

3A3) 유해대기오염물질(HAPs)의 측정·분석 신뢰도 향상에 관한 고찰

Study on Improvement in Reliability of Measurement and Analysis for Hazardous Air Pollutants(HAPs)

이민도 · 한진석 · 임용재 · 이상욱 · 김영미 · 김소영¹⁾

국립환경과학원 환경진단연구부 대기환경과, ¹⁾수도권대기환경청

1. 서 론

최근 들어 발암성 혹은 돌연변이원성에 관련된 환경요인의 영향에 관한 직접 혹은 간접적인 증거가 늘어감에 따라 대기환경에서 검출되는 유해대기오염물질(Hazardous Air Pollutants; HAPs)에 많은 관심이 모아지고 있다(U.S. NRC, 1983; IARC, 1983). 대기 중 독성이 강한 물질들 중에서 특히 환경학적 관심사가 높은 물질로서는 휘발성유기화합물(VOCs), 다환방향족 탄화수소(PAHs), 폴리클로리네티드바이페닐(PCBs), 다이옥신(dioxin)과 퓨란류(furan), 그리고 유기염소계 농약류(organochlorine pesticides), 알데하이드류(Aldehydes) 등을 들 수 있다(국립환경연구원, 2004). PAHs를 비롯한 유해대기오염물질은 시료채취 및 분석의 어려움과 정확한 정성·정량을 할 수 있는 기술 부족으로 인하여 유해성을 알고 있음에도 불구하고 환경대기 중 유해대기오염물질에 대한 위해도는 정확하게 평가되지 못하였다(Ligocki & Pankow, 1989). 그러나 최근 들어 분석기술의 급속한 발달로 인해 대기 중에서 복잡한 혼합물로 존재하는 HAPs의 측정방법에 상당한 진전을 이루었으며 점차적으로 대기 중에 존재하는 HAPs 물질에 대한 규제의 필요성이 대두되었다.

본 연구에서는 국내의 48종 우선관리대상물질과 35종의 특정유해대기오염물질에 해당하는 물질 중에서 VOCs, Aldehydes, PAHs 물질들을 선택하여 측정·분석 시 신뢰성이 확보된 자료를 산출하고자 기존의 측정방법을 검토하였고, 신뢰도 향상을 위한 방법으로 공시료평가, 검량선작성, 반복정밀도, 회수율, 기기검출한계 측정 등을 수행하였다.

2. 연구 방법

HAPs 물질 중 VOCs, Aldehydes, PAHs 측정방법 및 신뢰도 향상방법을 확립하기 위해 기존에 알려져 있는 물질별 측정방법에 대해 현황조사를 실시하였다(EPA TO-14, TO-17, TO-11A, TO-13A).

VOCs를 측정함에 있어 시료채취 및 분석에 사용된 흡착관/열탈착/GC/MSD의 전반적인 성능을 평가하기 위하여 재현성, 시료의 검출한계 및 실제 현장에서의 중복 시료 채취를 통한 중복재현성을 평가하였고, 흡착관의 세척(Conditioning)상태를 확인하고자 공(Blank)시험평가를 수행하였다.

Aldehydes의 경우, DNPH유도화 카트리지의 시료채취과정과 HPLC를 이용한 분석방법에 대한 신뢰도 향상방법을 검토하였다. 측정결과의 신뢰도 향상을 위하여 최소검출한계, 현장공시험평가, 분석정밀도 및 직선성 등에 관한 사항을 검토하였고, 카트리지의 불순물함유 정도에 관한 확인과정이 필요한 것으로 검토되었다.

PAHs는 환경대기 중에 광범위하게 분포하고 있으며 대기 중 정확한 농도를 산출하는데 이동과정과 보관과정 등에서 동일한 물질이 불순물로 작용할 가능성이 존재하며, 실험과정 중 시약 및 초자류의 불순물 등에 의하여 정확한 농도를 산출하기가 어렵다. 따라서 실험에 관련된 시약 및 초자류의 관리방법과 불순물에 대한 오염정도 파악방법 등이 검토되었고, PAHs의 시험과정의 오차저감방법으로 시료채취 장치의 교정 및 채취 유량 평가, 대체표준물을 이용한 회수율평가, 검출한계측정, 직선성평가, 공시험평가 등의 방법을 검토 하였다.

3. 결과 및 고찰

유해대기오염물질 측정값의 신뢰도 향상을 위해서는 시료채취장치와 분석기기 목적성능의 유지 및 상태확인을 하여야 하며 실험준비과정, 시료채취과정, 시료분석과정 중에 신뢰도 향상을 위한 수행사항을

검토하였다.

VOCs의 검량선 작성결과 Toluene, Freon-11, 1,1-Dichloroethene의 r^2 값은 0.999로 나타났으며, 대부분의 물질들이 0.99 이상으로 높게 나타났다. 반복정밀도 확인결과 RSD 값이 일부 물질들 Styrene, Toluene, Ethylbenzene, o-Xylene에서는 5%를 상회하고 있으나, 대부분의 물질들이 5%의 전후로 나타났다. 흡착관의 공시험 평가는 350°C에서 4~5시간동안 열탈착 후, 불순물의 잔존 여부를 확인 후 시료채취에 사용하여야 한다. 측정방법의 검출한계를 평가한 결과 Benzene은 0.116 ppb 수준으로 나타났고, 그 외 VOCs 물질들은 0.044~0.284 ppb수준으로 나타났다.

Aldehydes 혼합표준물질 13종중 2-butanone 과 Butyraldehyde의 피이크 분리가 잘 이루어지지 않았고, 나머지 11개 물질의 경우 분리가 잘 이루어졌다. 혼합물질의 검량선 작성 결과 대부분의 물질에서 0.999이상으로 나타났으며 상대 표준편차(RSD,%)는 3~7%를 나타내었다. DNPH카트리지의 공시험(Blank)분석에서는 Formaldehyde, acetaldehyde가 검출 되었으며 각각의 농도는 0.07 μ g/mL와 0.1 μ g/mL 로 나타났다.

PAHs의 검량을 위하여 25종의 표준물질을 분석하였다. 내부표준물질(Internal standard) 5종을 제외한 16종의 정량용 표준물질과 4종의 대체 표준물질(Surrogate standard)의 검량선을 작성하였다. 측정결과 20종 모두에서 선형성(r^2)이 0.99 이상으로 높게 나타났다. PUF와 Filter의 공시험 분석 결과 Naphthalene을 제외한 모든 물질은 검출되지 않았고, 내부표준물질을 이용한 분석정밀도 확인 결과 상대표준편차가 6.2~7.90% 정도로 양호한 결과를 나타내었다. 본 연구의 특성상 대체표준물질을 이용한 회수율 시험 결과 현장대체표준물질의 경우 66.2~80.4% 정도를 나타내었고, 추출대체표준물질의 경우 70~78.3% 정도를 나타내어 EPA에서 제공하는 대체표준물질의 회수율인 60~120% 범위에 포함되는 것을 알 수 있었다. 대상물질의 저농도 수준 신뢰성을 검증하기 위하여 각 대상 물질의 검출한계를 구한 결과, Benzo(a)pyrene은 20 pg 수준으로 나타났고 그 외 PAHs 물질은 1~30 pg 수준으로 나타났다.

Table 1. Detection limit of HAPs

number	PAHs ¹⁾		Aldehydes ²⁾		VOCs ³⁾	
	Compound name	M.D.L (pg)	Compound name	M.D.L (ng)	Compound name	M.D.L (ppbv)
1	Naphthalene	1.51	Formaldehyde	0.14	1,1-Dichloroethane	0.206
2	Acenaphthylene	1.12	Acetaldehyde	0.14	Chloroform	0.091
3	Acenaphthene	6.42	Acrolein	0.72	Methylchloroform	0.170
4	Fluorene	30.13	Acetone	1.36	Benzene	0.116
5	Phenanthrene	13.86	Propionaldehyde	0.64	Carbontetrachloride	0.044
6	Anthracene	21.35	Crotonaldehyde	0.38	Trichloroethylene	0.284
7	Fluoranthene	26.31	Methacrolein	1.14	Toluene	0.081
8	Pyrene	13.56	2-Butanone	1.88	Tetrachloroethylene	0.272
9	Benzo(a)anthracene	16.59	+Butyraldehyde		Ethylbenzene	0.169
10	Chrysene	14.01	Benzaldehyde	0.2	o-Xylene	0.242
11	Benzo(k)fluoranthene	4.95	Valeraldehyde	0.3		
12	Benzo(b)fluoranthene	33.67	m-Tolualdehyde	0.18		
13	Benzo(a)pyrene	21.61	Hexaldehyde	0.24		
14	Dibenzo(a,h)anthracene	18.13				
15	Benzo(g,h,i)perylene	38.74				
16	Indeno(1,2,3-cd)pyrene	9.19				

1) GC/MSD(Shimadzu, QP-5050) 2) HPLC(Agilent, HP1100) 3) GC/MSD(Saturn 2000, Varian)
MDL= S.D × t(n-1, 0.99)

참 고 문 헌

- 1) IARC (1983) Polynuclear Aromatic Compounds, Part1:chemical, environmental and experimental data, V.32, Lyon, France, IARC working group on the evaluation of the carcinogenic risk of chemicals to humans.