. Table 4에서 각 매체에서의 세부적인 물질 수지 식을 나타내었고[21], 이 때 각 환경 매체(Air, Water, Soil, Sediment)에 대한 변수들은 Table 3에서와 같이 아래 첨자 1, 2, 3, 4로 구분하였다. 추가적으로 Total value는 T, 이류(Advection)는 A, 반응(Reaction)은 R로 표기하였다.

$$\frac{d(V_i \cdot Z_i \cdot f_i)}{dt} = E_i + \sum(f_i \cdot D_{ji}) - \sum(f_i \cdot D_{ij}) + f_i \cdot \sum D_i \quad (8)$$

Level IV (Fig. 2(d)) 모델에서는 Level III에서 모사하는 매체간 물질의 비평형이동과 이류 및 반응 손실에 더하여, 시간에 따라 대상

Table 3. Equations for intermedia transport D value[19]

| Environmental media | | Process | Equation |
|---------------------|--------------|--|--|
| From | To | | |
| Air (1) | Water (2) | Total (D_{12}) | $D_{12} = D_{VW} + D_{RW} + D_{QW} + D_{RI}$ |
| | | Absorption (D_{VW}) | $D_{VW} = A_W / (1/U_1 Z_1 + 1/U_2 Z_1)$ |
| | | Rain dissolution (D_{RW}) | $D_{RW} = U_3 A_W Z_2$ |
| | | Aerosol deposition (D_{QW}) | $D_{QW} = U_4 A_W Z_7$ |
| | | Rain dissolution on impervious area ($D_{rain-imp}$) | $D_{RI} = U_R A_{Imp} Z_2$ |
| Water (2) | Air (1) | Volatilization (D_{21}) | $D_{21} = D_{VW}$ |
| Air (1) | Soil (3) | Total (D_{13}) | $D_{21} = D_{VS} + D_{RS} + D_{QS}$ |
| | | Air boundary layer (D_S) | $D_S = U_7 A_S Z_1$ |
| | | Air phase diffusion in soil (D_A) | $D_A = U_5 A_S Z_1$ |
| | | Water phase diffusion in soil (D_W) | $D_W = U_6 A_S Z_2$ |
| | | Rain dissolution (D_{RS}) | $D_{RS} = U_3 A_S Z_2$ |
| | | Deposition (D_{QS}) | $D_{QS} = U_4 A_S Z_7$ |
| Soil (3) | Air (1) | Volatilization (D_{31}) | $D_{31} = D_{VS}$ |
| Water (2) | Sediment (4) | Diffusion plus deposition (D_{24}) | $D_{24} = D_{WS} + D_D = U_8 A_W Z_2 + U_9 A_W Z_5$ |
| Sediment (4) | Water (2) | Diffusion plus resuspension (D_{42}) | $D_{42} = D_{WS} + D_R = U_8 A_W Z_2 + U_{10} A_W Z_4$ |
| Soil (3) | Water (2) | Runoff of water and solids (D_{32}) | $D_{32} = D_{SW} + D_{SS} = U_{11} A_S Z_2 + U_{12} A_S Z_3$ |

Table 4. Mass balance equation in air, water, soil and sediment media for level III model [22]

| Media | Mass balance equations |
|-----------|--|
| Air | $E_1 + f_2D_{21} + f_3D_{31} = f_1D_{T1}$ |
| Water | $E_2 + f_1D_{12} + f_3D_{32} + f_4D_{42} = f_2D_{T2}$ |
| Soil | $E_3 + f_1D_{13} = f_3D_{T3}$ |
| Sediment | $E_4 + f_2D_{24} = f_4D_{T4}$ |
| Where | E_1 is discharge rate, E_4 usually being zero. $D_{T1} = D_{R1} + D_{A1} + D_{12} + D_{13}$ $D_{T2} = D_{R2} + D_{A2} + D_{21} + D_{23} + D_{24}$, ($D_{23} = 0$) $D_{T3} = D_{R3} + D_{A3} + D_{31} + D_{32}$, ($D_{A3} = 0$) $D_{T4} = D_{R4} + D_{A4} + D_{42}$ |
| Solutions | |
| Water | $f_2 = (E_2 + J_1J_4/J_3 + E_3D_{32}/D_{T3} + E_4D_{42}/D_{T4}) / (D_{T2} - J_2J_4/J_3 - D_{24} \cdot D_{42}/D_{T4})$ |
| Air | $f_1 = (J_1 + f_2J_2)/J_3$ |
| Soil | $f_3 = (E_3 + f_1D_{13})/D_{T3}$ |
| Sediment | $f_4 = (E_4 + f_2D_{24})/D_{T4}$ |
| Where | $J_1 = E_1/D_{T1} + E_3/D_{31}/(D_{T3} \cdot D_{T1})$ $J_2 = D_{21}/D_{T1}$ $J_3 = 1 - D_{31} \cdot D_{13}/(D_{T1} \cdot D_{T3})$ $J_4 = D_{12} + D_{32} \cdot D_{T3}$ |

환경으로 유입되는 화학물질량이 달라지는 비정상상태의 물질 거동을 구현한다[20]. 따라서 Level IV 시스템에서는 장기간의 화학물질의 영향을 파악할 수 있으며[25], 마찬가지로 식 (8)과 같은 미분 방정식을 통해 물질량의 변화를 계산한다[16]. 또한 Level IV 모델의 경우 시간에 따른 유입량 변화를 고려하므로 식 (8)의 왼쪽 미분항이 0 이 되지 않는다.

본 연구에서는 대도시 자동차 등록대수 변화에 따른 PAHs 배출량 변화와 배출화학물질의 거동을 나타내기 위해 정상상태, 비평형 상태에서의 물질의 이동, 반응 및 이류 현상을 고려한 Level III 모델과 시간에 따른 농도변화를 고려한 Level IV 모델 두가지를 사용하였다.

2-2. 민감도 분석(Sensitivity Analysis)

다매체 모델에서 사용되는 여러가지 변수들의 값의 동시적인 변동이 결과값에 영향을 줄 때, 각 변수들과 종속 변수 간의 상관관계를 모델변수들의 순위상관분석을 통해 나타낼 수 있다. 순위상관분석은 변수가 정규 분포가 아닌 편향된 분포나 서열적 특성을 보일 때 사용하며, 독립변수와 종속변수의 각 값들을 그들의 순위로 대체하여 계산된 상관계수로부터 그 영향을 파악하는 방법이다. 각각의 변수들은 예를 들어 가장 작은 값을 1로, 그 다음으로 작은 값을 2로 대체하는 방식으로 모든 값이 변환되며, 변환된 변수 값을 이용하여 순위상관계수 ρ 를 식 (9)과 같이 구할 수 있다.

$$\rho = \frac{\sum \{(x_i - \bar{x}) \cdot (y_i - \bar{y})\}}{\sqrt{\sum (x_i - \bar{x})^2} \cdot \sqrt{\sum (y_i - \bar{y})^2}} \tag{9}$$

식 (9)에서 x_i 는 변수 i 번째 X변수의 데이터 순위, y_i 는 i 번째 Y변수의 데이터 순위이며, \bar{x} , \bar{y} 는 X, Y 변수의 평균값을 말한다. 일반적으로 상관계수의 크기에 따라 변수간의 상관성을 다음과 같이 확인한다. 상관계수값이 0.9~1 일 때는 매우 높은 상관관계, 0.7~0.9 일 때는 높은 상관관계, 0.5~0.7 일 때는 보통의 상관관계, 0.3~0.5 일 때는 낮은 상관관계, 0.0~0.3 일 때는 아주 약한 상관관계를 가진다 [26-28]. 민감도 분석을 통해 다매체 모델에서의 중요하게 작용하는 모델변수를 규명함으로써, 화학물질의 환경 매체 간 이동에 관여하는 물질 특성, 환경인자, 그리고 매체 간의 주요한 물질 거동 기작을 알 수 있다.

3. 연구 방법

다매체 퓨가시티 모델을 이용하여 S시의 다양한 환경 매체별 PAHs의 거동을 파악하고, 민감도 분석을 통해 유의한 모델변수를 도출하기까지의 연구 순서는 Fig. 3과 같다. 첫 번째 단계로 본 연



Fig. 3. The procedure of environmental chemical fate model and health risk assessment using multimedia fugacity model.

구의 대상이 되는 화학물질인 PAHs의 물리화학적 특성 및 배출 계수와 대상 지역의 자동차 이용 현황 및 환경 정보를 수집한 후, 자동차에 의해 배출되는 물질의 양 및 배출 특성을 결정짓기 위한 배출 시나리오를 설정하였다. 그 후 대상 지역에서의 정상상태 물질 거동 모델링 및 시뮬레이션을 수행하며, 그에 따른 결과를 해석하였다. 민감도 분석을 통해 다매체 평가시 모델의 결과에 대한 모델 매개변수의 영향력을 파악하여 모델 보정에 사용될 수 있는 주요 변수를 규명하였고, 마지막으로 동적상태에서의 1983년부터 2016년까지 34년간의 장기간 PAHs 거동 예측을 통해 시간에 따른 환경 매체내 PAHs 거동을 파악하였다. 본 연구에서의 다매체 평가시 모델 분석은 공학용 수치해석 소프트웨어인 Matlab을 통하여 수행되었다.

3-1. S시 자동차 및 PAHs 데이터

연구 대상 PAHs 중에 대한 물리 화학적 특성 정보를 수집하여 이를 다매체 평가시 모델의 독립변수로서 설정하였다. 본 연구에서는 대상 PAHs의 분자량, 증기압, 용해도, K_{ow} 녹는점, 각 매체에서의 반감기와 같은 물리화학적 특성을 이용하여 환경 중의 거동을 예측하였다. 자동차에 의한 PAHs의 배출량 계산을 위해 대상 지역의 통계자료에 근거하여 자동차 등록대수 및 주행거리 등의 정보를 이용하였으며, 물질의 자동차 종류에 따른 배출 계수는 문헌정보를 통해 조사하였다. 다매체 평가시 모델이 구현하는 환경 정보는 전형적인 환경 매체의 깊이와 해당 지역의 면적을 고려하여 설정되었다.

3-2. 배출 시나리오 설정

대도시 환경에서 자동차에 의한 PAHs 물질 배출 및 거동을 파악하기 위해 배출 시나리오를 설정하였다. 본 연구에서는 자동차 이외의 배출원에서 발생하는 PAHs의 영향은 고려하지 않았으며, 대상 지역에 등록된 자동차 대수와 일평균 주행거리를 이용해 약 34년간의 연간 자동차 이용량을 산정하였다. 자동차 종류와 연료에 따른 PAHs 배출량 차이를 고려하기 위해 자동차를 승합차, 화물차, 특수차로 구성된 중량차량(Heavy Duty Vehicles, HDVs)과 승용차를 포함한 경량차량(Light Duty Vehicles, LDVs)로 분류하였으며, 각각 디젤 연료와 가솔린 연료를 주로 사용한다고 가정하였다[8]. 각 분류에 따른 PAHs의 배출계수(Emission Factor)를 이용하여 식 (10)에 따라 PAHs의 연간 배출량을 결정하였다[29].

$$\text{Emission} = \text{VKT} \cdot \text{EF} \cdot \text{EC} \quad (10)$$

VKT (km)는 자동차의 총 주행거리, EF ($\text{kg}_{\text{Emission}}/\text{kg}_{\text{Fuel}}$)는 연료 사용량 당 물질 배출량에 해당하는 7가지 PAHs의 배출계수, FC ($\text{kg}_{\text{Fuel}}/\text{km}$)단위 거리당 연료 사용량을 의미한다.

3-3. 다매체 평가시 모델을 이용한 PAHs 거동 해석

자동차에 의해 배출되는 PAHs의 환경 매체 중의 거동을 파악하기 위해 자동차 배출 PAHs의 양과 각각의 PAHs의 물리화학적 특성, 대상 지역의 지역특성을 이용하여 다매체 평가시 모델에 적용하였다. 다매체 평가시 모델에서는 각 매체간의 PAHs 물질 이동을 예측하기 위해 물질의 확산을 통한 이동과, 비에 의한 물질 이동, 에어로졸 침전, 수계 내 부유물 침전 및 재부유에 의한 매체간 이동을 고려하며, 각각의 이동 과정에서 Table 2에 나타난 매체간 이동 변

수와 같이 각 과정에서의 물질 이동 속도를 사용하였다. 매체간 이동 과정은 Table 3와 같이 매체간 이동 변수(Table 2)와 물질이 잔류하던 환경 매체의 평가시 용량(Z), 물질의 잔류 매체와 이동 매체 간의 접촉 면적(A)을 이용하여 이동 변수 D 값으로 나타내어진다. 추가적으로 각 환경 매체(Air, Water, Soil) 및 불투수면적(Impervious area)의 면적(Area)은 각각 아래 첨자 A, W, S, Imp 로 나타내었으며, 침전물의 경우 수계와 면적이 동일하며 계산식에 포함되지 않아 별도로 표기하지 않았다. 각 매체 간의 물질 이동은 흡착, 비에 의한 용해, 에어로졸 침전 과정에 의하여 대기에서 수계로 물질이 이동하며, 증발 과정을 통해 수계에서 대기로의 물질 이동이 일어난다. 대기-토양 간의 물질 이동은 확산, 비에 의한 용해 및 침전 과정에 의해 대기에서 토양으로, 증발을 통해 토양에서 대기로 발생한다. 그 외에 수계-침전물 간에는 침전과 재부유에 의해 상호간 물질 이동이 일어나며, 토양-수계 간 물질 이동은 지표수 및 고형물의 비에 의한 유출로 인하여 토양에서 수계로만 발생한다. 매체간 물질 이동 포함, 각 매체에서 물질의 반응 및 이류 과정을 모두 고려하여 각각의 매체에 대해 Table 3과 같은 물질 수치 식이 세워질 수 있으며, 네 가지 매체에 대한 평가시 값을 간단한 대수학적 풀이를 통해 도출하였다. 계산된 평가시 값을 통해 각 매체 내 PAHs의 농도, 잔류량 및 모든 매체 간 물질 이동 과정 예측이 가능하다[22].

본 연구에서 고려한 대도시 환경에서는 포장도로 및 건물로 인하여 빗물의 토양 침투 능력이 떨어지는 불투수 면적(Impervious area)이 존재한다. 이러한 지역에서는 화학물질의 토양으로의 흡수가 제한되며, 따라서 물질이 수계로 직접적으로 전달되는 양이 증가한다[30]. 이와 같은 불투수면적을 반영하기 위해 식 (11)를 통해 불투수면적상에서 대기에서 토양으로의 빗물에 의한 물질 이동 제한을 모사하였고, 이 때 토양으로 이동하지 못한 물질들은 빗물과 함께 수계로 흘러 들어간다고 가정하였다.

$$D_{RI} = U_R \cdot A_{Imp} \cdot Z_w \quad (11)$$

식 (11)에서 D_{RI} 은 Rain deposition에 의한 대기에서 수계로의 물질 이동 변수를 나타내며, U_R 는 빗물에 의한 물질전달계수, A_{Imp} 와 Z_w 는 대상 지역의 불투수면적(m^2)과 수계의 평가시 용량을 나타낸다. 본 연구에서는 정상 상태의 물질 이동을 가정한 Level III 모델을 통해 2016년 기준 자동차 통계량을 이용하여, 대기, 수계, 토양, 침전물 등의 네 가지 환경 매체에서의 PAHs의 농도 분포와 각 매체에서의 물질의 비율을 파악하였다. 비정상상태의 물질 유입을 고려한 Level IV 모델에서는 시간에 따른 배출량 변화를 적용하기 위해 계산된 34년 간의 배출량을 비선형 회귀분석을 이용한 5차 다항방정식으로 나타내어 사용하였으며, 34년 간의 배출량을 고려하여 Level IV 모델을 통해 계산된 PAHs의 농도는 34년간 축적된 농도를 나타낸다.

3-4. 민감도 분석을 통한 다매체 평가시 모델의 주요 변수 결정

다매체 평가시 모델에서 중요하게 작용하는 모델 변수를 찾고, 모델의 정확도를 높이기 위한 변수를 규명하기 위하여 순위상관분석을 통한 민감도 분석이 사용되었다. 화학물질의 열역학적 변수와 각 매체에서의 반감기, 동역학적 변수를 포함하여 총 20가지 모델 변수가 민감도 분석에 사용되었으며, 환경 변수의 높은 불확실도를 고려하기 위해 모든 변수들은 log-normal 분포를 갖는다고 가정하였다. log-normal 분포는 편향된 분포를 갖는 변수에 대하여 일반적으로 사용되며, 특히 낮은 평균값과 높은 분산을 가지는 변수에 대

Table 5. Typical value of multimedia fugacity model parameters and confidence factors(Cf)[32]

| Parameter | Default value (μ) | Confidence factor (Cf) |
|--------------------------------|--------------------------|------------------------|
| Log K_{OW} | 6.04 | 1.1 |
| Aqueous solubility | 0.0038 g/m ³ | 1.5 |
| Vapor pressure | 7.0×10 ⁻⁷ m/h | 1.5 |
| Air degradation half-life | 5 h | 3 |
| Water degradation half-life | 1440 h | 3 |
| Soil degradation half-life | 2880 h | 3 |
| Sediment degradation half-life | 13000 h | 3 |
| Air side, air-water MTC | 5 m/h | 3 |
| Water side, air-water MTC | 0.05 m/h | 3 |
| Rain rate | 10 ⁻⁴ m/h | 3 |
| Aerosol deposition | 6×10 ⁻¹⁰ m/h | 3 |
| Soil-air phase diffusion MTC | 0.02 m/h | 3 |
| Soil-water phase diffusion MTC | 10×10 ⁻⁶ m/h | 3 |
| Soil-air boundary layer MTC | 5 m/h | 3 |
| Sediment-water MTC | 10 ⁻⁴ m/h | 3 |
| Sediment deposition | 5.0×10 ⁻⁷ m/h | 3 |
| Sediment resuspension | 2.0×10 ⁻⁷ m/h | 3 |
| Soil-water run-off | 5.0×10 ⁻⁵ m/h | 3 |
| Soil-solids run-off | 10 ⁻⁸ m/h | 3 |
| Sediment burial rate | 2.0×10 ⁻⁷ m/h | 3 |

하여 널리 사용된다[31]. 각각의 변수의 평균값(μ)과 confidence factor (Cf)를 이용하여 모델 변수의 범위를 산정하였으며, 20가지 변수의 기본값과 Cf 값은 Table 5에 나타내었다. 식 (12)와 같이 각 모델 변수의 범위는 Cf를 통해 95% 신뢰 구간에 해당하는 상한값과 하한값을 각각 μ/Cf 과 $Cf \cdot \mu$ 로 계산하고, 그 범위에 95%의 모델 변수 값들이 존재함을 의미한다[31,32].

$$\text{probability} \left\{ \frac{\mu}{Cf} < X < Cf \cdot \mu \right\} = 0.95 \quad (12)$$

몬테카를로 시뮬레이션을 이용 1000번의 시뮬레이션을 통해 변수에 동시적인 변화를 주었을 때 Spearman rank correlation 방법을 통해 변수들과 농도 결과의 순위상관관계를 상관계수 ρ 로 나타내어 변수간의 상관성을 고려한 민감도를 산정하고 비교하였다.

4. 결 과

4-1. 연구대상물질 및 지역 선정

본 연구에서는 USEPA에 의해 관심 오염물질로 선정된 16가지 PAHs 중 7가지 물질을 선정하였다. 7가지 물질은 운송 수단에 의해

서 주로 발생하는 Fluoranthene, Pyrene, Chrysene과 높은 독성 및 발암성으로 알려진 Benzo[a]anthracene, Benzo[a]pyrene을 포함한다[33]. 모든 물질은 벤젠 고리 3개 이상의 고분자 화합물로 낮은 증기압과 용해도를 가지며, 수계, 토양, 침전물에서 반감기 60일 이상의 높은 화학적 안정성을 보인다. 각각의 분자구조와 물리화학적 특성을 각각 Fig. 1(a)와 Table 6에 나타내었다. 대상 지역으로 선정된 S시는 2016년 기준 인구 약 1000만명에 달하며, 16,861 명/Km²의 높은 인구밀도를 보이는 대표적인 대도시이다. Table 7에서 볼 수 있듯이 S시의 총 자동차 등록대수는 지속적으로 증가하며, 이와 동시에 발생하는 배출가스의 급격한 증가는 도시 대기오염에 높은 기여도를 보인다[34]. 따라서 본 연구에서는 대상 지역인 S시의 자동차 등록대수 및 주행거리 등의 통계자료와 Table 8의 지역 면적, Table 9의 PAHs 종류별 자동차에 의한 배출계수를 이용하여 S시 자동차 배출에 의한 7가지 PAHs의 환경 중의 거동 및 연도별 환경농도 변화를 연구하고자 하였다.

4-2. 자동차 배출 PAHs의 환경 매체 중의 분포 특성 예측(정상상태)

본 연구에서 다룬 PAHs (Polycyclic Aromatic Hydrocarbons)는 자동차 배기가스로부터 배출되므로 모든 물질은 대기중으로 최초 배출되어 각각의 환경 매체로 이동한다고 가정하였다. 다매체 플러그 시티 모델의 Level III와 Level IV를 이용하여 PAHs의 환경 중 거동을 분석하였으며, 각각의 단계에서 분석한 내용은 Table 10과 같다. Level III 와 Level IV 모델에서는 공통적으로 대상 PAHs의 환경 매체 내 거동과 물질별 분포특성을 파악하였으며, 이에 더하여 Level III 모델에서는 정상상태에서 PAHs의 환경 매체 내에서의 손실율 및 체류시간을, Level IV 모델에서는 비정상상태에서 시간에 따라 달라지는 PAHs의 동적 거동과 매체별 농도에 따른 PAHs의 위해성을 확인하고자 하였다. 이에 따라 S시의 다매체 환경 중의 2016년도 자동차 등록 대수를 기반으로 한 PAHs의 거동을 Level III 모델을 통해 예측하였다.

각 매체에서의 7가지 PAHs의 비율은 Fig. 4에서 볼 수 있듯이, Fluoranthene이 대기와 수계에서 각각 60.0%와 53.5%, 토양과 침전물에서 30% 이상으로 네 가지 매체 모두에서 가장 높은 양을 나타내었다. Pyrene은 대기, 수계, 토양에서 각각 22.1%, 19.4%, 13.3%로 두번째로 높은 양을 차지했고, 침전물에서는 Benzo[a]anthracene가 13.8%로 두번째로 높게 나타났다. 반면 Benzo[k]fluoranthene은 대기, 수계, 토양, 침전물 네 가지 매체 모두에서 각각 1.4%, 1.9%, 4.6%, 6.0% 비율로 가장 낮은 잔류량을 보였다. 이는 Fluoranthene, Pyrene 및 Benzo[a]anthracene이 환경 중에서 다른 네 가지 물질의 환경 매체 내 배출량에 비해 상당히 높은 연료량 당 배출량을 갖기 때문으로 사료된다. Table 9에 나타낸 물질 별 배출계수에서 볼 때, Pyrene과

Table 6. Physicochemical properties, degradation half-lives and toxic equivalency factors (TEFs) of PAHs [10,36]

| PAHs | MW (g/m) | Vapor pressure (Pa) | Aqueous solubility (g/m ³) | Log Kow | Meltingpoint (°C) | Degradation Half-lives (h) | | | | TEFs ^a | |
|----------------------|----------|---------------------|--|-----------------------|-------------------|----------------------------|-------|------|----------|-------------------|-------|
| | | | | | | Air | Water | Soil | Sediment | | |
| Fluoranthene | FLT | 202.3 | 7.14×10 ⁻⁴ | 2.23×10 ⁻¹ | 5.23 | 108 | 23.3 | 1440 | 2880 | 13000 | 0.001 |
| Pyrene | PYR | 202.3 | 3.50×10 ⁻⁴ | 1.17×10 ⁻¹ | 4.95 | 151 | 5 | 1440 | 2880 | 13000 | 0.001 |
| Benzo[a]anthracene | BAA | 228.3 | 1.64×10 ⁻⁵ | 7.89×10 ⁻³ | 5.86 | 84 | 5.1 | 1440 | 2880 | 13000 | 0.1 |
| Chrysene | CRY | 228.3 | 4.71×10 ⁻⁷ | 1.61×10 ⁻³ | 5.89 | 258 | 5 | 1440 | 2880 | 13000 | 0.01 |
| Benzo[b]fluoranthene | BBF | 252.3 | 3.77×10 ⁻⁵ | 1.22×10 ⁻³ | 5.88 | 168 | 14 | 1440 | 2880 | 13000 | 0.1 |
| Benzo[k]fluoranthene | BKF | 252.3 | 7.28×10 ⁻⁸ | 6.38×10 ⁻⁴ | 6.21 | 217 | 4.8 | 1440 | 2880 | 13000 | 0.1 |
| Benzo[a]pyrene | BAP | 252.3 | 7.00×10 ⁻⁷ | 3.80×10 ⁻³ | 6.04 | 175 | 5 | 1440 | 2880 | 13000 | 1 |

^aReference [38]; Others refer from [10].

Table 7. Vehicle population in S-city for 34 years and average mileage [46]

| Year | Total | LDV | | HDV | |
|------------------|-----------|---------------|---------------|---------|-------------|
| | | Passenger car | Passenger van | Truck | Special car |
| 1983 | 314,777 | 205,358 | 29,426 | 78,729 | 1,264 |
| 1984 | 377,220 | 247,613 | 36,847 | 91,291 | 1,469 |
| 1985 | 445,807 | 296,848 | 44,252 | 103,111 | 1,596 |
| 1986 | 521,521 | 350,841 | 52,248 | 116,683 | 1,749 |
| 1987 | 631,794 | 432,638 | 64,481 | 133,033 | 1,642 |
| 1988 | 778,940 | 547,009 | 79,477 | 150,585 | 1,869 |
| 1989 | 991,290 | 721,726 | 92,785 | 175,803 | 976 |
| 1990 | 1,193,633 | 883,415 | 103,833 | 204,641 | 1,744 |
| 1991 | 1,374,677 | 1,035,943 | 108,351 | 228,787 | 1,596 |
| 1992 | 1,569,399 | 1,194,432 | 117,821 | 255,339 | 1,807 |
| 1993 | 1,750,880 | 1,346,181 | 124,627 | 278,332 | 1,740 |
| 1994 | 1,932,233 | 1,498,895 | 132,441 | 299,055 | 1,842 |
| 1995 | 2,043,458 | 1,595,039 | 135,111 | 311,297 | 2,011 |
| 1996 | 2,168,182 | 1,704,493 | 142,366 | 319,138 | 2,185 |
| 1997 | 2,248,567 | 1,776,377 | 149,925 | 320,033 | 2,232 |
| 1998 | 2,198,619 | 1,732,632 | 154,283 | 309,556 | 2,148 |
| 1999 | 2,297,726 | 1,762,927 | 204,638 | 328,018 | 2,143 |
| 2000 | 2,440,992 | 1,796,720 | 289,219 | 352,801 | 2,252 |
| 2001 | 2,550,441 | 1,917,947 | 251,834 | 378,287 | 2,373 |
| 2002 | 2,691,431 | 2,053,613 | 244,184 | 391,142 | 2,492 |
| 2003 | 2,776,536 | 2,143,502 | 231,414 | 399,117 | 2,503 |
| 2004 | 2,779,841 | 2,162,256 | 219,509 | 395,441 | 2,635 |
| 2005 | 2,808,771 | 2,209,526 | 204,138 | 392,196 | 2,911 |
| 2006 | 2,856,857 | 2,266,106 | 198,696 | 388,988 | 3,067 |
| 2007 | 2,933,286 | 2,347,758 | 195,302 | 386,876 | 3,350 |
| 2008 | 2,949,211 | 2,375,173 | 191,335 | 379,247 | 3,456 |
| 2009 | 2,954,704 | 2,394,901 | 185,343 | 370,894 | 3,566 |
| 2010 | 2,981,400 | 2,434,230 | 176,999 | 366,306 | 3,865 |
| 2011 | 2,977,599 | 2,443,261 | 169,922 | 360,103 | 4,313 |
| 2012 | 2,969,184 | 2,447,876 | 162,723 | 353,905 | 4,680 |
| 2013 | 2,973,877 | 2,462,515 | 156,871 | 349,285 | 5,206 |
| 2014 | 3,013,541 | 2,510,742 | 149,991 | 346,980 | 5,828 |
| 2015 | 3,056,588 | 2,560,154 | 141,927 | 347,765 | 6,742 |
| 2016 | 3,083,007 | 2,598,344 | 134,309 | 343,173 | 7,181 |
| Mileage (km/day) | 36.525 | 57.1 | 50.05 | 132.975 | 40.175 |

Table 8. Specification of environmental area of S-city[47, 48]

| | Area, A (m ²) ^a | Depth (m) ^b | Volume, V(m ³) |
|-----------------|--|------------------------|----------------------------|
| Air | 6.05×10 ⁸ | 1000 | 6.05×10 ¹¹ |
| Water | 4.81×10 ⁷ | 20 | 9.62×10 ⁸ |
| Soil | 2.28×10 ⁸ | 0.2 | 4.56×10 ⁷ |
| Sediment | 4.81×10 ⁷ | 0.05 | 2.41×10 ⁶ |
| Impervious area | 3.29×10 ⁸ | - | - |

^aReference [40]; ^bReference [41].

Table 9. Emission factors of PAHs for LDVs and HDVs [8]

| PAHs | LDV (µg/kg) | HDV (µg/kg) |
|------|-------------|-------------|
| FLT | 10.3 | 749 |
| PYR | 13.8 | 986 |
| BAA | 8.8 | 180 |
| CRY | 8.6 | 140 |
| BBF | 8.1 | 90 |
| BKF | 3 | 59 |
| BAP | 8.3 | 126 |

Fluoranthene의 연료당 물질 배출량이 LDV에서 각각 13.8 µg/kg, 10.3 µg/kg 과 HDV 에서 986 µg/kg, 749 µg/kg으로 7가지 물질 중 첫 번째와 두 번째로 높은 것을 확인할 수 있다. 특히 Fluoranthene과 Pyrene은 디젤 연료를 주로 사용하는 HDV에서 두 물질의 배출량이 세 번째로 높은 배출량을 갖는 Benzo[a]anthracene (180 µg/kg)과 비교하여 4배 이상의 두드러지는 차이를 보이는 것을 고려할 때, 디젤 연료 자동차 배출을 주 배출원으로 하는 대표적인 PAHs 물질

인 것을 확인할 수 있다[33]. LDV와 HDV 차량별 각 물질의 배출 계수를 비교할 경우, HDV 차량에서 LDV 차량의 배출량의 최소 11배 이상 높은 PAHs 배출량을 보이는 것을 알 수 있으며, Fluoranthene의 경우 LDV 차량보다 72배 높은 PAHs 배출량을 보이는 것을 보아 HDV 차량의 PAHs 배출 기여도가 LDV 차량에 비해 월등히 높은 것을 확인할 수 있다.

Table 10. Differences and common grounds between multimedia fugacity model level III and level IV

| | Differences | Common grounds |
|---------|--|---|
| Level 3 | <ul style="list-style-type: none"> - PAHs fates analysis at steady state condition using 2016 PAHs emission rate from vehicles - Calculation of loss rate and transport rate for PAHs in each environmental media - Calculation of residence time of PAHs in the objective area | <ul style="list-style-type: none"> - PAHs fates analysis in air, water, soil and sediment media |
| Level 4 | <ul style="list-style-type: none"> - PAHs fates analysis at dynamic condition during 34 years (1983~2016) based on time-varying emission rate | <ul style="list-style-type: none"> - Estimation of 7 PAHs distribution in each environmental media |

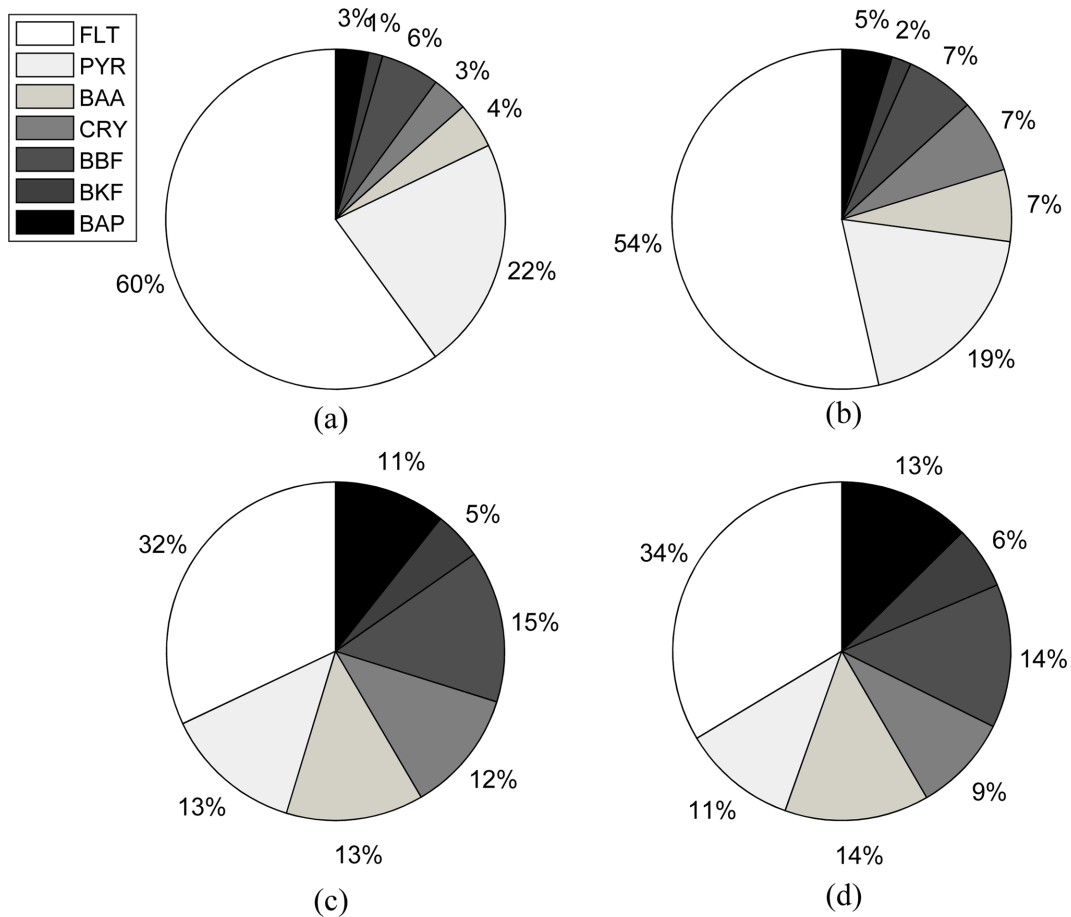


Fig. 4. Distribution of seven chemicals of PAHs in environmental media (a) air, (b) water, (c) soil, and (d) sediment.

Fig. 5에서는 각 매체 내에서의 PAHs별 농도분포를 나타내었으며 그 결과, 7가지 물질 모두 침전물에서 가장 높은 농도를 보였고, 그 다음으로 많은 양이 토양에 잔류하는 것으로 나타났다. 이에 반해 대기와 수계에서는 매우 낮은 농도로 잔류하는 것을 확인할 수 있다. 이는 대부분의 PAHs가 소수성 화합물로 토양에 흡착이 잘되며[35], 4개 이상의 벤젠 고리를 갖는 PAHs는 주로 토양과 침전물에 잔류하는 성질을 갖기 때문으로 사료된다[17], Fig. 6에서는 각각의 매체간의 물질 이동 및 잔류 농도를 종합적으로 나타내었으며, 7가지 물질 중 Benzo[a]pyrene(B[a]P)을 대표로 나타내었다. B[a]P는 대부분의 PAHs 가운데 가장 높은 독성을 가지는 물질로서 이전부터 EPA에 의해 PAHs의 영향평가 대표 물질로서 사용되어 왔으며, 현재에도 다른 PAHs 물질의 독성을 Toxic Equivalency Factors (TEFs)를 통해 B[a]P_{eq}를 기준으로 평가하고 있다[36]. 0.0081 kg/h의 B[a]P이 대기 중으로의 자동차 배출을 통해 환경 시스템 내로 유입되며, 그 중 0.0069 kg/h (85.2%)가 생물학적 분해 및 화학적 반응

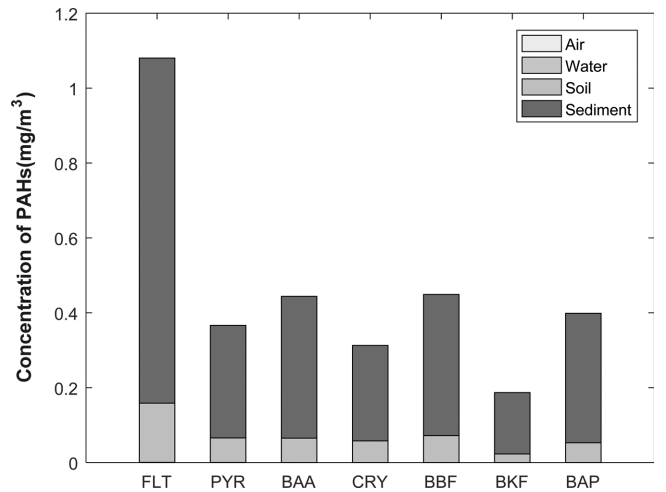


Fig. 5. Concentration and distribution of seven chemicals of PAHs at air, water, soil, and sediment.

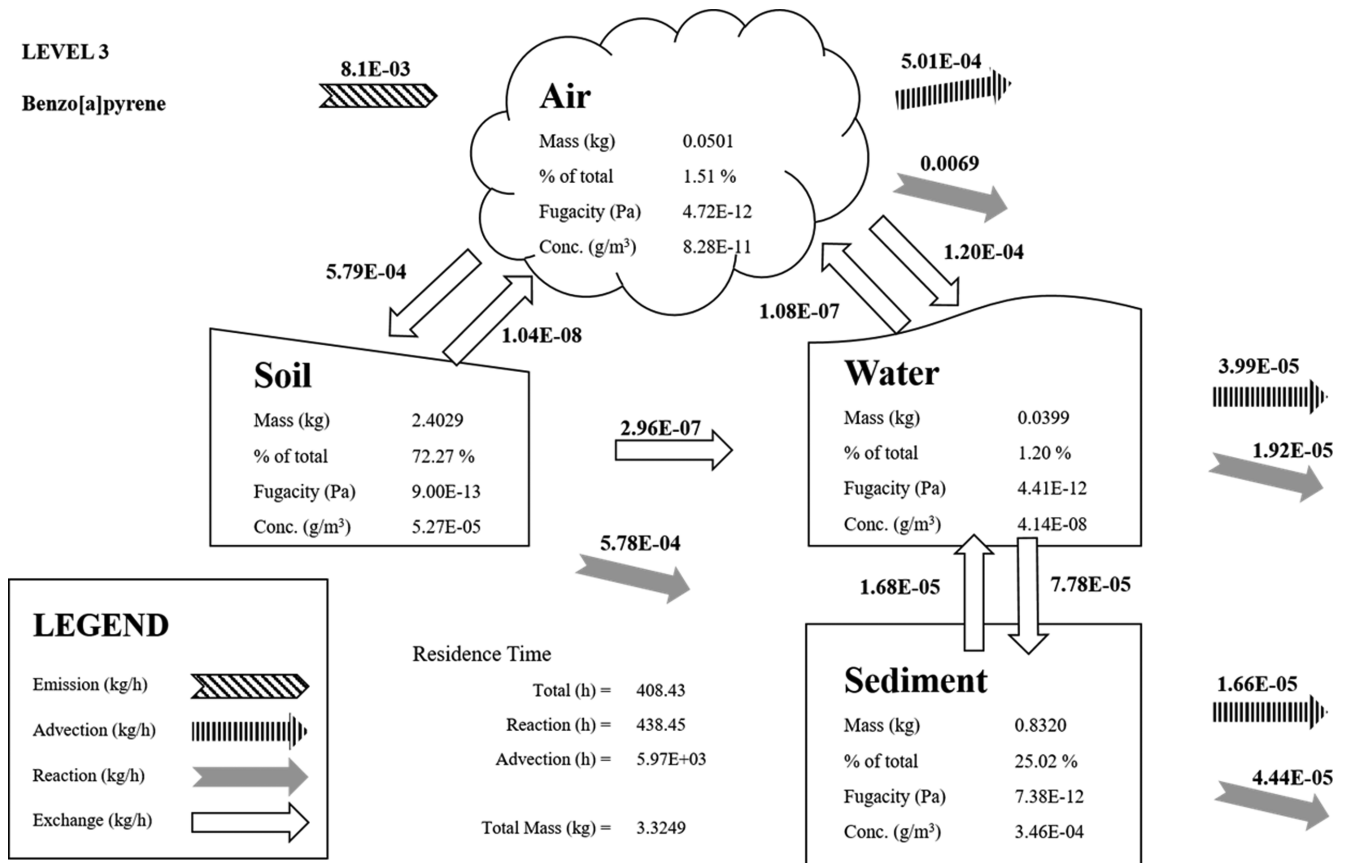


Fig. 6. Results of B[a]P emission rate and B[a]P concentration fate using level III multimedia model.

으로 제거된다. 이류현상을 통해서 6.2%의 B[a]P이 시스템 밖으로 유출되며, 나머지는 수계와 토양으로 이동한다. 특히 대기에서 토양으로의 물질 이동은 5.79×10^{-4} kg/h 속도로 확산과 비에 의한 용해, 침적에 의해 발생하며, 모든 매체간 이동 중 가장 우세하게 나타났다. 토양에서는 물질 유입이 대기 환경 매체로부터만 이루어지므로, 토양의 높은 B[a]P 잔류량은 대기 중으로 배출된 B[a]P의 전달이 직접적으로 이루어지기 때문으로 판단된다. 토양에서는 이류현상에 의한 손실작용이 발생하지 않으므로, 물질 제거 기작은 대부분(99.9%)이 생물학적 분해 및 화학적 반응 현상에 의해 발생하는 것을 알 수 있다. 수계의 경우, 매체 내 대부분의 B[a]P가 흡수 및 비, 에어로졸 침적에 의해 유입되며, 반응과 이류현상에 의해서 각각 29.1%, 14.0%의 물질 손실이 발생하였다. 또한 침전물로의 직접적인 물질 이동은 수계로부터만 이루어지고, 수계 유입량의 56.8%가 침전물로 이동하는 것을 보아 확산과 침전 반응에 의한 매체 이동이 수계에서 가장 활발한 물질 거동이며, 그 이동속도는 7.78×10^{-5} kg/h로 매체간 물질이동 속도 중 두 번째로 높다. 그러나 침전물로 이동한 B[a]P 중 21.6%가 재부유를 통해 다시 수계로 이동하며, 침전물 유입 B[a]P의 57.1%가 분해 및 반응으로 제거된다. 결과적으로 시스템

내에 잔류하는 B[a]P는 대부분이 토양 매체에 축적되며(72.27%), 일부는 침전물에 존재하고(25.02%), 대기과 수계에는 각각 1.51%, 1.20%로 비교적 적은 양이 잔류하는 것을 확인하였다. 그에 따른 매체 내의 B[a]P 농도는 토양과 침전물에서 각각 5.27×10^{-5} g/m³, 3.46×10^{-4} g/m³, 대기과 수계에서 8.28×10^{-11} g/m³, 4.14×10^{-8} g/m³의 값을 보였다. 대기, 수계, 토양, 침전물에서 각각 환경 시스템 내의 B[a]P의 총 잔류 시간은 17일이었으며, 그 중 분해 및 반응 제거 기작에 의한 잔류 시간은 약 18.3일, 이류에 의한 잔류 시간은 248.8일로 나타났다. 이는 Table 11의 기존 연구[10,17]에서의 B[a]P 잔류 시간과 비교하여 볼 때 일반적으로 이류에 의한 잔류 시간이 반응에 의한 잔류시간보다 월등히 높은 것을 확인할 수 있다. 또한 총 잔류 시간의 경우 반응 잔류 시간과 유사하게 나타나며, 물질의 유입량 및 유입 매체 특성에 따라서 값의 차이가 생길 수 있으나 동일한 경향을 보임을 확인하였다. 다른 6가지 PAHs 물질의 경우 또한 반응에 의한 손실이 75% 이상, 이류에 의한 손실이 6~25%로 나타났으며, 매체간 이동에서도 마찬가지로 수계에서 토양으로의 이동이 다른 물질 이동 기작에 비해 월등히 높게 나타났다. 그 외에 대기에서 토양으로의 물질이동, 수계에서 침전물로의

Table 11. Residence time of B[a]P due to advection and reaction loss

| | Lei Hoang ^a | | Li Qian ^b | | This study | |
|-----------|------------------------|----------|----------------------|-----------|------------|-----------|
| Advection | 2424.2 h | 101 day | 2750 h | 114.6 day | 5970 h | 248.8 day |
| Reaction | 719.2 h | 30 day | 150 h | 6.3 day | 438.45 h | 18.3 day |
| Total | 554.6 h | 23.1 day | 142 h | 5.9 day | 408.43 h | 17 day |

^aReference [17]; ^bReference [10].

물질 이동이 차례로 높은 이동율을 보였으며, 7가지 물질 모두 유입량에 따른 상대적 크기 차이는 있으나 그 경향은 모두 B[a]P와 동일하게 나타났다.

4.3. 다매체 퓨가시티 모델 변수의 몬테카를로 민감도 분석

다매체 퓨가시티 모델의 중요한 모델 변수를 정량화하기 위하여, 20개의 모델 변수들을 각각의 불확실도를 고려하여 설정한 범위 내에서 1000번의 몬테카를로 시뮬레이션을 통해 순위상관계수를 이용한 민감도 분석을 실시하였다. 순위상관계수를 통해 다매체 퓨가시티 모델 변수와 농도 결과 사이의 상관성은 -1~1 사이의 숫자로 나타내어지며, 그 절댓값이 높을수록 결과와 모델 변수 사이의 상관성이 높고, 상관계수의 부호는 모델 변수의 증감에 따른 결과의 증감 방향을 나타낸다. 본 연구에서는 상관성 유무의 파악을 목적으로 하므로, 각각의 상관계수의 절댓값을 이용하여 모델의 주요 변수를 선별하고자 하였다. 7가지 물질 중 B[a]P를 대표로 사용하였으며, 평균 상관성을 의미하는 상관계수 0.5 이상인 변수만을 선택하였다. 민감도 분석 결과 20가지 모델 변수들은 대기, 수계, 토양 및 침전물의 각 매체에서의 농도에 대하여 각기 다른 상관성을 보였다.

Fig. 7에서 볼 수 있듯이 각 매체에서 모델 변수들의 순위상관계수는 대기에서의 물질 반감기가 대기, 수계 및 토양에서 높은 상관성을 보였다(Fig. 7(a)-(c)). 이는 Level III 결과에서 환경 매체 중 PAHs의 반응 손실 속도가 이류 손실 속도에 비해 높았던 것을 보아,

대기에서의 물질 반감기가 대기 중 반응에 의한 분해 과정에 관여하기 때문에 각 매체 내의 물질 농도에 높은 상관성을 보인 것으로 사료된다. 침전물의 B[a]P 농도와 대기에서의 물질 반감기 간의 상관성이 다른 매체들에 비해 다소 낮은 것은 대기에서 침전물로의 직접적인 물질 이동이 일어나지 않기 때문이다. 뿐만 아니라 대기 중 에어로졸의 습식 및 건식 침적에 의한 물질이동 관련 변수인 에어로졸 침적 속도(Aerosol deposition rate, U_{OD})는 수계와 침전물에서 높은 상관성을 보였다(Fig. 7(b), (d)). 이는 대기중으로의 물질 배출의 경우, 각 매체 내의 초기 물질 거동은 대기 중의 침적 현상에 의해 좌우되기 때문이다[37]. 토양에서의 B[a]P 농도는 토양에서의 물질 반감기와 높은 상관성을 보였는데(Fig. 7(c)), 이는 토양과 같이 고체 매체에서는 반응에 의한 물질 제거 현상이 우세하여 매체 내 농도에 높은 영향을 미치기 때문으로 보인다[37]. 총괄적으로, 대기와 토양에서의 물질 반감기가 길수록, 에어로졸 침적 속도가 빠를수록 각 매체에서의 농도에 크게 영향을 미치며, 이를 정확히 조절 함으로서 다매체 퓨가시티 모델의 정확도를 향상시킬 수 있다.

4.4. S시 다매체내 시간에 따른 PAHs 농도 변화 및 영향 평가(비정상상태)

대도시 자동차에서 배출되는 PAHs의 배출량이 해마다 달라지기 때문에 시간에 따른 PAHs 농도 변화 및 영향 평가를 위하여 비정상 상태의 거동 및 화학반응을 포함하는 Level IV 모델이 사용되었다. 본 연구에서는 연간 자동차 이용률을 통하여 1983년부터 2016

| | | | | | | | | | | |
|-----------------|--------------|----------|----------|-----------|-------------|------------|----------------|----------|----------|-------|
| Number | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 |
| Model parameter | Log K_{ow} | S | P | t_{air} | t_{water} | t_{soil} | $t_{sediment}$ | K_A | K_W | U_R |
| Number | 11 | 12 | 13 | 14 | 15 | 16 | 17 | 18 | 19 | 20 |
| Model parameter | U_{QD} | k_{SA} | k_{SW} | k_S | U_{DW} | U_{DP} | U_{RS} | U_{SW} | U_{SS} | U_B |

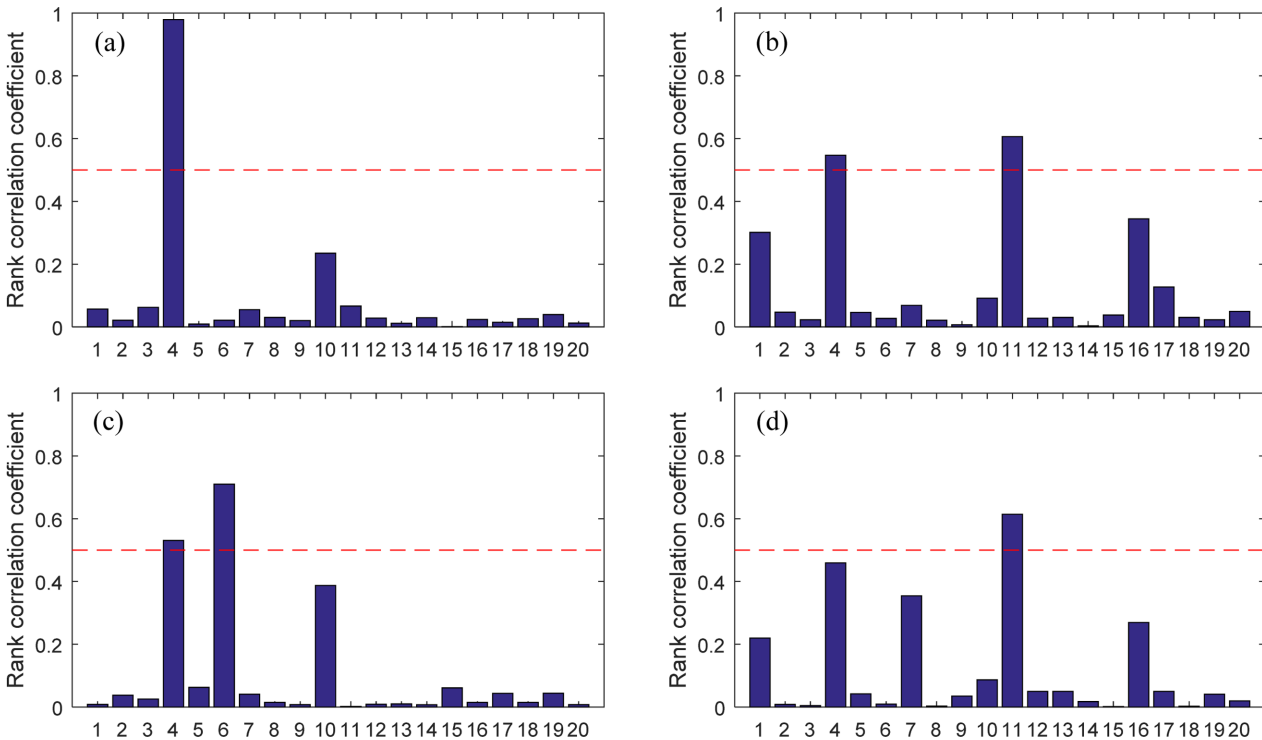


Fig. 7. Sensitivity results of B[a]P of level III multimedia model parameters using Monte Carlo simulation at (a)air, (b) water, (c)soil, and (d)sediment.

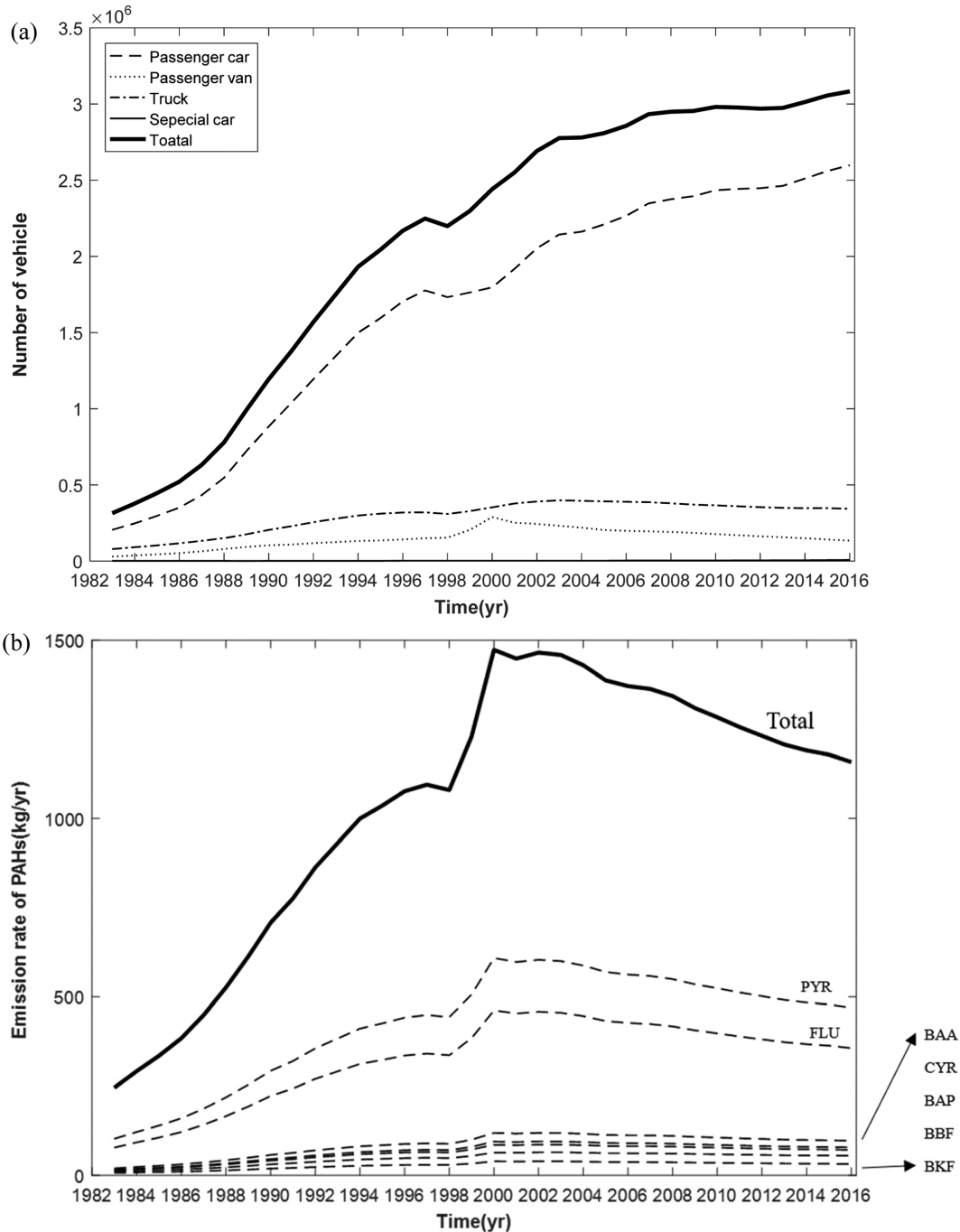


Fig. 8. (a) Number of vehicles in Seoul city and (b) emission rate of seven chemicals of PAHs for last 34 years (1983~2016).

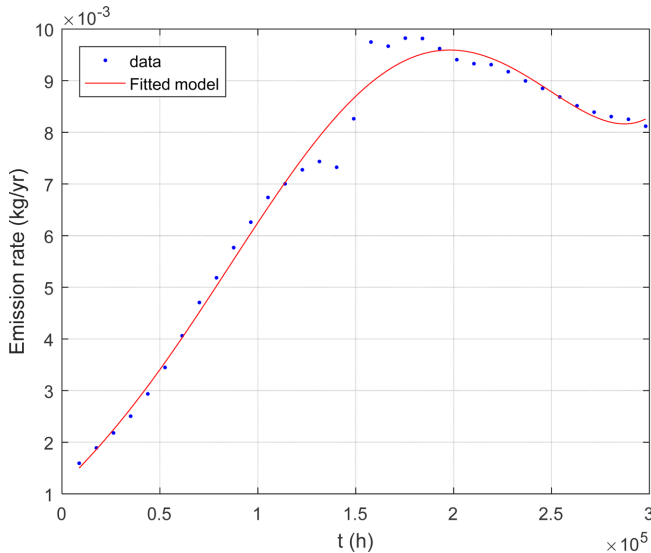
년까지 약 34년 간의 연평균 PAHs 농도를 예측하였다. Fig. 8(a)는 자동차 등록 대수를 연도별로 나타낸 것으로, S시 전체 차량 등록 대수는 1983년부터 2016년까지 지속적으로 증가하는 것을 확인할 수 있다. 그 중에서도 승용차는 전체 증가 추세와 거의 같은 경향을 보이며, S시 차량의 대부분을 차지한다. 반면 승합차, 트럭 등의 HDVs로 분류된 차량은 비교적 낮은 비율로 운행되며, 2000년을 기점으로 차량 수가 다소 감소하는 것을 확인할 수 있다. 특수차의 경우 34년간 지속적으로 등록수가 증가하였고 특히 2008년 이후로 운행율이 급격히 증가하였다. 그러나 다른 차량에 비해 평균 약 100배 이상 적은 등록 대수로 인해 Fig. 8(a)에서는 그 추세를 뚜렷

이 확인하기 어려우며 총 차량 수 및 PAHs 배출량에도 그 영향이 미미하였다. S시 자동차 차량 별 등록 대수와 주행거리를 바탕으로 Table 8에 나타난 각 PAHs의 배출계수를 이용하여 PAHs 물질 별 배출량을 추정된 결과는 Fig. 8(b)과 같다. 자동차 배출 PAHs에 높은 기여도를 가지는 HDVs 차량 등록 대수의 감소로 인해 PAHs 배출량 또한 2000년 이후로 감소하였으며, Level III 모델에서와 마찬가지로 Pyrene와 Fluoranthene의 배출이 가장 높게 나타났다.

Level IV 모델에서 자동차 배출 PAHs의 연속적인 배출량을 고려하기 위하여 각 PAHs 물질 배출량을 Curve fitting 방법을 이용하여 5차 다항방정식으로 표현하였다. 각 연도별 PAHs 배출량 추정

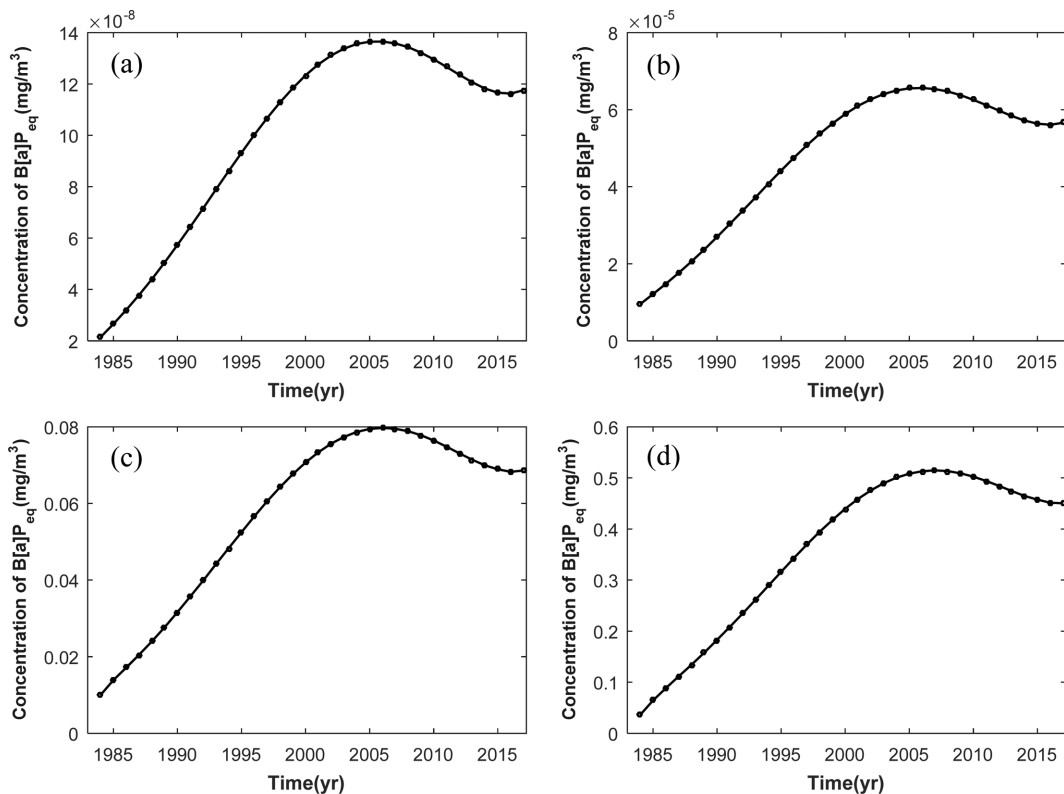
Table 12. Polynomial regression coefficients for emission rate of 7 PAHs

| PAHs | b_1 | b_2 | b_3 | b_4 | b_5 | b_6 | R^2 |
|----------------------|------------------------|-------------------------|------------------------|-------------------------|-----------------------|---------|--------|
| Fluoranthene | 2.26×10^{-28} | -1.34×10^{-22} | 2.09×10^{-17} | -7.78×10^{-13} | 2.50×10^{-7} | 0.00616 | 0.9819 |
| Pyrene | 2.98×10^{-28} | -1.76×10^{-22} | 2.74×10^{-17} | -1.02×10^{-12} | 3.29×10^{-7} | 0.00812 | 0.9819 |
| Benz[a]anthracene | 4.78×10^{-29} | -2.65×10^{-23} | 3.30×10^{-18} | 2.87×10^{-14} | 5.60×10^{-8} | 0.00160 | 0.9855 |
| Chrysene | 3.53×10^{-29} | -1.91×10^{-23} | 2.09×10^{-18} | 8.22×10^{-14} | 4.25×10^{-8} | 0.00128 | 0.9866 |
| Benzo[b]fluoranthene | 2.00×10^{-29} | -1.00×10^{-23} | 6.49×10^{-19} | 1.41×10^{-13} | 2.56×10^{-8} | 0.00087 | 0.9886 |
| Benzo[k]fluoranthene | 1.55×10^{-29} | -8.60×10^{-24} | 1.05×10^{-18} | 1.33×10^{-14} | 1.83×10^{-8} | 0.00053 | 0.9857 |
| Benzo[a]pyrene | 3.12×10^{-29} | -1.67×10^{-23} | 1.73×10^{-18} | 9.31×10^{-14} | 3.78×10^{-8} | 0.00116 | 0.9869 |

**Fig. 9. The measurement data and fitted curve of B[a]P emission rate based on 5th order polynomial function.**

값을 이용하여 데이터와 가장 근접한 다항식의 계수를 선택하였으며(Table 12), 이를 통해 B[a]P의 기존 연간 배출량과 시간에 따른 배출량을 산정한 곡선을 Fig. 9에 나타내었다. 기존 데이터에 대한 Fitting 모델의 적합도를 나타내는 결정계수(R^2) 값은 Table 12에 각 물질에 대한 다항식의 회귀계수와 함께 나타내었으며, 모든 PAHs 물질 배출량 산출식에서 모델정확도 R^2 계수가 0.98 이상의 높은 적합도를 보였다.

Fig. 10은 환경 중의 PAHs 농도를 PAHs의 물질별 독성을 고려하여 TEFs (Table 5)를 통해 B[a]P_{eq} 농도로 종합하여 나타내었으며, 각 환경 매체에서 예측된 연간 평균 PAHs의 농도를 보여준다. 시간에 따른 농도 변화를 볼 때, 네 가지 매체에서 모두 B[a]P_{eq} 농도가 2005년까지 꾸준히 증가한 후 2015년까지 감소하는 추세를 보인다. PAHs의 배출이 약 2000년부터 감소한 것을 고려할 때, 2005년까지의 증가추세는 연구에서 사용된 7가지 PAHs가 고분자 PAHs 물질로서 자연 분해가 어려우며, 그에 따른 잔류성에 의해 토양과 침전물 내에 PAHs가 축적되었기 때문으로 판단된다[3,38]. 2016년 이후에는 B[a]P_{eq} 농도가 2015년에 비해 다시 증가한 것을

**Fig. 10. Prediction of dynamic concentration of B[a]P_{eq} in (a) air, (b) water, (c) soil and (d) sediment for last 34 years.**

볼 수 있는데, 이는 약 2015년의 트럭 등록대수가 일시적으로 증가했기 때문으로 판단된다. Table 7에 나타난 것과 같이, 지속적으로 증가하던 트럭 수가 2015년에 전년도와 비교하여 약 1000대 증가한 후 다시 다소 감소하였으며, 이러한 토양과 침전물 내 PAHs 축적으로 인한 재배출은 최소 1년의 체류시간을 가지는 것을 알 수 있다. 또한 특수차와 승용차는 꾸준히 증가하고, 승합차 수는 꾸준한 감소를 보였으므로, 2016년의 증가한 B[a]P_{eq} 농도는 트럭 대수의 증가로 인해 일시적으로 농도가 증가한 것으로 판단된다. 그러나 2016년 트럭 수가 다시 감소한 것으로 보아 각 PAHs의 농도 또한 감소할 가능성이 높을 것으로 사료된다.

각 환경매체에서의 PAHs의 34년간 농도에 따른 위해성을 볼 때, Level III의 결과와 마찬가지로 침전물(0.0362~0.5147 mg/m³)과 토양(0.01~0.0797 mg/m³)에서 차례로 가장 높은 B[a]P_{eq} 농도범위를 보인다. 이는 캐나다 환경장관 위원회(Canadian Council of Ministers of the Environment, CCME)에서 설정한 토양에서의 PAHs 농도 기준인 0.6 mg/m³ [39]와 비교하여 크게 작은 값이다. 수계에서의 농도 또한 9.525×10⁻⁶~6.565×10⁻⁵ mg/m³로 PAHs의 친유성 성질로 인하여 크게 감소하나, USEPA에서 설정한 PAHs 수질 기준인 0.2 mg/m³ [39]에 비해 매우 작은 값을 보였다. 그러나 PAHs는 물이나 퇴적물에서 서식하는 생물체와 그들의 먹이에 축적될 수 있으며[40], 특히 PAHs가 축적된 토양에서 자란 야채, 과일류와 일부 작물들(밀, 호밀, 렌틸)은 토양 및 대기, 수계로부터 PAHs를 흡수하거나 흡수하여 음식으로서 인간에게 섭취될 수 있다. 뿐만 아니라 오염된 토양으로부터 경구섭취, 호흡 및 피부 접촉을 통한 PAHs의 인체 노출 또한 발생할 수 있기 때문에[39], PAHs가 토양 및 수계 매체에서 낮은 농도로 잔류하더라도, 오염된 토양과 수계 및 침전물에서 서식하는 식물 및 생물들과, 토양 그 자체로부터 PAHs 노출의 잠재적 위험성을 무시할 수 없다.

대기 중의 PAHs의 호흡을 통한 노출은 가장 주된 PAHs의 인체 노출 경로로서[39], S시 대기의 경우 34년간 2.136×10⁻⁸~1.366×10⁻⁷ mg/m³의 농도를 갖는다. 이 역시 WHO (World health organization)의 대기 중 B[a]P 연평균 농도 권고치 값인 1.0 ng/m³ [41]에 비해 다소 작은 값이지만, 프랑스나 스웨덴, 크로아티아와 같은 일부 국가들이 제시하는 권고치(0.1 ng/m³ [41])와 비교할 때, 1996년부터 S시의 대기 중 B[a]P_{eq} 농도가 해당 권고치 이상의 값을 보이는 것을 확인할 수 있었다. 이는 곧 S시의 자동차 배출에 의한 대기 매체 내 잔류 PAHs의 잠재적 위험성을 의심할 수 있는 충분한 근거로서 해석할 수 있다. 특히 발암성 PAHs는 단기간의 급성 노출보다 저농도 상의 장기간의 만성적인 노출에서 훨씬 더 높은 위험성을 보이는 것으로 알려져 있으며[42], 대기중의 NO_x, SO₂, O₃ 와 같은 오염물질과 반응하여 생성되는 hetero-PAHs 및 여러가지 PAHs가 mixture의 형태로 인체에 유입될 경우, 기존의 PAHs 노출 위험성보다 더욱 높은 인체 위해성을 가지기 때문에[12], 미량의 PAHs 농도 초과량이라 할지라도 그 위험성은 노출 형태 및 기간에 따라서 크게 증가할 수 있다. 만성적인 PAHs 노출 위험성 및 2차 생성 물질의 영향을 고려할 때, 대기 중 PAHs의 규제 및 관리가 필요할 것으로 판단된다.

모델의 정확도를 평가하기 위해 S시의 PAHs 측정 자료를 수집하였다. 측정 결과는 차량 이외의 다른 오염원에서 배출된 PAHs의 영향을 포함하기 때문에 전체 농도 중 차량에 의한 영향을 추정하기 위해 오염원의 배출 기여도를 이용하였다. S시의 경우 PAHs 오염원은 자동차 배출(31%), 코크스오븐(16%), 가정난방(15%), 생체

Table 13. Comparison between measured PAHs and estimated PAHs concentration in S-city

| | Soil(2000) | | Air(2005) | |
|-----|-----------------------|---------|-----------------------|-----------------------|
| | Measured ^a | Modeled | Measured ^b | Modeled |
| FLT | 55.04 | 69.37 | 0.0062 | 0.0019 |
| PYR | 22.75 | 70.07 | 0.0099 | 0.0007 |
| BAA | 21.64 | 25.69 | 0.0078 | 0.0001 |
| CRY | 19.00 | 42.3 | 0.0202 | 0.0001 |
| BBF | 23.02 | 37.01 | 0.0406 | 0.0002 |
| BKF | 7.59 | 22.19 | 0.0062 | 4.27×10 ⁻⁵ |
| BAP | 17.25 | 14 | 0.0099 | 0.0001 |

^aReference [44]; ^bReference [45].

소각(14%), 천연가스 연소(4%), 석탄 발전소(3%) 등이며[43], 자동차의 PAHs 배출 기여도 비율에 따라 측정값을 조정하여 Table 13 [44,45]에 나타내었다. 2000년도 토양 측정값의 경우 Fluoranthene, Benzo[a]anthracene, Benzo[a]pyrene 등에서 모델값과 비교적 비슷한 농도를 보였고, 2005년도 대기 중 농도는 Fluoranthene 측정값이 모델값과 가장 가깝게 나타났다. 그러나 서울시 PAHs의 자동차 배출 기여도가 약 9~53%의 넓은 범위를 가지며[43], 측정 위치 및 시간에 따라서 농도의 차이가 발생할 수 있다는 점을 고려할 때 자동차 이외의 다른 오염원에 의한 PAHs 배출량을 고려하는 등의 후속 연구가 필요할 것으로 사료된다. 추가적으로 차량의 사용 연료에 따른 PAHs 배출량의 보다 세부적인 고려가 필요하며, 민감한 파라미터들의 보정을 통해서도 보다 향상된 예측력을 기대할 수 있을 것으로 보인다.

5. 결 론

본 연구는 대도시에서 자동차에 의해 배출되는 PAHs의 대기, 수계, 토양 및 침전물 매체에서의 거동을 다매체 플러그시티 모델을 통해 매체내 PAHs의 잔류 농도를 예측하여 그 거동 특성을 밝히고자 하였다. 다매체 플러그시티 모델을 적용하였을 때, 자동차에 의해 대기 중으로 배출된 PAHs는 정상상태의 Level III 모델에서 침전물과 토양에서 높게 잔류하는 것을 알 수 있었고, 대기과 수계에서는 토양에 비해 낮은 잔류성을 보이는 것을 확인할 수 있었다. 또한 7가지 PAHs 물질 중 Fluoranthene이 모든 매체(대기, 수계, 토양, 침전물)에서 가장 높은 농도(60.0%, 53.5%, 32.0%, 33.6%)를 보였으며, 그에 반해 benzo[k]fluoranthene은 가장 낮은 농도(1.4%, 1.9%, 4.6%, 6.0%)를 나타냈다. 시간에 따른 PAHs 거동 변화를 위해 동적 상태를 고려한 Level IV모델에서는 지난 34년간의 PAHs의 매체별 농도변화를 B[a]P_{eq} 농도로 PAHs의 물질별 독성 측면에서 종합하여 나타내었으며, 2005년을 기점으로 모든 환경 매체에서의 PAHs의 농도가 감소하는 것을 확인할 수 있었다. 이는 자동차 배기가스 내의 PAHs 농도에 보다 큰 영향을 미치는 HDVs의 수가 2005년 이래로 감소했기 때문으로 사료된다. PAHs의 환경 기준 및 권고치와 S시의 환경 매체 중 PAHs 농도를 비교한 결과 토양 및 수계에서는 시간에 따른 매체 내 농도의 증감은 있으나 34년 동안 모두 기준치에 크게 못 미치는 농도를 보였고, 그에 반해 대기 중의 PAH 농도는 1996년 이후로 2016년까지 지속적으로 일부 국가(프랑스, 스웨덴, 크로아티아)가 제안하는 B[a]P 권고치를 초과하는 농도를 보였다. 민감도분석을 통하여 다매체 플러그시티 모델의 각 매

체별 예측정확도에 중요하게 작용하는 모델 변수로서 대기에서의 물질 반감기(대기, 수계, 토양), 에어로졸 침적 속도(수계, 침전물), 토양에서의 물질 반감기(토양)가 선정되었으며, 이 변수의 조절을 통하여 보다 정확한 모델 구현이 기대된다. 실측값과 모델값과의 비교 결과, 대기 중의 PAHs 농도에서 다소 차이를 보이나 타오염 원 영향 고려 및 모델 보정 등의 추가 연구를 통해 보다 향상된 정확도를 얻을 수 있을 것으로 기대된다. 본 연구 결과는 향후 보다 정확한 PAHs의 환경 중의 잔류 농도 모니터링 및, 그에 따른 물질 관리와 인체 노출 영향에 따른 위해성 평가 연구의 바탕이 될 것으로 기대된다.

감 사

이 논문은 2017년도 과학기술정보통신부의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 연구로 이에 감사사를 드립니다(No. 2017R1E1A1A03070713).

Reference

- Lee, H. S. and Yoo, J. W., "Removal of Polyaromatic Hydrocarbons from Scrap Tires by Solvent Extraction," *Korean J. Chem. Eng.*, **28**, 1065(2011).
- Haritash, A. K. and Kaushik, C. P., "Biodegradation Aspects of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (pahs): A Review," *J. Hazardous Mater.*, **169**, 1(2009).
- Maliszewska-Kordybach, B., "Persistent Organic Contaminants in the Environment: Pahs as a Case Study," *Bioavailability of organic xenobiotics in the environment: Practical consequences for the environment*, Baveye, P., Block, J.-C. and Goncharuk, V.V., eds., Springer Netherlands, Dordrecht, pp. 3-34 (1999).
- Park, J. S., Yoon, S. K. and Bae, W. K., "Distribution and Emission Source of Pahs in Ambient Air of Seoul," *Analytical Science & Technology* **23**, 9(2010).
- Jean-Luc Besombes, A. M., Olivier Patissier, Nicolas Marchand, Nathalie Chevron, Muriel Stoklov, Pierre Masclet, "Particulate Pahs Observed in the Surrounding of a Municipal Incinerator," *Atmospheric Environment* **35**, 12(2001).
- Ramírez, N., Cuadras, A., Rovira, E., Marcé, R. M. and Borrull, F., "Risk Assessment Related to Atmospheric Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Gas and Particle Phases Near Industrial Sites," *Environmental Health Perspectives* **119**, 1110(2011).
- Marchand, N., Besombes, J. L., Chevron, N., Masclet, P., Aymoz, G. and Jaffrezo, J. L., "Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (pahs) in the Atmospheres of Two French Alpine Valleys: Sources and Temporal Patterns," *Atmospheric Chemistry and Physics*, **4**, 15(2004).
- Marr, L. C., Hammond, S. K. Kirchstetter, T. W., Hering S. V., Harely, R. A., Miguel A. H. and Harley, R. A., "Characterization of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Motor Vehicle Fuels and Exhaust Emissions," *Environmental Science & Technology* **33**, 9 (1999).
- Zhang, X. L., Tao, S., Liu, W. X., Yang, Y., Zuo, Q. and Liu, S. Z., "Source Diagnostics of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons Based on Species Ratios: A Multimedia Approach," *Environmental Science & Technology*, **39**, 9109(2005).
- Li, Q., Kim, M., Liu, Y. and Yoo, C., "Quantitative Assessment of Human Health Risks Induced by Vehicle Exhaust Polycyclic Aromatic Hydrocarbons at Zhengzhou via Multimedia Fugacity Models with Cancer Risk Assessment," *Science of The Total Environment*, **618**, 430(2018).
- Niederer, M., Maschka-Selig, A. and Hohl, C., "Monitoring Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (pahs) and Heavy Metals in Urban Soil, Compost and Vegetation," *Environmental Science and Pollution Research* **2**, 83(1995).
- Pandey, P. K., Patel, K. S. and Lenicek, J., "Polycyclic Aromatic Hydrocarbons: Need for Assessment of Health Risks in India? Study of an Urban-industrial Location in India," *Environmental Monitoring and Assessment*, **59**, 287(1999).
- Lee, S. C., Ho, K. F., Chan, L. Y., Zielinska, B. and Chow, J. C., "Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (pahs) and Carbonyl Compounds in Urban Atmosphere of Hong Kong," *Atmospheric Environment*, **35**, 5949(2001).
- Li, Q., Zhu, T., Qiu, X., Hu, J. and Vighi, M., "Evaluating the Fate of p,p'-dtd in Tianjin, China Using a Non-steady-state Multimedia Fugacity Model," *Ecotoxicology and Environmental Safety* **63**, 196(2006).
- Maddalena, R. L., McKone, T. E., Layton, D. W. and Hsieh, D. P. H., "Comparison of Multi-media Transport and Transformation Models: Regional Fugacity Model vs. Caltox," *Chemosphere* **30**, 869(1995).
- Fingas, M. F., *The Handbook of Hazardous Materials Spills Technology*, McGraw-Hill (2002).
- Huang, L. and Batterman, S. A., "Multimedia Model for Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (pahs) and Nitro-pahs in Lake Michigan," *Environ. Sci. Technol.*, **48**, 13817(2014).
- Ntakirutimana, T., Guo, J.-S., Gao, X. and Gong, D.-C., "Application of Multimedia Fugacity Model to Assess the Environmental Fate of Benzo (a) Pyrene," *Research Journal of Environ. Earth Sci.*, **4**, 731(2012).
- Kim, M. K., Bae, H. K., Song, S. H., Koo, H. J., Kim, H. M., Choi, K. S., Jeon, S. H. and Lee, M. S., "Estimation of Multimedia Environmental Distribution for Benzoyl Peroxide Using Eqc Model," *J. Korean Soc. Environ. Eng.*, **27**, 9 (2005).
- Mackay, D., *Multimedia Environmental Models: The Fugacity Approach, Second Edition*, CRC Press (2001).
- Donald Mackay, S. P., "Evaluating the Multimedia Fate of Organic Chemicals: A Level iii Fugacity Model," *Environmental Sci. Technol.*, **25**, 10(1991).
- Mackay, D., Shiu, W. Y. and Ma, K. C., *Illustrated Handbook of Physical-chemical Properties of Environmental Fate for Organic Chemicals*, Taylor & Francis(1997).
- Donald Mackay, A. D. G., Sally Paterson, Gabriel Kicsi, Christina E. Cowan, David M. Kane, "Assessment of Chemical Fate in the Environment Using Evaluative, Regional and Local-scale Models: Illustrative Application to Chlorobenzene and Linear Alkylbenzene Sulfonates," *Environmental Toxicology and Chem.*, **15**, 11 (1996).
- Mackay, D., Di Guardo, A., Paterson, S. and Cowan, C. E., "Evaluating the Environmental Fate of a Variety of Types of Chemicals Using the Eqc Model," *Environmental Toxicology and Chem.*, **15**, 1627 (1996).
- Ao, J., Chen, J., Tian, F. and Cai, X., "Application of a Level iv Fugacity Model to Simulate the Long-term Fate of Hexachloro-

- cyclohexane Isomers in the Lower Reach of Yellow River Basin, China," *Chemosphere*, **74**, 370(2009).
26. Hamby, D. M., "A Review of Techniques for Parameter Sensitivity Analysis of Environmental Models," *Environmental Monitoring and Assessment* **32**, 135(1994).
 27. Helton, J. C., Iman, R. L., Johnson, J. D. and Leigh, C. D., "Uncertainty and Sensitivity Analysis of a Dry Containment Test Problem for the Maeros Aerosol Model," *Nuclear Sci. Eng.*, **102**, 22(1989).
 28. Mukaka, M. M., "A Guide to Appropriate Use of Correlation Coefficient in Medical Research," *J. Medical Association of Malawi* **24**, 3(2012).
 29. Younshik, C., Taijin, S. and Jeongwan, K., "Reduction Effect of co2 Emission on bis Using Tier 3 Methodology - a Case Study on Daejun-chungjoo Project," *J. Korean Soc. Civil Eng.*, **31**, 375 (2011).
 30. Diamond, M. L., Priemer, D. A. and Law, N. L., "Developing a Multimedia Model of Chemical Dynamics in an Urban Area," *Chemosphere*, **44**, 1655(2001).
 31. Kim, J., Powell, D. E., Hughes, L. and Mackay, D., "Uncertainty Analysis Using a Fugacity-based Multimedia Mass-balance Model: Application of the Updated Eqc Model to Decamethylcyclopentasiloxane (d5)," *Chemosphere*, **93**, 819(2013).
 32. MacLeod, M., Fraser, A. J. and Mackay, D., "Evaluating and Expressing the Propagation of Uncertainty in Chemical Fate and Bioaccumulation Models," *Environmental Toxicology Chemistry*, **21**, 700(2002).
 33. Chang, K.-F., Fang, G.-C., Chen, J.-C. and Wu, Y.-S., "Atmospheric Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (pahs) in Asia: A Review from 1999 to 2004," *Environ. Pollution*, **142**, 388(2006).
 34. Park, S., Kim, S. and Lee, Y., "Comparative Study on the Methodology of Motor Vehicle Emission Calculation," *J. Korean Soc. Transportation* **19**, 35 (2001).
 35. Lee, W.-B. and Kim, J., "Prediction of Bap and Total Pah in Soil from Pyr Concentration Using Regression Analysis," *J. Korean Soc. Environ. Eng.*, **39**, 118(2017).
 36. Nisbet, I. C. T. and LaGoy, P. K., "Toxic Equivalency Factors (tefs) for Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (pahs)," *Regulatory Toxicology and Pharmacology* **16**, 290(1992).
 37. Kwon, J.-H. and Lee, D. S., "Sensitivity Analysis for a Level-iii Multimedia Environmental Model: A Case Study for 2, 3, 7, 8-tcdd in Seoul," *Korean J. Environ. Toxicology*, **17**, 225(1986).
 38. Juhasz, A. L. and Naidu, R., "Bioremediation of High Molecular Weight Polycyclic Aromatic Hydrocarbons: A Review of the Microbial Degradation of Benzo[a]pyrene," *International Biodegradation Biodegradation*, **45**, 57(2000).
 39. Kim, K.-H., Jahan, S. A., Kabir, E. and Brown, R. J. C., "A Review of Airborne Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (pahs) and Their Human Health Effects," *Environment International*, **60**, 71(2013).
 40. "Risk assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons (pahs)", National Institute of Food and Drug Safety Evaluation (2016).
 41. Ravindra, K., Sokhi, R. and Van Grieken, R., "Atmospheric Polycyclic Aromatic Hydrocarbons: Source Attribution, Emission Factors and Regulation," *Atmospheric Environment* **42**, 2895(2008).
 42. Dae-Seon, K., "The Analytical Studies on the Exposure and the Effect Indicators of Organic Chemical Pollutants(ii);focused on Pahs Chemicals," *National Institute of Environmental Research*, p. 126 (2003).
 43. Lee, J. Y., "Studies on Sources and Transport Characteristics of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (pahs) in Korea," Ewha Womans University, p. 2386133 bytes (2006).
 44. Dong Hwan, K. and Gon, O., "Survey on Concentration Characteristics of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Soil in Seoul," *J. Environ. Sci.*, **14**, 71(2005).
 45. Gong, S. Y., "A Study on the Health Impact and Management Policy of pm2.5 in korea i," *Korea Environment Institute*, p. 190.
 46. Seoul statistics, <http://stat.seoul.go.kr/jsp/WWS8/WWS8S111.jsp?cot=017> (accessed 2017).
 47. Choi, J. Y. and Cho, S. H., "A Study on the Impervious Area Ratio of Korea and Improvement Plan," Ministry of Environment Korea, Korea, p. 369(2013).
 48. Hughes, L., Mackay, D., Powell, D. E. and Kim, J., "An Updated State of the Science Eqc Model for Evaluating Chemical Fate in the Environment: Application to d5 (decamethylcyclopentasiloxane)," *Chemosphere* **87**, 118(2012).