

대기 중 다환방향족탄화수소류의 분석 방법간 비교연구

A Comparative Study on the Analytical Methods of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in the Atmosphere

박찬구 · 김민영 · 정동균¹⁾ · 모세영²⁾
서울시 보건환경연구원, ¹⁾서울대학교 보건대학원,
²⁾충북대학교 환경공학과
(2000년 8월 11일 접수, 2000년 11월 13일 채택)

Chan-Koo Park, Min-Young Kim, Dong-Kyun Jung¹⁾ and Sae-Young Mo
Seoul Metropolitan Government Research Institute of Public Health and Environment
¹⁾*Graduate School of Public Health, Seoul National University*
²⁾*Department of Environmental Engineering, Chungbuk University*
(Received 11 August 2000; accepted 13 November 2000)

Abstract

In order to compare analytical conditions for measuring PAHs (Polycyclic Aromatic Hydrocarbons) in ambient air, a series of experiment were conducted using three different types of extraction methods that include: (1) accelerated solvent extraction (ASE), (2) soxhlet, and (3) sonification methods. Efficiency and relevant analytical parameters for each of these three methods were examined on five different types of solvents that include: (1) 10% diethyl ether in n-hexane (v/v), (2) dichloromethane, (3) cyclohexane, (4) toluene, and (5) Benzene : ethanol (4 : 1). Comparison of extraction efficiency for various combinations between methods and solvents was made through an application of both internal and external standard calibration techniques. The extraction efficiency tests, when checked using both internal and external standards, allowed us to derive meaningful comparison among different techniques and among solvents.

Key words : atmosphere, PAHs (polycyclic aromatic hydrocarbons), ASE (accelerated solvent extraction), soxhlet, sonication, extraction efficiency, RRF (relative response factor)

1. 서 론

대기, 토양, 물 등 여러 유형의 환경매체에서 다환방향족탄화수소류 (Polycyclic Aromatic Hydrocarbons: PAHs)를 발견할 수 있다 (Wild *et al.*, 1992). 이들은 대개 2~8개의 벤젠 고리가 선형으로 각을 지

어있거나 밀집된 구조로 이루어져 있으며, 1,896개의 이성체가 존재하는 것으로 알려지고 있다 (Zander, 1983). PAHs는 화석연료, 더 넓게는 탄소와 수소로 구성된 물질이 고온에서 열분해되는 과정 또는 불완전 연소과정에서 생성된다 (Badger, 1962). 대기중의 PAHs는 자동차 배기가스와 coal tar 생산공정 등에서 주로 발생하는 것으로 알려지고 있다 (Arey *et*

al., 1986). BaP을 비롯한 PAHs 중 일부물질은 인체에 발암성 및 돌연변이원성을 야기하며, 특히 도시 대기중의 PAHs는 자동차 배출가스나 연소공정에서 발생한 NO₂와 반응하여 강력한 발암성 및 변이원성을 나타내는 nitro-PAHs를 생성한다고 보고되고 있다(Fan *et al.*, 1996; Arey *et al.*, 1986). 이러한 이유로 화석연료의 사용이 많은, 즉 산업화 과정이 일찍 진행된 국가에서는 1930년대부터 이들 물질에 대한 연구를 시작하였다. 이와 같은 연구의 대표적인 일례로 영국 런던의 대기 중 Benzo(a) pyrene의 농도 변화를 40년간 관측한 결과를 들 수 있다(Commins and Hampton, 1976). 최근 선진국들과 마찬가지로 국내에서도 아황산가스나 먼지 등과 같은 기준성 오염물질들에 대한 행정목표가 어느 정도 달성되어 점차 대기 중에 존재하는 PAHs와 같은 발암성물질들이 인체 및 생태계에 미치는 영향을 규명하기 위한 연구가 많은 관심을 받게 되었다. 이러한 추세에 발 맞추어 이에 대한 규제의 필요성도 강하게 대두되는 실정이다(일본대기환경학회지, 1997).

대기 중에 존재하는 PAHs는 입방메타(m³)당 수 pg 단위의 극미량으로 존재하며(한화진, 1994; USNAS, 1983), 많은 이성체의 형태를 취하고 있다(Zander, 1983; Balaban, 1976). 시료채취, 추출, 농축, 정제, 정성·정량분석 등을 포함하는 실험과정에서 이와 같은 PAHs의 특성으로 인해 분석자가 사용하는 용매나 실험방법 등에 차이가 발생할 경우 여러 가지 오차가 발생할 수 있다.

여러 연구기관이나 연구자에 의해 환경대기 중에서 PAHs류 측정에 많은 노력을 기울이고 있으나 전처리 방법에 따른 추출효율, 표준시료에 의한 회수율 검정과 NIST의 SRM에 의한 직선성 및 반복재현성의 확인 등과 같은 분석과정에 대한 검정이 소홀히 다루어지는 경우가 많은 것으로 사료된다. 따라서 연구자에 따라 농도 등 측정값에 대한 신뢰도의 차이로 인해 상대적 또는 절대적 비교를 하는데 있어 많은 어려움이 따르게 된다. PAHs를 분석하는데 있어서 추출효율과 재현성의 확보는 물론, 사용용매 량과 추출시간을 줄일 수 있는 분석방법을 선정하는 일은 매우 중요하므로 본 연구에서는 이에 대한 검토를 수행하였다.

2. 연구대상 및 실험방법

2.1 분석대상물질 및 분석방법선정

본 연구에서는 PAHs 중, EPA (Environmental Protection Agency), IARC (International Agency for Research on Cancer), NTP (National Toxicology Program), EU, WWF (World Wildlife Fund) 등의 국가나 기관에서 인체에 변이원성 및 발암을 일으킬 가능성이 크다고 추정하는 방향족 고리가 2개인 Naphthalene부터 고리가 6개인 Benzo(g, h, i) perylene까지 16종을 검토의 대상으로 선정하였다.

또한 PAHs를 분석하는데 있어서 최적의 분석방법 설정을 위하여 현재 국내외에서 일반적으로 많이 사용되고 있는(Dionex Corporation, 1997; EPA TO-13A, 1997; Olaf *et al.*, 1997; 환경부, 1997; 김성천, 1996; Chandra *et al.*, 1994) 1) 썬시렛, 2) 초음파추출, 3) 가속용매추출장치(Accelerated Solvent Extraction: ASE) 등의 추출방법을 다음과 같이 다섯 가지 용매를 이용하여 비교하는 방식으로 실험을 진행하였다. 이들 용매로는 1) 노말헥산을 용매로 한 10% (v/v) 디에칠 에테르용액(10% Diethyle ether in n-hexane (v/v), 이하 10% 디에칠 에테르라 함), 2) 메틸렌 클로라이드, 3) 싸이클로헥산, 4) 톨루엔, 5) 벤젠 : 에탄올(4:1, v/v)을 사용하였다.

2.2 분석 기기 및 시약

실험에 사용한 분석 기기는 Hewlett Packard 사의 HP 6890 series GC와 HP 5973 Mass Selective Detector를 직렬로 연결시킨 GC/MSD system에 HP 6890 auto injector 및 controller를 연계하여 사용하였다. PAHs의 추출을 위하여 Sonics & Materials사의 초음파 추출기와, Dionex사의 ASE 200 (Accelerated Solvent Extractor 200)을 사용하였다. 시료농축은 Büchi사의 회전 농축기와 Organomation Associates사의 질소농축기를 사용하였다.

정제에 사용된 실리카겔(Merck Kga A, Germany)은 60~230 mesh로 130°C에서 18시간 활성화시킨 뒤, 실험하기 전 데시케이터에서 30분간 방냉 후 사용하였다. 석영섬유여지 및 직·간접적으로 실험에 영향을 미칠 수 있는 기구와 초자는 모두 400°C에서 5시간 이상 항량 후 사용하였다(EPA TO-13A,

1997). 또한 실험에 사용된 모든 시약과 추출용매는 잔농도(300) 이상을 사용하여, 불순물이나 오염에 의한 측정오차를 최대한 감소시켰다.

2.3 분석방법

대기중의 PAHs는 가스상 또는 입자상 물질에 흡착되어 존재한다고 알려지고 있다(Yamasaki *et al.*, 1982). 이중 입자상 물질에 흡착되어있는 PAHs에 대해 채취성능이 우수한 석영섬유여지(Quartz Microfibre Filters Cat No. 1851865 (Whatman))를 사용하여 회수율과 재현성이 양호한 방법을 선정하기 위해 다음과 같은 방식으로 실험을 수행하였다. 우선 47.48 cm² (고용량 공기채취기로 시료 채취시 200 m³ 유량에 해당)로 분취된 석영섬유여지에 16종의 PAHs 혼합물이 포함된 외부 표준물질(U.S.A. Supelco, EPA 8100 PAHs Mixture 48905-U)을 GC/MS에 최종적으로 주입되는 양이 각각 2 ng이 되도록 첨가하였다. 모든 실험은 EPA TO-13A 실험방법에 준하여 시행하였으며, 이 결과를 외부표준법으로 정량한 후 각 방법간의 회수율 차이를 비교하였다.

또한 석영섬유여지와 Standard reference material

(SRM) 1649a에 치환된 정량용 내부 표준물질 4종 Acenaphthene-d₁₀, Chrysene-d₁₂, Phenanthrene-d₁₀, Perylene-d₁₂ (U.S.A. Supelco, EPA 525 PAHs Internal Std. Mix. 48242)을 첨가하여 위의 회수율 실험과 동일한 방법으로 분석하였다. 그 결과를 내부표준법으로 정량한 후 회수율을 구하였다. 이렇게 나온 결과들을 이용하여, ANOVA test를 적용하여 개별 방식들 또는 용매간의 차이에 대한 유의성을 검토하였다.

석영섬유여지와 SRM1649a의 PAHs를 추출하여 GC/MS에 주입하는 단계까지의 과정은 그림 1과 같다.

2.4 표준시료 분석을 위한 기기 조건 설정

PAHs 분리에 사용한 칼럼은 비극성이며, 준 휘발성을 띠는 유기화합물의 분석에 적합하도록 고안된 PTE-5™ (30 m length, 0.32 mm I.D, 0.25 μm film thickness)을 사용하였다. 운반기체(carrier gas)는 헬륨가스를 사용하였고 유속은 1.0 ml/min, 시료주입은 분할 주입법(split mode with split ratio of 1/10)을 사용하였다. 기기 분석 조건은 다음 표 1에 제시한 바와 같다.

Table 1. Operating conditions for GC/MS in the determination of PAHs.

Activity	Condition
Gas chromatography	
Column	PTE-5™ (30 m length, 0.32 mm I.D, 0.25 μm film thickness)
Carrier gas	Helium
Injection volume	Grob type, split mode (10: 1) 1 μl
Injector temperature	280°C
Temperature program	
Initial column temp.	80°C
Initial hold time	5.0 min
Program	10°C/min to 300°C & hold 10 min
Final temperature	300°C
Final hold time	25 min
Mass spectrometer	
Transfer line temp.	290°C
Electron energy	70 volt (nominal)
Ionization mode	EI
Mass range	35 to 500 amu SCAN data acquisition
Scan time	At least 5 scan per peak, not to exceed 1 second per scan

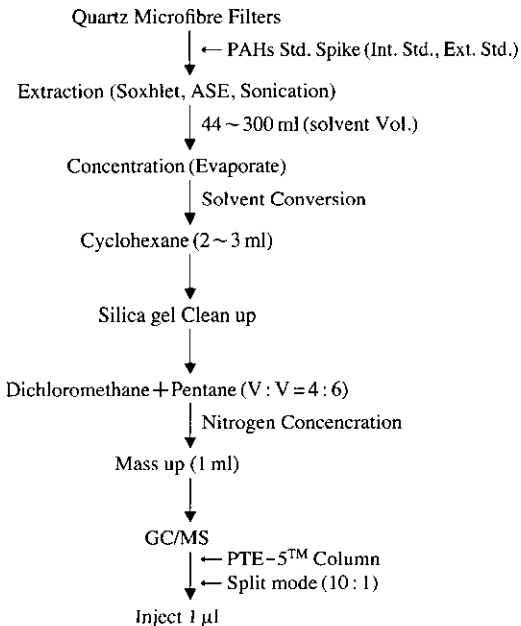


Fig. 1. Extraction Procedure of spiked Quartz Microfibre Filters.

16종의 PAHs가 각각 10 µg/ml로 들어있는 메틸렌 클로라이드 혼합용액 1 µl를 GC/MSD (scan

Table 2. Retention time, molecular ion (M⁺), and selected ions of PAHs.

Peak No.	Compounds	Abbreviation	Retention time (min)	M ⁺	Selected ions
1	Naphthalene	NAP	5.46	128	129,127
2	Acenaphthylene	ACY	9.38	152	151,153
3	Acenaphthene	ACN	9.90	154	153,152
4	Fluorene	FLN	11.32	166	165,167
5	Phenanthrene	PHE	14.02	178	179,176
6	Anthracene	ANT	14.15	178	179,176
7	Fluoranthene	FLU	17.84	202	101,203
8	Pyrene	PYE	18.10	202	101,203
9	Benzo (a) anthracene	BAA	22.70	228	229,226
10	Chrysene	CHR	22.82	228	226,229
11	Benzo (b) fluoranthene	BBF	26.18	252	253,126
12	Benzo (k) fluoranthene	BKF	26.25	252	253,126
13	Benzo (a) pyrene	BAP	27.03	252	253,126
14	Benzo (g, h, i) perylene	BGP	30.41	276	138,277
15	Dibenz (a, h) anthracene	DBA	29.94	278	139,279
16	Indeno (1, 2, 3-cd) pyrene	IND	29.83	276	138,227
ISTD	Perylene-d ₁₂	Pery-d ₁₂	27.21	264	260,265
ISTD	Acenaphthene-d ₁₀	Acn-d ₁₀	9.82	164	162,165
ISTD	Chrysene-d ₁₂	Chr-d ₁₂	22.74	240	120,241
ISTD	Phenanthrene-d ₁₀	Phe-d ₁₀	13.96	188	94,189

mode)에 주입하여 최적 분리조건을 구하였다. 그리고 각 PAHs의 질량스펙트럼을 얻은 후 각각의 PAHs에 따라 분자량 이온과 특성이온을 선택하였다. PAHs는 그 구조에서 예측할 수 있듯이 extended π-electron structure를 가지고 있어 구조적 안정성이 매우 크다. 따라서 질량스펙트럼을 살펴보면 대부분 분자이온 중 [M]⁺가 가장 크게 나타나며 [M]²⁺, [M-1]⁺, [M-2]⁺이온이 작게 나타났다. 이를 이용하여 SIM (Selected Ion Monitoring) 방법과 macro program을 작성한 결과는 다음 표 2와 같다. 이러한 결과를 사용하여 GC/MS/SIM 방법의 PAHs의 검량선을 작성하였다. 주입되는 양이 0.02, 0.1, 1, 2, 5, 10 ng이 되도록 6단계의 시료를 만들어 실험한 결과 각 PAHs의 직선성은 0.99 이상으로 만족할만한 결과를 얻었다. 그리고 분석기기의 검출한계 (instrumental detection limit: IDL)는 16종의 PAHs 모두 0.1 pg (GC/MS 주입량)에서 S/N 비 5 이상으로 나타났다. 또 정량한계 (method detection limit: MDL)는 20 pg으로 이는 석영섬유여지 47.48 cm² (약 200 m³)를 취하여 추출한 최종액이 500 µl일 때 이 용액 중에 10 ng이 포함되어있는 양으로 대기 중 PAHs 농도가 0.05 ng/m³ 이상 존재하여야 분석할 수 있는

Table 3. Recovery rate of PAHs according to various extraction & quantifying methods.

Compounds	Ext. Std. method						Int. Std. method	
	ASE 10%*		SOX DCM**		SON Cyclo***		SRM-1649a, ASE 10%	
	Recovery (%)	RSE (%)	Recovery (%)	RSE (%)	Recovery (%)	RSE (%)	Precision RSE (%)	Accuracy (%)
NAP	68.8	3.12	77.5	1.94	46.7	3.72	-	-
ACY	60.2	4.27	62.2	1.88	58.7	4.24	-	-
ACN	71.7	4.56	72.7	4.94	80.3	5.20	-	-
FLN	80.3	5.43	75.0	1.76	77.8	5.16	1.63	97.22
PHE	78.3	3.51	76.2	3.72	78.8	1.81	0.47	90.73
ANT	55.2	5.08	66.3	3.14	53.0	5.20	0.81	97.43
FLU	71.8	2.30	68.2	3.21	56.3	3.64	0.97	93.01
PYE	81.4	4.04	76.0	5.74	66.7	3.31	2.06	99.55
BAA	71.7	1.23	66.5	3.25	63.8	5.40	3.08	93.84
CHR	80.8	0.96	81.5	4.60	80.5	3.23	1.86	118.34
BBF	78.5	2.40	73.5	3.85	58.7	5.24	1.83	92.66
BKF	75.3	2.20	67.8	4.26	51.8	3.07	1.12	112.37
BAP	75.3	2.68	75.3	4.72	68.5	5.68	3.32	103.69
IND	70.8	4.39	69.5	5.56	47.3	4.40	2.02	91.77
DBA	60.8	2.13	54.3	5.59	39.7	4.13	2.92	92.22
BGP	77.5	4.55	66.5	2.40	44.3	3.98	2.37	86.72
MEAN	72.1	1.22	70.8	0.60	61.9	2.57	0.42	97.66

n=5, MDL (method detection limit)=0.05 ng (injection volume)

* ASE, 10% Diethyle ether in n-hexane (v/v) ** Soxhlet, Dichloromethane *** Sonication, Cyclohexane

수준이다.

2.5 분석방법에 대한 정도관리

실험의 정확성을 기하고자 실제 실험에 들어가기에 앞서 설정된 조건하에서 표준시료의 회수율 검정과 반복 재현성 등을 확인하므로써, PAHs의 분석에 대한 정도관리를 수행하였다. 석영섬유여지에 외부표준물질을 첨가한 후 가속용매추출장치 등의 추출장치에 일반적으로 많이 사용되는 추출용매 1종을 선택하여 각 방법별로 5회에 걸쳐 회수율을 실험하고 이를 외부표준법으로 정량하였다. 또한 SRM 1649a를 10% 디에칠 에테르 용매를 사용하여 가속용매추출장치로 5회에 걸쳐 추출 실험을 수행한 후 내부표준법으로 정량하였다. 이 결과들은 다음 표 3에 제시한 바와 같다.

표 3에서 보듯이 외부표준법을 정량방법으로 이용한 방법에서 가속용매추출장치는 60.2~81.4%의 추출율과 0.96~5.43%의 상대표준오차(RSE)를, 썩시렛에서는 54.3~81.5%의 추출율과 1.76~5.74%의 상대표준오차를 얻었다. 초음파추출장치를 사용한 경우 39.7~80.5%로 다른 방법에 비하여 낮은 추출율을 나타내었으나, 상대표준오차가 1.81~5.68%로 나타났다. 모든 추출방법에서 상대표준편차가 5% 내외로 통계적으로 큰 차이가 나지 않는 것으로 판명되었다. 이러한 차이는 실험과정에 의한 원인이 아니라 추출방법상 나타나는 결과라 생각되었다. 그리고 NIST의 SRM 1649a를 내부표준법으로 정량한 후 표준시료의 농도에 대한 검출농도의 퍼센트를 정확도로 정의한 후 비교해 보았다. 그 결과는 86.7~118.3%의 정확도와 0.47~3.32%의 상대표준 오차를 나타내었다. 또한 모든 방법에서의 상대표준편차 값은 10% 이하로 나타나 EPA-TO 13A에서 허용하는 최대 상대표준편차가 30%인 점을 감안하면 본 실험실에서 수행하는 추출방법은 상당히 양호한 것임이 확인되었다.

3. 결과 및 고찰

3.1 외부 표준법에 의한 추출방법간의 회수율 비교

설정된 조건하에서 16종의 PAHs가 포함된 외부표준물질을 GC/MS에 최종 주입되는 양이 2 ng 이

Table 4. Comparison of extraction condition for each individual extraction methods.

Item	Extraction conditions
Soxhlet	Extraction time : 18 hrs (3 cycles/hr) Solvent volume : 250 ml
	System pressure : 1500 psi Oven temperature : 100°C Cell size : 22 ml
ASE	Oven heat-up time : 5 min Static time : 5 min Flush volume : 100% of extraction cell volume Nitrogen purge : 1 MPa (150 psi) for 60s Static cycles : 2
	Processor : VCX400 (Sonics&materials inc. USA) Net power output : 400 Watts Frequency : 20 kHz ± 50Hz
	Dimensions (H × W × D) : 216 × 190 × 340 mm Converter type : Piezoelectric -PZT-Lead zirconate titanate crystal Extraction time : 15 min × 2 Solvent volume : 150 ml (first), 100 ml (second)
Sonication	

되도록 석영섬유여지에 첨가한 후 썩시렛, 초음파추출장치, 가속용매추출장치를 포함하는 3가지 추출방법으로 5종의 추출용매 1) 10% 디에칠 에테르, 2) 메칠렌 클로라이드, 3) 싸이크로헥산, 4) 톨루엔, 5) 벤젠 : 에탄올 (4 : 1, v/v)을 사용하여 3회 반복 추출하였다. 추출에 사용된 기기 조건은 다음 표 4와 같다.

이렇게 추출된 용매를 GC/MSD의 SIM 방법으로 분석한 결과는 다음과 같다. 가속 용매추출장치에 추출용매로 10% 디에칠 에테르 사용시 16종의 PAHs 평균 회수율이 72.4 ± 1.5%로 다른 용매를 사용한 경우에 비해 높은 회수율을 나타내었다. 타 용매에서는 메칠렌클로라이드 69.2 ± 1.0%, 벤젠 : 에탄올 (4 : 1, v/v) 70.1 ± 1.9%, 싸이크로 헥산 66.6 ± 2.9%, 톨루엔 67.7 ± 1.7%이었다. 10% 디에칠 에테르와 싸이크로 헥산을 추출용매로 사용한 경우 두 방법간의 평균 회수율 차이는 약 6% 정도로 다른 용매들에 비해 가장 차이가 크게 나타났다. 이 두 방법을 5% 유의수준에서 T-test로 검정한 결과 방법간 회수율의 차이는 통계적으로 유의하지 않았다. 썩시렛에 메칠렌클로라이드를 추출용매로 사용시 16종의 PAHs 평균 회수율이 70.6 ± 0.7%로 다른 추출용매를 사용한 경우에 비해 높았으며, 타 용매에서는 10% 디에칠 에테르 68.2 ± 2.6%, 벤젠 : 에탄올 (4 : 1, v/v) 65.3 ± 0.8%, 싸이크로헥산 65.34 ± 2.1%, 톨루엔

64.0±0.8%의 추출 효율을 각각 나타내었다. 메칠렌클로라이드와 톨루엔을 추출용매로 사용한 경우 두 방법간의 평균 회수율 차이는 6% 정도로 다른 용매들에 비해 가장 차이가 컸으나, 이 두 방법을 5% 유의수준에서 T-test로 검정한 결과 방법간 회수율의 차이는 역시 나타나지 않았다. 초음파를 추출장치로 사용한 결과는 다른 두 방법에 비하여 60% 정도의 낮은 추출효율을 나타내었다. 16종의 PAHs 평균 회수율 값은 10% 디에칠 에테르 용매를 사용한 경우가 62.5±3.4%로 다른 방법들에 비하여 추출효율이 높게 나타났으나, 타 용매에서 60%대의 회수율과 비교하면 용매간 회수율 차이는 오차범위 이내의 수준이었다. 또한 모든 용매를 5% 유의수준에서 t-test로 검정한 결과 방법간 회수율의 차이는 나타나지 않았다.

전체 추출방법간 비교에서는 가속 용매추출장치에 10%디에칠에테르용매를 사용한 경우 16종의 PAHs 평균 회수율이 72.40±1.5%로 가장 높았다. 반면 초음파에 톨루엔을 이용할 때 60.1±4.7%로 가장 낮게 나타나 두 방법간에는 12% 정도의 평균 회수율 차이를 나타내었다. 이 두 방법을 5% 유의수준에서 T-test로 검정한 결과 방법간 회수율의 차이가 통계적으로 유의한 것으로 판명되어 위 실험을 통하여 나온 15가지 방법의 회수율 결과들을 ANOVA를 이용한 유의성 검정을 한 결과(F: 47.38,

Pr<0.0001)로 일부 방법간에는 통계적으로 유의한 차이가 나타남을 알 수 있었다. 각 방법간 회수율에 대한 유의성 검정결과는 다음 표 5와 같다.

표 5에서 보면 가속 용매추출장치, 썬시렛, 초음파 등의 추출기기 간에는 유의 농도차가 나타나지 않았으나 가속용매추출장치에 추출용매로 10% 디에칠 에테르를 사용한 경우, 초음파 추출장치를 사용한 모든 방법과, 썬시렛에 톨루엔을 추출용매로 사용한 방법에서 유의한 차이가 나타나 추출방법 중 타 방법과 가장 많은 유의한 차를 나타내었다. 동일한 추출장치 사이에서는 유의한 회수율 차이가 나지 않아, 각 추출장치별 회수율을 평균하여 각 추출기기별 회수율을 구한 후 이를 다음 그림 2에 나타내었다.

추출기기에 따른 16종의 PAHs 회수율은 그림 2에서와 같이 회수율의 차이는 있지만, 대부분 동일한 형태의 물질별 회수율을 나타내었다. 이는 PAHs 추출시 추출기기에 따른 회수율 차이보다는 각 이성질체의 고유특성에 따라 회수율의 차이가 발생함을 알 수 있었다. 그러나 naphthalene의 경우 초음파를 이용한 방법이 다른 두 방법에 비하여 20% 정도 낮은 회수율을 나타내 다른 물질들과 상이한 결과가 나타났다. 이는 추출과정에서 두 방법은 밀폐된 상태에서 추출이 일어나는데 반하여, 초음파를 사용할 경우 개봉된 상태에서 진행되므로 16종의 이성

Table 5. Results of variance analysis on various combinations among methods and solvents.

	A-10	S-D	A-B	A-D	S-10	A-T	A-C	S-C	S-B	S-T	N-10	N-C	N-D	N-B	N-T
A-10	0														
S-D	1.84	0													
A-B	2.289	0.449	0												
A-D	3.222	1.382	0.933	0											
S-10	4.234	2.394	1.945	1.012	0										
A-T	4.674	2.834	2.385	1.452	0.44	0									
A-C	5.791	3.951	3.502	2.569	1.557	1.117	0								
S-C	7.059	5.219	4.77	3.837	2.825	2.385	1.268	0							
S-B	7.14	5.3	4.851	3.918	2.906	2.466	1.349	0.081	0						
S-T	8.385*	6.545	6.096	5.163	4.151	3.711	2.594	1.326	1.245	0					
N-10	9.907*	8.067*	7.618	6.685	5.673	5.233	4.116	2.848	2.767	1.522	0				
N-C	11.587*	9.747*	9.298*	8.365*	7.353	6.913	5.796	4.528	4.447	3.202	1.68	0			
N-D	11.589*	9.749*	9.3*	8.367*	7.355	6.915	5.798	4.53	4.449	3.204	1.682	0.002	0		
N-B	11.639*	9.799*	9.35*	8.417*	7.405	6.965	5.848	4.58	4.499	3.254	1.732	0.052	0.05	0	
N-T	12.316*	10.476*	10.027*	9.094*	8.082*	7.642	6.525	5.257	5.176	3.931	2.409	0.729	0.727	0.677	0

* : The difference is significant at more than LSD 7.942 (α=5%)

Letters and numbers abbreviated stand for A (ASE) S (Soxhlet) N (Sonication) 10 (10% Diethyl ether in n-hexane (v/v)) B (Benzene : Ethanol (4 : 1, v/v)) T (Toluene) C (Cyclohexane) D (Dichloromethane).

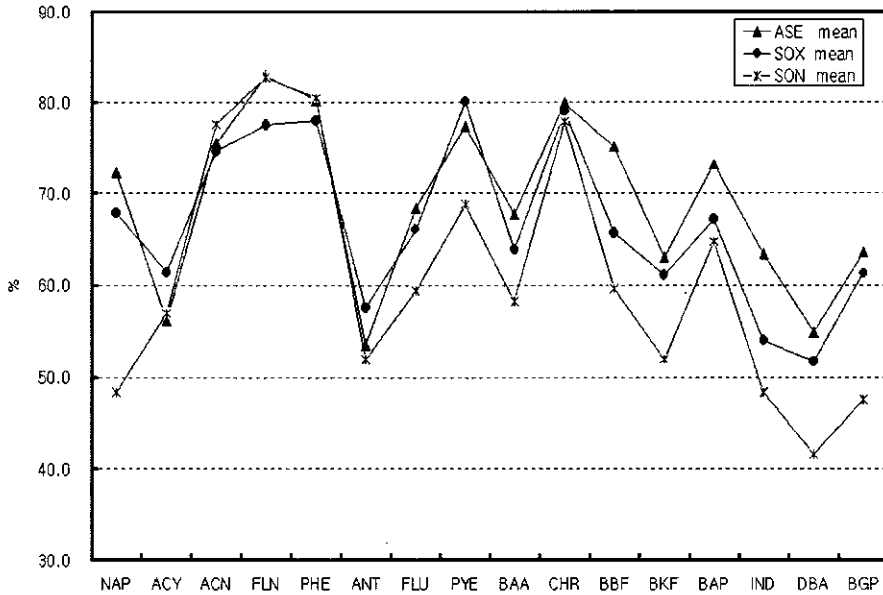


Fig. 2. Comparison of extraction efficiency of the PAHs using three analytical equipment.

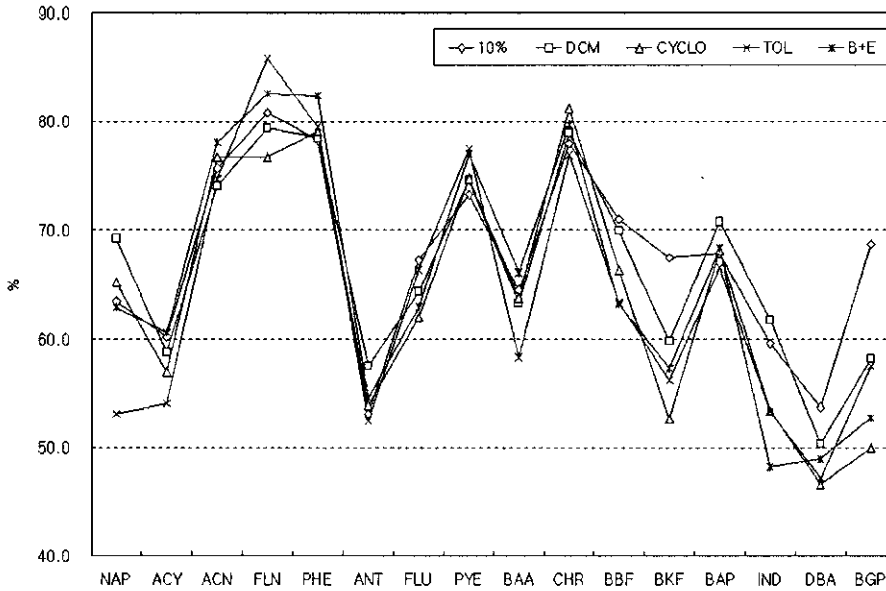


Fig. 3. Comparison of extraction efficiency of the PAHs using five different extraction solvents.

체중 증기압 (1.19×10^{-2} KPa)과 용점 (80°C), 비점 (218°C)이 가장 낮은 naphthalene의 손실율이 크기 때문인 것으로 생각되었다. 이성질체간의 회수율은

acenaphthene, fluorene, phenanthrene, pyrene, chrysenes이 80% 정도의 비교적 높은 회수율을, acenaphthylene, anthracene, dibenz(a,h)anthracene이 50~

Table 6. Analytical results of SRM 1649a.

	SRM range	n=3 (ASE 10% : 5) unit: ng/mg					
		ASE 10%	ASE DCM	SOX 10%	SOX DCM	SON 10%	SON DCM
FLN	0.29~0.44	0.35±0.01	0.32±0.01	0.30±0.01	0.29±0.01	0.30±0.02	0.27±0.02
PHE	5.89~7.05	5.87±0.05	5.56±0.13	5.38±0.04	5.78±0.03	5.86±0.04	5.78±0.14
ANT	0.55~0.80	0.66±0.08	0.68±0.05	0.61±0.02	0.60±0.03	0.56±0.01	0.70±0.02
FLU	9.80~10.36	9.38±0.16	9.21±0.11	9.61±0.26	9.81±0.23	8.76±0.10	8.53±0.13
PYE	7.88~8.66	8.23±0.34	7.93±0.37	6.98±0.33	7.20±0.16	7.11±0.29	8.18±0.38
BAA	3.34~3.56	3.24±0.25	3.28±0.21	2.92±0.16	2.83±0.09	2.76±0.20	3.27±0.16
CHR	4.68~4.86	5.65±0.21	5.13±0.36	5.71±0.02	6.21±0.03	5.04±0.04	5.54±0.08
BBF	9.08~11.08	9.34±0.27	8.99±0.14	8.47±0.59	8.60±0.54	5.89±0.06	7.22±0.16
BKF	2.94~3.04	3.36±0.33	3.59±0.33	3.14±0.09	3.20±0.13	2.86±0.28	2.96±0.12
BAP	3.79~4.06	4.08±0.27	3.79±0.06	3.40±0.09	3.33±0.11	3.37±0.09	3.16±0.25
IND	3.85~6.10	4.57±0.27	4.33±0.33	4.91±0.39	5.11±0.52	4.48±0.05	5.25±0.30
DBA	0.41~0.49	0.42±0.05	0.35±0.04	0.51±0.01	0.49±0.06	0.48±0.06	0.50±0.04
BGP	4.85~7.69	5.44±0.43	4.95±0.16	5.32±0.07	5.81±0.18	5.17±0.08	5.19±0.15
Total	57.33~68.19	60.57±1.12	58.11±0.48	57.23±0.54	59.23±1.14	54.62±0.48	56.52±0.76

60%의 낮은 회수율을 나타내었다.

또한 추출용매에 따른 회수율 차이를 파악하고자, 각 추출기기에 사용된 동일한 용매들을 평균하여 각 용매별 회수율을 구한 후 다음 그림 3에 나타내었다. 추출용매에 따른 16종의 PAHs 회수율은 그림 3과 같이 나타나 위의 추출기기별 회수율과 유사한 결과를 보여 주었다.

3.2 내부 표준법에 의한 SRM 1649a 분석

외부 표준법에 의한 회수율 결과를 실제 시료에 적용하려면, 각 추출방법에서 물질마다의 회수율을 계산한 후 이를 실제 시료의 농도에 보정하여 계산할 수 있다. 그러나 매트릭스가 복잡한 실제 시료에 이러한 방법을 적용하기에는 무리가 따를 수 있다. 이를 알아보기 위하여 각 방법에서 추출효율이 비교적 우수한 10% 디에칠 에테르와 메틸렌클로라이드 용매를 선정하여, 석영섬유여지에 치환된 정량용 내부 표준물질 4종 acenaphthene-d₁₀, chrysene-d₁₂, phenanthrene-d₁₀, perylene-d₁₂ (U.S.A. Supelco, EPA 525 PAHs Internal Std. Mix. 48242)을 첨가하여 위의 회수율 실험과 동일한 방법으로 실험을 하였다. 또한 실제 시료와 가장 적합하며 농도를 알고 있는 NIST의 standard reference material (SRM) 1649a를 이용하여 같은 방법으로 실험을 하였다. 13종의 외부 표준물질과 그에 대응되는 내부표준물질은 EPA TO-13A에 따랐다. 이들에 대한 정량은 각 농도 단계 별 상대반응계수(Relative Response Factor: RRF)를 이용한 내부표준법으로 하였다.

PAHs의 16종 중 벤젠고리가 2개이며, 증기압이 1E-05KPa 이하인 상태에서 가스상으로 존재한다고 (Junge, 1977) 알려진 naphthalene, acenaphthylene, acenaphthene은 SRM1649a에 포함되어있지 않아 실험대상에서 제외하였다. 위 두 가지 방법의 실험결과는 차이가 크지 않아 SRM1649a의 결과만 다음의 표 6에 제시하였다.

표 6은 SRM 1649a에 함유되어있는 13종의 PAHs를 분석방법에 따라 나온 각각의 농도를 상대반응계수를 이용한 내부 표준법으로 정량한 결과이다. 실험방법 중 가장 높은 회수율을 얻은 것은 가속용매추출장치에 10% 디에칠 에테르용매를 사용한 결과로 SRM 1649a의 전체 PAHs 양은 57.3~68.2 mg/kg에서 62.8±1.75 mg/kg을 얻어 92.1~109.5%이었으며, 초음파에 10% 디에칠 에테르용매를 사용한 경우 54.62±0.48 mg/kg로 80~95.3%의 가장 낮은 회수율을 나타내었다. 나머지 방법에서는 85~105%의 범위의 회수율을 나타내었다. 이는 외부표준법에 의한 16종의 평균 회수율 60.1±4.7%~72.4±1.5%보다 회수율이 우수하여 정량의 정확성을 기할 수 있다고 생각된다. 각 이성질체 중에서 chrysene 과 benzo(k) fluoranthene이 SRM 범위를 초과하는 회수율을 나타내었으며, fluorene, phenanthrene, benzo(b) fluoranthene이 SRM 범위보다 낮게 나타났다. 이 5종의 물질을 제외한 나머지는 SRM 범위 내에 포함되었다. 가속 용매추출장치에 10% 디에칠 에테르용매를 사용시 13종 이성질체간의 회수율 차이는 SRM의 중간 값 범위에서 chrysene이

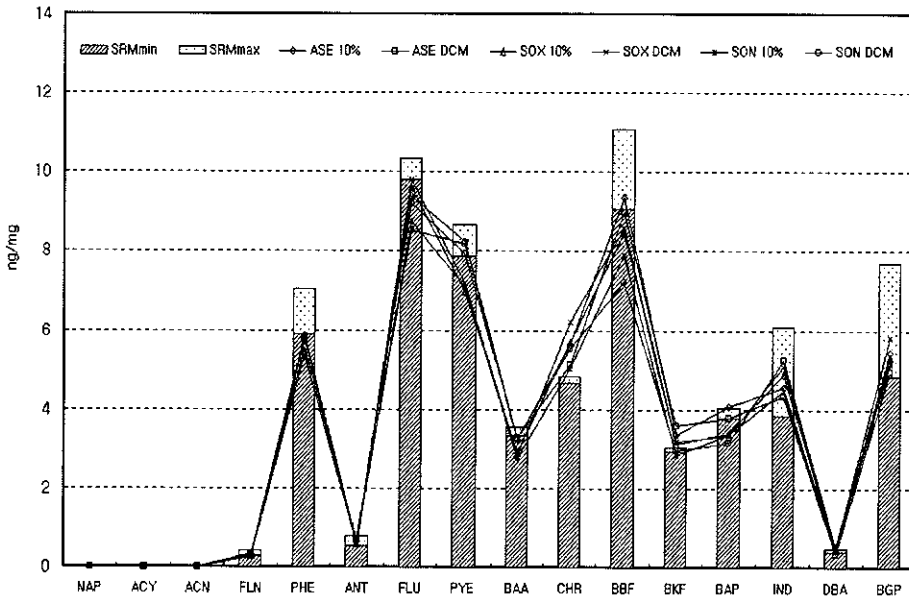


Fig. 4. Comparison of extraction efficiency using SRM 1649a among different extraction methods and solvents.

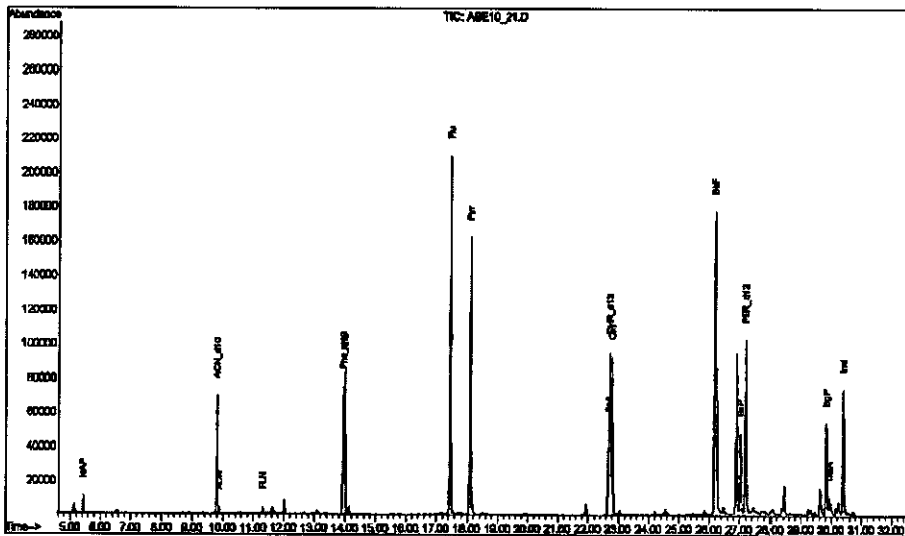


Fig. 5. Chromatogram of SRM1649a using GC/MS.

118.3%, benzo (g, h, i) perylene이 86.7%로 $\pm 15\%$ 정도의 차이를 나타내었다. 실험한 모든 방법에서 최대 회수율은 속시렛에 메칠렌클로라이드를 사용할 때 chrysene이 130.2%이었으며, 반면 초음파에 메칠렌클로라이드를 사용한 방법에서 benzo (b) fluoran-

thene이 71.6%로 가장 낮았다. 모든 방법에서 PAHs 13종의 회수율은 80~120% 정도였다. 이는 외부표준법 $39.0 \pm 5.5\% \sim 90.7 \pm 6.7\%$ 의 회수율과 비교하여 보면 각 물질별로도 그 차이가 크지 않아 정량의 정확성을 기할 수 있다고 판단되었다. 그림 4는

이러한 결과를 보여 준다.

회수율 실험의 정확성을 파악하고자 SRM 1649a를 이용한 실험 결과 방법간 전체 PAHs 회수율이 80~109%로 대부분 SRM 범위에 포함되었으며, 각 물질별에서도 외부표준법을 사용한 경우와 비교하여 보면 그 회수율 분포가 크지 않아 상당히 재현성 있는 결과를 나타내었다. 이러한 결과로 위 실험의 정확성과 또한 실제 시료에 이러한 방법을 적용시 농도에 대한 보정없이 계산하여도 별 무리가 없음을 확인할 수 있었다. 또한 실험을 통하여 나온 6가지 방법의 회수율 결과를 유의수준 0.05로 ANOVA를 이용한 유의성 검정을 한 결과 ($F=1.98, P=0.09$)로 나타나, 방법간의 회수율 차이는 통계적으로 유의한 차가 나타나지 않았다. 그림 5는 SRM 1649a를 가속용매추출장치에 10% 디에칠 에테르용매를 사용하여 분석한 GC/MS의 크로마토그래피이다.

3. 3 정량방법간 PAHs의 회수율 비교

외부표준법을 정량방법으로 사용한 경우 평균 회수율은 60~72%이었으며, 각 물질별 평균 회수율은 45~85% 정도로 나타났으나, 썩시렛에 벤젠:에탄올 (4:1, v/v)용매 사용시 pyrene이 $90.67 \pm 6.7\%$, 초음파에 톨루엔 사용시 dibenz (a, h) anthracene이 $39.0 \pm 5.5\%$ 로 두 물질간에 50% 이상의 회수율 차이를 보였다. 각 물질별 회수율은 fluorene, chrysene, pyrene, acenaphthene, phenanthrene이 80% 정도의 회수율로 추출효율이 비교적 높았으며, dibenz (a, h) anthracene, anthracene, acenaphthylene이 50~60%의 낮은 회수율을 나타내었다. 위 실험을 통하여 나온 15가지 방법의 회수율 결과들을 ANOVA를 이용한 유의성 검정을 한 결과 ($F: 47.38, Pr < 0.0001$)로 일부 방법간에는 통계적으로 유의한 차가 나타남을 알 수 있었다.

반면 내부표준법을 사용하여 정량한 경우 평균 회수율은 80~109%에, 가속용매추출장치에 10% 디에칠에테르용매를 사용한 경우 13종 이성질체간의 회수율 차이는 SRM의 중간 값 범위에서 chrysene이 118.3%로 가장 높은 회수율을 나타내었으며, benzo (g, h, i) perylene이 86.7%로 가장 낮아 $\pm 15\%$ 정도의 편차를 나타내었다. 각 이성질체 중에서 chrysene과 benzo (k) fluoranthene이 SRM 범위를 초과하는 높은 회수율을, fluorene, phenanthrene, benzo

(b) fluoranthene이 대부분 SRM 범위보다 낮은 회수율을 나타내었다. 실험을 통하여 나온 6가지 방법의 회수율 결과를 유의수준 0.05로 ANOVA를 이용한 유의성 검정을 한 결과 ($F=1.98, P=0.09$)로 나타나, 방법간의 회수율 차이는 통계적으로 유의한 차가 나타나지 않았다.

이런 두 방법간의 비교에서 외부표준법을 정량방법으로 선택한 경우에는 실제시료 분석시 각 물질 마다의 회수율을 구한 후 각 물질에 대한 회수율을 보정하여 계산하여야만 정확한 농도를 산출할 수 있는 번거로움이 따르게 된다. 또한 이런 계산 과정을 거친다 하더라도 매트릭스가 다양한 경우에는 시료마다의 회수율을 전부 구하여 보정해야 하는 또 다른 문제가 발생하게 된다. 반면 내부표준법을 사용할 경우 평균 회수율과 각 물질별 회수율이 EPA-TO 13A에서 허용하는 최대 상대표준편차 30%를 초과하지 않아 실제 나온 농도를 보정없이 사용하여도 무리가 따르지 않음이 확인되었다.

PAHs 각 물질별 회수율은 외부표준법과 내부표준법에서 fluorene, phenanthrene과 같이 상반되는 결과와 chrysene과 같이 일치하는 결과가 같이 나타나고 있어, 정량방법에 따라 각 물질의 회수율 차이가 나타남을 알 수 있었다.

4. 결 론

본 연구는 대기 중 PAHs 분석시 정확한 분석조건을 결정하기 위하여, 현재 국내외에서 일반적으로 많이 사용되고 있는 썩시렛, 초음파 추출법, 가속용매 추출장치 등의 추출방법에 10% 디에칠 에테르, 메칠렌클로라이드, 싸이클로헥산, 톨루엔, 벤젠:에탄올 (4:1, v/v) 등의 5종의 유기용매를 사용하여 추출 실험을 하였다. 이 결과를 이용하여 외부표준법과 내부표준법으로 회수율을 구한 결과는 다음과 같았다.

1) 외부표준법을 사용한 추출방법에서 가속용매추출장치에 10% 디에칠 에테르 용매를 사용한 경우 16종의 PAHs 평균 회수율이 $72.40 \pm 1.5\%$ 로 가장 높았으며, 초음파에 톨루엔 이용시 $60.1 \pm 4.7\%$ 로 가장 낮게 나타났다. 따라서 두 방법간에 12% 정도의 평균 회수율 차이를 나타내었다. 모든 방법에서의 평균 회수율은 60~72% 정도로 나타났다.

이성질체간의 회수율 차이는 fluorene, chrysene,

pyrene, acenaphthene, phenanthrene이 80% 정도의 회수율로 추출효율이 비교적 높았으며, dibenz(a,h)anthracene, anthracene, acenaphthylene이 50~60%의 낮은 회수율을 나타내었다. 썩시렛에 벤젠:에탄올(4:1, v/v)용매 사용시 pyrene이 90.67±6.7%의 가장 높은 회수율을, 초음파에 톨루엔 사용 시 dibenz(a,h)anthracene이 39.0±5.5%로 가장 낮은 회수율을 보여 두 물질간에 50% 정도의 큰 차이를 나타내었다. 이러한 각 물질의 회수율 차이는 추출 기기나 추출 용매에 기인하기보다는 각 이성질체의 고유특성에 따른 차이임을 알 수 있었다.

위 실험을 통하여 나온 15가지 방법의 회수율 결과를 유의수준 0.05로 ANOVA를 이용한 유의성 검정을 한 결과(F: 47.38, P<0.0001)로 일부 방법간에는 통계적으로 유의한 차가 나타났다.

2) 내부표준법을 이용한 SRM1649a의 추출 실험에서 13종의 PAHs 평균 회수율이 80~109%로 대부분 SRM 범위에 포함되었다. 실험방법 중 가장 높은 회수율을 얻은 방법은 가속 용매추출장치에 10% 디에칠 에테르용매를 사용한 결과로 SRM 1649a의 전체 PAHs 양 57.33~68.19 mg/kg에서 62.78±1.75 mg/kg을 얻어 92.1~109.5%로 나타났다. 반면 초음파에 10% 디에칠 에테르용매를 사용한 경우 54.62±0.48 mg/kg로 80~95.3%의 가장 낮은 회수율을 나타내었다.

이성질체간의 회수율 차이는 chrysene과 benzo(k)fluoranthene이 SRM 범위를 초과하는 회수율을 나타내었으며, fluorene, phenanthrene, benzo(b)fluoranthene이 대부분 SRM 범위보다 낮게 나타났다. 이 물질을 제외한 나머지는 대부분 SRM 범위 내에 포함되었다.

3) 실험에 사용된 용매량과 추출시간은 가속용매추출장치를 이용한 방법에서 용매사용량 44 ml에 추출시간 24분이 소요되었으며, 초음파를 이용한 방법에서는 250 ml에 30분이, 썩시렛에서는 250 ml에 18시간이 소요되어 실험결과에 관계없이 단순히 추출시간과 용매사용량만으로 우수한 방법을 선정한다면 가속용매추출장치, 초음파, 썩시렛순이었다.

이상의 결과에서 매트릭스가 복잡한 대기 중의 PAHs를 석영섬유여지에 채취하여 분석할 경우 외부표준법보다는 내부표준법을 사용할 경우 농도에 대한 특별한 보정 없이 산정하여도 별 무리가 없음을

확인할 수 있었다. 또한 여러 분석방법 중에서 가속용매추출장치에 10% 디에칠 에테르용매를 사용할 경우 추출효율 면과 재현성 등에서 타방법과 비교시 손색이 없을 뿐 아니라 사용된 용매량, 용매의 독성, 추출시간 등에 있어서도 우수한 방법으로 확인되었다.

참 고 문 헌

- 김성천(1996) 수원지역 PM-10 중 PAH의 농도변화에 관한 연구, 한국대기보전학회지, 12(3), 341-350.
- 한화진(1994) 유해대기오염물질 규제에 관한 국내 대응방안 연구, 한국환경기술개발원, 252-253.
- 환경부(1997) 대기오염물질의 위해성 평가 및 관리기술.
- 일본대기환경학회(1997) 특집호, 32, 1-140.
- Arey, J., B. Zielinska, R. Atkinson, and A.M. Winter (1986) 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.
- Badger, G.M.(1962) Nat. Cancer Inst. Monogr., 9, 1-16.
- Balaban, A.T.(1976) *Chemical Application of Group Theory*, Academic Press, New York, 120 pp.
- Blumer, M.(1976) Sci. Am., 234, 35-45.
- Chandra Venkataraman, James M. Lyons, and Sheldon K. Friedlander (1994) Environ. Sci. Technol., 28(4), 555-562.
- Commins, B.T. and L. Hampton (1976) Atmos.Environ., 10, 561-562.
- Dionex Corporation (1994) Extraction of PAHs from Environmental Samples by Accelerated Solvent Extraction (ASE).
- Fan, Z., R.M. Kamens, J. Hu, and S. Mcdow (1996) Photostability of nitro-PAHs of combustion soot particles in sunlight, Environ. Sci. Technol., 30 1358-1364.
- Junge, C.E. (1997) Basic considerations about trace constituents in the atmosphere as related to the fate of global pollutants. Adv. Environ. Sci. Technol., 8(1), 7-25.
- Olaf, P. Heemken, Norbert Theobard, and Bernd W. Wenzlawiak (1997) Comparison of ASE and SFE with Soxhlet, Sonication, and Methanolic Saponification Extractions for the Determination of Organic Micropollutants in Marine Particulate Matter, Anal. Chem. 69, 2171-2180.
- U.S. EPA (1997) Federal Register, Compendium Method

- TO-13A, EPA/625/R-96/010b.
- U.S. National Academy of sciences (1983) PAH-Evaluation of Sources and Effects, 477.
- Wild, S.R., K.C. Jones, and A.E. Johnston (1992) The polynuclear aromatic hydrocarbon (PAH) content of herbage from a long-term grassland experiment, *Atmos. Environ.*, 26(7), 1299-1307.
- Yamasaki, H., K. Kuwata, and H. Miyamoto (1982) Effects of ambient temperature on aspects of airborne polycyclic aromatic hydrocarbons *Environ. Sci. Tech.*, 16(2), 189-194.
- Zander, M. (1983) Physical and chemical properties of polycyclic aromatic hydrocarbons. Marcel Dekker, New York, 1-25.