

PA32) 환경 대기 중 저분자 PAHs 측정을 위한 흡착-열탈착-GC 방법의 적용

Application of Adsorption Sampling and Thermal Desorption with GC Analysis for the Measurement of Low-Molecular Weight PAHs in Ambient Air

황윤정 · 서석준 · 서영교 · 서광교 · 송정환¹⁾ · 백성욱

영남대학교 대학원 환경공학과, ¹⁾경상북도보건환경연구원

1. 서 론

도시대기 중에 존재하는 다환방향족탄화수소(Polycyclic Aromatic Hydrocarbons, 이하 PAHs)는 저농도로 존재하기는 하나 피폭 대상 인구가 많고 자동차 등과 같은 다양한 배출원으로 인해 노출 형태가 연속적이라는 점 때문에 중요하게 인식되고 있다(백성욱, 1999). PAHs는 분자량과 주변온도에 따라 대기 중에서 기체상과 입자상으로 존재하며, 고휘발성 PAHs는 대부분 기체상으로 존재한다(백성욱, 최진수, 1998a). PAHs 가운데 가장 관심사가 높은 benzo(a)pyrene(BaP)의 경우 발암물질이라는 측면에서 인체 위해도가 높아 이에 대한 많은 연구가 이루어졌으나 총 PAHs 중 미미한 부분을 차지하고 있다(백성욱, 1999). 그러나 naphthalene의 경우에는 BaP에 비해 독성은 낮으나 도시대기 중에 만연해 있으며, 실내·외 모든 환경에서 검출되고 있다(Lu et al., 2005).

기체상 PAHs의 측정방법은 일반적으로 시료채취 및 추출, 농축과정이 복잡하며, 전처리 과정에서 상당한 오차가 유발될 수도 있다. 가장 흔히 사용되고 있는 기체상/입자상 동시 측정방법은 high-volume 샘플링을 통한 필터와 back-up 흡착제를 이용하는 방법이다. 기체상 시료 채취를 위한 back-up 흡착제로는 polyurethane foam(PUF), XAD 2 등을 사용하며 두 방법 모두 시료탈착 시 용매를 이용하게 되므로 추출·농축 과정이 번거롭고 시료손실이 야기될 수 있는 단점이 있다. 따라서 본 연구에서는 기존의 용매추출법이 아닌 흡착-열탈착-GC 방법을 이용하여 대기 중에서 대부분 기체상으로 존재하는 naphthalene, acenaphthylene, acenaphthene의 측정 가능성을 평가하였다. 표준시료를 이용한 정도관리 측면 이외에 현장에서 직접 측정하여 평가하였다. 또한 흡착-열탈착-GC 방법이 휘발성유기화합물(Volatile Organic Compounds, 이하 VOCs)의 표준 측정 방법임을 감안하여 VOCs와 기체상 PAHs의 동시 측정방법에 대한 적용 가능성을 평가하였다.

2. 시료채취 및 분석방법

본 연구의 측정방법인 흡착-열탈착-GC방법은 EPA TO-17에 준하는 방법으로 수행하였다. 표준물질은 VOCs와 저분자 PAHs 물질을 동시에 측정이 가능하도록 제조하였다. 12종의 VOCs가 포함되어 있는 EPA Volatile Organic Compounds MIX2(Catalog No. 4-8777, Supelco)와 분말형태의 저분자 PAHs인 acenaphthylene과 acenaphthene을 methanol에 녹인 후 희석하여 표준용액으로 사용하였다. GC의 packed column injector를 이용하여 표준용액을 기화시켜 흡착관(Carbotrap/Carbotrap C, 400mg/100mg)에 함침하였다. 또한 기기감도변화에 따른 보정을 위하여 내부표준물질을 동시에 함침하였다. 분석기기는 자동열탈착장치(UNITY/ULTRA, Markes, UK)와 GC/MSD(HP 6890/5973)를 사용하였다.

실제 대기 중에서의 측정은 영남대학교 소재관 옥상에서 2007년 11월 중에 수행하였다. 시료채취장비는 STS 25(Sequential tube sampler 25, Perkin Elmer, UK)와 FLEC Air pump 1001(Field and Laboratory Emission Cell, Denmark)을 연결하여 사용하였다. 약 50mL/min의 유량으로 4시간 동안 약 12L의 시료를 채취하였다. 본 연구의 측정방법의 정확성 평가를 위하여 기존 PAHs의 측정방법인 흡착-용매추출-GC방법(NIOSH Method 5515)을 동시에 측정하여 비교평가하였다.

3. 결과 및 고찰

본 연구의 측정방법인 흡착-열탈착-GC 방법을 이용한 저분자 PAHs의 정도관리 결과는 다음과 같다.

실제 정량에 사용한 표준물질(10, 20, 50, 100, 200, 500ng/μl)을 이용하여 선형성을 평가한 결과 상관계수가 0.98 이상으로 나타났다. 표준물질의 반복성 및 재현성은 20% 이내로 나타났으며, 동시에 채취한 여러 개의 현장시료에 대한 재현성 결과도 30% 이내로 양호하게 나타났다. 검출저한계는 전반적으로 0.1ppbv 이하로 추정되었다.

흡착-열탈착-GC방법과 흡착-용매추출-GC 방법으로 실제 대기 시료를 동시에 측정한 결과는 표 1에 나타내었다. Naphthalene의 경우 모든 시료에서 검출이 확인되었으며, 전반적으로 열탈착방 법이 용매추출법에 비해 더 고농도를 나타내었다. Acenaphthylene과 acenaphthene의 경우에는 naphthalene이 가장 높게 검출된 날 한차례 검출되었다. 또한 Naphthalene에 대해 두 측정 방법 간의 상관성 분석을 실시한 결과 상관계수는 0.84로 높게 나타났으며(그림 1), 유의성 검증 결과에서도 유의적인 차이가 없는 것으로 나타났다.

따라서 본 연구에서 평가한 흡착-열탈착-GC 방법은 기존의 기체상 PAHs 분석방법이 가지는 용매추출 등의 번거로움을 보완할 수 있으며, 정확한 측정도 가능한 것으로 판단된다. 또한 PAHs로서의 naphthalene은 미국 석유 정제업에서 VOCs와 함께 HAPs로 규정하고 있음을 감안할 때 국내 HAPs 관리를 위해 PAHs로서의 naphthalene과 일반 VOCs를 함께 분석함으로써 그 측정방법을 간단히 할 수 있는 큰 장점을 지니는 것으로 판단된다.

Table 1. Comparison of PAHs concentrations measured by two sample groups(ng/m³).

PAHs	sample 1		sample 2		sample 3		sample 4		sample 5	
	T.D ¹⁾	S.E ²⁾	T.D	S.E	T.D	S.E	T.D	S.E	T.D	S.E
Naphthalene	317.2	246.5	104.8	100.9	113.8	91.2	134.9	125.7	217.9	97.9
Acenaphthylene	47.6	9.4	N.A ³⁾	N.A	N.A	N.A	N.A	N.A	N.A	N.A
Acenaphthene	24.7	5.5	N.A	N.A	N.A	N.A	N.A	N.A	N.A	N.A

1)T.D: thermal desorption method, 2)S.E: solvent extraction method, 3)N.A: not available

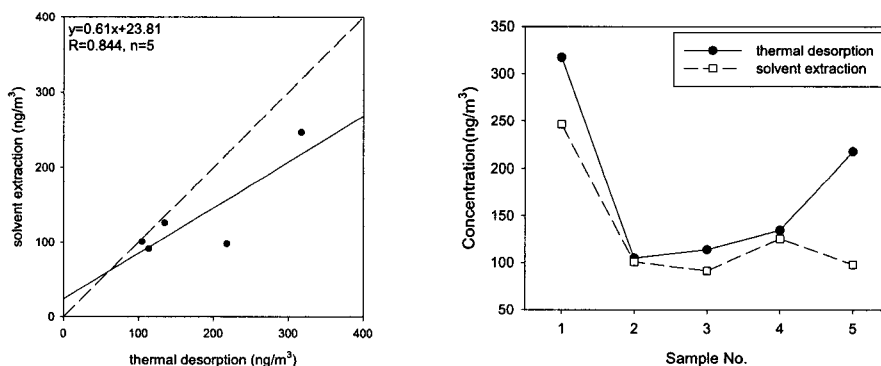


Fig. 1. Correlations and variations of naphthalene concentrations for two sample groups.

참 고 문 헌

백성욱 (1999) 대기 중 다환방향족탄화수소-환경학적 고찰, 한국대기환경학회지, 15(5), 525-544.

백성욱, 최진수 (1998a) 대기 중 다환방향족탄화수소의 측정을 위한 시료 포집방법의 비교평가, 한국대기보전학회지, 14, 43-62.

Lu, R., J. Wu, R.P. Turco, A.M. Winer, R. Atkinson, J. Arey, S.E. Paulson, F.W. Lurmann, A.H. Miguel, and A.E. Fernandez (2005) Naphthalene distributions and human exposure in Southern California, Atmospheric Environment, 39(3), 489-507.