

PA64) 기체-입자 분배모델을 이용한 고산 대기 중 다환방향족탄화수소의 특성 평가

Evaluation of Atmospheric Characteristics of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons(PAHs) at Gosan Using Gas-particle Partitioning Models

이지이 · 최성득¹⁾ · 김용표²⁾ · 김영성³⁾

캐나다 환경부, ¹⁾토론토대학교 물리 · 환경과학과,

²⁾이화여자대학교 환경학과, ³⁾한국외국어대학교 환경학과

1. 서 론

다환방향족탄화수소(Polycyclic Aromatic Hydrocarbons: PAHs)는 발암가능 물질로 분류되므로 인체 위해성 측면에서 다양한 연구들이 진행되고 있다. PAHs는 주로 화석연료의 불완전 연소에 의해 발생하므로 전 세계적으로 광범위하게 배출되며, 청정대기를 포함한 지구상의 대부분의 환경대기에서 검출된다. PAHs의 대기 중 거동은 기체-입자 상분배의 영향을 많이 받으므로(Pankow, 1987), 기체-입자 분배 특성을 파악함으로써 대기 거동연구의 기초자료로 사용할 수 있다. 더 나아가 이러한 연구는 PAHs 이외의 반휘발성 유기오염물질(Semi-Volatile Organic compounds: SVOCs)의 거동과 지역별 배출특성을 이해하는 데 도움이 될 것이다.

이 연구에서는 2001년 11월에서 2002년 9월 사이에 제주도 고산에서 6회에 걸쳐 측정한 PAHs 자료를 두 종류의 기체-입자 분배모델(선형과 비선형 회귀모델)에 적용하였다. 이를 통해 PAHs의 대기 중 상분배 특성을 이해하고자 하였다.

2. 측정 및 분석

고산측정소는 제주도의 서쪽 끝(북위 33°17', 동경 126°10')인 북제주군 한경면 고산리 수월봉에 위치하고 있다. 대기시료는 대용량 공기채취기(Sibata DHV-1000s)를 사용하여 채취하였다. 기체상 물질과 입자상 물질을 채취하기 위하여 각각 폴리우레탄폼(polyurethane foam: PUF, 84mm D×50mm H; Sibata 8013-0941A)과 석영필터(203mm×254mm; Whatman QM-A)를 이용하였다.

본 연구에서는 미국 환경보호청(US-EPA) Method 610의 16종의 PAHs를 분석하였다. 회수한 PUF와 석영필터는 이염화메탄(dichloromethane: DCM, Fisher, HPLC grade)에 넣어 초음파 추출을 2회 반복하였다. 추출액은 회전감압 증발기와 순수질소를 이용하여 농축시켰으며, 내부표준물질로서 triphenyl phosphate를 첨가하였다. 최종 농축시료는 GC/MS로 분석하였다.

3. 기체-입자 분배모델

Yamasaki(1982)가 제시하고 Pankow(1987)가 정리한 상분배계수(K_p , partitioning coefficient)는 식(1)과 같이 표현할 수 있다. 식(1)에서 F 는 PAHs의 입자상 농도이고, A 는 기체상 농도, TSP 는 분진 농도이다. 한편, Jung-Pankow 모델에 의하면 화학물질의 기체-입자 분배는 화학물질 자체의 증기압에 의해 결정되며, 식(2)와 같은 선형 회귀식으로 표현된다. 이 식의 기울기 m_r 을 통해서는 PAHs의 기체-입자 평형상태를 파악할 수 있고, y 절편값 b_r 을 통해서는 각 성분들의 흡착메카니즘 등의 물리·화학적 특성을 파악할 수 있다. 이론적으로는 PAHs가 상평형을 이룰 때, m_r 은 -1 값을 갖는다.

그러나 저농도 시료에 대한 측정 및 분석 오차로 인해, m_r 을 산정하는데 큰 불확도가 있다는 보고들이 많이 있다. 최근에 Su et al.(2006)은 기체-입자 분배모델 결과에 대한 저농도 시료의 분석오차 영향을 최소화하기 위해 Junge-Pankow 모델을 비선형 회귀식으로 표현하였다(식 3). 이 식에서 Φ 는 PAHs의 입자상 비율을 나타내고 기울기 m_r 은 식(2)에서와 동일한 의미를 지닌다.

$$K_p(m^3 \mu g^{-1}) = \frac{F/TSP}{A} \quad (1) \quad \log K_p = b_r + m_r \log P_L^0 \quad (2) \quad \Phi = \frac{10^{(m_r \cdot \log P_L + b_r + \log TSP)}}{1 + 10^{(m_r \cdot \log P_L + b_r + \log TSP)}} \quad (3)$$

4. 결 과

4.1 PAH 성분들의 상분포

그림 1은 6회에 걸쳐 측정한 13개 PAHs의 평균 입자상 비율을 나타내고 있다. 세 개의 벤젠고리를 가진 PAHs(Phen, Anthr, Pyr, Flt)의 입자상 비율은 23~40%로서, 전 세계 여러 지역에서의 입자상 비율과 비교할 때 약 2배에서 20배까지 높다. 네 개의 벤젠고리로 구성된 PAHs(BaA, Chry)도 역시 다른 지역에 비해 입자상 비율이 높았다. 반면, 벤젠고리 5~6개로 구성된 PAHs의 입자상 비율은 78~98%로서, 기존에 보고된 여러 지역과 비교할 때, 비슷하거나 약간 낮은 수준이었다. 따라서 고산지역에서는 저분자량 PAHs의 입자상 비율이 다른 지역에 비해 높은 것을 알 수 있다.

4.2 기체-입자 분배모델을 통한 PAHs 상분배 특성

그림 2는 측정시기별로 식(2)와 (3)으로 계산된 기울기 m_r 을 보여준다. 대체로 비선형 회귀식에서의 m_r 이 선형회귀식보다 -1에 가까운데, 이는 저농도 시료에 대한 측정과 분석오차의 영향이 줄었기 때문으로 판단된다. 그럼에도 불구하고 네 번째 측정기간을 제외한 모든 측정기간 동안 비선형 회귀식으로 계산된 m_r 은 모두 -1에서 벗어났다. 이는 고산 대기의 PAHs들이 상평형에 도달하지 못했음을 나타내며, 저분자량 PAHs의 상당 부분이 입자상에서 기체상으로의 교환되지 않은 것으로 해석할 수 있다.

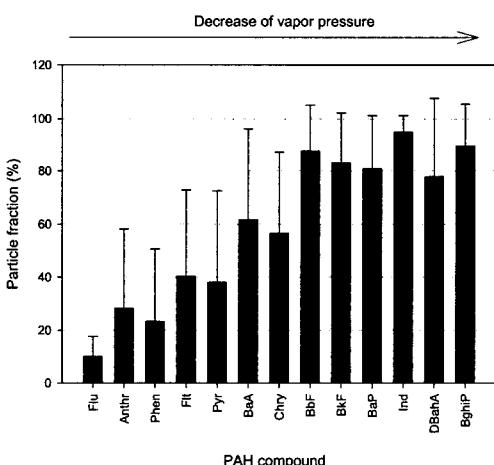


Fig. 1. Average particle fractions of PAH compounds at Gosan.

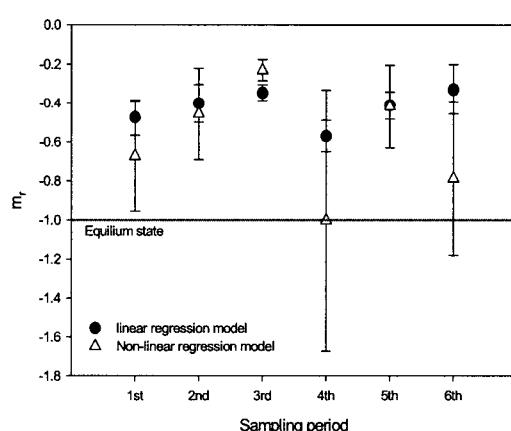


Fig. 2. Values of m_r from the linear and non-linear regression models.

참 고 문 헌

- Pankow, J.F. (1987) Review and comparative analysis of the theories on partitioning between the gas and aerosol particulate phases in the atmosphere, *Atmos. Environ.*, 21, 2275~2283.
 Su, Y.S., Y.D. Lei, F. Wania, M. Shoeib, and T. Harner (2006) Regressing gas/particle partitioning data for polycyclic aromatic hydrocarbons, *Environ. Sci. Technol.*, 40, 3558~3564.
 Yamasaki, H., K. Kuwata, and H. Miyamoto (1982) Effects of ambient temperature on aspects of airborne polycyclic aromatic hydrocarbons, *Environ. Sci. Technol.*, 16, 189~194.