

대기 중 PAHs의 입경별 가스/입자 분배평형에 관한 연구

박진수 · 이동수* · 김종국†**

전주지방환경청 측정분석과 · *서울대학교 환경대학원 · **전북대학교 화학물질안전관리연구센터

(2005년 7월 4일 접수, 2005년 12월 8일 채택)

Gas/particle Partitioning of PAHs Segregated with Particle Size in Equilibrium States

Jin-Soo Park · Dong-Soo Lee* · Jong-Guk Kim†**

Jeonju Regional Environmental Office, Monitoring and Analysis Division

*Graduate School of Environmental Studies, Seoul National University

**Center for Chemical Safety Management, Chonbuk National University

ABSTRACT : When gas/particle partitioning of PAHs in the atmosphere approached an equilibrium state, the slope of linear regression between gas/particle partitioning coefficient($\log K_p$) and subcooled liquid vapour pressure($\log P^0_L$) was -1. But it was alleged that the slope of equilibrium state might not be -1 in real atmospheric environment due to heterogeneous characteristics of particulate matter. In this study, it would be found if gas/particle partitioning of PAHs segregated with particle size in equilibrium state was based on the hypothesis mentioned above. We have calculated the slopes of $\log K_p$ v.s. $\log P^0_L$ after collecting 10 set samples which consisted of particulate and vaporous phases. The slope was close to -1 in equilibrium states. But despite of equilibrium state, all slopes segregated with particle size were not close to -1 and those were gentler with larger particle size. The difference of slopes in equilibrium states was almost against the assumption of gas/particle partitioning theory. When the gas/particle partitioning was due to adsorption, the desorption enthalpy was different in each particle size. When it was absorption, the activity coefficient was different. The difference of desorption enthalpy and activity coefficient in each particle size indicate the heterogeneous characteristics of the bulk particle. This may be the reason for slope variation with particle size even though in an equilibrium state.

Key Words : PAHs, Gas/particle Partitioning, Particle Size, Equilibrium State

요약 : 대기 중 PAHs의 가스/입자 분배반응이 평형상태일 때 가스/입자분배계수($\log K_p$)와 각 화합물의 증기압($\log P^0_L$)과 선형식의 기울기가 -1이라는 것이 지금까지 알려진 사실이었다. 그러나 실제 대기에서 일어나는 가스/입자 분배와 차이를 보이는 현상에 대한 연구가 진행되면서 대기 입자의 불균일성 및 입자특성의 차이로 평형상태일 때 가스/입자 분배계수와 증기압과 기울기가 -1이 되지 않을 수도 있다는 주장이 제기되었다. 따라서 본 연구에서 이러한 가설을 토대로 대기 입자의 입경 크기에 따라 시료를 채취하여 평형상태일 때 입경의 크기에 따른 가스/입자 분배를 연구하였다. 대기 중 PAHs의 분배평형상태를 추정하기 위해 High-volume air sampler에서 채취된 입자와 가스를 이용하여 분배계수와 증기압을 구하고 이때 기울기가 -1에 가까운 시료를 평형상태에 있는 시료로 간주하였다. 그러나 평형상태에 해당하는 시료 중 같은 날 동시에 채취한 입경별 입자를 이용하여 각 입경 크기에 따라 분배계수와 증기압의 기울기를 계산한 결과에서는 평형상태일지라도 입경크기에 따라 동일한 기울기를 갖지 않고 입자가 커질수록 기울기가 완만해지는 현상을 나타내었다. 이러한 현상을 규명하기 위해 가스/입자 분배 반응의 두 가지 기작에 대하여 평형상태일 때 기울기가 -1이라는 결과를 도출하기 위해 가정했던 조건에 대하여 검토하였다. 그 결과 가스/입자 분배가 흡착이 주 반응이라 가정했을 때 입자의 크기에 따라 탈착엔탈피 변화량에 차이가 있었으며, 흡수인 경우에는 입자간의 활성계수의 차이를 간접적으로 확인할 수 있었다. 이는 평형상태일 경우에도 입자의 크기에 따라 가스/입자 분배평형에 이르는 정도가 다른 것으로 판단된다. 또한 가스/입자 분배 반응 현상을 규명하기 위해서는 입자의 크기를 고려함으로써 그 현상을 좀 더 명확히 밝힐 수 있을 것으로 판단된다.

주제어 : PAHs, 가스/입자 분배, 입자 크기, 평형상태

1. 서론

대기 중 PAHs(Polycyclic Aromatic Hydrocarbons)가 환경 매체로 이동할 때 이들의 거동은 존재형태에 따라 달라지게 된다. 가스상 PAHs는 토양이나 수체로 분배평형, 흡성침착

등으로 인하여 이동하게 된다. 반면 입자상 PAHs는 건성침착, 습성침착 등 주로 침착의 형태로 이동하게 되며 PAHs가 결합된 입자의 크기에 따라 침강속도가 달라지기도 한다. 따라서 대기 중 PAHs의 가스/입자 분배는 PAHs의 환경 중 거동을 결정하는 중요한 인자로 작용하게 된다.¹⁾

대기 중 입자에 결합된 농도를 $C_p(\text{ng}/\text{m}^3)$, 가스상태의 농도를 $C_g(\text{ng}/\text{m}^3)$, TSP농도를 $\text{TSP}(\mu\text{g}/\text{m}^3)$ 이라 하면, 가스/입자 분배 계수 K_p 는 다음과 같이 정의할 수 있다.²⁾

† Corresponding author

E-mail: kjongguk@chonbuk.ac.kr

Tel: 063-270-2448

Fax: 063-270-2449

$$K_p (m^3 / ug) = \frac{C_p / TSP}{C_g} \quad (1)$$

K_p 를 흡착모델에 적용하여 변환하면 다음과 같이 된다.

$$K_p = \frac{a_{TSP} N_s R T e^{(\Delta H_d - \Delta H_v) / RT}}{P_L^o} \quad (2)$$

이때 a_{TSP} 는 TSP의 표면적, N_s 는 흡착면적의 농도(mol/cm²), ΔH_d , ΔH_v 는 탈착, 휘발 엔탈피 변화량(kJ/mol), P_L^o 는 과냉 각액체증기압(Pa), T 는 온도(K), R 는 기체상수이다.

또한 흡수모델에 적용하여 변환하면 다음과 같이 된다.

$$K_p = \frac{f_{om} RT}{(MW)_{om} \xi_i P_{L,i}^o 10^3} \quad (3)$$

이때 f_{om} 은 TSP 중 유기물질의 분율, $(MW)_{om}$ 은 유기물질의 분자량, ξ_i 는 유기물질 중의 화합물 i의 활성계수이다.

이 두 식(식 (2)와 (3))에 모두 양변에 로그를 취하면,

$\log K_p = m_p \log P_L^o + b_p$ 의 형태로 되어 기존의 가스/입자 분배에 관한 연구에서는 PAHs의 물리화학적 특성에 중점을 두어 증기압이 가스/입자 분배를 해석할 수 있는 중요한 인자로 여겨져 왔다.

또한 흡수모델을 이용하면 다음과 같은 식을 나타낼 수 있으며,

$$\log K_p = m_k \log K_{oa} + b_k \quad (4)$$

옥탄올/물 분배계수($\log K_{oa}$)에 의한 해석이 가스/입자 분배를 보다 현상에 가깝게 해석 할 수 있는 것으로 보고되고 있다.^{1,3,4)} 그러나 이러한 연구노력에도 불구하고 대기 중 가스/입자 분배현상을 설명하기에는 충분하지 않았으며, 심지어 평형상태에서도 $\log K_p$ vs $\log P_L^o$ 의 기울기(m_p)가 -1이 되지 않는 때도 있었다.⁵⁾ 이러한 문제점에 대하여 좀더 명확히 해석하기 위해서는 결합되어지는 입자의 특성을 고려해야만 하며, 흡착모델에서는 $\Delta H_d - \Delta H_v$ 그리고 흡수모델에서는 활성계수(ξ_i)에 대한 해석이 요구되어지고 있다.^{6~8)}

지금까지 대기 입자의 특성에 대한 연구 결과는 거의 찾아 볼 수 없으며, 다만 Goss and Schwarzenbach⁷⁾에 의해 흡착제에 따른 화합물의 가스/입자 분배가 달라지는 현상을 실험을 통하여 규명된 바 있으나, 복잡하게 구성되어있는 환경 대기입자에 대한 직접적인 연구결과는 현재까지 보고되지 않고 있다.

따라서 본 연구의 연구에서는 대기 중 입자의 특성이 입경의 크기에 따라 달라진다고 가정하고 각 입경별 입자를 채취하여 평형상태에서 입자의 입경별 가스/입자 분배 현상을 규명함으로써 입자특성에 따른 가스/입자 분배를 해석하고자 한다.

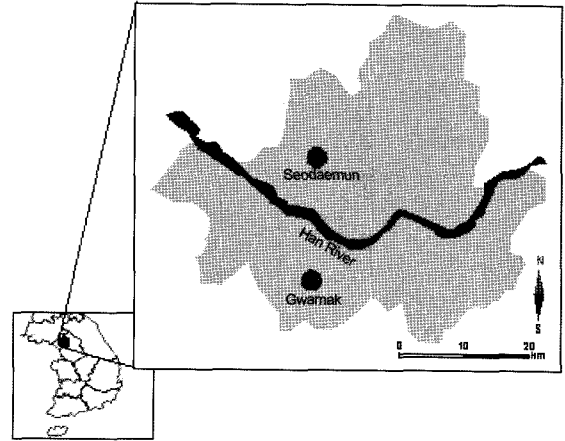


Fig. 1. Location of sampling sites in Seoul.

2. 시료채취 및 분석방법

2.1. 시료채취

서울 도심에 위치한 서대문구의 이화여자대학교의 높이 15 m 옥상과 서울 외곽에 위치하여 서대문구에 비해 대상 물질의 배출 오염원이 상대적으로 적을 것으로 예상되는 관악구의 서울대학교 16 m의 옥상에서 2002.11~2003.04까지 각각 5 set의 시료를 채취하였다(Fig. 1). 시료 채취 시에는 대기 입자와 가스를 채취하는 고용량 대기 시료채취기와 입경별 입자를 채취하는 MOUDI(micro-orifice uniform deposit impactor), CPRI(coarse particle rotary impactor)를 동시에 사용하였다. 고용량 대기 시료 채취기(HVAS; high volume air sampler, Kimoto사 및 Tisch Environment사)는 대기의 가스/입자 분배의 평형상태를 확인하고, 가스상 시료를 얻기 위하여 사용하였으며, 0.3 m³/min의 유량으로 연속 측정하였다. 또한 입자상 물질은 석영필터(Quartz Fiber Filter)를 사용하여 채취하였고, 가스상 물질은 폴리우레탄 재질의 재료(PUF: Poly-Urethane Foam)를 사용하여 채취하였다.

0.18~18 μ m에 해당하는 입자를 채취하기 위하여 다단식 충돌채취기(MOUDI: MSP Corporation)를 사용하였으며, 입자의 크기는 다음과 같이 8단계로 분리한다: >18(전분리기), 18~10, 10~5.6, 5.6~3.2, 3.2~1.8, 1.8~1.0, 1.0~0.56, 0.56~0.32, 0.32~0.18 μ m. 또한 다단식 회전 관성 충돌채취기(CPRI)는 A~D 스테이지로 구성되어 있고 A와 B 스테이지는 8.19 cm², C와 D 스테이지는 29.61 cm²의 채취면적을 가지고 있다. A & B 스테이지에 대하여 14.4 μ m, C & D 스테이지에서는 26.1 μ m의 이론적 공기역학경을 얻는다. 모든 대기 시료는 강우가 없는 날을 이용하여 1~3일간 동시에 가동하였다.

2.2. 분석방법

분석대상 PAHs 화합물은 Fluorene(F), Phenanthrene(Phe), Anthracene(Ant), Fluoranthene(Flth), Pyrene(Py), Benzo[a]anthracene(BaA) 및 Chrysene(Chr)의 7종으로 ASE(Accelerated

Solvent Extraction, DIONEX ASE-200) 장치를 이용하여 추출하였다.⁸⁾ 분석 방법의 효율을 보기 위하여 추출 시 정제 용 내부 표준물질(d_{10} -Phenanthrene, d_{12} -Chrysene, d_{12} -Perylene)을 주입하였다. 추출액을 탈수한 후 회전 증발 농축기 및 질소 농축기를 이용하여 약 1 mL까지 농축하여 컬럼 정제를 위한 시료로 사용하였다. PAHs 정제는 190°C에서 24시간 동안 활성시킨 후 정제수를 4% 함수시킨 실리카겔(Merck Co.) 4 g을 충전시킨 액체 크로마토그래프 컬럼을 이용하였다. n-헥산으로 컬럼을 세정한 후, 시료를 컬럼에 주입하여 50% 디클로로메탄/n-헥산 25 mL로 PAHs를 용출시킨 후 농축하여 정량용 내부 표준물질(d_{10} -Fluorene, d_{10} -Pyrene)을 주입하여 GC/MSD(HP6890/5973)에 의해 SIM mode로 분석하였다.

2.3. 정도관리

분석상의 정확도(회수율)와 정밀도(편차)를 분석하기 위해 공시료와 주입시료 그리고 중복주입시료를 이용하여 정확도와 정밀도를 검정하였다. PAHs는 모든 화합물에 대해서 100 ng를 주입한 후 실제 시료와 같은 방법으로 추출, 정제 및 농축과정을 거쳐 분석을 실시 한 결과 70~115%의 높은 정확도를 보였다. 또한 정밀도는 모든 화합물에 대해 10% 이하의 매우 양호한 결과를 얻었다. 일정한 시료 측정 간격마다 5단계의 검량선용 표준용액의 중간 농도를 측정하여 분석 초기에 작성한 검량선과의 편차(% drift, % difference)를 구하였으며 이 때 구해진 편차가 ±15% 이상이 되면 다시 검량선을 작성하였다. 시료 채취 시 breakthrough에 대한 평가는 일반적으로 하단의 PUF의 농도가 상단에 비해 1/2이상의 농도가 검출되면 breakthrough가 일어난 것으로 판단한다.⁹⁾ 본 연구에서 가스/입자 분배 계수를 계산하기 위해 사용된 7개 화합물에 대하여 breakthrough 평가를 하였으며, 그 결과 BaA를 제외하고 나머지 화합물에 대해서는 하단의 PUF에서 PAHs가 검출되지 않았거나 1/2 미만으로 검출되었다. 또한 BaA의 경우에도 상단의 농도가 0.002 ng/m³, 하단의 농도가 0.003 ng/m³로 상단의 PUF가 PAHs의 흡착용량을 넘어서 PUF로 이행했다고 보기에는 매우 낮은 농도로 나타났다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 가스/입자 분배 평형

가스/입자 분배 계수를 산출하기 위하여 대기시료 채취 시 사용된 고용량 대기시료 채취기의 PUF에서 채취된 시료를 가스상, QFF에 포집된 시료를 입자상으로 간주하였고, 가스/입자 분배계수를 계산하였다. 각 PAHs의 온도에 따른 증기압은 Mackay¹⁰⁾가 보고한 식을 이용하였다.

$$\ln\left(\frac{p_L}{p_s}\right) = 6.8\left(\frac{T_m - T}{T}\right) \tag{5}$$

Table 1. The slope(m_p), intercept(b_p) and determination coefficient(r^2) of $\log K_p$ vs $\log P_L^o$ at GA and SDM sites

Sampling date	GA			SDM		
	m_p	b_p	r^2	m_p	b_p	r^2
02/11/16-11/24	-1.06	-3.43	0.92			
02/11/30-12/03	-1.15	-3.31	0.94	-1.01	-3.97	0.96
02/12/27-03/01/01	-1.00	-2.66	0.97			
03/01/06-01/09				-1.22	-3.61	0.94
03/02/12-02/15	-1.03	-2.82	0.95	-0.77	-3.45	0.96
03/03/10-03/13	-1.10	-3.35	0.94	-0.82	-3.79	0.97
03/04/02-04/05				-0.75	-3.59	0.94
Mean±SD	-1.07±0.06	-3.11±0.35		-0.91±0.20	-3.68±0.20	

여기서 T_m 는 화합물의 녹는점의 온도(K), P_L 은 액체포화 증기압(Pa)이며, P_s 는 고체증기압(Pa)이며, 사용되는 인자의 값은 Mackay¹¹⁾가 산출한 자료를 이용하였다.

$\log K_p$ 와 $\log P_L^o$ 이 흡착과 흡수 모델에서 모두 선형적인 관계가 성립하며 이때의 기울기가 -1일 때 평형상태에 해당한다. 시료 중 가스/입자 분배가 평형상태에 해당하는 지를 보기 위하여 $\log K_p$ vs $\log P_L^o$ 의 기울기를 산출하여 Table 1에 나타내었다.

관악지역(GA)에서는 5개 시료 모두 기울기가 -1에 가까운 평형상태로 나타났으나, 서대문지역은 5개 중 2개의 data만이 평형상태를 보였다. 반면 평형에 이르지 못하는 서대문지역(SDM)의 기울기는 -0.75 ~ -0.82로 평형상태에 비해 완만한 기울기를 보였다.

3.2. 평형상태의 입경별 가스/입자 분배

각 입자의 입경별 가스/입자 분배 계수를 MOUDI와 CPRI에서 채취된 각 입경별 PAHs의 입자상 농도와 PUF에 흡착된 가스상 농도를 이용하여 다음 식으로 계산하였다.

$$K_{p,i} = \frac{[C_{p,i} / PM_i]}{C_g} \tag{6}$$

여기에서 $C_{p,i}$ 는 입자에 결합된 입경별 PAHs의 각 화합물의 농도이고, PM_i 는 입경별 입자의 농도, C_g 는 하이볼륨에 어 샘플러의 PUF에 흡착된 농도이다.

가스/입자 분배의 평형은 입자에 결합되는 기작이 흡착일 경우, 단위 표면적당 흡착점의 총수와 탈착 엔탈피와 휘발 엔탈피의 차가 일정하다고 가정하여 $\log K_p$ vs $\log P_L^o$ 의 기울기가 -1인 때를 말한다. 반면 주 기작이 흡수일 경우, 활성계수(ξ)가 일정하다고 가정하여 $\log K_p$ vs $\log P_L^o$ 의 기울기가 -1인 때, 또는 화학물질군 내에서 ξ/ξ_{om} 이 일정하다고 가정하여 $\log K_p$ vs $\log K_{oa}$ 의 기울기가 1일 때를 말한다. 입자에 결합되는 기작이 흡착과 흡수 중 어느 기작이 주 기작 인지는 아직 밝혀지지 않았다. 그러나 최근 이루어진 많은 연구에서 대기 중에서 일어나는 가스/입자 분배의 상당부분이 입자의 유기물과 주위의 가스상 사이에서 일어난다고 보

고하고 있으며,^{1,3,4)} 이 경우 흡착제에 따른 화합물의 활성계수가 일정하지 않기 때문에 평형을 이룬다 하더라도 기울기가 -1이 되기는 원칙적으로 어렵다는 연구결과가 보고되고 있다.⁶⁾ 이는 가스상의 화합물이 특정 매질에 결합할 때 그 매질에서 화합물의 활성도에 따라 결합하는 정도에 차이가 있음을 의미한다.

따라서 본 연구에서는 PAHs가 대기 중에서 가스/입자 분배 반응을 할 때 다음과 같은 현상을 가정하였다.

먼저 대기 중에서 PAHs가 가스/입자 분배 반응을 할 때 $\log K_p$ vs $\log P_L^0$ 의 기울기가 -1에 가까운 상태를 평형상태로 가정한다. 두 번째로 가스/입자 분배 반응은 대기 입자의 특성에 따라 반응의 정도가 달라진다. 또한 대기 입자가 균일하다고 볼 수 없으므로 대기의 입자 특성이 입자의 입경에 따라 달라진다고 가정하였다.

이와 같은 가정 하에 평형상태에 해당하는 기울기가 -1에 가까운 관악과 서대문지역의 시료($n=7$)에 대하여 가스/입자 분배계수를 입경별로 검토하였다.

그 결과, 입자의 입경이 작은 0.18~18.0 μm 의 입자에서는 화합물의 증기압에 따른 분배계수(K_p)값의 편차가 커지는 것으로 나타났고, 입경이 큰 14.6~100 μm 의 입자에서는 상대적으로 화합물의 증기압에 따른 분배계수의 편차가 작은 결과를 얻었다(Fig. 2). 이러한 결과는 입경에 따라 $\log K_p$ vs $\log P_L^0$ 의 기울기가 서로 달라짐을 의미하며, 총 입자상과 가스상이 평형을 이루고 있다 하더라도 총 입자를 구성하는 개별 입자에서는 비평형 상태를 의미하는 결과이다. 이러한 현상을 좀 더 구체적으로 살펴보기 위하여 가스/입자 분배가 평형을 이뤘을 때와 비평형 상태일 때의 $\log K_p$ vs $\log P_L^0$ 의 기울기(m_p)를 각각 입자의 GMD(Geometric Mean Diameter) 함수로 나타내었다(Fig. 3).

그 결과, 평형상태일 때 기울기는 입경의 함수로 입경이 작을수록 증가하는 것으로 나타났고 회귀식은 다음과 같이 표현되었다.

$$m_p = 0.23 \log GMD - 0.999 (r^2 = 0.91, p < 0.0001) \quad (7)$$

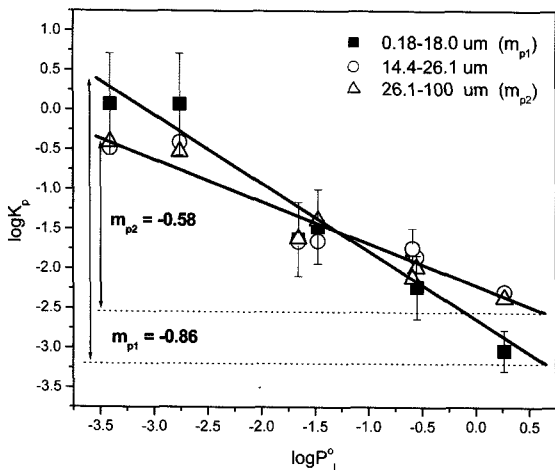


Fig. 2. The plot of $\log K_p$ vs $\log P_L^0$ of the data collected from GA site for Dec. 27, '02~Jan. 01, '03.

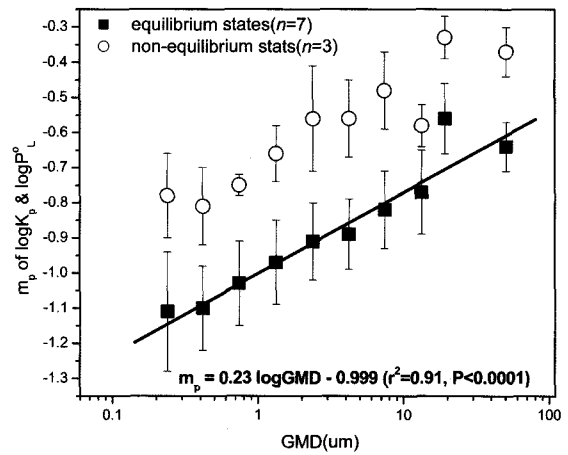


Fig. 3. The plot of m_p ($\log K_p$ & $\log P_L^0$) vs. particulate GMD in the equilibrium states.

이러한 결과는 조대입자로 갈수록 증기압이 낮은 화합물은 상대적으로 입자 결합력이 떨어짐으로 인해 분배계수가 작아지고, 높은 증기압을 갖는 화합물은 상대적으로 입자 결합력이 증가하여 분배계수가 커지기 때문인 것으로 해석될 수 있다. 만약 대기 중 PAHs의 가스/입자 분배가 기존의 이론에 부합되는 현상을 보일 경우 입자의 크기에 관계없이 입자크기에 따른 모든 기울기(m_p)가 -1에 가까워야만 한다. 또한 입자의 크기가 입자의 특성을 나타내는 지표가 아니라면 입자의 크기에 따른 기울기(m_p)의 변화가 일정하게 변하는 현상을 설명할 수 없을 것이다.

3.3. 흡착에 의한 입경별 가스/입자 분배 해석

입자의 입경에 따른 입자 특성을 해석하기 위하여 가스/입자 분배 반응이 주로 흡착에 의해 이루어져 $N_s e^{(\Delta H_d - \Delta H_s) / RT}$ 이 일정하다고 가정했을 때 기울기가 -1이며, 이때 기울기에 변화를 줄 수 있는 변수는 탈착엔탈피 변화량(ΔH_d)이다.

Yamasaki 등¹²⁾이 제안한 바에 따르면 $\log K_p$ 와 온도($1/T$)는 다음과 같이 일정한 선형성을 갖는다.

$$\log K_p = m_i / T + b \quad (8)$$

이때 기울기(m_i)는 탈착엔탈피 변화량과 관계가 있으며 공식은 다음과 같다.

$$m_i = \frac{\Delta H_d}{2.303R} \quad (9)$$

따라서 각각의 입자에 대해 입경별 탈착 엔탈피의 변화량을 추정하기 위하여 입경에 따른 Phe, Flth, Py의 온도의 존성을 Yamasaki 방정식을 통하여 기울기(m_i)를 산출하였고 그 결과를 Table 2에 나타내었다.

입경의 크기(GMD)가 7.48, 19.39 μm 의 입자에서는 온도에 대한 상관성이 통계적으로 유의하지 않았으나, 나머지 입자에서는 입경별 가스/입자 분배가 온도에 따른 상관성이 나타났으며, 온도가 낮을수록 입자결합이 커지는 것으로 나타났다.

Table 2. The slope(m_i) and regression coefficients(r^2) for $\log K_p$ vs. $1/T$ with particle size($n=7$)

Size(μm)	GMD(μm)	Phenanthrene			Fluoranthene			Pyrene		
		m_i	r^2	p^a	m_i	r^2	p	m_i	r^2	p
0.18-0.32	0.24	7079	0.57	<0.05	7047	0.60	<0.05	7641	0.58	<0.05
0.32-0.56	0.42	7835	0.64	<0.05	7806	0.73	<0.05	8191	0.71	<0.05
0.56-1.0	0.75	9276	0.77	<0.01	8963	0.80	<0.01	9420	0.76	<0.01
1.0-1.8	1.34	8868	0.71	<0.05	8752	0.73	<0.05	9308	0.70	<0.05
1.8-3.2	2.40	7049	0.67	<0.05	6941	0.65	<0.05	7356	0.63	<0.05
3.2-5.6	4.23	7183	0.64	<0.05	7161	0.59	<0.05	7426	0.54	N.S.
5.6-10	7.48	6960	0.49	N.S. ^b	6455	0.49	N.S.	7022	0.50	N.S.
10-18	13.42	8038	0.74	<0.05	7178	0.66	<0.05	6557	0.55	N.S.
14.4-26.1	19.39	3963	0.09	N.S.	4880	0.16	N.S.	6249	0.20	N.S.
26.1-100	51.09	1917	0.17	N.S.	3388	0.71	<0.05	4591	0.71	<0.05

^a: significant level, ^b: statistically not significant

이러한 결과를 토대로 기울기(m_i)를 이용하여 입자의 입경별 탈착엔탈피 변화량을 추정하여 Table 3에 나타내었다.

입경의 크기가 0.18~1.8 μm 범위의 작은 입자는 입경이 커질수록 탈착엔탈피가 커지는 것으로 나타났다. 1.8~10 μm 범위의 입자는 입경에 관계없이 탈착엔탈피가 일정하고, 10 μm 이상의 입자에서는 급격히 탈착엔탈피가 낮아지는 것으로 나타나 입자의 크기에 따른 입자결합력이 달라짐을 확인할 수 있었다. Flth의 경우 입경의 범위가 0.18~1.8 μm 인 구간에서는 탈착엔탈피가 135 kJ/mol에서 168 kJ/mol로 증가하고 1.8~10 μm 범위에서는 평균 133 kJ/mol로 일정하며 26.1~100 μm 범위에서 65 kJ/mol로 낮아졌다.

일반적으로 입자의 입경이 0.1~2.0 μm 작은 범위에 해당하는 구간의 입자를 accumulation mode 입자라 한다. 이들은 입자의 형성과정이 초기 발생원에서 배출되어 점차 시간이 지남에 따라 입자가 점점 커지는 입자를 의미한다. 이 구간의 입자는 입자의 크기가 클수록 대기 중에서 활동 기간이 길었음을 나타낸다. 발생원에 배출될 당시의 가스상 PAHs와 입자 사이의 가스/입자 분배가 가스/액체의 분배에 가깝고, 시간이 지날수록 가스/입자 분배에 가까워진다고 가정하면 accumulation mode 구간 내에서 탈착엔탈피는 입자가 커질수록 입자에서 PAHs가 제거될 때 좀 더 많은 에너지가 필요할 것이다.⁷⁾ 한편 입경이 2.0~10 μm 인 조대입자 구간에서는 주로 자동차, 실트질 토양, 꽃가루, 비산재 등과 같이 주로 유기탄소를 함유하는 입자들로 구성되어 있다.¹³⁾ 따라서 이 구간에서 대기 입자는 PAHs의 흡착이 쉽고, 증력침강과 재비산으로 인하여 입자표면에 PAHs가 다층으로 흡착되어 있다.¹⁴⁾ 반면, 입자의 크기 10 μm 이상의 조대입자 구간은 주로 해양입자나 사질성분의 토양입자가 주로 구성하기 때문에 입자의 매트릭스 구조가 간단하고, 단일 흡착되어 있을 가능성이 매우 높다. 따라서 흡착과 탈착이 작은 입경을 갖는 입자에 비해 보다 자유로워 탈착엔탈피의 변화량이 작은 것으로 판단된다. 입자 입경에 따른 PAHs의 탈착엔탈피의 차이는 입경에 따라 입자 특성이 다르다는 것을 의미하며, 이러한 입자의 특성이 각 입경별 가스/입자 분배에 영향을 주었을 것으로 판단된다.

Table 3. The comparison of desorption enthalpy(ΔH_d) for selected PAHs with particle size

Size(μm)	GMD(μm)	unit: kJ/mol		
		Phenanthrene	Fluoranthene	Pyrene
0.18-0.32	0.24	136	135	146
0.32-0.56	0.42	150	149	157
0.56-1.0	0.75	178	172	180
1.0-1.8	1.34	170	168	178
1.8-3.2	2.40	135	133	141
3.2-5.6	4.23	138	137	142*
5.6-10	7.48	133*	124*	134*
10-18	13.42	154	137	126*
14.4-26.1	19.39	76*	93*	120*
26.1-100	51.09	37*	65	88

^a: geometric mean diameter of particle, *: statistically not significant

3.4. 흡수에 의한 입경별 가스/입자 분배 해석

입경별 입자의 가스/입자 분배가 흡수에 의해 주로 일어난다고 가정하고, 기존의 흡수 모델을 적용하면 활성계수(ξ)가 모든 입자에 동일한 값을 갖는 경우, 평형상태에서 입경에 따른 가스/입자 분배의 기울기 차이는 일어나지 않고 일정한 기울기를 갖게 된다. 그러나 입경에 따른 기울기 변화가 생기는 경우, 입자에 따른 ξ 값에 따라 가스/입자 분배가 달라질 것이다. Goss and Schwarzenbach⁶⁾는 화합물에 따른 흡착체의 활성계수가 변화하는 경우, $\log K_p$ vs $\log P_L^0$ 의 plot에서 data는 분산되거나 기울기는 -1을 벗어나게 되고, 또한 data가 분산되지 않고 일정한 기울기를 갖기 위해서는 $\log \xi$ vs $\log P_L^0$ 사이에 상관관계를 보여야만 한다고 보고하였다. 이러한 경우 다음과 같은 식이 성립한다.⁶⁾

$$\log \xi_i = s \log P_L^0 + C \quad (10)$$

여기에서 s 와 c 는 상수이다.

또한 흡수모델에서 활성계수(ξ)가 상수가 아니라면 평형상태에서 다음과 같은 식으로 변형될 수 있다.

$$\log K_p = -\log P_L^0 - \log \xi_i + C \quad (11)$$

또한 식 (10)을 식 (11)에 대입하면 다음과 같다.

$$\log K_p = -(1+s)\log P_L^0 + C \quad (12)$$

대기 입자 내에서 화합물의 활성계수(ξ)는 열역학적으로 입자 표면의 용액층에 용해된 반휘발성유기화합물(SOCs: Semi-volatile Organic Compounds)의 비이상적인 정도(non-ideality)를 나타내는 지표이다. 따라서 SOC의 활성계수는 대기 입자내의 유기물 층의 구성성분에 따라 달라진다.¹⁵⁾ 또한 대기 입자는 그 자체가 균일하게 이루어져 있지 않고 각 입자의 크기에 따라 발생원이 다르므로 입자크기에 따라서 입자의 유기물 층의 구성성분도 다를 것이다. 따라서 입경이 입자의 특성을 나타내는 간접적인 지표이고, 입경의 크기가 활성계수(ξ)의 변화와 상관성이 있다고 가정하면 $\log K_p$ vs $\log P_L^0$ 의 기울기(m_p)는 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$m_p = -(1+s) \propto \log GMD \text{이므로,}$$

$$m_p = a \log GMD + b \quad (13)$$

식 (13)은 입자의 입경별 가스/입자 분배로 나타낸 식 (7)과 동일한 것으로 입경에 따른 가스/입자 분배가 흡수로 이뤄지고 있다면, 입경에 따른 화합물 활성계수가 달라짐을 의미하며, 이것은 입경에 따른 입자 특성의 차이가 가스/입자 분배에 영향을 미치는 것을 의미한다. 또한

$$-(1+s) = 0.23 \log GMD - 0.999 \text{에서, } -1 \approx -0.999 \text{이므로}$$

$$s = -0.23 \log GMD$$

즉, 입경에 따른 $\log K_p$ vs $\log P_L^0$ 의 기울기(m_p)는 입자의 특성함수인 활성계수(ξ)에 따라 변하고, 그 변화율은 $-0.23 \log GMD$ 만큼 변화됨을 알 수 있다.

따라서 지금까지 흡수기작으로 입자결합을 설명하는데, 활성계수(ξ)이 일정하다는 가설은 재고의 필요성이 있다고 판단된다. 기존의 연구결과에서도 PAHs의 가스/입자 분배가 도심과 외곽에서 그 지역의 입자특성에 따라 달라지는 현상을 보인 바 있고,⁷⁾ $\log K_p$ vs $\log P_L^0$ 의 기울기가 -1보다 완만해지는 것을 해석하기 위해서는 대기 입자의 특성을 고려해야 한다는 연구결과도 있다.⁹⁾

이상의 결과로부터 가스/입자 분배 현상을 보다 정확하게 설명하기 위해서는 화합물이 결합하는 입자의 특성도 고려되어야 한다.

4. 결론

본 연구에서는 대기 중 PAHs의 가스/입자간 분배 평형상태에서 대기 입자의 크기에 따라 가스/입자 분배 현상을 살펴보았으며, 그 결과 입자의 크기에 따라 분배현상이 달라짐을 확인하였다. 즉, PAHs의 가스/입자 분배는 대기 입자의 크기가 커질수록 화합물의 증기압에 따른 분배계수의 변화

즉, $\log K_p$ vs $\log P_L^0$ 의 기울기가 완만해 짐을 확인하였다.

또한 대기 입자의 크기에 따라 분배 현상이 서로 다른 원인을 해석하기 위하여 가스/입자 분배 기작을 흡착과 흡수 기작으로 나뉘어 고찰하였다. 그 결과, 가스/입자 분배가 흡착이 주 반응이라 가정했을 때 입자의 크기에 따라 PAHs의 탈착엔탈피 변화량에 차이가 있었으며, 흡수인 경우에 있어서도 입자내의 PAHs의 활성계수 차이를 확인할 수 있었다. 이는 평형상태일 경우에도 입자의 크기에 따라 가스/입자 분배평형에 이르는 정도가 다를 수 있음을 의미하는 것이다. 따라서 가스/입자 분배 반응 현상을 규명하기 위해서는 입자의 크기를 고려함으로써 그 현상을 좀 더 명확히 밝힐 수 있을 것으로 판단된다.

참고 문헌

1. Lohmann, R., Harner, T., Thomas, G. O., and Jones, K. C., "A comparative study of the gas-particle partitioning of PCDD/Fs, PCBs, and PAHs," *Environ. Sci. Technol.*, **34**, 4943~4951(2000).
2. Pankow, J. F., "Review and comparative analysis of the theories on partitioning between the gas and aerosol particulate phases in the atmosphere," *Atmos. Environ.*, **21**, 2257~2283(1987).
3. Harner, T. and Bidleman, T. F., "Octanol-air partition coefficient for describing particle/gas partitioning of Aromatic compounds in urban air," *Environ. Sci. Technol.*, **32**, 1494~1502(1998).
4. Finizio, A., Mackay, D., Bidleman, T. F., and Harner, T., "Octanol-air partition coefficient as a predictor of partitioning of semi-volatile organic chemicals to aerosols," *Atmos. Environ.*, **31**, 2289~2296(1997).
5. Simcik, M. F., Franz, T. P., Zhang, H., and Eisenreich, S. J., "Gas-particle partitioning of PCBs and PAHs in the Chicago urban and adjacent atmosphere: States of equilibrium," *Environ. Sci. Technol.*, **32**, 251~257(1998).
6. Goss, K. U. and Schwarzenbach, R. P., "Gas/solid and gas/liquid partitioning of organic compounds: critical evaluation of the interpretation of equilibrium constants," *Environ. Sci. Technol.*, **32**, 2025~2032(1998).
7. Gustafson, K. E. and Dickhut, R. M., "Particle/gas concentrations and distributions of PAHs in the atmosphere of Southern Chesapeake Bay," *Environ. Sci. Technol.*, **31**, 140~147(1997).
8. 김종국, 김형섭, 이근희, "ASE 장치에 의한 대기시료 중 가스상 및 입자상 다이옥신 추출 효율 검토," *한국환경분석학회지*, **4**(1), 15~21(2001).
9. Cotham, W. E. and Bidleman, T. F., "Polycyclic aromatic hydrocarbons and polychlorinated biphenyls in air at an urban and a rural site near Lake Michigan," *En-*

- viron. Sci. Technol.*, **29**, 2782~2789(1995).
10. Mackay, D., Bobra, A., Chan, D. W., and Shiu, W. Y., "Vapor pressure correlations for low-volatility environmental chemicals," *Environ. Sci. Technol.*, **16**, 645~649(1982).
 11. Mackay, D., Shiu, W. Y., and Ma, K. C., *Illustrated Handbook of Physical-chemical Properties and Environmental Fate for Organic Chemicals, Volume II*, Lewis Publishers(1992).
 12. Yamasaki, H., Kuwata, K., and Miyamoto, H., "Effect of ambient temperature on aspects of airborne polycyclic aromatic hydrocarbons," *Environ. Sci. Technol.*, **16**, 189~194(1982).
 13. Mysliwiec, M. and Kleeman, M. J., "Source apportionment of secondary airborne particle matter in a polluted atmosphere," *Environ. Sci. Technol.*, **36**, 5376~5384(2002).
 14. Venkataraman, C., Thomas, S., and Kulkarni, P., "Size distributions of polycyclic aromatic hydrocarbons-gas/particle partitioning to urban aerosols," *J. Aerosol Sci.*, **30**, 759~770(1999).
 15. Chandramouli, B., Jang, M., and Kamens, R. M., "Gas-particle partitioning of semi-volatile organics on organic aerosols using a predictive activity coefficient model: analysis of the effects of parameter choices on model performance," *Atmos. Environ.*, **37**, 853~864(2003).