

광화학반응에 의해 생성된 대기오염물질이  
인체에 미치는 영향의 간접평가  
(우리나라 대기오존농도 추이와 문헌고찰을 중심으로)

신찬기·김대선\*

한강환경관리청 시험분석실

\*국립환경연구원 환경보건연구부 환경보건과

**Indirect Assessment on Health Effect of Air Pollutants  
Generated by Photo-Chemical Reaction**

Chan-Ki Shin, Dae-Seon Kim\*

*Experimentation and Analysis Laboratory*

*Han River Environmental Management Office*

*\*Env. Health Div. Environmental Health Research Dept.*

*National Institute of Environmental Research*

**Abstract**

The concentration of ozone in 5 major cities in Korea(Seoul, Pusan, Taegu, Kwangjoo, Incheon) has been shown increasing trend after 1984, while decreasing trend in Ulsan.

According to the data from 12 monitoring stations in 9 cities of metropolitan area from January 1994 to August 1994, ozone concentration exceeded short term standard 99 times and 87%(86times) of those was occurred during July and August, while the maximum ozone concentration was appeared mainly between 14:00 and 17:00 daily.

As the result of epidemiological survey, main substances which irritate eyes were identified to be PAN and formaldehyde rather than ozone, while ozone was identified to be reachable to deep part of respiratory system, main target organ of ozone.

## I. 서 론

광화학스모그는 미국의 로스안젤스(LA)지역에서 1945년경부터 자주발생하게 되었다고 알려져 있는데, 눈의 자극, 식물피해, 시정악화등의 영향을 특징으로 하며, 또 하절기 특히 일사가 심할 때에 발생하는 등, 종래의 런던스모그(smog)와 다르기 때문에 당초에는 로스엔젤레스 스모그라 부르게 되었다. 이렇게 하여 1950년대 초기에 이 스모그의 주요한 원인물질은 질소산화물과 탄화수소류이고 그 주체는 이들 원인물질이 일광 조사하에서의 광화학반응에 의하여 생성되는 2차 오염물질에 의한 대기오염인 것으로 해명되었다.

광화학대기오염에서 생성되는 2차 오염물질은 오존, PAN(peroxyacetyl nitrate), 과산화물, 알데히드, 유기질산염, 에어로졸 등이고 이들 중의 산화성물질을 광화학옥시단트라 총칭하며, 그 주요성분은 오존(O<sub>3</sub>)이다. 이 오존에만 국한하더라도, 극히 강한 산화력 때문에, 그 생체영향에 대하여 주의하여야 한다고 한다.

이와 같은 광화학스모그는 일본의 경우, 1970년부터 특히 심해지게 되었고 또 뉴욕, 멕시코, 샌디에고, 런던, 로텔담, 시드니 등에서도 그 발생이 보고되었다. 그리고 최근의 보고에서는 알라스카의 페어뱅크스나 구소련의 레닌그라드와 같은 한냉지에서도 발생의 가능성이 있다고 보고 있는데 자동차 생활화와의 관련이 있으며 기상이나 지형의 조건여하에 따라서도 반드시 발생할 가능성이 있다고 말할 수 있겠다.

일본에 있어서는 1970년경에 발생한 광화학스모그에 의한 것으로 보이는 호흡곤란이나

의식장해 등의 중증피해의 발생은 그 후 거의 없으며 또 점막자극증상을 주로 하는 피해신고 수도 점점 감소하였으나, 1973년에 있어서의 광화학옥시단트 환경기준설정(1시간치가 0.06ppm 이하)과 1976년에 있어서의 비메탄탄화수소의 환경농도지침공포(오전 6~9시 평균치 0.20~0.31ppm C) 등의 시책에도 불구하고 광화학주의보(광화학옥시단트 1시간치가 0.12ppm 이상으로서 기상조건으로 보아 그 상태가 계속될 것으로 인정될 때)는 1990년에 242일이 되는 등 최근에도 연 100일 이상 발령되고 있는 실정이다.

상기한 바와 같이 광화학스모그는 각종의 2차 오염물질로부터 이루어지지만 그의 주요성분은 오존이다. 그리고 광화학옥시단트, 특히 오존의 생체영향에 관한 연구는 최근 많이 이루어지고 있다.

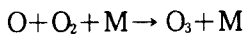
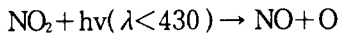
본 보고에서는 광화학산화물이 인체에 미치는 영향의 평가방법중 일본공중위생원에서 역학 조사한 성적과 우리나라 주요도시에 있어 오존농도의 연도별추이, 수도권지역의 오존단기환경기준 초과현황 등을 통하여 광화학반응에 의해 생성되는 대기오염물질의 인체영향에 대하여 간접평가 하여 본 것을 소개하고자 한다.

우리나라도 자동차문화가 극히 빠른 속도로서 진행중에 있어 본보고서가 앞으로의 대책수립이나 연구의 방향에 어느정도의 참고가 될 것으로 기대 된다.

## II. 광화학 산화성물질의 생성반응기전

광화학산화성물질 생성반응과정의 특징은

햇빛과 함께 대기중의 일산화질소(NO)가 감소하여 이산화질소(NO<sub>2</sub>)가 생성되고, 그 농도가 최고치에 달하여 감소하기 시작할 즈음에 오존(O<sub>3</sub>)의 생성이 시작되는 때이다. 그리고 O<sub>3</sub>의 생성기전은 다음식으로 나타낼 수 있는데,



생성된 O<sub>3</sub>는 NO와 반응하여 NO<sub>2</sub>를 생성(NO + O<sub>3</sub> → NO<sub>2</sub> + O<sub>2</sub>)하며, 따라서 대기중에 NO가 존재하는 한 O<sub>3</sub>농도는 높아지지 않는다. 이렇게 되기 위해서는 NO를 소비하는 다른 반응이 공존할 것이며, 탄화수소와 프리라디칼을 함유한 반응계가 제안되고 있다. 그림 1은 상기 반응의 도식이다.<sup>1)</sup>

단, 대기내 광화학반응은 단지 O<sub>3</sub>의 생성에 그치지 않고, 각종의 유기화합물 특히 과산화물이나 질산에스텔의 생성이 예상되며 사실이같은 물질이 광화학 2차 반응생성물로서 현재 대기중에서 확인되고 있다.<sup>2)</sup> 또 대기중의

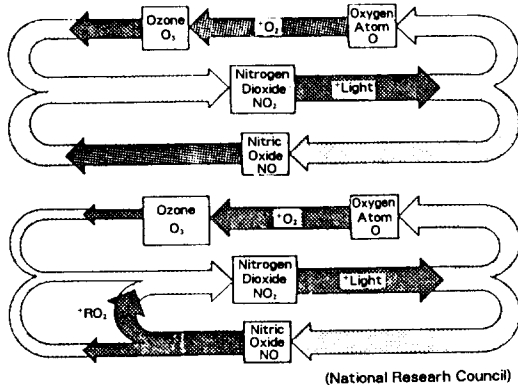


Fig. 1. The NO-NO<sub>2</sub>-O<sub>3</sub> cycle in air contaminated with NO<sub>2</sub> only(above) and with NO<sub>2</sub> and hydrocarbons(below)<sup>1)</sup>

유기질의 증기, 황산화물질소산화물 등의 기상 물질이 광화학반응하며, 공존하는 미세입자를 핵으로 하여 응축함에 따라 광화학에어로졸이 생성되고 있다.

### III. 오존(O<sub>3</sub>)의 유해성

#### 1. 흡입 O<sub>3</sub>의 호흡기내 작용점

흡입물질의 폐에 대한 작용을 규정하는 인자중 하나는 그 폐내 작용점이다. 종래 고농도 O<sub>3</sub>는 NO<sub>2</sub>와 함께 폐수종을 일으키기 쉬운 가스로서 자극성물질(deep irritant)이라 칭하여지고 있다. 그러면 보다 낮은 농도의 경우에는 어떻게 되는지에 대하여 横山 등은 이 사실의 검토를 목적으로 하여 다음과 같은 실험을 하였다.<sup>4, 5)</sup>

마취견의 상기도(코 또는 입-인후두-기관상부)를 외과적으로 하기도와 유리시켜 이 경로에 一定流量(3.5 l/m과 35 l/m)으로 일정농도의 SO<sub>2</sub> 또는 O<sub>3</sub>를 주입시키고, 流入口(코 또는 입)과 流出口(기관상부)의 농도(Ci 및 Co)를 측정하여 이 경로에 의한 섭취율을 구하여 그 결과를 그림 2에 표시하였는 바 低流量, 鼻經路의 조건하에서는 SO<sub>2</sub>는 거의 100%였던 것에 대해 O<sub>3</sub>에서는 72%였으며 高流量, 口經路의 조건하에서는 양자의 섭취율은 다같이 크게 저하하였으나 역시 O<sub>3</sub>의 쪽이 적었다.

이 실험결과를 곧 사람의 보통호흡에 적용할 수 없는 것은 물론이지만 적어도 동일 호흡 조건하에서는 O<sub>3</sub>의 하기도에의 도달도는 적어도 SO<sub>2</sub>보다는 크다는 사실을 시사한다. 이 양자가 서로 다른 원인의 하나는 물에 대한 용해도(35℃에 있어, 물 100g에 대해 SO<sub>2</sub> 6.47g,

O<sub>3</sub> 0.00077g)의 차이라고 생각된다. 따라서 저농도 O<sub>3</sub>흡입에 의해서도 보다 vital한 말초 기도로부터 폐포의 장애가 예상되며, 이러한 사실은 많은 병리조직학적 연구에 의해서도 뒷받침되고 있다.

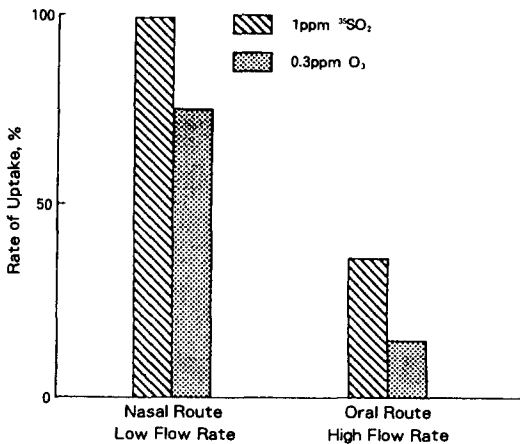


Fig. 2. Comparison of the uptake of SO<sub>2</sub> and O<sub>3</sub> by the upper airways of snesthetized dogs

## 2. O<sub>3</sub>의 화학적 성질

O<sub>3</sub>는 극히 강한 산화성을 가지며 흡입시 기도나 폐포구성분의 무분별한 산화를 가져 오며 이것이 O<sub>3</sub>유해성의 기초적 화학적 성질이라 말할 수 있다.

산화의 표적은 이와 같이 비특이적이지만 에치렌결합, -SH기, -NH<sub>2</sub>, 페놀성OH기, -CHO기 등 특성의 화학결합이 잘 산화된다고 한다. 이러한 산화반응을 출발점으로 하여 각종의 생화학적 변화가 폐내에 일어나지만 정리하면 다음과 같이 될 것이다. 그리하여 이들이 복잡하게 관련하여 다음과 같이 호흡기에 각종의 영향을 가져온다고 생각된다.<sup>3)</sup>

- ① 효소나 세포막 혹은 생리활성물질 등의 SH기나 그이 전구체의 산화

- ② 세포막 중의 다가불포화지방질의 과산화
- ③ 다가불포화지방질의 반응에 의해 생기는 오존나이드와 같은 유해물질의 생성
- ④ 프리라디칼의 생성

## IV. 광화학옥시단트에 관한 疫學的 연구

주로 미국 로스안젤스지역과 일본의 각 도시에 있어서 본 연구가 행하여졌는 바, 이하는 이들중 특히 관심이 가져지는 성적에 관한 것이다.

### 1. 급성영향

- 질병증세 증가 및 악화 : 옥시단트 1시간치의 최고치가 0.25ppm 이상의 날로서 기관지천식의 발작 증가가 보고<sup>6)</sup>되고 있다.
- 운동능력의 저하 : 마라톤경기의 성적저하와 옥시단트 농도의 역상관이 보고<sup>7)</sup>되어, 그 영향의 역치는 0.12ppm이라고 해석되고 있다.
- 폐기능 저하 : 폐기능에 대한 영향에 관하여는 국민학생의 폐기능이 온도와 더불어 대기중의 오존농도와 관련된다는 것<sup>8)</sup>, 고교생의 폐기능이 옥시단트가 고농도일 때 저하한다는 것<sup>9)</sup>이 일본의 학자들에 의하여 보고되고 있다.
- 자각증상의 증가 : 자각증상호소율과 광화학옥시단트농도와 의 양-반응관계가 로스안젤레스의 두개 간호학교 학생의 1961~1964년간의 868일에 걸친 병상일기의 해석<sup>10)</sup>, 또 동경의 유치원생에서 고교생까지 854명을 대상으로 1972~

1973년의 1년간에 걸친 똑같은 조사<sup>11)</sup>에서 보고되어 있다.

그리고 증상이 증가하기 시작하는 역치농도로서 전자에서는 두통 0.05ppm, 눈의 불쾌감 0.15ppm, 기침 0.25ppm, 흉부불쾌감 0.30ppm (그림 3), 후자에 있어서는 기침 0.02ppm, 두통 0.05ppm, 눈자극 0.08ppm, 호흡곤란 0.10ppm (그림 4)이 보고되어 있다.

양자증 기침, 호흡곤란 등은 반드시 일치하지는 않으므로 그 원인은 검토되어야 할 것이다.

더우기 눈자극과 옥시단트와의 관련은 가장 오래 전부터 발견되었던 것이고 그의 역치에 관하여는 상기한 것을 포함하여 일반적으로 0.1ppm 전후로 보고되어 있는데 이를 통해서 볼때 오존은 눈자극작용이 없으며 이러한 작용을 나타내는 것은 오히려 PAN이나 포름알레히드이다.

2. 만성영향

현재까지 각종 질환의 사망율이나 이환율과 옥시단트와의 관련을 분명히 밝힌 보고는 적다.

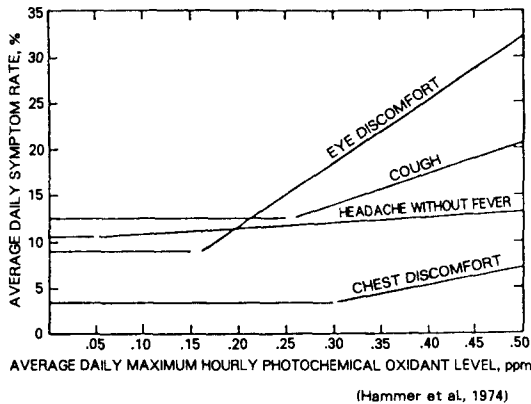


Fig. 3. Oxidant and symptoms, student nurses in Los Angeles, Oct. 1961 ~ June 1964<sup>10)</sup>

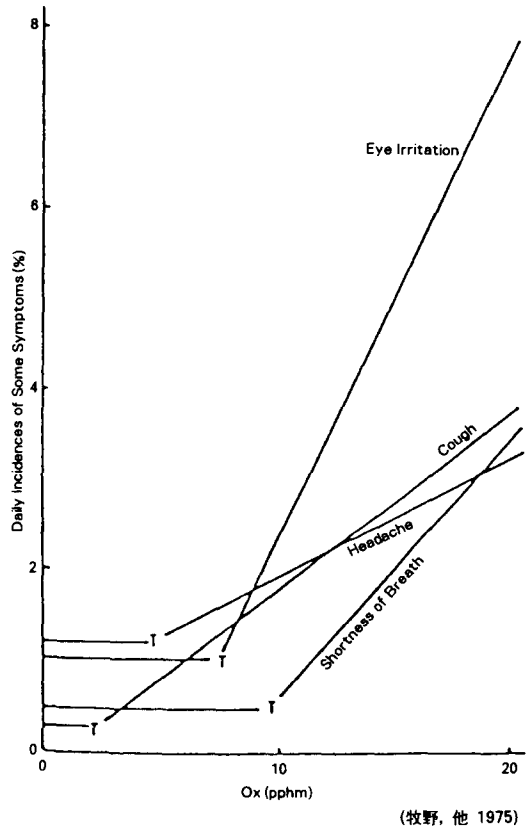


Fig. 4. Oxidant and symptoms, students at middle schools in Tokyo, May - July 1974<sup>11)</sup>

3. 일본에 있어서의 광화학대기오염사고<sup>3, 12)</sup>

1970~1973년에 걸쳐 일본에서는 광화학스모그에 의한 것으로 보이는 중증의 급성피해가 발생하였다. 이것은 국소점막자극증상 이외에 전신증상(두통, 현기증, 구토, 오심, 발열), 신경증상(마취감, 지각장애, 경련, 의식장애)이 보이는 것으로서 대개는 중학 - 고등학생으로 그 대부분이 한여름의 실외에서의 심한 운동시에 발생하는 특징을 보였다고 한다.

단지 이들 사례의 약 30%는 옥시단트 1시간치의 최고치가 0.1ppm 이하에서 발생하고 있고, 옥시단트 이외 요인의 관여도 대체적으로 부정할 수 없다.

### V. 광화학스모그와 운동

1970~73년경에 일본에 있어서 발생한 광화학스모그에 의한 것으로 보이는 중증피해에는 대부분 고도의 운동 중이거나 그 직후에 발생하고 있다는 것은 전술한 바와 같다.

동일한 장소에 있어도 운동하지 않고 있던 자는 발증하지 않았다. 개체수의 문제는 무시할 수 없다 하더라도 피해발생에 운동의 관여는 분명하다.

사람의 O<sub>3</sub>폭로실험의 많은 예가 운동에 의하여 폐기능의 변화나 호흡기증상이 심해진다는 것을 인정하고 있다. 아직까지 사례수는 적지만 운동선수도 예외는 아니다. 이러한 사실은 운동 그 자체의 영향이 가해진 것이 아니고 운동에 의하여 O<sub>3</sub>의 영향이 심해졌다는 것을 나타내고 있다.

운동시에는 환기량의 증가는 물론이지만 중요한 것은 환기경로의 변화이다. 사람은 안정시에는 코호흡이지만 운동에 의한 환기량증가와 동시에 입호흡이 시작된다. 分時換氣量 35~40 l/分에서 입호흡이 관여된다는 것은 잘 알려져 있다.

그림 2의 鼻經路 低流量은 안정시 환기조건, □經路·高流量은 운동시 환기조건을 모방한 것이다. 전자에서의 O<sub>3</sub> 섭취율은 72%, 후자에서의 그것은 17%이고, 기계적으로 계산하면 전자보다 후자로 변함에 따라 하기도가 받는 O<sub>3</sub>량은 환기량증가분에 해당하는 10배가 아니고 29.6배가 된다.

이상을 종합적으로 판단하여 광화학스모그시에 고도의 운동을 할 때, 종래의 다수가 안정하에서 얻을 수 있는 양-반응단계로부터는 예상할 수 없는 심한 영향을 받을 수 있다고

저자는 생각하고 있다. 단 이와같은 증강은 다른 대기오염하에서도 일어날 가능성은 있다.

### VI. 일본에 있어서 광화학대기오염의 추이<sup>35)</sup>

일본의 광화학옥시단트 주의보(광화학옥시단트 농도의 1시간치가 0.12ppm 이상이고 기상조건으로 보아 그 상태가 계속한다고 인정될 때에 발령)의 전국발령일수는 1973년의 328일을 정점으로 하여 그 후 감소경향에 있었으나 1982년 이후 재차 증가경향이 되고 1990년은 242일이었으며 1993년의 경우 광화학옥시단트 최고농도는 0.243ppm이었다. (표 1)

Table. 1. Changes in total number of days photochemical oxidant warning issued and in number of reported sufferers

	year				
	1989	1990	1991	1992	1993
No. of days with warning issued	63	242	121	164	71
No. of reported Sufferers	36	58	1,454	307	93

더우기 광화학옥시단트 농도는, 기상조건에 크게 영향받아 냉하에서는 일반적으로 발령이 적어지는데 이것을 지역적으로 보면 동경지역과 오오사까지역이 그 대부분을 차지하고 있다.

또 광화학 대기오염에 의한 피해신고인수는 일반적으로 감소경향에 있으나 1984년은 5,800명, 1991년은 1,454명에 달하였다. 이들 피해의 주된 증상은 인후의 통증, 눈의 통증, 눈의 쓰라림, 호흡곤란, 기침이 나는 등의 증

세이다.

또 동경도에 있어서의 광화학대기오염에 의한 피해신고인수와 대기오염물질과의 관계분석<sup>36)</sup>에 의하면, 그 상관관계는 광화학옥시단트( $r=0.6991$ )와  $SO_2$ ( $r=0.7723$ ) 단독의 경우보다도, 광화학옥시단트+ $SO_2$ +부유입자상물질( $r=0.8111$ )의 경우가 높은 값을 보였으며,  $SO_2$ 와 부유입자상물질의 관여도 추정된다.

### Ⅶ. 우리나라의 광화학대기오염 현황 및 추이<sup>14, 15)</sup>

우리나라는 1983년 7월 오존( $O_3$ )에 대한 환경기준이 설정된 후 1984년도부터 시작하여 1994년 8월말 현재 전국 35개 도시, 84개 측정소(서울시 관할 10개소 포함)에서 측정을 실시하고 있다.

Table 2. Trend of ozone in major cities, Korea

(unit : ppm)										
Cities	'84	'85	'86	'87	'88	'89	'90	'91	'92	'93
Seoul	0.008	0.019	0.011	0.010	0.009	0.008	0.009	0.012	0.014	0.013
Pusan	0.010	0.015	0.014	0.013	0.014	0.012	0.017	0.014	0.015	0.014
Taegu	0.010	0.018	0.017	0.011	0.006	0.009	0.008	0.010	0.013	0.013
Kwangjoo	•	•	0.013	0.013	0.013	0.007	0.010	0.013	0.017	0.015
Taejeon	•	•	•	0.009	0.015	0.014	0.009	0.009	0.010	0.011
Inchon	0.010	0.015	0.011	0.010	0.010	0.011	0.008	0.013	0.016	0.012
Ulsan	0.039	0.031	0.015	0.013	0.019	0.015	0.013	0.015	0.013	0.014

Table 3. Exceedel Status of ozone short term standard in metropolitan area between Jan. 1994 and August 1994

Area	Point	Month	Exceeded times	Maximum Concentration	Time of Max Concentration
Seoul	Kwanghwamun	7	2	0.136	17:00 12 July
		8	16	0.322	16:00 23 Aug.
	Chamsil	8	9	0.172	16:00 27 Aug.
		Pulgwang	7	3	0.115
8	8		1	0.117	16:00 23 Aug.
	Inchon	Pupyong	4	1	0.123
8			10	0.132	11:00 13 Aug.
Puchon	Naedong	4	9	0.127	13:00 27 April
		7	20	0.182	16:00 12 July
		8	9	0.129	14:00 23 Aug.
Ansan	Wonsi	7	2	0.103	17:00 12 July
	Kozan	8	1	0.101	10:00 12 Aug.
Anyang	Hogye	7	3	0.118	18:00 12 July
Kuree	Sutaek	6	3	0.116	17:00 12 July
		8	3	0.116	16:00 23 Aug.
Seongnam	Cheolsan	8	1	0.113	05:00 29 Aug.
Suwon	Kwonson	8	2	0.125	16:00 27 Aug.
Kwangmyong	Seongnam	8	4	0.115	15:00 23 Aug.

우리나라 주요도시의 오존 오염도를 보면 표 2와 같으며 서울의 경우 '84년 0.008ppm이던 것이 '93년말 현재 0.013ppm으로 증가추세에 있으며, 부산, 대구, 광주, 인천 등도 '84년에 비해 전반적으로 증가추세에 있다.

그러나 울산의 경우는 '84년 0.039ppm이던 것이 '93년말 현재 0.014ppm으로 감소되었다.

표 3은 '94년 1월부터 8월말 현재까지의 수도권지역 주요도시(서울, 인천, 부천, 안산, 안양, 구리, 성남, 수원, 광명)중 대표적인 측정망의 오존 단기환경기준(0.1ppm/시간) 초과현황을 나타낸 것으로 주로 하절기인 7월, 8월에 많이 초과하고 있으며, 최고농도 출현시간은 14시~17시 사이가 대부분이다.

수도권 9개 도시 12개 지점에서 월별 단기기준을 초과한 내용을 보면 총 초과횟수 99회 중 8월이 56.6%인 56회, 30%인 30회가 7월에 나타나 전체의 86.6%가 7월, 8월에 많이 초과한 것으로 나타났다.

## VIII. 결 론

본 보고서에서는 광화학산화물이 인체에 미치는 영향의 평가방법중 일본공중위생원에서 역학 조사한 성적과 우리나라 주요도시에 있어 오존의 연도별추이 및 수도권지역의 오존 단기 환경기준 초과현황 등을 통하여 광화학 반응에 의해 생성되는 대기오염물질의 인체영향에 대하여 간접평가하여 본 것을 정리하였으며, 대표적인 결과는 아래와 같다.

1. 우리나라 주요도시의(서울, 부산, 대구, 광주, 인천)의 1994년 현재 오존오염도의 추세는 1984년 이후 전반적으로 증가추세에

있다. 그러나 울산의 경우는 1984년에 비해 감소하고 있다.

- 1994년 1월부터 8월말까지의 수도권 9개 도시 12개 측정소에서 측정된 자료에 의하면 총초과횟수 99회중 56.6%인 56회가 8월에 발생하였고, 30%인 30회가 7월에 발생하였으며 오존 최고농도 출현시간은 오후 2시와 오후 5시 사이에 많이 발생하였다.
- 광화학 대기오염물질에 대한 역학적조사 성적에 의하면 대기중 옥시단트(총산화성물질)농도가 0.1ppm 전후로 눈자극과 관련이 있는 것으로 나타났다.
- 오존의 주된 표적장기는 호흡기계이며 SO<sub>2</sub> 등 다른 물질에 비해 호흡기 깊숙히 도달되며, 눈자극 작용을 나타내는 물질은 총산화성물질중 오존이 아닌 PAN이나 포름알데히드 등의 물질인 것으로 간접추정할 수 있었다.

전술과 같이 자동차 생활화(motorization)가 진행되는 곳에서는 광화학스모그의 발생은 필수적이다. 현시점의 지식에 의하면, 광화학 대기오염물질의 주된 인체영향은 급성영향이지만 만성영향의 가능성도 시사하고 있으므로, 앞으로도 이에 대한 감시와 연구가 필요하다고 생각된다.

## 참 고 문 헌

- National Research Council: Ozone and Other Photochemical Oxidants. National Academy of Sciences, Washington, D. C., 1977.
- United States EPA: Air Quality Criteria for Ozone and Other Photochemical Oxi-



- dants. 1978.
3. 환경청위탁업무결과보고서: 광화학옥시던트에 관한 문헌리뷰. 일본과학기술정보센터, 동경, 1982.
  4. Frank, N. R. et al.: Arch. Environ. Health 18: 315, 1969.
  5. Yokoyama, E. et al.: Arch, Environ. Health 25: 132, 1972.
  6. Schoettlin, C. E. & Landau, E.: Publ. Health Reports 76: 545, 1961.
  7. Wayne, W. S. et al.: J. Amer. Med. Assoc. 199: 901, 1967.
  8. Kagawa, J. et al.: Arch. Environ. Health 30: 117, 1975.
  9. 戸昌夫, 他: 日本公衆衛生雜誌 23: 683, 1976.
  10. Hammer, D. I. et al.: Arch. Environ. Health 28: 255, 1974.
  11. 牧野國義, 外: 日本公衆衛生雜誌 22: 421, 1975.
  12. 三上理一郎: 日胸疾會誌 11: 723, 1973.
  13. 日本環境廳: 環境白書(1994)
  14. 환경처, 환경백서, 1994년판
  15. 1994년 수도권 대기오염 측정자료
  16. 宮本昭正 外, 大氣汚染と呼吸器疾患, 주식회사 교우세이, 1984.