

논문

터널유동계수 활용한 계절별 차량 배출 산화잠재력 분석

Seasonal Oxidation Potential of Vehicle Emission using Tunnel Flow Coefficient

최서영, 오세호, 송명기, 김은영¹⁾, 이용민²⁾, 서석준¹⁾, 박규태³⁾,
김민성, 김경훈⁴⁾, 이태형⁴⁾, 배민석*

국립목포대학교 환경공학과, ¹⁾국립환경과학원 대기환경연구과,

²⁾수도권대기환경청 조사분석과, ³⁾국립환경과학원 대기공학연구과,

⁴⁾한국외국어대학교 환경학과

접수일 2022년 3월 6일

수정일 2022년 4월 4일

채택일 2022년 4월 5일

Received 6 March 2022

Revised 4 April 2022

Accepted 5 April 2022

*Corresponding author

Tel : +82-(0)61-450-2485

E-mail : minsbae@mnu.ac.kr

Seoyeong Choe, Sea-Ho Oh, Myoungki Song, Eunyoung Kim¹⁾, Yongmin Lee²⁾,
Seokjun Seo¹⁾, Gyutae Park³⁾, Minsung Kim, Kyunghoon Kim⁴⁾,
Taehyoung Lee⁴⁾, Min-Suk Bae*

Department of Environmental Engineering, Mokpo National University, Muan, Republic of Korea

¹⁾Air Quality Research Division, National Institute of Environmental Research, Incheon, Republic of Korea

²⁾Metropolitan Air Quality Management Office, Ansan, Republic of Korea

³⁾Air Pollution Engineering Division, Climate and Air Quality Research Department, National Institute of Environmental Research, Incheon, Republic of Korea

⁴⁾Department of Environmental Science, Hankuk University of Foreign Studies, Gyeonggi, Republic of Korea

Abstract Seasonal samples located in Seoul were collected from inside and outside tunnel at the same time to determine the oxidation potential (OP) using dithiothreitol (DTT) method corresponding to real-world vehicle emissions. First, the novel quantitative oxidation potential method was developed using 9,10-phenanthraquinone. Second, quinone normalized DTT-OP was utilized to calculate the seasonal oxidation potential of unit vehicle emission with tunnel flow coefficient. As a result, the overall average for seasonal oxidation potential of unit vehicle emission were shown as 169 $\mu\text{M}/\text{veh} \cdot \text{km}$. In addition, the highest concentration was presented from midnight through 6 a.m. for all seasons due to complex parameters including vehicle speeds. This result will be able to investigate the health studies associated with unit of vehicle emissions in real atmosphere.

Key words: DTT-OP, ROS, Toxicity, PM

1. 배경

미세먼지 (Particulate Matter, PM)에 대한 독성평가는 PM의 농도, 크기 및 구성 성분 등에 대한 자세한 물리화학적 정보가 필요하다. 하지만, 미세먼지 전체에 대한 물리화학적 구성 성분을 분석하는 것은 불가능하기 때문에, 수용체 측면에서 인체 내 PM에 의해 손상되는 메커니즘을 확인할 경우 상대적으로 간단하

게 PM의 독성을 평가할 수 있다.

대기 중 PM은 지속적으로 염증상태를 유도하며 (Patel *et al.*, 2013), 단기간 노출되면 소아 연령에서 기도 염증 및 산화스트레스를 증가시킨다 (Brown *et al.*, 2012; Berhane *et al.*, 2011). 이러한 염증유발은 현재까지도 명확히 확인되지 않은 경로를 통해 상피세포 염증, 기도 과민 반응 및 폐손상 등의 다양한 인체 건강 위험을 일으킨다 (Auerbach and Hernandez, 2012).

한 가지 중요한 사실은 이러한 염증이 유발될 때 대기 오염물질로부터 유도되는 활성산소종(reactive oxygen species, ROS) 생성이다(Esposito *et al.*, 2014; Auerbach and Hernandez, 2012). ROS의 농도가 생물학적시스템의 항산화반응을 억제하고, 불균형적인 산화메커니즘을 유도하여 PM 물질에 대한 노출 독성을 일으키는 핵심 요소이기 때문이다(Gao *et al.*, 2020; Esposito *et al.*, 2014; Lodovici and Bigagli, 2011). 따라서 산화 잠재력(oxidative potential, OP)으로 정의되는 ROS를 생성하는 PM의 능력은 크기, 표면적 및 화학적 구성을 포함한 PM의 다양한 물리화학적 특성을 통합하여 인체에 미치는 영향을 확인할 수 있는 지표가 된다(Gao *et al.*, 2020).

현재까지 PM OP를 평가하기 위한 다양한 방법들이 개발되고 있다. PM OP를 평가하기 위한 방법 중 하나인 디티오트레이톨(dithiothreitol, DTT)은 PM과 관련된 산화 환원 활성 화합물이 생물학적 환원제의 대리물인 DTT를 이용한 비세포 화합 반응 방법이다. DTT 분석을 사용한 다양한 연구의 대다수 연구자들은 Cho *et al.* (2005)의 방법 및 Cho의 연구를 간소화한 Li 등의 방법을 주로 사용하였다(Li *et al.*, 2009; Cho *et al.*, 2005). 물론 Cho 및 Li의 방법 외의 DTT 분석 방법들이 있지만 대부분의 개선된 DTT 분석 방법으로 도출된 PM OP를 비교하기 위하여 Cho 및 Li 등의 분석 방법으로 도출된 PM OP 결과를 활용하였다(Lin and Yu, 2019; Fang *et al.*, 2016; Kramer *et al.*, 2016; Verma *et al.*, 2014; Charrier and Anastasio, 2012; Lin and Yu, 2011; Li *et al.*, 2009; Cho *et al.*, 2005).

DTT 분석은 물질의 포집 및 추출, 두 번째는 DTT 반응 시스템 구축, 세 번째는 DTT 반응 후 용액을 5,5'-dithio-bis(2-nitrobenzoic acid) (DTNB)와 반응시켜 생성된 2-nitro-5-thiobenzoic (TNB)를 측정하는 과정이다. 산화 환원 활성 퀴논 9,10-phenanthraquinone (9,10-PQ)은 DTT에 의해 산소로의 전자 전달을 효과적으로 수행하여 슈퍼옥사이드(superoxide) ($O_2 \cdot^-$) 생성을 유발할 수 있다(Li *et al.*, 2009). 퀴논과 같은 산화 환원 활성 화합물은 DTT에 의해 O_2 에서 H_2O_2 로의

환원을 촉매하고 DTT는 DTT-Disulfide로 산화된다(Li *et al.*, 2009). DTT 반응에 후 잔류 thiol은 DTNB와 반응하여 혼합된 이황화물과 TNB를 생성하며, TNB는 UV 412 nm를 흡수한다(Cho *et al.*, 2005). DTT 분석 과정은 인체 내에서 ROS를 생성하는 퀴논의 산화 환원 반응 순환과 유사성을 가지고 있기 때문에, PM에 대한 인체 독성의 척도로 사용될 수 있고, DTT 분석에서 DTT 손실률은 PM OP의 척도로 활용된다.

하지만, 지금까지 DTT 분석의 단점은 PM 추출시료와 반응액과의 혼합률에 따라 다른 PM OP를 나타낸다. 즉, 다른 조건에서의 결과 비교는 불가능하므로, 이에 대한 일반화 방법을 고안해야 한다. 또한, PM은 여러 발생 원인이 혼재되어 있으므로 원인별 PM OP를 이해하는 것은 매우 중요하다. 본 연구에서는 서울시에 위치한 H 터널 내·외부에서 계절별로 직접 포집한 시료를 이용하며, (1) 퀴논을 활용한 정규화 분석법을 새롭게 고안하여 적용하고, (2) 터널 PM OP를 분석하여 단위차량배출을 기준으로 하는 PM OP를 분석하고자 한다.

2. 연구 방법

2.1 측정장소 및 시료 포집 방법

본 연구는 도로이동오염원에서 차량 배출량에 따른 DTT-OP 분석하기 위해, 서울시 종로구에 있는 H 터널에서 2018년 7월~2019년 4월까지 최소 10일 이상 계절별로 시료를 포집하였다. 모든 시료는 6시간 간격으로 하루 4개 시료를 자동시료 포집기를 이용하여 터널 내·외부에서 동시 포집하였다. 자동포집기는 유량 16.7 lpm하에, $PM_{2.5}$ 싸이클론(URG-2000-30ENYF, URG Corp., USA)을 장착한 자체 제작한 포집기로, 스테인레스스틸 여과지팩에 장착된 테프론 여과지(PTFE, R2PJ047, Pall Corp., USA)에 터널 내외의 $PM_{2.5}$ 분진을 동시 포집하였다. 유량은 공기질량유량계(mass flow controller)에 의해 일정 유지되었고, 측정 기간 동안 건공기 유량측정기(Dry Gas Test Meter, Bios

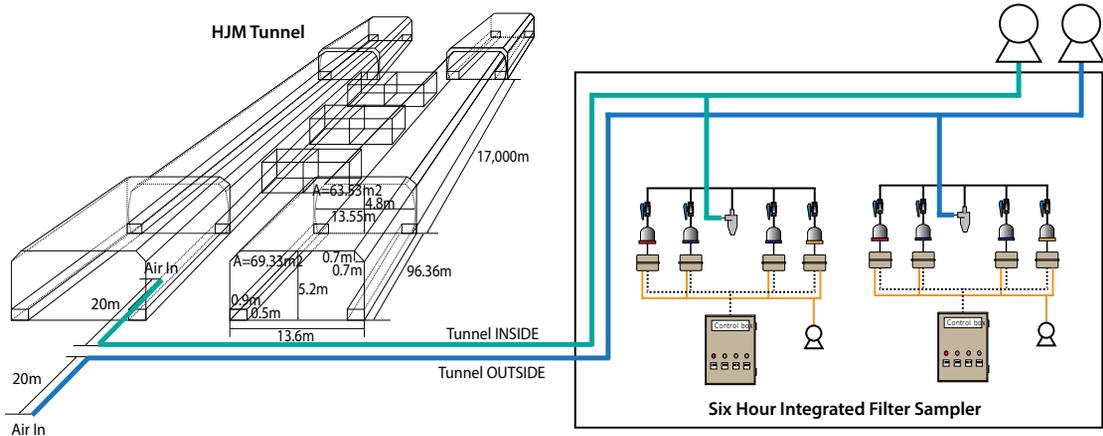


Fig. 1. Diagram of PM_{2.5} Sampling for DTT-OP analysis at the H Tunnel in Seoul.

Defender 510, MesaLabs, USA)에 의해 재확인하였다. 자체 제작된 시간조절기를 통해 전자식 개폐기가 매 6시간마다 자동 개폐되어 연속된 시료를 매 6시간마다 포집하였다. 포집된 시료는 DTT-OP 분석을 위해 물과 메탄올(1:1) 추출액 20 mL을 이용하여, 2시간 동안 초음파 추출하였다. 1차 측정은 2018년 7월 28일부터 8월 6일로 여름철에 해당하였으며 측정은 10일 수행하였다. 2차 측정은 가을철 2018년 9월 27일부터 10월 7일, 3차 및 4차 측정은 각각 겨울철과 봄철로 2019년 1월 28일~2월 8일, 2019년 4월 14일부터 4월 27일이다. H 터널은 서울시에서 두 번째로 긴 터널이며, 서울시 서대문구 홍은동에서 종로구 평창동에 이르는 내부순환도로에 위치하고 있다. 그림 1에서와 같이 두 개의 단방향 터널이며, 터널의 길이는 진입로와 출구가 약 96 m, 터널 내 길이가 1,700 m, 터널의 폭은 진입로 기준 약 13.6 m, 높이는 진입로 기준 5.2 m이다.

2.2 터널유동계수산정

선행 연구에서 동기간 동안 차량배출에 따른 배출량 산정을 위해 터널유동계수(Tunnel Flow Coefficient, TFC (δ))를 산출하였다(Kim *et al.*, 2020). 간략히, TFC (δ , m³/veh·km)는 고정계수인 터널 단면적(A), 터널 길이(L), 포집 시간(t)과 변수인 터널 내 풍속(U), 차량 수(N)에 의해 식 (1)에 의해 계산되었으

며, 변수인 풍속과 터널 내 이동 차량 수에 의해 결정되었다.

$$\delta = A \times U \times t / [N \times L] \quad (1)$$

TFC (m³/veh·km)는 차량 한 대가 1 km 주행 시 배출되는 오염물질의 단위부피를 나타낸다. 선행 연구에서, 식 (1)의 변수 중 교통량은 HD Digital Wave Radar를 이용하였으며, 풍속의 경우 검증된 열선 풍속계를 이용하여 자동측정되었다.

2.3 디티오트레이톨(dithiothreitol, DTT)를 이용한 산화잠재력 분석

산화환원반응인 DTT법은 선행 연구에서 자세히 나타냈다(Lee *et al.*, 2018). 간략히, PM_{2.5} 내 활성산소 성분과 DTT와의 반응, 잔류 DTT의 발색반응으로, 반응시간에 따른 잔류 DTT와 반응 생성물인 TNB의 흡광도(412 nm)를 측정하여 산화잠재력을 산출하였다. 본 연구에서는 0.2 mM DTT, 2.32 mM DTNB와 함께, 100 mM potassium phosphate dibasic를 500 mM potassium phosphate monobasic를 이용하여 pH를 7.4로 교정하였다. 분주계(Multiflo FX, Multi-Mode Dispenser, Agilent Technologies, USA)를 이용하여 혼합한 뒤, 37°C 등온 교반 하에, 반응 시작 후 40분까지 총 4회 흡광도 412 nm에서 TNB를 다시료분석 흡광광도

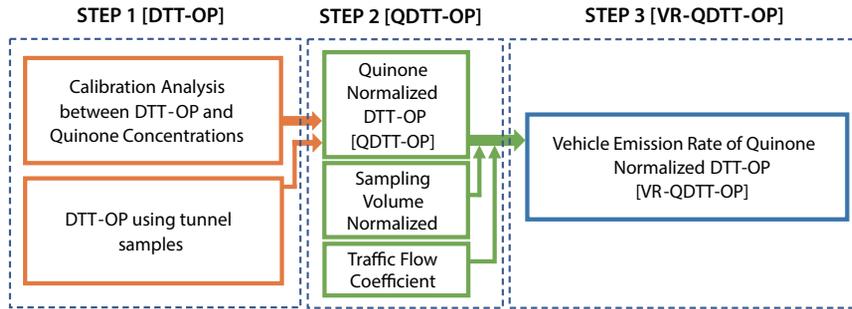


Fig. 2. Flowchart for Vehicle Emission Rate of Quinone Normalized DTT-OP (i.e., VR-QDTT-OP).

계 (Multiskan SkyHigh, Thermo Scientific, USA)를 이용하여 분석하였다. 최종 DTT 소비 감소율(DTT consumption rate (nmol/min))은 반응시간 내 4회 분석된 흡광도의 감소 기울기(σ_{ABS})에 의해 바탕 시료의 흡광도 감소 기울기를 보정한 후 포집 부피 농도로 정규하여 식 (2)와 같이 dithiothreitol-oxidative potential (DTT-OP)를 산출하였다(Wang *et al.*, 2019; Lee *et al.*, 2018).

$$\text{DTT-OP}(\text{nmol}/\text{min})/\text{m}^3 = \frac{\sigma_{\text{DTT}_{\text{sample}}} - \sigma_{\text{DTT}_{\text{blank}}}}{\text{m}^3} \quad (2)$$

2.4 DTT-OP 정규화

본 연구에서 퀴논을 활용한 새로운 정규화 분석법을 고안하고자 총 3단계의 분석을 진행하였다(그림 2). 즉, 첫 번째 단계(STEP 1)에서는 퀴논을 이용한, Quinone dithiothreitol-oxidative potential (QDTT-OP) 결정 및 터널시료를 추출하여 DTT-OP를 분석하였다. 두 번째 단계(STEP 2)에서는 분석된 터널 DTT-OP를 QDTT-OP 검량선에 적용하여 터널 QDTT-OP를 계산하였으며, 포집 유량을 적용하여 단위 부피당 포집 유량으로 나누어 단위 부피당 터널 QDTT-OP를 산정하였다. 이를 선행 연구에서 산정된 TFC를 적용하여 마지막 세 번째 단계(STEP 3)에서 Vehicle Emission Rate of Quinone Normalized DTT-OP (VR-QDTT-OP)를 최종 산정하였다.

$$[\text{VR-QDTT-OP}, (\mu\text{M}/\text{veh} \cdot \text{km})] = \Delta C \times \delta \quad (3)$$

여기서, ΔC 는 터널 내·외의 분석된 터널 QDTT-OP 농도 차($\Delta\text{QDTT-OP}$), δ 는 TFC ($\text{m}^3/\text{veh} \cdot \text{km}$)이다. 터널유동계수는 성분별로 측정된 시간별 QDTT-OP 농도 차($\Delta\text{QDTT-OP}$)와 동일 시간에 터널을 통과한 차량의 종류를 이용하여 $\Delta\text{QDTT-OP}$ 의 주요 배출원을 평가할 수 있으며, 터널유동계수와 터널을 통과하는 차량의 속도, 운전자의 특성 등을 비교하여 각각의 변수가 대기오염물질 발생량에 미치는 영향을 평가할 수 있다. 즉, VR-QDTT-OP ($\mu\text{M}/\text{veh} \cdot \text{km}$)은 차량 한 대가 1 km 주행 시 발생하는 산화독성의 강도를 의미한다.

앞서 설명한 바와 같이 첫 단계의 DTT-OP의 퀴논에 대한 정규화 분석은 최종 VR-QDTT-OP를 결정하는 데 매우 중요하다. 즉, 공시료를 포함한 총 6개 퀴논농도 0.0000 μM , 0.0544 μM , 0.1085 μM , 0.1622 μM , 0.2156 μM , 0.2686 μM 를 이용하여 식 (2)에 의해 DTT-OP를 분석하였다. 퀴논농도는 10분 간격으로 4번 총 40분간 DTT 소모량을 흡광도 분석하여 바탕시료 분석 결과를 적용하여 함께 식 (2)에 의해 최종 DTT-OP를 산출하였다. 그 결과, 높은 상관관계결정계수($r^2=0.99$)의 감소율을 나타냈으며, 본 결과를 이용하여 퀴논농도 및 감소율에 따른 검량선을 결정하였다. 최종 분석 검량선은 높은 상관관계결정계수($r^2=0.99$)에 의한 기울기 0.595로 나타났으며, 결정기울기를 활용하며, 분석 시료에 대한 퀴논농도를 재계산하여, 퀴논 정규화된 QDTT-OP를 산출하였다. 터널 시료 분석 시, 검량선 적용의 정확성을 재확인하

고자 매 20개 시료분석 시 퀴논 0.2156 μM 를 분석하여 검량선 적용의 일관성을 확인하였다.

3. 결 과

본 연구에서 서울시에 위치한 H 터널 내·외부에서 포집한 시료를 이용하여, 퀴논을 활용한 새로운 정규화 분석법을 적용하여 계절별 QDTT-OP를 분석하였다. 앞서 설명한 바와 같이, DTT 법은 단일화된 분석 방법이 정립되지 않았기 때문에 방법에 따른 산화잠재력 결과가 분석 조건에 따라 달라질 수 있다. DTT-OP 결과는 시료 및 DTT의 혼합비에 따라 결정되므로, 다른 실험조건에 따른 결과를 상호 비교할 수 없다(Jiang *et al.*, 2019). 이를 극복하기 위해 선행 연구를 살펴보면, 초기흡광도 대비 감소비율과 1,4-Naphthoquinone (1,4-NQ) 분석 결과를 이용하여 Normalized index of oxidant generation and toxicity (NIOG)를 계산하여 비교하였다(Kramer *et al.*, 2016; Rattanavaraha *et al.*, 2011; Li *et al.*, 2009). 하지만, 선행 연구 방법은 분석 방법 초기 DTT 농도가 차이날 경우, 서로 다른 DTT 분석 방법의 결과를 비교하는 것은 역시 불가능하다(Jiang *et al.*, 2019; Lin and Yu, 2019). 예를 들어, DTT 반응액 및 시료의 혼합 비율에 따라 DTT의 감소율이 다르게 나타날 수 있기 때문이다. 본 연구에서는 DTT 감소속도를 퀴논농도로 정규화함으로

써, 분석 방법에 따라 발생하는 DTT 감소속도 차이를 배제하였다. 이는, 향후 연구에서 DTT 초기농도 및 분석 방법이 상이하더라도, 해당 분석 조건의 퀴논농도를 정규화하여 상호비교가 가능하다.

본 연구에서는 고안된 QDTT-OP에 대한 정밀도를 확인하고자 터널 내·외 33시료에 대해서 재차 분석을 하였다. 즉, 추출시료에 대해서 개별적으로 DTT를 혼합하여, 반응시료에 대해 흡광분석하였다. 그림 4에 나타내듯이, 추출액, 필터냄이, 포집부피 등이 모두 고려된 QDTT-OP ($\mu\text{M}/\text{m}^3$) 재차분석 최종 결과 높은 상관관계결정계수(터널 내부 $r^2=0.99$, 터널 외부 $r^2=0.98$)와 함께 통계적으로 유의한 수준에서 같은 값을 나타냈다. 본 연구에서 새롭게 고안된 QDTT-OP 정규화 방법은 높은 정확, 정밀성과 함께 향후 대기 원인별, 지역별, 시간대별에 따른 인체위해성에 대한 의미를 상호 비교 해석하는 데 큰 의의가 있다.

Table 1. Seasonal DTT-OP and QDTT-OP for the inside & outside tunnel.

Season	DTT-OP ($(\text{nmol}/\text{min})/\text{m}^3$)		QDTT-OP ($\mu\text{M}/\text{m}^3$)	
	Inside	Outside	Inside	Outside
Summer	5.39 ± 0.97	3.98 ± 0.72	2.07 ± 0.45	1.31 ± 0.43
Fall	5.79 ± 1.03	4.54 ± 0.83	2.10 ± 0.61	1.35 ± 0.49
Winter	5.22 ± 0.43	4.37 ± 0.49	1.64 ± 0.26	1.13 ± 0.29
Spring	4.95 ± 0.45	3.95 ± 0.50	1.63 ± 0.27	1.04 ± 0.30
Average	5.34 ± 0.72	4.21 ± 0.63	1.86 ± 0.40	1.21 ± 0.38

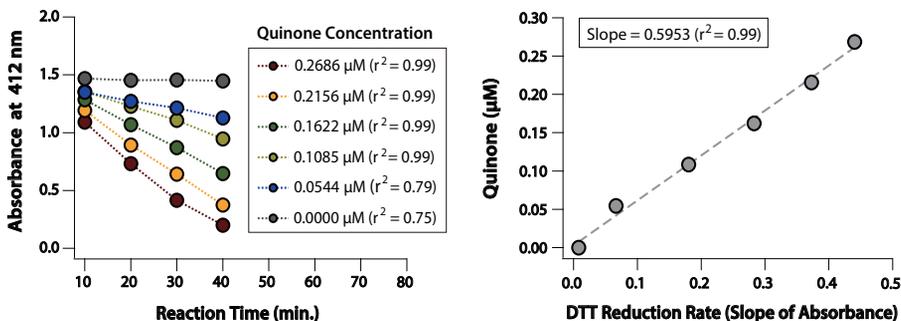


Fig. 3. Calibration determination of QDTT using 9,10-phenanthraquinone.

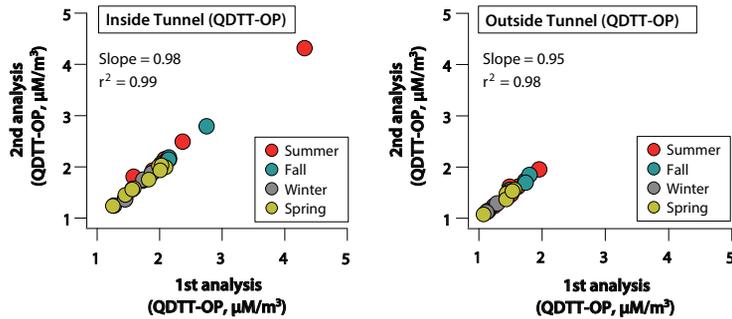


Fig. 4. Duplication analysis of QD TT-OP ($\mu\text{M}/\text{m}^3$) for the inside & outside tunnel in Summer, Fall, Winter, and Spring during the sampling periods.

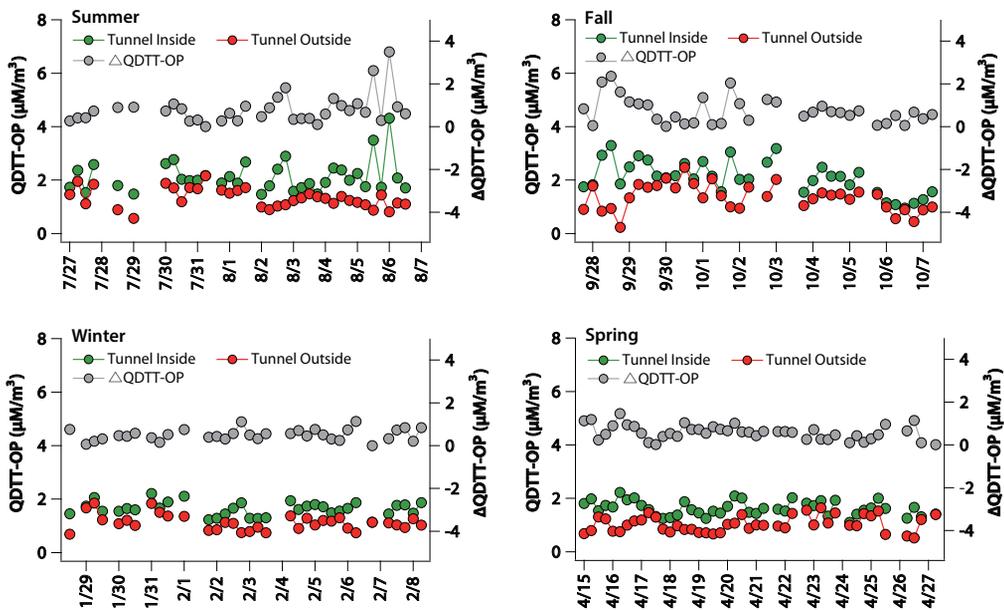


Fig. 5. Time series of QD TT-OP for the inside & outside tunnel and Δ QD TT-OP in Summer, Fall, Winter, and Spring during the sampling periods.

서울시에 위치한 H 터널 내·외부에서 포집한 시료를 이용하여, 퀴논을 활용한 새로운 정규화 분석법을 적용하여 표 1 및 그림 5에 결과를 나타냈다. 표 1을 살펴보면, DTT-OP는 기존의 결과를 포집 부피로 정규화한 결과를 나타내며, QD TT-OP는 그림 3의 퀴논 검량선을 이용하여 퀴논정규화 결과를 나타낸다. 그림 5 및 표 1에서 나타낸 바와 같이, 터널 내부와 외부 모두에서 모두 DTT-OP 및 QD TT-OP가 가을철에 가

장 높게 나타났으며, 자정부터 오전 6시에 가장 높은 값을 나타냈다. 가을철 가장 높은 QD TT-OP 등 계절별 절대 농도 차이를 나타내는 것은, 차속, 차종 등을 포함한 1차 차량 배출 성분 및 대기 중 빠르게 변화하는 2차 성분 등에 의한 복합적 원인으로 판단한다. 하지만, 터널 내·외의 농도 차를 살펴보면, 여름기간의 터널 내 QD TT-OP는 2.07 ± 0.45 (평균±표준편차)는 터널 외부 1.31 ± 0.43 에 비해, 약 1.6배로 네 계절 중

높은 비율을 나타냈으며, 전체적으로 터널 내·외부 온도 차는 $0.65 \mu\text{M}/\text{m}^3$ 로 분석되었다. 이는, 식 (3)의 계절별 VR-QD TT-OP를 계산하는 데 활용되었다.

그림 6은 VR-QD TT-OP 단위 배출량을 계산하는데 활용된 계절별 TFC를 나타낸 것이다. 결과, 여름 $194 \text{ m}^3/\text{veh} \cdot \text{km}$, 가을 $354 \text{ m}^3/\text{veh} \cdot \text{km}$, 겨울 $282 \text{ m}^3/\text{veh} \cdot \text{km}$, 봄 $217 \text{ m}^3/\text{veh} \cdot \text{km}$ 로 나타났고, 연구기간 전체 평균은 $262 \text{ m}^3/\text{veh} \cdot \text{km}$ 로 분석되었다. 계절별 TFC 변화를 살펴보면 여름철에 최소값, 가을철에 최대값을 나타냈다. 이는 터널 내 차량단위배출량에 영향을 미치

는 인자, 즉, 차속 및 터널 내·외부 온도 차, 차량의 통행량, 시간대별 차종 등에 의한 영향이며, 앞서 설명한 가을철 가장 높은 QD TT-OP와 관련성이 있을 것으로 본다. 시간별 TFC는 터널 내 차량 유동량이 가장 적지만, 차속이 가장 빠른 시간대인 0시부터 6시에 모든 계절에서 최대값을 나타내었다. 더 나아가, TFC는 터널 내 차량 속도와 깊은 관련성이 있으며 (Kim *et al.*, 2020), 차량의 속도, 가속 등의 운전 조건에 따라 대기 오염물질의 배출량이 달라진다는 선행 연구 결과와 일치한다 (Ma *et al.*, 2020). 이를 활용하여, 다음의 VR-QD TT-OP를 최종 산출하였다.

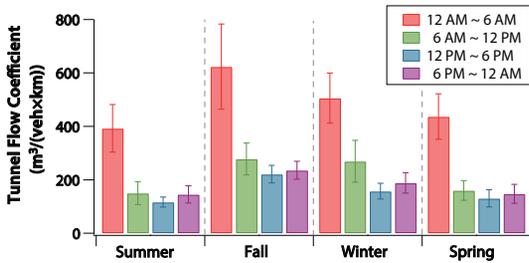


Fig. 6. Tunnel Flow Coefficient in Summer, Fall, Winter, and Spring during the sampling periods.

Table 2. Seasonal TFC, ΔQD TT-OP, and VR-QD TT-OP in Summer, Fall, Winter, and Spring during the sampling periods.

	TFC ($\text{m}^3/(\text{veh} \times \text{km})$)	$\Delta\text{QD TT-OP}$ ($\mu\text{M}/\text{m}^3$)	VR-QD TT-OP ($\mu\text{M}/(\text{veh} \times \text{km})$)
Summer	194 ± 109	0.764 ± 0.551	140 ± 109
Fall	354 ± 195	0.744 ± 0.605	259 ± 259
Winter	282 ± 149	0.507 ± 0.264	140 ± 100
Spring	217 ± 139	0.592 ± 0.337	138 ± 132
Average	262 ± 148	0.652 ± 0.439	169 ± 150

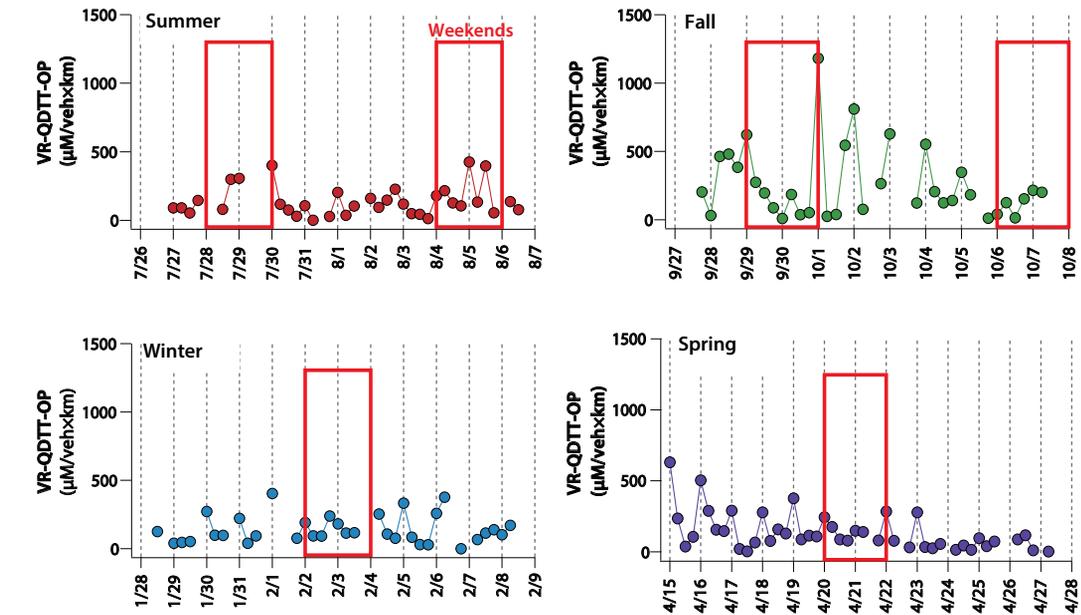


Fig. 7. Time series of VR-QD TT-OP in Summer, Fall, Winter, and Spring during the sampling periods.

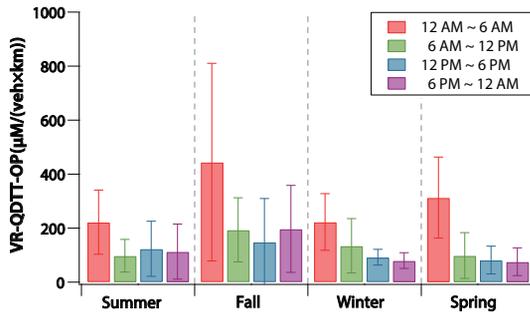


Fig. 8. Results of VR-QDTP-OP in Summer, Fall, Winter, and Spring during the sampling periods.

그림 6에서 나타난 계절별 동시간대의 TFC 값과 그림 5의 QDTP-OP 값을 식 (3)을 이용하여 VR-QDTP-OP 값을 최종 산출하였다(표 2). 그 결과 여름 140 $\mu\text{M}/\text{veh} \cdot \text{km}$, 가을 259 $\mu\text{M}/\text{veh} \cdot \text{km}$, 겨울 140 $\mu\text{M}/\text{veh} \cdot \text{km}$, 봄 138 $\mu\text{M}/\text{veh} \cdot \text{km}$ 로 나타났고, 전체 계절의 평균은 169 $\mu\text{M}/\text{veh} \cdot \text{km}$ 로 최종 산출되었다. VR-QDTP-OP의 계절 변화를 살펴보면, 연구기간 전체 평균 대비 가을철이 약 1.5배로 높았으며, 봄철이 0.8배로 비교적 낮았다. 특히, VR-QDTP-OP는 연구기간 중 가을철 0시부터 오전 6시 시간대에 가장 높은 값을 나타냈다. 이는, 가을철이 TFC와 상관성 있으며 앞서 설명한 차속 및 터널 내·외부 온도 차, 차량의 통행량, 시간대별 차속 등에 의한 영향 등의 복합적 영향으로 판단된다. 또한, 가을철을 포함한 모든 계절에서 계절 내 타시간대 VR-QDTP-OP 값을 비교해 볼 때, 0시부터 오전 6시 시간대에 가장 높은 값을 나타냈다(그림 8). 이는 새벽시간대 차속에 따른 배출량과 가장 높은 관련성이 있다(Kim *et al.*, 2020). 즉, 높은 차속은 높은 단위 배출량 계수를 나타내며, 높은 VR-QDTP-OP로 최종 연관되는 것으로 분석된다. 좀 더 나아가, 그림 7을 살펴보면, 여름철 주말에 상대적으로 높은 VR-QDTP-OP 값과 함께, 주말 VR-QDTP-OP가 상대적으로 높게 나타났다. 하지만, 타계절의 VR-QDTP-OP는 뚜렷한 차이가 나타나지 않았다.

본 연구 결과는 향후 측정 항목에 따른 차량 연료 종류별 기여량 산출을 통해 차량단위배출량에 영향을

미치는 차량의 속도, 연료의 종류에 따른 산화독성과 관련된 인체위해성을 제시할 수 있다. 더 나아가, 미세먼지 저감을 위한 규제 차종의 선별, 도로 구간별/시간별 교통량 규제, 배출량 저감을 위한 차량 속도의 제어 등 다양한 정책 기초 자료로 활용되기를 기대한다.

4. 결 론

본 연구는 도로이동오염원에서 차량 배출량에 따른 산화독성과 관련된 인체위해성을 분석하기 위해, 서울시 종로구에 있는 H 터널에서 2018년 7월~2019년 4월까지 최소 10일 이상 계절별로 시료를 포집하여, 퀴논을 활용한 정규화 분석법을 새롭게 고안하여 적용하고, 터널 PM OP를 분석하여 단위차량배출을 기준으로 하는 VR-QDTP-OP를 분석하였다. 그 결과, 전체 계절의 평균은 169 $\mu\text{M}/\text{veh} \cdot \text{km}$ 로 최종 산출되었으며, 가을철에 최대값을 나타냈다. 특히, 가을철 0시부터 오전 6시 시간대에 가장 높은 VR-QDTP-OP 값을 나타냈다. 이는, 가을철 가장 높은 TFC와 상관성 있으며, 앞서 설명한 차속 등 복합적 영향으로 판단된다. 본 연구 결과는 차량단위배출량에 영향을 미치는 차량의 속도, 연료의 종류에 따른 산화독성과 관련된 인체위해성을 제시할 수 있으며, 위해성관련 다양한 정책 기초 자료로 활용되기를 기대한다.

감사의 글

본 연구는 한국연구재단(NRF-2020R111A3054851 & NRF-2020M3G1A1115000)의 지원으로 수행되었습니다.

References

Auerbach, A., Hernandez, M.L. (2012) The effect of environmen-

- tal oxidative stress on airway inflammation, *Current Opinion in Allergy & Clinical Immunology*, 12(2), 133-139. <https://doi.org/10.1097/ACI.0b013e32835113d6>
- Berhane, K., Zhang, Y., Linn, W.S., Rappaport, E.B., Bastain, T.M., Salam, M.T., Islam, T., Lurmann, F., Gilliland, F.D. (2011) The effect of ambient air pollution on exhaled nitric oxide in the Children's Health Study, *European Respiratory Journal*, 37(5), 1029-1036. <https://doi.org/10.1183/09031936.00081410>
- Brown, M.S., Sarnat, S.E., DeMuth, K.A., Brown, L.A.S., Whitlock, D.R., Brown, S.W., Tolbert, P.E., Fitzpatrick, A.M. (2012) Residential Proximity to a Major Roadway Is Associated with Features of Asthma Control in Children, *PLoS ONE*, 7(5), e37044. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0037044>
- Charrier, J.G., Anastasio, C. (2012) On dithiothreitol (DTT) as a measure of oxidative potential for ambient particles: Evidence for the importance of soluble transition metals, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 12(5), 11317-11350. <https://doi.org/10.5194/acpd-12-11317-2012>
- Cho, A.K., Sioutas, C., Miguel, A.H., Kumagai, Y., Schmitz, D.A., Singh, M., Eiguren-Fernandez, A., Froines, J.R. (2005) Redox activity of airborne particulate matter at different sites in the Los Angeles Basin, *Environmental Research*, 99(1), 40-47. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2005.01.003>
- Esposito, S., Tenconi, R., Lelii, M., Preti, V., Nazzari, E., Consolo, S., Patria, M.F. (2014) Possible molecular mechanisms linking air pollution and asthma in children, *BMC Pulmonary Medicine*, 14(1), 31. <https://doi.org/10.1186/1471-2466-14-31>
- Fang, T., Verma, V., Bates, J.T., Abrams, J., Klein, M., Strickland, M.J., Sarnat, S.E., Chang, H.H., Mulholland, J.A., Tolbert, P.E., Russell, A.G., Weber, R.J. (2016) Oxidative potential of ambient water-soluble PM_{2.5} in the southeastern United States: contrasts in sources and health associations between ascorbic acid (AA) and dithiothreitol (DTT) assays, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 16(6), 3865-3879. <https://doi.org/10.5194/acp-16-3865-2016>
- Gao, D., Mulholland, J.A., Russell, A.G., Weber, R.J. (2020) Characterization of water-insoluble oxidative potential of PM_{2.5} using the dithiothreitol assay, *Atmospheric Environment*, 224, 117327. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2020.117327>
- Jiang, H., Ahmed, C.M.S., Canchola, A., Chen, J.Y., Lin, Y.-H. (2019) Use of Dithiothreitol Assay to Evaluate the Oxidative Potential of Atmospheric Aerosols, *Atmosphere*, 10(10), 571. <https://doi.org/10.3390/atmos10100571>
- Kim, E., Chung, T., Seo, S., Jung, S., Kim, S., Lee, S., Kim, J., Lee, J., Lee, Y., Song, M., Choi, W., Park, G., Kim, K., Lee, T., Bae, M.-S. (2020) Determination of Tunnel Flow Coefficient for Car Emission Rate, *Journal of Korean Society for Atmospheric Environment*, 36(1), 139-148, (in Korean with English abstract). <https://doi.org/10.5572/KOSAE.2020.36.1.139>
- Kramer, A.J., Rattanavaraha, W., Zhang, Z., Gold, A., Surratt, J.D., Lin, Y.-H. (2016) Assessing the oxidative potential of isoprene-derived epoxides and secondary organic aerosol, *Atmospheric Environment*, 130, 211-218. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2015.10.018>
- Lee, Y., Kim, E., Ryu, C., Oh, S.-H., Joo, H., Bae, M.-S. (2018) Relationship between cholesterol and oxidative potential from meat cooking, *Journal of Korean Society for Atmospheric Environment*, 34(5), 639-650, (in Korean with English abstract). <https://doi.org/10.5572/KOSAE.2018.34.5.639>
- Li, Q., Wyatt, A., Kamens, R.M. (2009) Oxidant generation and toxicity enhancement of aged-diesel exhaust, *Atmospheric Environment*, 43(5), 1037-1042. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2008.11.018>
- Lin, M., Yu, J.Z. (2019) Dithiothreitol (DTT) concentration effect and its implications on the applicability of DTT assay to evaluate the oxidative potential of atmospheric aerosol samples, *Environmental Pollution*, 251, 938-944. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2019.05.074>
- Lin, P., Yu, J.Z. (2011) Generation of Reactive Oxygen Species Mediated by Humic-like Substances in Atmospheric Aerosols, *Environmental Science & Technology*, 45(24), 10362-10368. <https://doi.org/10.1021/es2028229>
- Lodovici, M., Bigagli, E. (2011) Oxidative Stress and Air Pollution Exposure, *Journal of Toxicology*, 2011, 1-9. <https://doi.org/10.1155/2011/487074>
- Ma, Z., He, C., Liu, X., Li, J., Liu, M., Wei, H. (2020) Effect of the Engine Working Condition on the Vehicle Emissions Based on Real-World Driving. Springer Singapore, Singapore, pp. 975-981. https://doi.org/10.1007/978-981-13-9406-5_117
- Patel, M.M., Chillrud, S.N., Deepti, K.C., Ross, J.M., Kinney, P.L. (2013) Traffic-related air pollutants and exhaled markers of airway inflammation and oxidative stress in New York City adolescents, *Environmental Research*, 121, 71-78. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2012.10.012>

- Rattanavaraha, W., Rosen, E., Zhang, H., Li, Q., Pantong, K., Kamens, R.M. (2011) The reactive oxidant potential of different types of aged atmospheric particles: An outdoor chamber study, *Atmospheric Environment*, 45(23), 3848-3855. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2011.04.002>
- Verma, V., Fang, T., Guo, H., King, L., Bates, J.T., Peltier, R.E., Edger-ton, E., Russell, A.G., Weber, R.J. (2014) Reactive oxygen species associated with water-soluble PM_{2.5} in the southeastern United States: Spatiotemporal trends and source apportionment, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 14(23), 12915-12930. <https://doi.org/10.5194/acp-14-12915-2014>
- Wang, J., Lin, X., Lu, L., Wu, Y., Zhang, H., Lv, Q., Liu, W., Zhang, Y., Zhuang, S. (2019) Temporal variation of oxidative potential of water soluble components of ambient PM_{2.5} measured by dithiothreitol (DTT) assay, *Science of The Total Environment*, 649, 969-978. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.08.375>

Authors Information

- 최서영 (국립목포대학교 환경공학과 석사연구원)
(S184221@365.mokpo.ac.kr)
- 오세호 (국립목포대학교 환경공학과 박사연구원)
(d17418202@365.mokpo.ac.kr)
- 송명기 (국립목포대학교 환경공학과 연구교수)
(msong@mnu.ac.kr)
- 김은영 (국립환경과학원 전문위원) (kimyy1655@korea.kr)
- 이용민 (수도권대기환경청 전문위원) (dydals700@korea.kr)
- 서석준 (국립환경과학원 연구사) (vince007@korea.kr)
- 박규태 (국립환경과학원 연구사) (gt0303@korea.kr)
- 김민성 (국립목포대학교 환경공학과 석사연구원)
(s153702@365.mokpo.ac.kr)
- 김경훈 (한국외국어대학교 박사연구원) (khkim159@hufs.ac.kr)
- 이태형 (한국외국어대학교 환경학과 교수) (thlee@hufs.ac.kr)
- 배민석 (국립목포대학교 환경공학과 교수) (minsbae@mnu.ac.kr)