

대기 중 다환방향족탄화수소의 기체-입자상 농도분포에 미치는 주변 온도의 영향

Effect of Ambient Temperature on the Distribution of Atmospheric Concentrations of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in the Vapor and Particulate Phases

백 성 옥 · 최 진 수

영남대학교 환경공학과

(1997년 11월 14일 접수, 1998년 3월 23일 채택)

Sung-Ok Baek, Jin-Soo Choi

Department of Environmental Engineering, Yeungnam University

(Received 14 November 1997; accepted 23 March 1998)

Abstract

The main purposes of this study are to investigate the distributional characteristics of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) in the vapor and particulate phases in the ambient atmosphere, and to evaluate the effect of ambient temperature on the vapor-particle partitioning during the sampling period. A total of 64 samples were collected during a period of 1995 to 1996, using a medium-volume sampler with XAD-2 adsorbents and quartz fiber filters. Analyses of PAH were carried out using HPLC with UV and Fluorescence detections. In this study, a significant seasonal variation in the distributions was observed, reflecting the effect of ambient temperature on the vapor-particle partitioning of PAH. The relationship between the vapor-particle distributions of the 3 to 5 rings PAH and ambient temperature is considered to be well described using the Langmuir adsorption concept. The estimated empirical constants for each PAH in the relationship, particularly for the more volatile compounds, were also comparable with results from other studies. However, it is still difficult to accurately estimate the initial vapor-particle distribution of PAH in the ambient air, since it is not known to what extent the trapped vapours originated from the particles laden in the filter by being volatilized or from the air samples initially present in the vapour phase. The distribution factors for volatile PAH with 3 to 4 rings appeared to be comparable with those in the literature. It should be noted, however, that these distribution factors give information only about the distribution of PAH between the two phases under a specific sampling condition, and hence may provide only semi-quantitative information on the vapor-particle distributions in the atmosphere.

Key words : polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH), aerosol sampling, HPLC, phase distribution, Langmuir adsorption

1. 서 론

지표면에서 배출된 오염물질들은 대기 중에서 이동(확산)-화학적 변환-건·습식 침적 등과 같은 복잡한 과정을 거쳐 결국 소멸되게 된다. 건식 혹은 습식 침적이나 화학적 변환을 통한 오염물질(특히 유기성 물질)의 대기 중 거동과 소멸과정은 이들 물질들의 대기환경계내에서의 체류기간 중 상분포(phase distribution)에 따라 크게 다른 양상을 나타내게 된다(Pankow, 1993). 따라서 이들 유기성 오염물질들에 관한 위해도 평가 및 대기 중 운명과 거동에 관한 과학적인 정보 마련의 선결과제는 공통적으로 이들 물질들의 대기 중에서 실제 존재하는 형태에 대한 농도를 정확히 측정할 수 있는 방법론이 확보되어 있어야 한다는 점이다.

대기 중 유기화합물질은 여러 측면에서 분류되고 있으나 각 물질의 존재상 형태에 따라 휘발성, 반휘발성, 비휘발성의 세 그룹으로 분류되기도 한다. 대체로 휘발성 유기화합물(volatile organic compounds, 이하 VOC)은 증기압이 10^{-2} KPa 이상이며, 반휘발성 유기화합물(Semi-VOC)은 약 10^{-2} 에서 10^{-8} KPa 정도, 비휘발성 유기화합물(Non-VOC)은 10^{-8} KPa 이하의 증기압을 가지는 물질들이 해당된다(Clements and Lewis, 1988). 대기 중 반휘발성으로 존재하는 물질 중 특히 환경·보건학적인 관심도가 높은 물질로서 다환방향족탄화수소(polycyclic aromatic hydrocarbons, 이하 PAH)를 들 수 있다. PAH의 환경학적 중요성은 이들 그룹에는 강한 발암성 혹은 돌연변이원성을 가진 화합물들이 많이 포함되어 있다는 점 뿐만 아니라 PAH 화합물은 일반대중이 노출되는 실내·외 주변 대기환경 어디에나 널리 분포 되어 있다는 사실과 관련지을 수 있다(WHO, 1987; U.S. NRC, 1983; IARC, 1983). 대기 중에 출현하는 PAH는 매우 다양한 경로를 통하여 배출되는데 주로 화석연료 등과 같은 유기물의 불완전 연소과정이나 코크스 제조와 같은 석탄변환 과정 등을 통하여 발생하며 대부분 입자상으로 존재하나 PAH 화합물의 분자량과 주변공기의 온도에 따라 부분적으로는 기체상으로도 존재한다고 알려져 있다(Baek *et al.*, 1991a, b). 국내에서는 PAH를 포함하는 반휘발성 유기화합물에 관한 연구자체가

전반적으로 미미한 상태였으나 80년대 후반부터 몇몇 연구가들에 의해 대기 중 PAH의 분리 및 확인이 시도되거나(장재연 등, 1988) 표준시료의 제작을 목적으로 하는 시험적 연구(서영화 등, 1988)가 수행되었으며, 90년대 접어들면서 시료의 포집과 분석 방법 평가(백성욱 등, 1995; Baek, 1991) 및 대기환경 중의 농도측정에 관한 연구 등(김윤신과 전준민, 1993; 조기철 등, 1994; 백성욱과 최진수, 1996a, b)이 진행되어 왔다. 그러나 장기간에 걸친 PAH의 계절별 농도변동과 대기 중 상분포 및 그에 영향을 미치는 요인에 대한 정량적 평가에 관한 연구는 그리 많지 않은 실정이다.

대기 중 PAH에 대한 인간의 노출정도는 이들 물질의 대기 중의 농도와 상분포 및 PAH 함유 입자의 입도분포의 함수로 설명되어질 수 있다(Baek *et al.*, 1991a, b). 이러한 변수들은 결국 발생원의 배출강도에 직접적으로 연관되어질 뿐만 아니라 대기 중에서의 화학반응과 국지적인 기상상태에도 큰 영향을 받게되므로 대기 중 농도의 변동을 설명하기 위해서는 이들 영향인자들의 관련성을 정량적으로 평가할 필요가 있다. PAH와 같은 반휘발성 유기화합물들은 여러 인자에 의해 상분포가 왜곡되어 측정될 수 있으며 이러한 영향 인자로는 무엇보다도 온도에 따른 포집된 시료의 재휘발성이 가장 큰 요인인 것으로 판단되었다(Van Vaeck *et al.*, 1984). 온도의 영향 이외에도 황산화물이나 질소산화물, 오존과 같은 산화성 오염물질의 공존효과로 인한 화학적 변환을 통한 sampling artifact의 생성도 이론적으로는 상분포 왜곡의 매우 중요한 요인이 될 수 있다(Arey *et al.*, 1989; Coutant *et al.*, 1988; Arey, 1987). 시료포집과정에서 산화성 대기오염물질들의 실제 대기 중 농도수준에서 PAH와의 반응을 통한 artifact 생성여부와 그 정도를 조사하는 과제는 chamber 실험을 통한 모의실험 연구결과와 실제 현장에서의 측정결과와의 모순적인 내용으로 인해 국제적으로도 많은 연구자들 간에 논란의 대상이 되고 있다(Fan *et al.*, 1996; Kamens *et al.*, 1994; Ligoeki and Pankow, 1989; Coutant *et al.*, 1988; Bidleman and Foreman, 1987; Daisey *et al.*, 1986).

이러한 측면에서, 본 연구에서는 위해성에 대한 판정기준(criteria)이 아직 제대로 마련되지 않은 유해성 대기오염물질 중 큰 비중을 차지하는 반휘발

성 유기화합물인 PAH를 대상으로 환경대기 중에서의 기체-입자상 분포특성을 조사하기 위한 방법론을 연구함에 근본적인 목적이 있으며, 일차적으로 그리고 기본적으로 기상조건이 서로 다른 4계절을 포함하는 장기간에 걸쳐 PAH를 입자상과 기체상으로 구분하여 측정함으로써 대기 중 PAH의 상분포를 추정하고, 그에 영향을 미치는 가장 중요한 인자로서의 온도에 대한 영향을 Langmuir 등온흡착 개념을 적용하여 정량적으로 평가하고자 하였다. 이와 같은 연구결과의 예상되는 기대효과로는 아직은 국내에서 연구가 미진한 분야인 환경대기 중 PAH의 기체상-입자상 동시 측정 방법론을 제시할 수 있다는 점과 대기 중 PAH의 상분포 추정을 위한 경험적인 모델을 제시할 수 있다는 점을 들 수 있다.

2. 재료 및 방법

2.1 PAH 시료의 포집

본 연구에서는 대기 중 기체상 및 입자상으로 존재하는 PAH 시료를 동시 포집하기 위한 장치로서 PS-1 medium-volume 샘플러(General Metal Works Inc., USA)를 이용하였다. 이 샘플러는 미국 EPA에서 권장하고 있는 독성 유기화합물의 측정을 위한 공정시험법 중 PAH와 PCB, pesticides 등 반휘발성 유기화합물의 시료포집에 권장되고 있으며(EPA-TO13, TO4, TO9, TP10), 샘플러의 분진 포집부(필터) 뒤에 기체상 시료포집을 위한 흡착제 cartridge(내경 5.8 cm, 길이 12.5 cm)가 설치될 수 있도록 고안된 장치이다.

모든 시료는 120 l/min의 유량으로 24시간 연속으로 포집하였다. 분진시료는 직경 4" 석영섬유필터(Whatman QMA, USA)를 사용하여 포집하였으며, 기체상 시료의 포집을 위한 흡착제로는 약 60g의 Amberlite XAD-2(20-60 mesh, Sigma Co., USA)를 이용하였다(Winberry *et al.*, 1988). 석영섬유필터는 분진시료 포집전에 350~400°C에서 6시간 이상 열처리하여 휘발성 불순물을 일차 제거시키고 다시 1시간 이상 CH₂Cl₂(HPLC grade)로 초음파 세척한 후 사용하였다. 흡착제로 이용된 XAD-2는 사용전에 비극성(헥산), 반극성(디클로로메탄), 극성(메탄올)의 3가지 용매로 속슬렛 추출장치에서 연속적으로 각 용매당 24시간 이상 불순물을 추출한 뒤 진

공 건조기에서 질소가스로 건조시킨 후 시료포집에 사용하였다.

시료의 포집은 특별한 국지적인 발생원의 영향을 크게 받지 않는 경산시 영남대학교 캠퍼스내의 4층 건물 옥상에서 이루어졌으며, 시료포집은 1995년 1월부터 1996년 3월까지의 기간에 걸쳐 매주 1회씩 24시간 연속 샘플링을 통하여 총 64개(증기상과 입자상 시료 각각)의 시료를 포집하였다.

2.2 PAH 함유성분의 추출과 전처리

필터와 흡착제에 포집된 PAH 함유성분의 추출과 전처리 과정의 개략적인 내용은 그림 1에 나타내었다. 포집매체로부터 PAH성분의 추출은 CH₂Cl₂를 용매로 속슬렛 장치를 이용하여 약 16~20시간 수행하였다(1회 순환에 약 10분). 비극성, 반극성 및 극성 성분의 분리 및 시료의 clean-up을 위해서 silica mini column(Waters SEP-PAK Plus)을 이용하였으며 PAH가 함유된 반극성 성분의 재용출에는 추출용매보다는 약간 비극성인 용매(30% CH₂Cl₂ in Hexane)를 이용하였다. 이와 같은 전처리 장치는 기존의 액-액 추출이나 박층크로마토그래피를 이용한 방법에 비해 단시간이 소요되며 실험실내에서의

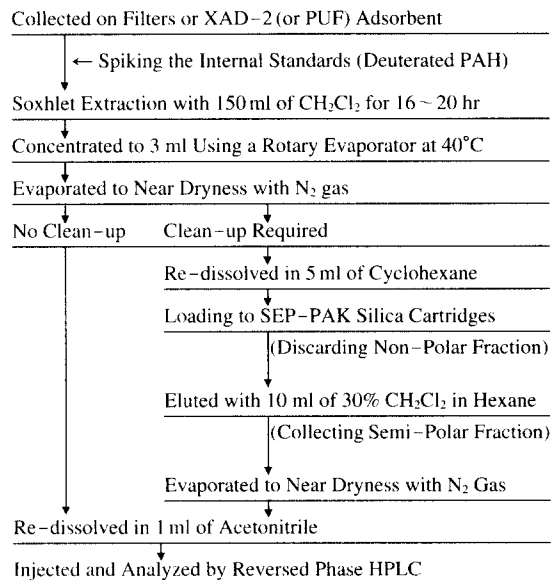


Fig. 1. Analytical procedures for the determination of PAH.

2차 오염의 문제 및 시료의 손실을 극소화 할 수 있는 간편한 방법으로 보고된 바 있다(Baek, 1991; 백성욱 등, 1995).

2.3 분석대상 PAH 및 표준물질

본 연구에서는 환경보건학적 중요성이 큰 PAH들을 연구대상으로 선정하기 위하여 미국 EPA에서 지정한 priority pollutants 중 16개 PAH(US EPA, 1985) 및 유럽공동체 집행부에서 자료확보를 위하여 권장하는 16개 PAH(Karcher, 1983)를 모두 망라하여 총 21개 PAH들을 분석대상으로 선정하였으며 이들 물질들의 학명과 약어 및 물리·화학적 특성에 대한 자료는 표 1에 요약하였다.

본 연구의 분석대상으로 선정한 21개 PAH에 대한 각각의 표준물질 구입처와 순도는 다음과 같으며 모두 분말형태로 구입하여 HPLC grade의 acetonitrile에 용해하여 사용하였다. NPTHL, ACNPL,

ACNPN, FLURN, PHEN, ANTHR, FLRTH, PYR, BaA, CHRY, BeP, BbF, BaP, DahA, BghiP, COR은 순도 97% 이상으로서 Aldrich사로부터, BkF와 I123P는 순도 99%로서 Supelco사로부터, BcPH, CcdP와 ANTHN은 순도 99.5%로서 브뤼셀에 위치한 유럽공동체의 표준시험국(Community Bureau of Reference of the Commission of the European Communities)으로부터 각각 구입하였다.

이들 각각의 표준용액은 HPLC 분석조건 정립과정에서 크로마토그램 해석과 정성분석 등에만 이용되었으며 실제 농도정량을 위한 검량선 작성에 이용된 표준혼합시료는 미국 표준시험연구소(NIST)의 Standard Reference Material (SRM) 중 16개 PAH의 농도가 검정된 PAH 표준시료 SRM 1647C와 이에 포함되지 않은 5개의 개별 PAH 시료(CcdP, BcPH, BeP, ANTHN, COR)를 혼합제조하여 사용하였다. 한편, 정량을 위한 표준시료와는 별도로 본 연

Table 1. Nomenclatures, abbreviations and physico-chemical properties of 21 PAH analyzed in this study.

Nomenclature (IUPAC)	Abbreviation	Formular	Molecular Weight	Melting Point ^{a)} (°C)	Boiling Point(°C)	Vapor Pressure ^{b)} (mmHg)
Acenaphthene	ACNPN	C ₁₂ H ₁₀	154.21	96.2	279	NR ^{c)}
Acenaphthylene	ACNPL	C ₁₂ H ₈	152.20	92 ~ 93	265 ~ 275	NR
Anthanthrene	ANTHN	C ₂₂ H ₁₂	276.30	264	NR	NR
Anthracene	ANTHR	C ₁₄ H ₁₀	178.22	218	342	1.95 × 10 ⁻⁴
Benzo(a)anthracene	BaA	C ₁₈ H ₁₂	228.29	158 ~ 159	NR	1.1 × 10 ⁻⁷
Benzo(a)pyrene	BaP*	C ₂₀ H ₁₂	252.32	177	310 ~ 312	5.5 × 10 ⁻⁹
Benzo(b)fluoranthene	BbF*	C ₂₀ H ₁₂	252.32	168	NR	NR
Benzo(c)phenanthrene	BcPH	C ₁₈ H ₁₂	228.30	66.1	NR	NR
Benzo(e)pyrene	BeP	C ₂₀ H ₁₂	252.32	178 ~ 179	NR	NR
Benzo(g, h, i)perylene	BghiP	C ₂₂ H ₁₂	276.34	273	NR	1.01 × 10 ⁻¹⁰
Benzo(k)fluoranthene	BkF*	C ₂₀ H ₁₂	252.32	217	480	9.6 × 10 ⁻¹¹
Chrysene	CHRY*	C ₁₈ H ₁₂	228.29	255 ~ 256	NR	NR
Coronene	COR	C ₂₄ H ₁₂	300.36	438	525	1.47 × 10 ⁻¹²
Cyclopenta(c, d)pyrene	CcdP	C ₁₈ H ₁₀	226.30	170	NR	NR
Dibenzo(a, h)anthracene	DahA*	C ₂₂ H ₁₄	278.35	262	NR	NR
Fluoranthene	FLRTH	C ₁₆ H ₁₀	202.26	110	NR	NR
Fluorene	FLURN	C ₁₁ H ₁₀	166.22	116 ~ 117	293 ~ 295	NR
Indeno(1, 2, 3-cd)pyrene	I123P*	C ₂₂ H ₁₂	276.34	161.5 ~ 163	NR	NR
Naphthalene	NPTHL	C ₁₀ H ₈	128.16	80.2	217.9	NR
Phenanthrene	PHEN	C ₁₄ H ₁₀	178.22	100	340	6.8 × 10 ⁻⁴
Pyrene	PYR*	C ₁₆ H ₁₀	202.26	156	399	6.85 × 10 ⁻⁷

* indicate a subset of seven PAHs identified by IARC (1983) as animal carcinogens, and have been studied by the US EPA (1978, 1980, 1995) as potential human carcinogens.

a) Each boiling point is at a pressure of 1 atm, except BaP (at a pressure of 10 mmHg).

b) All vapor pressures are at 30°C.

c) NR indicates that data not reported, and data for boiling point and vapor pressure were taken from CRC (1983), Tucker (1979) and US EPA (1995).

구에서 적용한 PAH 분석방법의 정확성을 자료의 정도관리 차원에서 평가하기 위하여 미국 NIST에서 제작한 도시대기 중에서 포집한 분진에 함유된 PAH 농도가 검증된 표준시료 SRM 1649를 이용하였으며, 추출능과 시료전처리 과정에서의 시료 손실을 등을 평가하기 위한 내부표준물질로는 d₁₀-phenanthrene, d₁₂-chrysene 및 d₁₂-perylene의 3개의 deuterated PAH 표준시료(Supelco, USA)를 이용하였다.

2.4 HPLC 분석

본 연구에서는 PAH의 분석을 위하여 미국 EPA의 method TO-13에서 PAH 분석의 표준방법으로 GC/MS와 함께 권장되고 있는 고성능액체크로마토그래피(HPLC)를 이용하였으며 HPLC system구성과 운전조건은 표 2에 나타내었다. HPLC의 이동상으로는 물과 acetonitrile의 혼합용액을 사용했으며 1 ml/min의 유속으로 50% CH₃CN/H₂O 농도로 5분간 isocratic상태에서 elution하고 이후 30분 동안 CH₃CN 농도가 50%에서 100%까지 gradient elution한 후 다시 CH₃CN 100% 상태에서 10분간 elution하였다. 한 시료에 대한 분석이 완료된 후 HPLC column을 평형상태로 하기 위하여 이동상의 농도를 분석전의 상태인 50% CH₃CN에서 15분 동안 유지하였다. 결과적으로 1회 시료의 분석에 1시간이 소요되었으며 column의 온도는 35°C에서 일정하게

유지하였다.

2.5 PAH의 정성 및 정량

역상 HPLC로 분리된 PAH 성분의 개별 화합물에 대한 동정과 정량은 직렬로 연결된 2개의 검출기, 즉 형광검지기와 자외선검지기를 동시에 이용하였다. UV검지기의 파장은 254 nm 혹은 290 nm에 고정하였으며 형광검지기는 각 PAH에 가장 선택적으로 감도가 좋은 excitation과 emission 파장영역을 선택하여 elution시간에 따라 자동적으로 변할 수 있도록 프로그램을 입력하여 이용하였다. 본 연구에서 각 PAH의 동정과 정량에 이용한 형광검지기와 UV검지기의 파장설정 프로그램은 표 3에 수록하였다. 그러나 일부 PAH 화합물의 co-elution 현상으로 인해 본 연구에서 대상으로 삼은 21개 PAH의 감도를 동시에 최대화하는 최적의 파장 조합은 사실상 불가능하였으며 특정 peak의 감도를 높이기 위해서는 다른 peak의 감도가 떨어지게 되는 경우는 불가피하였다. 따라서 본 연구에서는 표 3에 나타난 바와 같이 21개 PAH에 최적의 검출조건을 찾기 위하여 모두 3개의 프로그램을 구성하여 문제가 되는 특정된 peak에 대하여 상호보완적으로 이용하였다.

2.6 분석자료의 정도관리 (QC/QA)

PAH의 동정은 일차적으로 외부표준물질에 의한 retention time을 비교하고 이차적으로 형광검지기와

Table 2. Instrumental specification and chromatographic condition used for HPLC analysis.

HPLC System	Pump	Shimadzu LC-9A Two Pumps System
	System Controller	Shimadzu SCL-6B System Controller
	Injector	Rheodyne 7125 with a 20 µl Sample Loop
	Analytical Column	Shandon Hypersil Green PAH Column (0.46 × 10 cm, C ₁₈ Packing) with a C ₁₈ Guard Column
	Column Oven	Shimadzu CTO-6A Constant Temperature Contoller
	Detectors	Shimadzu SPD-6AV UV/VIS Detector Shimadzu RF-551 Fluorescence Detector
	Calculation	Shimadzu CR4A Data Integrator
Chromatographic Condition	Mobile Phase	Acetonitrile in Water (CH ₃ CN in H ₂ O)
	Gradient Elution	50% to 50% for 5 min, 50% to 100% for 30 min
	Equilibration	100% to 100% for 10 min, 50% to 50% for 15 min
	Flow Rate	1 ml/min
	Temperature	Constant at 35°C

Table 3. Wavelength programmes for fluorescence and UV detections used for HPLC analyses.

Retention Time (min)	Fluorescence Wavelength Programme ($\lambda_{excitation} / \lambda_{emission}$)			PAH Identified
	I*	II*	III*	
0.0 ~ 12.0	270/320 nm	270/320 nm	280/340 nm	NPThL, ACNPL, ACNPN, FLURN
12.0 ~ 14.0	260/360 nm	260/360 nm	260/360 nm	d ₁₀ -Phenanthrene, PHEN
14.0 ~ 15.5	260/400 nm	260/400 nm	260/360 nm	ANTHR
15.5 ~ 17.0	285/460 nm	285/460 nm	285/460 nm	FURTH
17.0 ~ 21.0	270/380 nm	270/380 nm	270/380 nm	PYR, BcPH, CcdP
21.0 ~ 24.5		285/385 nm	260/360 nm	BaA, d ₁₂ -Chrysene, CHRY
24.5 ~ 26.5			405/440 nm	d ₁₂ -Perylene, BeP, BbF
26.5 ~ 30.0			285/405 nm	BkF, BaP
30.0 ~ 35.5	285/405 nm	285/405 nm	300/495 nm	DahA, BghiP
				I123P
35.5 ~ 38.5	300/430 nm	300/430nm		ANTHN
38.5 ~ 48.0	300/450 nm	300/450 nm	300/450 nm	COR

* UV wavelength was set at 254 nm for Program I and II, and 290 nm for Program III.

자외선검지기의 면적비로서 재확인하였다. 시료용액 중의 PAH 농도정량을 위하여 혼합표준액을 분석당 얼마다 분석하였으며 HPLC 분석의 재현성은 21개 PAH에 대하여 모두 2 ~ 5% 수준으로 나타났다. 표준참조물질 (SRM 1649)에서 농도가 확인된 5개 PAH 화합물 (FLRTH, BaA, BaP, BghiP 및 I123P)을 대상으로 한 HPLC 분석방법의 정확성은 7 ~ 14% 범위로 나타났으며 각 PAH의 검출한계 및 회수율 추정결과는 표 4에 수록하였다. 본 연구에서는 분석된 모든 PAH 농도자료를 시료의 평균 회수율로 보정하여 대기 중의 농도로 환산하였다. 기타 본 연구에 적용한 PAH 분석조건에 따른 HPLC의 분석 범위, 회수율 실험절차 및 검출한계 추정등에 대한 보다 상세한 내용은 이미 발표된 논문에 나타나 있다 (백성옥 등, 1995).

본 연구에서 분석대상으로 선정된 PAH는 총 21개 물질이었으나 실제 분석결과 형광검지기에서는 감지되지 않는 acenaphthylene과 cyclopenta (c, d) pyrene의 경우 UV검출기만에 의한 정성·정량은 매우 불확실한 결과를 나타내게 되므로 자료로서의 의미가 없다고 간주하여 검토 대상에서 제외하였으며, 또한 형광검출기에서 감지는 되었으나 측정된 농도가 매우 낮아 대부분 검출한계 이하로 나타난 benzo(c)phenanthrene과 anthanthrene도 자료처리

Table 4. Lower detection limits and average recovery efficiencies for 21 PAH analyzed in this study.

PAH	Lower Detection Limit ^{a)}		Result of Recovery Test ^{b)}		
	ng	pg/m ³	Spiked (μ g)	Found (μ g)	% Recovery
NPThL	0.32	1.9	2.40	0.55 ± 0.15	22.7 ± 6.3
ACNPL	1.07	6.3	1.85	0.52 ± 0.14	27.5 ± 8.3
ACNPN	0.12	0.7	2.47	0.86 ± 0.18	35.2 ± 7.5
FLURN	0.02	0.1	0.57	0.30 ± 0.07	53.3 ± 12.5
PHEN	0.09	0.5	0.42	0.33 ± 0.02	79.3 ± 5.7
ANTHR	0.03	0.2	0.09	0.07 ± 0.01	74.4 ± 6.7
FLRTH	0.11	0.6	0.92	0.82 ± 0.07	88.8 ± 7.6
PYR	0.12	0.7	1.02	0.95 ± 0.06	93.1 ± 6.3
BcPH	0.11	0.6	0.82	0.70 ± 0.04	85.5 ± 5.4
CcdP	0.37	2.2	0.52	0.47 ± 0.02	90.4 ± 4.3
BaA	0.05	0.3	0.49	0.41 ± 0.02	83.7 ± 4.8
CHRY	0.04	0.2	0.44	0.38 ± 0.02	86.4 ± 5.6
BeP	0.24	1.4	0.75	0.66 ± 0.03	88.3 ± 8.5
BbF	0.15	0.9	0.50	0.43 ± 0.05	85.9 ± 6.3
BkF	0.02	0.1	0.56	0.51 ± 0.02	90.2 ± 4.4
BaP	0.02	0.1	0.59	0.51 ± 0.04	86.7 ± 6.3
DahA	0.05	0.3	0.43	0.37 ± 0.04	86.1 ± 9.0
BghiP	0.13	0.8	0.44	0.40 ± 0.03	90.9 ± 7.6
I123P	0.12	0.7	0.52	0.44 ± 0.03	85.3 ± 6.1
ANTHN	0.04	0.2	0.60	0.50 ± 0.06	82.5 ± 9.8
COR	0.16	0.9	1.50	1.30 ± 0.10	88.5 ± 6.7

a) Lower detection limits for the atmospheric concentration unit were estimated on the assumption of 170 m³ of air sample.

b) Uncertainty is a standard deviation (n=6).

서 제외하여 결과적으로 본 연구에서는 총 17개의 PAH를 평가대상으로 하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 대기 중 PAH의 기체상 및 입자상 농도 분포

환경대기 중의 PAH는 주로 입자상으로 존재한다고 알려져 있다(US NAS, 1983). 이들 입자상 PAH는 일반적으로 처음에는 기체상으로 생성되었으나 연소원에서 배출된 후 냉각에 따른 응결과정 및 기체상 PAH가 주변 입자에 흡착됨으로써 결과적으로 대부분의 PAH는 비표면적이 큰 미세 입자에 흡착되어 존재하게 된다(US EPA, 1980). 결국 PAH의 기체상-입자상의 상분포는 온도의 함수인 각 PAH 화합물의 증기압, 비표면적이 큰 미세입자의 농도, PAH 화합물의 배출 당시의 상태, 그리고 각 PAH의 입자상 유기물에 대한 친화력 및 반응성과 같은 여러 요인들에 의해 결정되게 된다(Kaupp and Umlauf, 1992; Baek *et al.*, 1991a).

본 연구에서는 대구 인근의 위성도시인 경산지역에서 대기 중 PAH 농도의 기체상-입자상 분포를 조사하였으며 그 측정된 결과는 표 5에 연간 및 4 계절별로 요약하였다. 여기서 한가지 주의할 점은 본 연구에서는 편의상 필터에 포집된 분진에 함유된 PAH를 입자상 PAH로, 그리고 필터 하단부에 설치된 XAD-2 흡착제에서 검출된 PAH를 기체상 PAH로 규정하고 있으므로 본 논문에서 거론하는 입자상과 기체상 PAH의 상분포는 실제 대기 중에서의 그것과는 반드시 같지 않을 수도 있다는 점이다. 시료포집 기간 중의 온도 분포양상은 여름철(6월~8월)의 평균기온이 27.7°C였으며 겨울철(12~2월)은 1.7°C로서 양계절간의 기온차이는 26°C였다. 한편, 봄(3~5월) 및 가을(9~11월)의 평균온도는 약 15°C로서 전형적인 대구지역의 계절별 온도분포를 대변하고 있다.

표 5에 나타난 계절별 PAH 농도 측정결과에 의하면 각 PAH의 총농도(기체상+입자상)의 측면에서 볼 때 PAH의 주된 배출원인 화석연료의 사용량이 증가하는 겨울철 평균 농도가 전반적으로 가장 높은 농도(일례로서 BaP의 경우 1.71 ng/m³)를 나타내고 있으며 다음으로 가을철(BaP = 0.82 ng/m³),

봄철(BaP = 0.40 ng/m³), 그리고 여름철(BaP = 0.20 ng/m³)의 순으로 나타나고 있다. 그러나 기체상과 입자상의 상대적 농도분포는 온도의 영향으로 인해 계절별 농도 증감이 상반되게 나타나므로 대기 중 PAH 농도 변동 및 상분배(phase partitioning) 정도는 계절요인의 영향을 크게 받는다는 것을 알 수 있다.

한편, 기체상과 입자상을 합한 전체 PAH 농도에 대한 각 상의 분율을 계절별로 평균화한 자료는 그림 2에 나타내었다. 표 5와 그림 2에 의하면 NP-THL, ACNPN, FLURN과 같은 벤젠고리가 2개인 저분자(휘발성이 강한) PAH는 계절에 관계없이 거의 전부가 흡착제에 포집된 PAH 농도가 필터에 포집된 농도보다 월등히 높은 것으로 나타났으며, PHEN, ANTHR과 같은 벤젠고리가 3개인 PAH는 여름철에는 약 95% 이상 기체상으로 존재하며 거

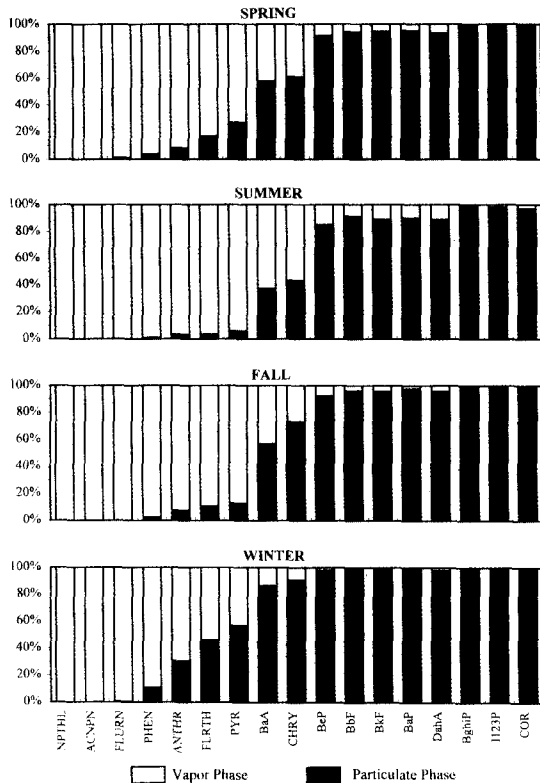


Fig. 2. Seasonal variations in the average relative proportions of PAH in the vapor and particulate phases.

Table 5. Annual and seasonal average concentrations of PAH in the vapor and particulate phases.

PAH (ng/m ³)	Annual (n=64)		Spring (n=12)		Summer (n=19)		Fall (n=14)		Winter (n=19)	
	Vapor	Particulate	Vapor	Particulate	Vapor	Particulate	Vapor	Particulate	Vapor	Particulate
NP1HL	382.0 ± 232.4	< 0.01	279.5 ± 221.0	< 0.01	413.0 ± 239.3	< 0.01	463.5 ± 292.1	< 0.01	355.7 ± 162.5	< 0.01
AC1PN	57.54 ± 74.80	0.02 ± 0.03	46.07 ± 62.16	< 0.01	79.25 ± 92.32	0.03 ± 0.06	78.19 ± 93.48	< 0.01	27.85 ± 23.17	< 0.01
FL1URN	21.29 ± 20.27	0.06 ± 0.12	16.53 ± 16.23	0.18 ± 0.21	27.26 ± 23.37	0.02 ± 0.02	27.30 ± 27.15	< 0.01	13.92 ± 7.80	0.07 ± 0.10
PH1EN	31.58 ± 12.13	1.44 ± 1.54	26.04 ± 10.92	0.99 ± 0.56	39.97 ± 10.27	0.35 ± 0.16	30.76 ± 10.85	0.81 ± 0.75	27.29 ± 11.69	3.31 ± 1.51
AN1THR	2.84 ± 1.20	0.41 ± 0.43	2.92 ± 1.16	0.26 ± 0.11	3.59 ± 1.16	0.12 ± 0.07	2.72 ± 1.07	0.22 ± 0.10	2.11 ± 0.93	0.92 ± 0.46
FL1RTH	4.76 ± 1.85	1.50 ± 1.95	4.08 ± 1.85	0.83 ± 0.59	5.08 ± 1.50	0.18 ± 0.11	5.17 ± 1.61	0.61 ± 0.55	4.60 ± 2.29	3.90 ± 2.00
PY1R	3.25 ± 1.43	1.60 ± 2.14	2.56 ± 1.48	0.94 ± 0.59	3.35 ± 1.16	0.21 ± 0.14	3.72 ± 1.39	0.54 ± 0.39	3.22 ± 1.60	4.19 ± 2.35
Ba1A	0.76 ± 0.34	1.36 ± 1.07	0.67 ± 0.14	0.92 ± 0.37	1.07 ± 0.21	0.64 ± 0.21	0.96 ± 0.28	1.26 ± 0.60	0.38 ± 0.07	2.42 ± 1.32
CH1RY	1.35 ± 0.87	3.23 ± 2.71	1.05 ± 0.32	1.64 ± 0.65	2.23 ± 0.78	1.69 ± 0.96	1.54 ± 0.67	4.19 ± 3.04	0.52 ± 0.18	5.06 ± 3.06
Be1P	0.14 ± 0.10	2.32 ± 2.30	0.12 ± 0.07	1.28 ± 0.74	0.13 ± 0.10	0.74 ± 0.28	0.21 ± 0.09	2.52 ± 1.76	0.10 ± 0.08	4.40 ± 2.82
Bb1F	0.05 ± 0.07	1.31 ± 1.06	0.07 ± 0.11	1.08 ± 0.58	0.05 ± 0.03	0.52 ± 0.23	0.05 ± 0.03	1.19 ± 0.67	0.01 ± 0.01	2.32 ± 1.24
Bk1F	0.02 ± 0.01	0.49 ± 0.46	0.02 ± 0.01	0.34 ± 0.16	0.02 ± 0.02	0.16 ± 0.07	0.02 ± 0.02	0.44 ± 0.29	0.01 ± 0.01	0.95 ± 0.54
Ba1P	0.02 ± 0.01	0.80 ± 0.99	0.02 ± 0.01	0.38 ± 0.23	0.02 ± 0.02	0.18 ± 0.09	0.02 ± 0.01	0.80 ± 0.60	0.01 ± 0.01	1.70 ± 1.32
Dah1A	< 0.01	0.24 ± 0.27	< 0.01	0.14 ± 0.08	< 0.01	0.08 ± 0.03	< 0.01	0.22 ± 0.16	< 0.01	0.48 ± 0.36
Bgh1P	< 0.01	1.44 ± 1.28	< 0.01	1.00 ± 0.53	< 0.01	0.59 ± 0.21	< 0.01	1.29 ± 0.75	0.02 ± 0.03	2.67 ± 1.62
I123P	< 0.01	1.11 ± 0.92	< 0.01	0.89 ± 0.47	< 0.01	0.50 ± 0.20	< 0.01	0.94 ± 0.58	< 0.01	1.98 ± 1.14
COR	< 0.01	0.71 ± 0.62	< 0.01	0.66 ± 0.64	< 0.01	0.32 ± 0.12	< 0.01	0.64 ± 0.33	< 0.01	1.20 ± 0.75
TSP (µg/m ³)	73.5 ± 37.5		94.2 ± 52.0		61.5 ± 25.2		58.1 ± 24.6		83.9 ± 38.0	
Temp.(°C)	14.8 ± 10.7		15.2 ± 4.9		27.7 ± 2.6		15.0 ± 3.8		1.7 ± 3.4	

울철에는 약 10~20% 정도가 입자상으로 존재하는 것으로 나타났다. 또한 FLRTH, PYR, BaA, CHRY 등과 같은 벤젠고리가 4개인 PAH는 대체로 분자량의 증가순으로(휘발성이 약한 순으로) 기체상 농도의 비율이 약 20~80%의 범위내에서 온도에 따라 심한 변동을 나타내는 것을 알 수 있다. 이와 같이 벤젠고리가 3~4개이면서 휘발성이 비교적 중간 정도인 PAH 화합물들은 여름철이 겨울철보다 기체상 농도의 점유율이 크게 나타나고 있어, 분자량이 178~228의 영역에 속하는 PAH 화합물들이 특히 온도에 따른 기체상-입자상 상분배의 영향을 많이 받는 그룹임을 알 수 있다. 이와는 대조적으로 BeP에서 COR을 포함하는 벤젠고리 5개 이상의 비교적 고분자 PAH는 입자상의 농도가 증기상 농도를 포함한 전체 PAH 농도 중에서 거의 대부분을 차지하고 있어 입자상이 지배적인 것으로 나타났다. 따라서 대기 중 존재하는 PAH 중에서 BaA과 CHRY(각각 분자량 228)보다 저분자인 PAH 화합물은 증기-입자상 상분배가 현저하여 이들 물질들의 대기 중 총 농도를 평가함에 있어서는 입자상 시료와 함께 기체상 시료의 동시포집이 매우 중요한 사항임을 알 수 있다.

3.2 PAH 화합물의 기체-입자상 상분포계수

실제 환경대기 중 PAH를 포함하는 반휘발성 유기화합물의 상분포에 관한 효시적인 연구는 Cautreels and Van Cauwenberghe(1978)의 연구를 들 수 있다. 이들의 연구에서 다양한 유기화합물의 상분포를 나타내는 하나의 척도로서 기체상 농도에 대한 입자상 농도의 비로 정의되는 상분포계수(phase distribution factor)가 최초로 제안된 바 있으며, 이후 같은 맥락의 많은 연구에서 PAH의 상분포 양상을 나타내는 지표로서 빈번히 상분포계수가 이용되어 왔다(Baek *et al.*, 1991c; Yamasaki *et al.*, 1982; Thrane and Mikalsen, 1981). 본 연구에서 조사된 PAH의 상분포 측정결과를 다른 지역에서의 측정결과와 비교할 목적으로 문헌에서 보고된 국외 타지역에서의 기체-입자상 PAH 농도의 동시 측정 결과들을 상분포계수로 환산하여 표 6에 수록하였다. 국내에서 수행된 PAH에 관련된 연구들 중에는 아직도 환경대기 중의 기체상 PAH를 입자상과 함께 측정할 예는 보고된 바가 없어 본 연구에서 파

악한 상분포계수를 다른 국내자료와 비교하지는 못하였다.

표 6에 나타난 바와 같이 벤젠고리를 3~4개 포함하는 비교적 휘발성이 강한 PAH 화합물들에 대해서는 본 연구에서의 측정결과와 문헌에 보고된 국외 타지역의 환경대기 중의 PAH의 상분포는 대체로 유사한 양상을 나타내고 있다고 보아진다. 그러나 측정시기와 지점 및 측정방법에 따라 상분포계수의 범위는 매우 크게 나타나고 있어 이와 같은 상분포계수는 특정된 샘플링 조건에 따라 큰 영향을 받을 수 있다는 점을 암시하고 있다. 특히 이러한 측면은 시료포집시 필터를 통과하는 공기유량이 많아서 샘플링이 진행되는 동안 이미 필터상에 포집된 분진시료로부터의 재휘발(혹은 'blow-off' 현상)로 인한 상분포의 왜곡이 심하게 나타날 수 있는 high-volume 샘플링을 통하여 측정된 결과가 더 큰 영향을 받을 수 있다고 보고된 바 있다(Kaupp and Umlauf, 1992; Davis *et al.*, 1987; Daisey *et al.*, 1986). 따라서 본 연구에서 뿐만 아니라 다른 많은 연구에서 보고되고 있는 PAH의 상분포계수들은 사실상 PAH가 최종적으로 포집된 매체(필터 혹은 흡착제)에서 검출된 농도에 대한 분포를 의미하며 실제 대기 중에서의 상분포를 완벽히 설명해 주지는 못하고 대략적인 정보만 제공해 줄 뿐이므로 이러한 자료의 해석에는 각별한 주의가 요망된다.

3.3 PAH의 상분포에 미치는 온도의 영향

대기 중 PAH의 농도를 입자상과 기체상으로 구분하여 측정할 결과 벤젠고리가 3~5개인 PAH들의 대기 중 상분포는 시료포집 당시의 대기온도와 부유분진의 농도에 밀접한 관계가 있음을 암시하고 있다. 이점에 착안하여 Yamasaki 등(1982)은 아래와 같은 몇가지 가정하에 Langmuir의 등온흡착 개념을 PAH의 상분포에 적용한 바 있다. 먼저 입자상 PAH들은 분진에 물리적으로 흡착된 형태로 존재하고 있을 가능성이 크므로 대기 중의 특정 온도에 대하여 입자상과 증기상 PAH사이에 평형상태를 가정할 수 있다. 특히 부유분진의 총표면적은 PAH가 흡착될 수 있는 필요 표면적에 비하여 충분히 크므로(농도 측면에서 볼 때 약 1000배 정도의 차이가 나므로) 대부분의 흡착은 표면에서만 일어난다고 가정할 수 있다. 이와 같은 가정하에서 분진의 전체

표면적 중 PAH의 흡착에 제공된 표면적의 분율을 θ_x 라고 할 때 θ_x 는 PAH의 증기압 P_x 에 비례한다고 할 수 있다. 즉,

$$\theta_x = b_x P_x \quad (1)$$

여기서 b_x 는 탈착속도에 대한 흡착속도의 비이다. 한편 θ_x 는 분진의 농도 (PM, $\mu\text{g}/\text{m}^3$)에 대한 입자상 PAH의 농도 (PAH_{xpat} , ng/m^3) 비에 비례한다고 가정하면 아래와 같이 표현할 수 있다.

$$\theta_x = K_{ox} (\text{PAH}_{\text{xpat}}) / (\text{PM}) \quad (2)$$

여기서 K_{ox} 는 비례상수이다. 그리고 비교적 좁은 영역의 온도범위에서는 PAH의 증기압 P_x 는 증기상 PAH 농도 (PAH_{xvap} , ng/m^3)에 비례한다고 보아도 무방할 것이다. 즉,

$$P_x = K_{px} (\text{PAH}_{\text{xvap}}) \quad (3)$$

여기서 K_{px} 는 비례상수이다. 식(1), (2), (3)을 정리하면 아래와 같이 된다.

$$1/b_x = \frac{K_x (\text{PAH}_{\text{xvap}})}{(\text{PAH}_{\text{xpat}}) / (\text{PM})} \quad (4)$$

여기서 K_x 는 K_{px}/K_{ox} 이며 b_x 는 온도만의 함수로 정

의될 수 있으므로 양변에 로그를 취하고 상수를 정리하면 다음과 같은 식으로 간략화 할 수 있다.

$$\log \frac{(\text{PAH}_{\text{xvap}})}{(\text{PAH}_{\text{xpat}}) / (\text{PM})} = -A/T + B \quad (5)$$

여기서 A와 B는 국지기상과 지역특성 및 PAH의 종류에 따라 달라질 수 있는 경험적 상수이며 T는 절대온도(K)로서의 주변 대기온도이다.

본 연구에서는 이와 같이 단순화한 Langmuir 등온흡착 개념을 실제 측정된 입자상과 기체상 PAH 자료를 대상으로 적용하였으며 그 결과를 그림 3에 도시하였다. 한편, 회귀분석을 통하여 얻어진 경험적 상수 A(기울기)와 B(절편) 및 온도와의 상관계수는 표 7에 각각 나타내었다. 본 회귀분석에는 기체-입자상의 상분배가 뚜렷하지 않고 모두 증기상에서만 검출된 벤젠고리 2개의 저분자 PAH는 포함하지 않았으며, 그림 3에는 벤젠고리 5개 이상의 고분자 PAH는 제외하고 온도 변동에 따른 상분배가 뚜렷한 벤젠고리 3~4개의 PAH들에 대해서만 예시적으로 나타내었다.

표 7에 나타난 바와 같이 Langmuir 등온흡착 개념을 적용한 회귀분석결과 온도와 PAH의 상분포간에는 FLRTH, PYR 및 BaA는 상관계수가 0.9 이상

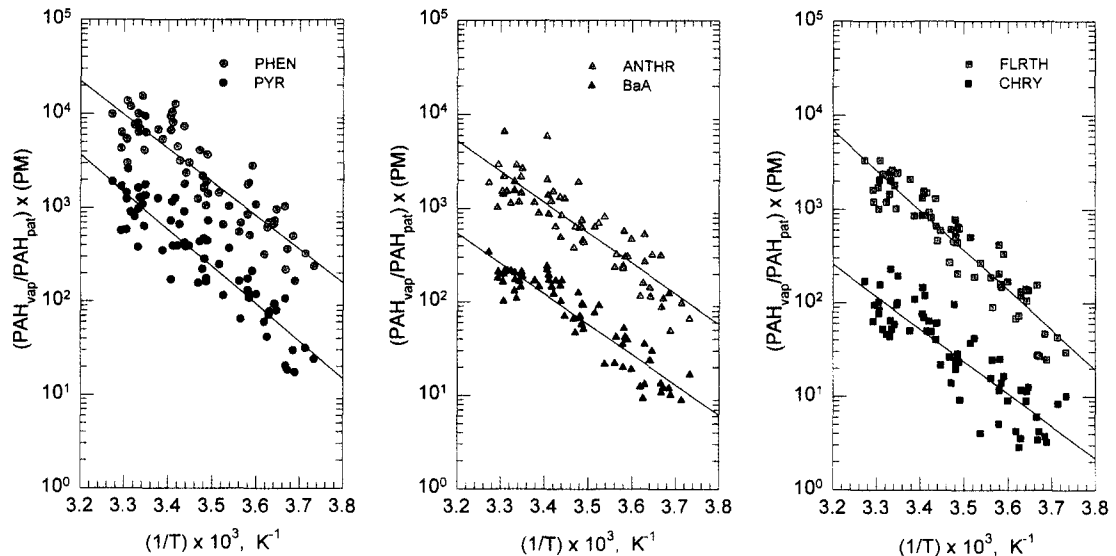


Fig. 3. Application of the Langmuir adsorption concept to the vapor-particulate distributions of semi-volatile PAH.

Table 7. Regression parameters in the relationship between the vapor-particle distributions of PAH and ambient temperature, as shown in Fig. 3.

PAH	Slope (A)	Intercept (B)	Coefficient of Correlation (n=64)
PHEN	3590 ± 231*	15.83 ± 0.80	- 0.89
ANTHR	3263 ± 214	14.16 ± 0.75	- 0.89
FLRTH	4259 ± 195	17.47 ± 0.68	- 0.94
PYR	3990 ± 228	16.33 ± 0.79	- 0.91
BaA	3244 ± 171	13.12 ± 0.60	- 0.92
CHRY	3460 ± 251	13.48 ± 0.87	- 0.86
BeP	2255 ± 264	8.48 ± 0.92	- 0.74
BbF	1696 ± 229	6.47 ± 0.80	- 0.68
BkF	1903 ± 181	7.60 ± 0.64	- 0.80
BaP	2398 ± 280	9.20 ± 0.97	- 0.74
DahA	1666 ± 243	7.10 ± 0.85	- 0.65
BghiP	1448 ± 208	5.53 ± 0.74	- 0.66
1123P	1351 ± 179	5.29 ± 0.61	- 0.70
COR	1216 ± 215	5.02 ± 0.76	- 0.58

* Uncertainly is the standard error of estimate

으로서 매우 잘 설명되고 있으며, PHEN과 ANTHR 및 CHRY의 경우 상관계수가 0.86~0.89 정도로 나타나 비교적 양호한 상관성을 보이고 있다. 한편 BeP을 포함한 벤젠고리 5개 이상의 고분자 PAH의 경우 대체적으로 상분배가 뚜렷하게 나타나는 고리가 3~4개인 PAH들에 비해서는 상관성이 약간 떨어지는 것을 알 수 있는데 이는 이들 물질들의 기체상 농도가 매우 낮아 상대적으로 분석상의 오차가 미치는 영향이 크다는 사실과 연계할 수 있다. 그럼에도 불구하고 비교적 고분자 PAH의 경우에도 Langmuir 등온흡착 모델에 기초한 회귀식의 상관계수가 0.6~0.8 정도로 나타나고 있어 Langmuir 개념의 적용은 PAH의 시료포집시, 또는 대략적인 대기 중 상분포에 미치는 온도의 영향을 정량화하는데 매우 효과적으로 이용될 수 있을 것으로 사료된다.

한편, 본 연구의 모델링 결과를 다른 연구와 비교할 목적으로 본 연구와 유사하게 Langmuir 등온흡착 개념을 환경대기 중 PAH의 상분포에 적용한 바 있는 기존의 대표적인 여러 연구에서 추정된 기울기(A)와 절편(B) 및 상관계수를 각각 요약하여 표 8에 나타내었다. 표 7과 8에 수록된 회귀분석 결과들을 비교해 볼 때 각 연구에서 채택된 측정방법의 상이함과 시료의 포집과 분석과정에 내재된 불확실성에도 불구하고 기울기와 절편 및 상관계수 등이

Table 8. Summary of published parameters for Langmuir adsorption model.

PAH	Slope (A)	Intercept (B)	Correlation Coefficient
Yamasaki et al. (1982), Osaka City, Japan			
PHEN and ANTHR	4117	21.45	- 0.88
FLRTH	4421	21.52	- 0.89
PYR	4183	20.55	- 0.89
BaA and CHRY	5826	24.89	- 0.94
BbF and BkF	4554	21.49	- 0.89
BaP	4864	19.99	- 0.83
Keller & Bidleman (1984), South Carolina, U.S.A.			
FLRTH	5180	20.80	- 0.68
PYR	4510	18.48	- 0.69
Baek et al. (1991b), London, U.K.			
PHEN	3805	19.98	- 0.81
ANTHR	4081	20.45	- 0.80
FLRTH	4463	21.20	- 0.85
PYR	3982	19.55	- 0.70
BaA	7155	29.82	- 0.72
CHRY	4376	19.93	- 0.86
BbF	4639	20.17	- 0.73
BkF	5143	21.92	- 0.67
BaP	4179	18.66	- 0.63
Smith & Harrison (1996), Birmingham, U.K.			
FLURN	4342	21.51	- 0.63
ACNTN	5640	25.77	- 0.49
PHEN	4809	23.07	- 0.63
ANTHR	4157	20.19	- 0.43
FLRTH	4618	21.72	- 0.63
BaA	5980	26.72	- 0.68
CHRY	3359	16.88	- 0.63
BbF	4527	19.64	- 0.69
BkF	6522	26.91	- 0.61
BaP	3662	16.35	- 0.63
DahA	4961	20.96	- 0.57

상대적으로 매우 유사한 범위를 나타내고 있음을 알 수 있다. 따라서 Yamasaki 등(1982)이 처음으로 제안한 Langmuir 등온흡착 개념을 단순화한 모델은 대기 중 반휘발성 유기화합물의 상분포를 설명함에 있어서 비교적 일반성 있는 방법론을 제시하고 있는 것으로 보아지며, 향후 PAH 뿐만 아니라 PCB (polychlorinated biphenyls)나 pesticides 등 다른 종류의 반휘발성 유기화합물을 대상으로 이들 물질들의 상분포와 온도와의 관련성을 설명하기 위한 보다 다양한 연구가 필요하다고 사료된다.

4. 결 론

본 연구에서는 위해성에 대한 판정기준이 아직 제대로 마련되지 않은 유해성 대기오염물질 중 대표적인 휘발성 유기화합물(SVOC)인 PAH를 대상으로 환경대기 중에서의 기체-입자상 분포특성을 조사하기 위한 방법론을 연구하였으며 주된 연구결과는 다음과 같다.

첫째, 환경대기 중 PAH를 필터(입자상 PAH)와 XAD-2흡착제(기체상 PAH)를 직렬로 배치한 시료포집장치를 이용하여 측정된 결과 휘발성이 강한 저분자 PAH는 계절에 따른 온도변화의 영향을 받지 않을 정도로 기체상의 농도가 지배적이었으나 벤젠고리가 4~5개인 휘발성이 비교적 약한 중간 정도의 분자량을 가진 PAH들은 여름철이 겨울철보다 기체상 농도의 점유율이 크게 나타나고 있어 측정된 PAH의 상분포에 미치는 온도의 영향이 크다는 것을 알 수 있었다.

둘째, 벤젠고리가 2개인 저분자 PAH는 계절에 상관없이 거의 전부가 증기상 상태로 나타났으며 벤젠고리가 3개인 PAH는 여름철에는 95% 이상 증기상으로 존재하며 겨울철에는 약 10~20% 정도가 입자상으로 존재하는 것으로 나타났다. 또한 벤젠고리가 4개인 PAH는 대체로 분자량의 증가순으로(휘발성이 약한 순으로) 기체상 농도의 분율이 약 20~80%의 범위내에서 온도에 따라 심한 변동을 나타내는 것을 알 수 있다. 따라서 벤젠고리가 3~4개인 분자량 178에서 228까지의 PAH 화합물들은 기체상-입자상 상분배가 현저하여 이들 물질들의 대기 중 농도를 평가함에 있어서는 입자상 시료와 함께 기체상 시료의 동시포집이 매우 중요한 사항임을 알 수 있다.

셋째, 본 연구에서 조사된 PAH의 상분포 측정결과를 타 연구의 측정결과와 비교해 본 결과 대체로 본 연구의 결과와 유사한 양상을 나타내었으며, Langmuir 등온흡착 개념을 적용한 회귀분석결과 온도와 PAH의 상분포간에는 벤젠고리가 3~4개인 PAH들은 상관계수가 0.86~0.94 정도로 나타나 매우 양호한 상관성을 나타내었으며, 벤젠고리가 5개 이상인 비교적 고분자 PAH의 경우에도 Langmuir 등온흡착 모델에 기초한 회귀식의 상관계수가 0.6~0.8 정도로 나타나 Langmuir 개념의 적용은 PAH의 시료포집시 혹은 대기 중 상분포에 미치는 온도의 영향을 정량화하는데 매우 효과적으로 이용될

수 있을 것으로 사료된다.

사 사

본 연구는 95년도 한국과학재단 연구비지원(과제번호: 951-1106-131-1)에 의한 결과이며 연구비 지원에 감사를 표합니다.

참 고 문 헌

- 백성욱, 김기남, 최진수(1995) HPLC와 형광검지기를 이용한 대기분진중 다환방향족 탄화수소의 농도측정. 대한환경공학회지, 17, 85-99.
- 백성욱, 최진수(1996a) 환경대기 중 다환방향족 탄화수소의 출현양상과 거동 (1) - 지역적 및 계절적 농도분포. 대한환경공학회지, 18, 465-480.
- 백성욱, 최진수(1996b) 환경대기 중 다환방향족 탄화수소의 출현양상과 거동 (2) - 농도변동에의 영향인자. 대한환경공학회지, 18, 573-586.
- 서영화, 이광우, 허귀석(1988) 고분리능 기체 크로마토그래피에 의한 굴뚝재 추출물안의 다환방향족 탄화수소의 정량에 관한 연구, 한국대기보전학회지, 4, 11-19.
- 장재연, 김박광, 정용, 조성준(1988) 서울시 대기 중 다환방향족탄화수소류의 분리 및 동정, 한국대기보전학회지, 4, 47-56.
- 전준민, 김윤신(1993) 서울시 지하상가 공기 중 다환방향족 탄화수소의 농도조사에 관한 연구, 한국대기보전학회지, 9, 81-92.
- 조기철, 이승일, 김달호, 허귀석, 김희강(1994) 도시대기부유분진중 다환방향족탄화수소의 농도 및 입경분포 특성, 한국대기보전학회지, 10, 57-63.
- Arey, J. (1987) Polycyclic Aromatic hydrocarbon and Nitroarene concentrations in ambient air during a winter time High-NOx episode in the Los Angeles Basin, Atmos. Environ., 21, 1437-1444.
- Arey, J., R. Atkinson, B. Zielinska, and P.A. McElroy (1989) Diurnal concentrations of volatile polycyclic aromatic hydrocarbons and nitroarenes during a photochemical air pollution episode in Glendora, California, Environ. Sci. Tech., 23, 321-327.
- Baek, S.O. (1991) Evaluation of sampling and analytical methods for the determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in the ambient atmosphere, J. of KAPRA, 7, 1-16.
- Baek, S.O., M. Goldstone, P. Kirk, J.N. Lester, and R. Perry

- (1991a) Polycyclic Aromatic Hydrocarbons; Sources, Fate, Behaviour, *Int. J. Water, Air and Soil Pollut.*, 60, 279-300.
- Baek, S.O., M. Goldstone, P. Kirk, J.N. Lester and R. Perry (1991b) Phase distribution and particle size dependency of polycyclic aromatic hydrocarbons in the urban atmosphere, *Chemosphere*, 22, 503-520.
- Baek, S.O., M. Goldstone, P. Kirk, J.N. Lester, and R. Perry (1991c) Concentrations of particulate and gaseous polycyclic aromatic hydrocarbons in London air following the lead content of petrol in the United Kingdom, *Sci. Total Environ.*, 111, 37-41.
- Bidleman, T.F. and W.T. Foreman (1987) Vapour-particle partitioning of semivolatile organic compounds, in *Advanced Chemistry 216, Sources and Fates of Aquatic Pollutants* (eds. R.A. Hites and S.J. Eisenreich), American Chemical Society, Washington D.C.
- Caureels, W. and K. Van Cauwenberghe (1978) Experiments on the distribution of organic pollutants between airborne particulate matter and the corresponding gas phase, *Atmos. Environ.*, 12, 1133-1141.
- Clements, J.B. and R.G. Lewis (1988) *Principles of Environmental Sampling* (ed. L.H. Keith), American Chemical Society, Washington D.C., 285-296.
- Coutant, R.W., L. Brown, J.C. Chuang, R.M. Riggan, and R.G. Lewis (1988) Phase distribution and artifact formation in ambient air sampling for polynuclear aromatic hydrocarbons, *Atmos. Environ.*, 22, 403-409.
- CRC (1983) *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, CRC Press Inc., Boca Taton, Florida.
- Daisey, J.M., J.L. Cheney, and P.J. Lioy (1986) Profiles of organic particulate emissions from air pollution sources: status and needs for receptor source apportionment modelling. *J. Air Poll. Cont. Assoc.*, 36, 17-33.
- Davis, C.S., P. Fellin, and R. Otson (1987) A review of sampling methods for polyaromatic hydrocarbon in air, *J. Air Pollut. Cont. Assoc.*, 37, 1397-1408.
- Fan, Z., R.M. Kamens, J. Zhang, and J. Hu (1996) Ozone-nitrogen dioxide-NPAH heterogeneous soot particle reactions and modeling NPAH in the atmosphere, *Environ. Sci. Tech.*, 30, 2821-2827.
- Hoff, R.M. and K.W. Chan (1987) Measurement of polycyclic aromatic hydrocarbons in the air along the Niagara river, *Environ. Sci. Technol.*, 21, 556-561.
- 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.
- Kamens, R.M., Z. Fan, Y. Yao, D. Chen, S. Chen, and M. Vartiainen (1994) A methodology for modeling the formation and decay of nitro-PAH in the atmosphere, *Chemosphere*, 28, 1623-1632.
- Karcher, W. (1983) Standardisation aspects in PAH/POM analysis, in *Mobile Source Emission including polycyclic organic species*. D. Rondia et al.(eds), D. Reidel Pub. Co., The Netherlands, 327-347.
- Kaupp, H. and G. Umlauf (1992) Atmospheric gas-particle partitioning of organic compounds: comparison of sampling methods, *Atmos. Environ.*, 26A, 2259-2267.
- Keller, C.D. and T.F. Bidleman (1984) Collection of airborne PAH and other organics with a glass fibre filter-polyurethane foam system, *Atmos. Environ.*, 18, 837-845.
- Ligocki M.P. and J.F. Pankow (1989) Measurements of the gas/particle distributions of atmospheric organic compounds, *Environ. Sci. Tech.*, 23, 75-83.
- Menzie, C.A., B.B. Potocki, and J. Santodonato (1992) Exposure to carcinogenic PAHs in the environment, *Environ. Sci. Tech.*, 26, 1278-1284.
- Pankow, J. (1993) A simple box model for the annual cycle of partitioning of semi-volatile organic compounds between the atmosphere and the earth's surface, *Atmos. Environ.*, 27A, 1139-1152.
- Smith, D.J.T. and R.M. Harrison (1996) Concentrations, trends and vehicle source profile of polynuclear aromatic hydrocarbons in the UK atmosphere, *Atmos. Environ.*, 30, 2513-2525.
- Thrane, K.E. and A. Mikalsen (1981) High-volume sampling of airborne polycyclic aromatic hydrocarbons using a glass fibre filters and polyurethane foam, *Atmos. Environ.*, 15, 909-918.
- Thrane, K.E., A. Mikalsen, and H. Stray (1985) Monitoring method for airborne polycyclic aromatic hydrocarbons, *Environ. Anal. Chem.*, 23, 111-134.
- Tucker, S.P. (1979) Analysis of Coke Oven Effluents for Polynuclear Aromatic Compounds, in *Analytical Methods for Coal and Coal Products*, Volume II, Chap. 43, 163-169.
- Van Vaeck, L., K. Van Cauwenberghe, and J. Janssens (1984)

- The gas-particle distribution of organic aerosol constituents: measurement of the volatilization artifact in hi-vol cascade impactor sampling, *Atmos. Environ.*, 18, 417-430.
- Yamasaki, H., K. Kuwata, and H. Miyamoto (1982) Effects of ambient temperature on aspects of airborne polycyclic aromatic hydrocarbons, *Environ. Sci. Tech.*, 16, 189-194.
- Winberry, W.T. Jr., N.T. Murphy, and R.M. Riggan (1988) *Methods for determination of toxic organic compounds in air-EPA Methods*, Noyes Data Co., New Jersey, USA, 370-466.
- U.S. EPA (1978) *Health Assessment Document for Polycyclic Organic Matter*, External Review Draft, Research Triangle Park, North Carolina, EPA Report No. 2/102. Section 3.
- U.S. EPA (1980) *POM Source and Ambient Concentration Data: Review and Analysis*, Washington, DC, EPA Report No. 600/7-80-044, March, 1980.
- U.S. EPA (1995) *Locating and Estimating Air Emissions from Sources of Polycyclic Organic Matter*, External Review Draft Report, Radiation No. 293-130-43.
- U.S. National Research Council (1983) *Polycyclic Aromatic Hydrocarbons; Evaluation of Sources and Effects*, National Academy of Science, Washington DC, 477p.
- WHO (1987) Air Quality Guidelines for Europe, WHO Pub. European Ser. No. 23.