Vol. 31(2):189-198
DOI: 10.4217/OPR.2009.31.2.189

Ocean and Polar Research

June 2009

Article

안면도에서 대기 중 가스상 PAHs의 계절적 변동

안준건[1,2] · 임운혁[1*] · 심원준[1] · 김기범[2] · 김승규[3] · 이희일[4]

[1]한국해양연구원 남해연구소
(656-830) 경상남도 거제시 장목면 장목리 391
[2]국립경상대학교 해양환경공학과, 해양산업연구소
(650-160) 경상남도 통영시 인평동 445
[3]국립서울대학교 지구환경과학부
(151-742) 서울특별시 관악구 관악로 599
[4]한국해양연구원 해양환경 · 방제연구부
(425-600) 경기도 안산시 안산우체국 사서함 29

Seasonal Variation of Atmospheric Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) on Anmyeon Island

Joon Geon An[1,2], Un Hyuk Yim[1*], Won Joon Shim[1], Gi Beum Kim[2], Seung-Kyu Kim[3], and Hi Il Yi[4]

[1]South Sea Research Institute, KORDI
Geoje 656-830, Korea
[2]Department of Marine Environmental Engineering
Gyeongsang National University, Tongyeong 650-160, Korea
[3]School of Earth and Environmental Sciences
Seoul National University, Seoul 151-742, Korea
[4]Marine Environment & Pollution Prevention Research Department, KORDI
Ansan P.O. Box 29, Seoul 425-600, Korea

Abstract : Passive air samplers with polyurethane foam (PUF) disks were employed to determine seasonal gas phase variation of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in ambient air on Anmyeon island from March 2007 to January 2008. Sum of 13 PAHs ranged between 3.5 ng/m^3 and 27.6 ng/m^3. Total PAHs during the heating season was 6.2 times higher than non-heating season. The dominant PAHs components during sampling periods were low and middle molecular weight PAHs including phenanthrene, fluoranthene, pyrene and chrysene. Gas exchange fluxes of PAHs across the air-water interface of the Yellow Sea were calculated using a modified two-film exchange model. PAHs fluxes ranged from 196 ng/m^2/d net volatilization during summer to 3830 ng/m^2/d net absorption during winter. Passive air sampler provides a convenient and cost-effective tool for measuring averaged gas phase PAHs, which was successfully used for calculation of gas exchange flux of PAHs in the Yellow Sea.

Key words : passive air sampler, PAHs, gas exchange, flux, Yellow Sea

*Corresponding author. E-mail : uhyim@kordi.re.kr

1. 서 론

다환방향족탄화수소(Polycyclic aromatic hydrocarbons, PAHs)는 2개 이상의 방향족 고리(aromatic ring)로 이루어진 유기오염물질이며 주로 화석연료의 불완전 연소로 인해 대기 중으로 방출된다. 석탄 화력발전소, 석유화학제품 산업체, 자동차 배기가스, 거주지역의 난방 등 다양한 발생원으로부터 대기로 배출된 PAHs가 환경 매체로 이동할 때 이들의 거동은 존재 형태에 따라 달라진다. 대기 중 PAHs는 반휘발성 유기화합물(semi-volatile organic compounds, SVOCs)의 특성상 입자상과 가스상의 형태로 존재하며, 대기나 해류에 의해 장거리 이동하여 고위도 청정지역의 생태계에도 영향을 미친다. 또한 PAHs의 잔류성(persistent), 반휘발성(semivolatile), 소수성(hydrophobic)의 물리·화학적 특성은 대기와 수체사이를 순환하면서 장기간 환경에 영향을 미치게 된다(Franz et al. 1998; Vardar et al. 2002).

PAHs, PCBs(polychlorinated biphenyls), 유기염소계 농약류(organochlorine pesticide)와 같은 SVOCs는 대기와 수체 표면사이 경계면에서 침강, 상호간의 이동, 휘발성을 가진다. 대기에서 대부분 입자상으로 존재하는 고분자량 PAHs는 건식 침적과 습식 침적을 통해 수체 표면으로 유입되고, 대기 가스상과 수체 용존상에 존재하는 저분자량 및 중분자량 PAHs는 대기-수체 표면 사이에서 활발하게 기체 교환이 이뤄질 수 있다(Baker and Eisenreich 1990). 오대호에서 연구한 결과에 의하면 습식과 건식 침적보다 기체 교환에 의한 기여도가 높았으며(Baker et al. 1997), 체사피크만에서는 fluorene과 phenanthrene의 총 대기 부하량 중 기체 교환이 차지하는 비중이 각각 93%와 95%로 높게 조사되었다(Nelson et al. 1998). 따라서 대형 호수와 해양과 같은 수생 환경에서 기체 교환은 SVOCs의 농도, 물질교환, 지속시간을 조절하는 중요한 과정이다(Baker and Eisenreich 1990; Nelson et al. 1998).

전통적으로 대기에서 가스상 화합물질의 조사는 대용량 대기채취기(high volume air sampler, HVAS)를 이용하여 능동적으로 시료를 얻는 방법이다(Bidleman 1988). 하지만 HVAS의 경우 전원 공급이 원활하지 않은 장소에서는 작동이 불가능하고 장기간 여러 지역에서 동시에 모니터링이 수월하지 않은 단점이 있다. 계절에 따른 기상변화가 심하고 이벤트성 오염 물질 유입이 있는 지역은 단기간이나 일회성으로 조사된 자료를 대표 농도로 나타내기에 부족할 수 있다. 따라서 최근에는 전원공급이 어려운 산간지역이나 극지방에서도 사용할 수 있고, 여러 지역에서 동시에 조사가 가능하고, 조작이 쉬우며 상대적으로 저렴한 장점 때문에 semi-permeable membrane devices (SPMDs), XAD-based sampler, polyethylene-based sampling devices (PSDs), polyurethane foam (PUF) sampler와 같은 여러 가지 수동형대기포집기(passive air sampler)가 널리 이용되고 있다(Bartkow et al. 2004; Jaward et al. 2004a; Shen et al. 2005; Soderstrom et al. 2005). 특히, 대기 중 PAHs 및 잔류성 유기오염물질(persistent organic pollutants, POPs)의 시간적·공간적 분포에 따른 배출 기원과 이동경로를 파악하기 위해 수착제로 PUF를 이용한 조사가 국외에서 광범위하고 활발하게 이뤄졌다(Pozo et al. 2004; Anne et al. 2005; Santiago et al. 2007). 국내에서도 포항과 남해안에 위치한 공단지역에서 수동형대기포집기를 이용하여 POPs의 시간에 따른 공간적인 오염 현황을 조사하였다(Baek et al. 2007; Choi et al. 2007).

황해는 최근 급격한 공업화가 이루어진 중국과 한반도가 공유하고 있는 지역해이다. 또한 세계에서 4번째로 큰 장강을 통해 담수가 대량으로 유입되고, 편서풍이 우세한 지역으로 대기 이동이 중국에서 황해를 통해 한반도 쪽으로 이동한다. 중국 황해 연안 도시들의 급속한 공업화와 더불어 대기를 통한 장거리 이동오염물질 중 대표적으로 PAHs가 황해로 다량 유입되고 있는 것으로 보고되었다(Yang et al. 2007). 또한 PAHs는 2001년 스톡홀름 협약에서 중국과 한반도가 포함된 동북아시아 지역(Region VII)에서 관리 대상인 잔류성 유해물질(persistent toxic substances)로 선정된 바 있으나(UNEP 2002), 황해에서 대기를 통해 유입되는 가스상 PAHs의 기체 교환에 관한 조사는 이뤄지지 않았다.

본 연구에서는 국내에서 연구가 미진한 가스상 PAHs를 수동형 대기 포집기를 활용하여 계절적인 변화 특성을 파악하고, 대기 중 평균적인 가스상 PAHs 농도 자료를 이용하여 황해로 유입되는 PAHs의 기체 교환 플럭스를 계산하고자 한다.

2. 재료 및 방법

조사 지역 및 기간

본 연구의 시료 채취는 2007년 3월부터 2008년 1월까지 총 5회 실시하였으며 조사 기간과 기상자료는 Table 1에 나타내었다. 조사 지역은 태안군 안면도에 위치하고 있는 기상청 기후변화정보센터(위도: 북위 36°32', 경도: 동경 125°19', 해발고도: 45.7 m)의 옥상(약 6 m)에서 실시하였다(Fig. 1). 기후변화정보센터는 서울로부터 남동쪽으로 약 180 km 떨어져 있고 해상국립공원 해안에 접하고 서풍 또는 북서풍 계열의 바람이 불며, 지리적으로 주위에 인위적 오염 배출원이 적은 한반도 서쪽 해안 즉 황해의 동단에 위치하고 있다. 또한 안면도를 중심으로 주변 지역을 임의로 I, II(중국대륙), III(한반도 남부 및 일본), IV(한반도 북부 및 시베리아)의 네 구역으로 나누었다.

Table 1. Sampling information and meteorological parameters in the Anmyeon island, Korea

Sampling periods	Duration (days)	Seasons	Mean temp. (°C)	Cumulative rainfall (mm)	ΣPAH (ng/m^3)
Period 1 7 Mar.-3 May 2007	57	Spring	8.6	78.5	9.4
Period 2 3 May-17 Jul. 2007	76	Spring/Summer	19.3	260.0	3.5
Period 3 17 Jul.-4 Sep. 2007	49	Summer/Autumn	25.1	497.0	4.5
Period 4 4 Sep.-6 Nov. 2007	64	Autumn	18.5	195.5	10.6
Period 5 6 Nov. 2007-8 Jan. 2008	64	Winter	5.7	32.5	27.6

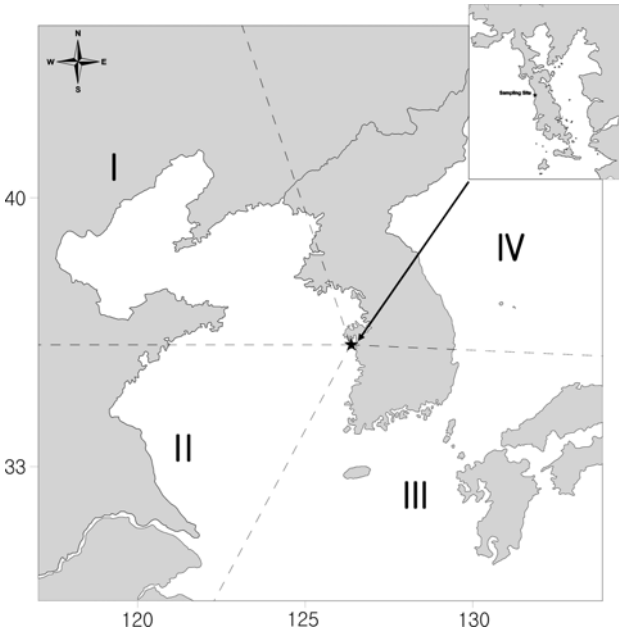

Fig. 1. Location of sampling site (★) in the Anmyeon island. Roman number indicate the origin of air mass (I, II: China; III: Pacific ocean and Japan; IV: Regional area).

시료채취

본 연구에서 대기 중 가스상 시료 채취를 위해 제작한 수동형대기포집기와 PUF disk(지름 14 cm, 두께 1.35 cm, 표면적 367 cm^2)을 사용하였다(Harner type passive air sampler; Harner et al. 2004). 수동형대기포집기는 두 개의 스테인리스 용기로 이루어져 있기 때문에 강우, UV 광선, 건식 침적에 대한 영향으로부터 보호할 수 있고 자외선에 의한 PAHs 분해가 적다고 보고되었으며, 대기 중 가스상 PAHs를 분석하기 위한 적당한 채취기로 알려져 있다(Jaward et al. 2004a, 2004b; Bartkow et al. 2006). PUF disk는 사용 전에 증류수로 세척하고 60°C에 건조시킨 후 메탄올(methanol), 디클로로메탄(dichloromethane, DCM), 헥산(hexane) 순으로 각각 10시간 동안 속슬렛(soxhlet) 추출법으로 세척하였다. 이후 스테인리스 용기에 담아 진공오븐에서 3시간 동안 용매를 휘발시킨 후 스테인리스 용기를 테플론 테이프로 밀봉시켜 시료 채취 전까지 보관하였다.

기상관측자료는 기후변화정보센터에서 자동기상관측장비(automatic weather system)를 이용하여 측정된 자료를 사용하였다.

시료 전처리 및 PAHs 분석

채취된 PUF disk는 분석 전까지 오염되지 않도록 스테인리스 용기에 넣어 −20°C의 냉동고에 보관하였다. 시료의 추출은 200 m*l*의 Hexane : DCM(v/v=1:1)으로 16시간 동안 속슬렛(soxhlet) 추출하였으며 추출하기 전에 정량용 내부표준물질(surrogate standard) 4종 acenaphthene-d_{10}, phenanthrene-d_{10}, chrysene-d_{12}, perylene-d_{12}을 첨가하였다. 추출된 시료는 자동회전용매농축기를 이용하여 2~3 m*l*로 농축한 뒤 실리카·알루미나 칼럼크로마토그래프 정제과정을 거쳤다. 정제된 시료는 최종적으로 고순도 질소가스에서 0.2 m*l*로 농축시킨 후 내부표준물질(internal standard) terphenyl-d_{14}를 첨가하여 GC vial에 옮겼다. 기기분석은 GC/MSD(Hewlett Packard 5890 gas chromatograph/5972 mass selective detector)를 사용하여 정성·정량 분석하였다.

분석된 총 PAHs는 US EPA(1987)에서 우선관리대상물질로 정하는 16종 PAHs 중 휘발성이 강한 PAH 화합물을 제외한 13종 PAHs를 대상 화합물로 정하였으며 fluorene (FLU), phenanthrene (PHEN), anthracene (ANTH), fluoranthene (FLRT), pyrene (PYR), benz[*a*]anthracene (BaA), chrysene (CHR), benzo[*b*]fluoranthene (BbF), benzo[*k*]fluoranthene (BkF), benz[*a*]pyrene (BaP), indeno (1,2,3-*cd*)pyrene (IcdP), dibenz[*a,h*]anthracene (DahA),

benzo[*g,h,i*]perylene (BghiP)이다.

PUF disk의 내부표준물질(surrogate standard) 회수율은 acenaphthene-d_{10}이 61.5±5.2%, phenanthrene-d_{10}이 104.8±9.1%, chrysene-d_{12}이 92.7±3.7%, perylene-d_{12}이 56.9±5.8%로 회수율 기준인 40~120%를 만족하였다. 모든 시료는 현장에서 실시한 disk-PUF 공시료(field blank)를 분석하여 보정해주었다.

수동형대기포집기의 대기 농도 환산

수동형대기포집기는 펌프가 탑재되어 있지 않으므로 단순히 물리적인 확산현상에 의해 PAHs를 포함한 대기 중 SVOCs를 수집하는 장치이다. 대기와 수착제사이의 물질전달은 Fick's first law에 의해 정의된다. PUF-disk의 기기분석 값은 시료채취 기간(약 3개월 이내)에 채취된 PAHs의 양(ng/PAS)을 나타내었다. 대기 중 PAHs 농도(ng/m^3)는 식 (1)을 이용하여 환산하였다.

$$C_{PAS} = C_{Air} R_t \quad (1)$$

C_{PAS} : amount of PAHs in a PAS (ng/PAS)
C_{Air} : concentration of PAHs in the atmosphere (ng/m^3)
R : sampling rate (m^3/day/PAS)
t : deployment period (day)

광역 모니터링의 경우 시료 채취를 할 때 depuration compounds를 사용하여 시료 채취지역에서 시료채취유량(R : m^3/day/PAS)을 구하는 것이 권장된다. 그러나 본 연구에서는 시료채취유량을 새롭게 산정하지 않고 이전 연구의 평균값인 3.5 m^3/day를 이용하여 나타내었다(Jaward et al. 2004a, 2004b; Anne et al. 2005). 일반적으로 풍속이 수동형대기포집기의 시료채취유량에 큰 영향을 미치지만 스테인리스 용기 안에 있는 PUF disk는 풍속이 4.0 m/s 이하의 환경 조건에서 영향이 적은 것으로 조사되었다(Tuduri et al. 2006). 본 연구의 시료채취 기간 동안 안면도 평균 풍속은 3.5 m/s로 조사되어 시료채취유량에 영향을 미치지 않을 것으로 판단되었다.

기체 교환 모델

대기-수체 표면에서 교환되는 화합물의 침강이나 휘발은 Whitman two-film 저항 모델을 변형하여 계산하였다. 이 모델은 두 유체 상이 액체 막(film)과 기체 막(film)으로 분리되어 있고 fugacity 원리에 의해 평형에 도달할 때까지 계속해서 확산한다는 가정을 기본으로 하고 있다. 이러한 모델의 세부내용은 Nelson et al.(1998)에 의해 간단하게 설명되었으며 변동하는 플럭스(F_{vol}) 정량은 식 (2)과 같이 표현된다.

$$F_{vol} = K_{ol}(C_{d,w} - C_{g,a}/K_{aw}) \quad (2)$$

여기서 K_{ol}은 대량의 물과 대량의 대기로 이동하는 전체 물질전달계수, $C_{d,w}$는 용존상 수체 농도, $C_{g,a}$는 가스상 대기 농도, K_{aw}는 대기-수체 분배계수를 말한다. 또한 K_{ol}와 K_{aw}는 각각 $1/K_{ol} = RT/HK_a + 1/K_w$와 $K_{aw} = H/RT$로 정의된다. K_w와 K_a는 물과 대기의 물질전달계수, H는 헨리상수, R는 이상기체상수, T는 대기와 수체표면의 절대온도(K)이다.

이전 연구결과에 의하면 기체 교환 플럭스의 불확실도는 오차분석(error analysis)을 이용하여 평가한다. Wanninkhof에 의하면 K_{ol}, $C_{g,a}$, $C_{d,w}$, 그리고 H에 대한 시료의 평균 오차는 각각 40, 20, 20, 그리고 10%로 조사되었다(Wanninkhof 1992). 본 연구에서는 불확실도를 최소로 하기 위해 먼저 최근 연구 성과를 바탕으로 산출된 각종 계수를 이용하였다. 또한 대기 농도의 경우 장기간 조사된 대기 시료를 이용하여 단기간 조사에 의한 오류를 최소화하였고, 황해 해수 농도의 경우 특정 시점의 조사결과가 평균적인 농도를 반영하지는 않지만 수체에서의 농도 변화는 크지 않으므로 불확실도를 감소시킬 수 있었다.

3. 결과 및 토의

대기 중 가스상 PAHs 농도

안면도 기후변화정보센터에서 2007년 3월부터 2008년 1월까지 총 5회 조사한 대기 중 가스상 PAHs 농도와 기상변화를 Table 1에 나타내었다. 최근 수동형대기포집기를 이용한 SVOCs의 시료 채취기간은 보통 수개월~2년 정도이다. 하지만 상대적으로 휘발성이 강한(log K_{oa}< 8) PAH 화합물은 온도조건에 따라 3개월 정도의 비교적 짧은 시료 채취기간 이내에도 서서히 화학평형에 도달하여 지속적인 선형증가가 되지 않을 수 있기 때문에 시료 채취유량을 이용한 총 PAHs 농도 계산에서 제외하였다(Harner et al. 2004). 그 결과 수동형대기포집기를 이용한 13종 가스상 PAHs의 농도는 3.5~27.6 ng/m^{3}의 농도 수준에 평균 11.1 ng/m^{3}이었다. 난방시기인 Period 5의 PAHs 농도가 27.6 ng/m^{3}으로 비 난방시기인 Period 3의 4.5 ng/m^{3}보다 6.2배 정도 높게 조사되었다. 조사 시기에 따른 대기 중 PAHs 농도 차이는 겨울철에 난방을 위한 화석연료의 사용량 증가(Bjorseth and Ramdahl 1985; Kautenburger and Mueller 1996; Simkova et al. 1996), 낮은 대기 역전층과 혼합고도에 의해 겨울철 대기 중 PAHs 농도가 증가하고(Golomb et al. 1997a, 1997b), 여름철은 광화학 반응에 의한 높은 분해율 때문에 대기 중 PAHs 농도가 감소하므로 일반적으로 겨울철이 여름철보다 높게 나타난다(Lee and Tsay 1994; Odabasi et al. 1999; Fang et al. 2005).

기상변화 중 기온이나 강우량의 영향과 대기 중 가스상

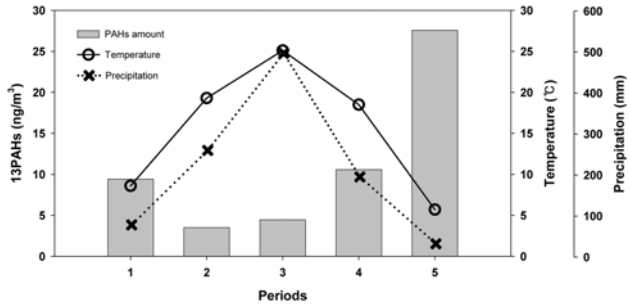

Fig. 2. Temporal variation of gas phase PAHs against temperature and precipitation.

PAHs에 대한 결과를 Fig. 2에 나타내었다. 조사지역에서 대기 중 PAHs는 기온과 강우량에 대해 반비례 관계를 보였다. 오랜 시료 채취기간(49~76일) 동안 대기 중 PAHs 농도 변화를 조절하는 요소는 일반적으로 기온과 강우량의 변화보다 풍향과 PAHs 기원에 의한 영향을 크게 받는 것으로 알려져 있다(Odabasi et al. 1999). 따라서 조사 지역에서 측정된 풍향과 풍속을 이용하여 바람장미로 나타낸 결과 여름철인 Period 3은 남서풍이 우세하게 나타났으며, 겨울철인 Period 5는 북서풍이 우세하게 나타났다(Fig. 3).

또한 공기괴(air mass)의 이동현상을 파악하기 위해 역궤적 분석을 하였다. 역궤적 분석은 상층의 기상정보를 종합적으로 해석하여 공기괴의 이동 현상을 규명하는데 주로 사용되고 있으며 궤적의 길이에 따른 풍속의 변화 정도와 오염물질이 어디를 지나고, 어떤 방향으로 이동되는지를 확인할 수 있는 장점이 있다. 본 연구에서는 미국 NOAA(National Oceanic and Atmospheric Administration)의 HYSPLIT(Backward trajectories HYbrid Single-Particle Lagrangian Integrated Trajectory)를 사용하여 농도가 가장 높게 조사된 Period 5 기간 동안 매일 역궤적 분석을 실시하였다. 역궤적 모사시간을 4일(96시간)로 설정하고 1500 m에서 공기괴의 이동경로를 역 추적한 결과 I 구역에서 59회(92%), II 구역에서 4회(6%), III 구역에서 1회(2%)로 조사되었다. 안면도는 중국 북동 지역으로부터 북서풍의 영향을 받기 때문에 중국에서 광역적으로 배출된 대기오염물질이 수백~수천 km의 장거리 이동을 통한 영향을 크게 받는다고 보고된 바 있다(Chung et al. 2001; Kim and Chung 2005). 따라서 겨울철인 Period 5에서 다른 시기와 비교하여 높은 대기 중 PAHs 농도는 북서풍에 의해 중국 북동 지역에서 발생된 PAHs가 이동되어진 결과로 판단할 수 있다.

본 연구가 수행된 안면도의 가스상 PAHs 농도와 국내·외 측정된 결과를 비교하였다(Table 2). 주로 산업화와 도시화로 발달된 중국의 베이징에서 268 ng/m^{3}으로 가장 높게 검출되었다. 안면도에서의 PAHs 농도는 시골지역인 캐나다의 에그버트를 제외하고 국내·외 도시지역과 산업지역의 가스상 PAHs 농도보다 전반적으로 낮게 조사되었으며, 안면도에 존재하는 대기 중 가스상 PAHs 농도 수준은 국내 외 다른 지역과 비교할 때 배경지역농도 수준에서 변화하는 것으로 파악할 수 있다. 일반적으로 지역에 따른 가스상 PAHs 농도 수준의 차이는 배출원의 분포, 기상변화, 시료수집 방법, PAHs 분석 방법에 따라 차이를 보인다. 국내 연구 결과에서도 서울지역과 공주지역에 비해 포항지역의 낮은 분포는 시료수집 방법이나 배출 기원의 차이뿐만 아니라 조사 시기가 서울지역은 난방시기인데 반해 포항지역은 비 난방시기였기 때문에 차이를 보였다. 또한 배출원의 분포에 따른 차이는 도시지역과 산업지

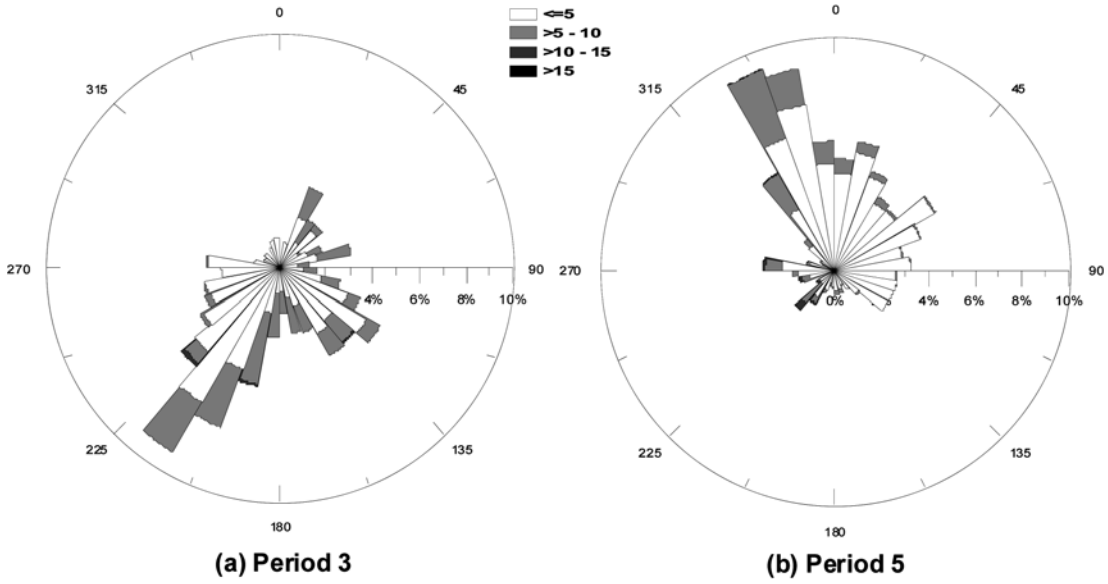

Fig. 3. Average wind rose observed during the period 3 and period 5 in the Anmyeon island.

Table 2. Comparison of gas phase PAHs (fluorene to chrysene) in ambient air

Sampling site	Collection method	Period	Average (range) (ng/m^3)	Reference
Seoul, Korea	HVAS[1)]	Oct 1998-Dec 1999	41.5	Park et al. 2002
Chongju, Korea	HVAS	Oct 1998-Oct 1999	25.6	Park et al. 2006
Pohang, Korea	MECOP[2)]	Aug-Sep 2005	18(4-60)	Choi et al. 2007
Beijing, China	LVAS[3)]	Jan-2005	268.3	Liu et al. 2007
Toronto, Canada	PUF-disk	Jun 2000-Mar 2001	23.0(12.7-42.2)	Anne et al. 2005
Egbert, Canada	PUF-disk	Jul 2000-Apr 2001	6.5(3.3-9.2)	Anne et al. 2005
Luzon, Philippine	PUF-disk	Oct-Dec 2005	114.2(93.1-154.9)	Santiago et al. 2007
Athens, Greece	HVAS	Jun-Nov 2003	25.1	Vasilakos et al. 2007
Anmyeon, Korea	PUF-disk	Mar 2007-Jan 2008	11.1(3.5-27.5)	This study

[1)]HVAS = high volume air sampler.
[2)]MECOP = membrane-enclosed copolymer.
[3)]LVAS = low volume air sampler.

역의 경우 배경지역에 비해 교통량, 거주 지역, 산업화 정도에 따라 발생되는 PAHs에 농도 수준에 영향을 미치며, 캐나다의 토론토와 에그버트에서 조사한 대기 중 가스상 PAHs 농도의 차이는 조사시기와 조사방법이 동일하므로 배출기원에 의한 영향으로 판단된다.

PAHs 조성

수동형(passive air sampler)과 능동형(high volume air sampler)으로 포집된 13종 PAHs 화합물에 대한 각각의 조성 비율을 Fig. 4에 나타내었다. 조사기간 동안 수동형으로 조사된 대기 중 PAHs에서 가장 우세한 화합물은 phenanthrene이 38.1~42.3%로 높게 조사되었으며, 뒤를 이어 fluoranthene, fluorene, pyrene의 순으로 높게 나타났다. PAHs 각 화합물의 조성비 중 phenanthrene의 우세한 비율은 다른 수동형대기포집기인 SPMD와 MECOP (membrane-enclosed copolymer)를 이용한 연구결과에서도 유사하게 나타났다(Bartkow et al. 2004; Choi et al. 2007). 동일한 조사 장소와 시기에 HVAS를 이용하여 능동형으로 조사된 대기 중 가스상 PAHs의 조성에서도 유사한 변화를 보였다(안 2009). 다른 연구 결과에서도 수동형과 능동형으로 포집된 시료에서 PAHs 조성비는 상당히 일치하는 분포를 보였다(Tao et al. 2007).

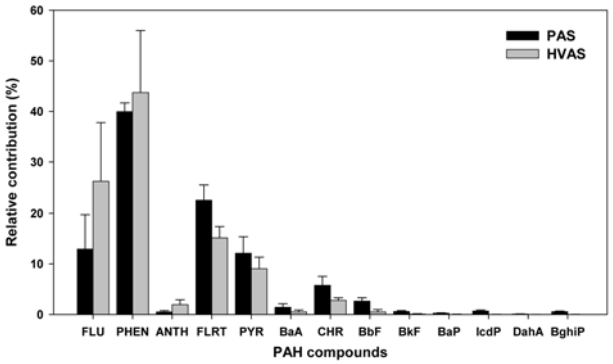

Fig. 4. Comparison of gaseous PAHs profiles collected by PAS and HVAS sampler(PAS, passive air sampler; HVAS, high volume air sampler).

PAHs 화합물은 각 화합물의 물리·화학적 특성의 차이로 인해 환경 중에서 다른 거동을 나타낸다. 저분자량(lower molecular weigh) PAHs는 가스상에 주로 존재하는 반면에 고분자량(higher molecular weigh) PAHs는 대부분 입자에 흡착하여 존재한다(Harner et al. 1998; Kaupp and Mclachlan 1999). 대기 중 PAHs 조성비는 배출 기원, 광분해, 기상상태와 화합물의 물리·화학적 특성에 따른 입자상과 가스상의 분배에 의해 영향을 받으며(Bidleman 1988; Bae et al. 2002; Goss 2004), PAHs 각 화합물의 분포패턴과 다른 조성비는 다양한 오염기원에 따른 특성을 나타낸다(Kulkarni and Venkataraman 2000). 결과적으로 대기 중 가스상과 입자상의 PAHs 화합물 조성은 상당한 차이를 보인다. 수동형대기포집기가 가스상 SVOCs를 채취하기 위한 목적으로 개발되었기 때문에 본 연구에서처럼 3~4개 벤젠고리를 갖는 PAHs 화합물들이 높은 비율로 나타났다(Tao et al. 2007).

대기-해양 기체 교환

대기-수체 표면사이 기체 교환에 관한 연구는 HVAS를 이용하여 24시간 정도 대기 시료를 채취하여 계산하는 방법을 많이 이용하였다(Bamford et al. 1999; Tsai et al. 2002; Pandit et al. 2006). 그러나 짧은 기간 동안 HVAS에 의해 포집된 시료의 PAHs는 일시적인 풍향, 풍속, 기온 등의 기상조건과 이벤트성 PAHs 기원에 의한 농도 차이가 클 수 있기 때문에 같은 계절이나 달에 측정된 농도에서도 2~5배 정도의 차이를 보이게 되어 왜곡된 결과를

Table 3. Concentration (ng/*l*) of dissolved PAHs in surface seawater collected from the Yellow Sea

Compounds	October-2005		February-2006		August-2007	
	Range	Mean	Range	Mean	Range	Mean
Fluorene	0.44-0.53	0.49	0.47-1.10	0.67	0.37-1.77	0.68
Phenanthrene	0.74-0.98	0.83	0.76-2.39	1.90	0.46-1.50	0.85
Anthracene	0.04-0.06	0.05	0.06-0.11	0.07	0.03-0.16	0.07
Fluoranthene	0.34-0.41	0.39	1.10-1.71	1.45	0.36-1.73	0.82
Pyrene	0.20-0.27	0.23	0.45-1.55	1.07	0.52-3.89	1.63
Benz[a]anthracene	0.02-0.04	0.03	0.01-0.33	0.10	0.01-0.16	0.06
Chrysene	0.12-0.13	0.12	0.01-0.35	0.20	0.06-0.30	0.18
Benzo[b]fluoranthene	0.02-0.03	0.03	0.05-0.09	0.07	0.02-0.08	0.04
Benzo[k]fluoranthene	0.01-0.01	0.01	0.01-0.01	0.01	0.01-0.02	0.01
ΣPAH (ng/*l*)		2.18		5.54		4.34

Source : KORDI (2008).

나타낼 수도 있다(Vardar et al. 2008). 하지만 수동형대기포집기를 이용하여 한 달 이상 포집된 시료의 경우 일시적인 환경 변화 요인에 의한 영향을 적게 받기 때문에 능동형대기포집기보다 대표적이며 평균적인 대기 중 PAHs 농도를 나타낼 수 있다(Anne et al. 2005).

본 연구에서는 수동형대기포집기로 측정된 가스상 PAHs 자료를 이용하여 황해에서의 기체 교환을 통한 PAHs 유입을 계산하였다. 황해 표층 용존상 해수의 총 PAHs 농도는 2005년 10월, 2006년 2월, 2007년 8월에 각각 2.18, 5.54, 4.32 ng/*l*로 조사되었다(환경부 2008)(Table 3). 해수 내 용존상 PAHs 조성비 중 가장 우세한 화합물은 phenanthrene이 가장 높았고 pyrene, fluoranthene의 순으로 높게 나타났다. 안면도에서 측정된 가스상 PAHs 농도와 황해 중심부에서 측정된 용존상 PAHs 농도를 기체 교환 모델을 이용하여 PAHs 플럭스를 계산하였다(Fig. 5). 황해에서 PAHs 플럭스는 계절과 PAHs 각 화합물에 따라 큰 변화를 보였다. 9종 PAHs의 침강 플럭스(negative flux)는 Period 4와 5에서 각각 1600와 3830 ng/m^2/day으로 계산되었으며, 휘발 플럭스(positive flux)는 Period 3에서 196 ng/m^2/day로 계산되었다.

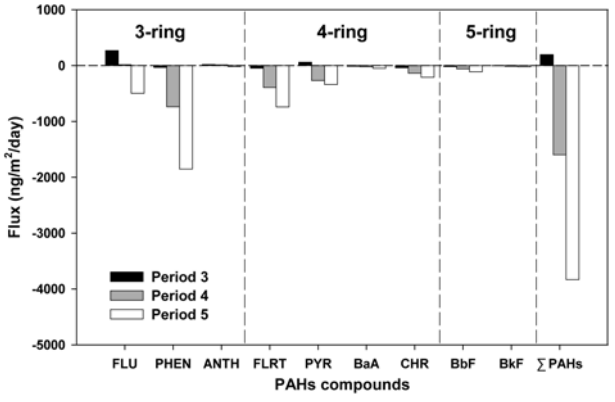

Fig. 5. Gas exchange behavior of selected PAHs across the air-water interface during three sampling periods in the Anmyeon island.

조사 시기에 따른 PAHs 플럭스의 크기와 방향을 결정하는 요인은 기온에 따른 헨리상수(Henry's law constant)의 변화, 풍속에 따른 물질전달계수(mass transfer coefficients)의 변화, 대기와 해수의 상대적인 농도 차이에 의한 결과이다(Hornbuckle et al. 1994). Period 4와 5 시기의 대기에서 해양으로 침강 플럭스(negative flux)는 상대적으로 높은 대기 중 가스상 PAHs의 농도에 의한 영향이며, 특히 Period 5는 모든 PAHs 화합물에서 침강 플럭스(negative flux)를 보였다. 반면에 Period 3 시기는 높은 온도에 의해 PAHs 각 화합물의 헨리상수(Henry's law constant)가 증가하고 해수 중 fluorene과 pyrene의 높은 농도로 인해 휘발 플럭스(positive flux)를 보였다. 각 화합물에 따른 변화는 저 및 중분자량(228이하) PAHs에서 기체 교환은 계절에 따라 플럭스의 크기와 방향의 변동이 심했으며, 고분자량(228이상) PAHs는 매우 낮은 헨리상수(Henry's law constant)와 증기압에 의한 물리·화학적 특성으로 인해 전 조사시기에 대기에서 해양으로의 침강 플럭스(negative flux)가 조사되었다(Gustafson et al. 1997).

황해와 다른 지역에서 측정된 PAHs 플럭스 결과를 Table 4에 정리하였다. 대기와 수체간의 기체 플럭스의 예측을 통해 수체가 저장고(침강 플럭스), 혹은 오염원(휘발 플럭스)의 역할을 하는지 파악할 수 있다. 황해를 포함한 대부분 연구 지역에서 연간 계산된 자료는 호수, 강, 만등이 저장고의 역할을 하고 있었다. 반면에 영국 컴브리아의 호수와 미국 체사피크만의 패탭스코강은 주변 중공업과 조선소의 배출수로 인해 수체의 PAHs 농도가 높아 수체가 대기로 휘발되는 오염원의 역할을 하였다. 황해에서의 계절적인 변화는 미국 샌프란시스코만처럼 하

Table 4. Gas exchange fluxes (ug/m^2/day) of selected PAHs across air-water interface in this study and other studies

Sampling site		Flux[1)]	Period	Reference
Cumbria, UK				
	Lake	2.5	annual	Gevao et al. 1998
Chesapeake Bay, USA				
	Patapsco River	4.3	annual	Bamford et al. 1999
	York River	−3.1	annual	Nelson et al. 1998
	Elizabeth River	−0.4	annual	Nelson et al. 1998
	Chesapeake Bay	−0.3	annual	Gustafson et al. 1997
San Francisco, USA				
	Estuary	0.1	Aug.	Tsai et al. 2002
	Estuary	−1.1	Nov.	Tsai et al. 2002
Texas, USA				
	Corpus Christi Bay	−0.1	annual	Park et al. 2002
Yellow Sea, Korea				
	Ocean	0.19	Jul.-Sep.	this study
		−3.8	Nov.-Jan.	this study

[1)]Positive flux = net volatilization; negative flux = net absorption.

계에는 오염원의 역할을 하고, 동계에는 저장고의 역할을 하였다. 일반적으로 PAHs 플럭스의 규모와 방향은 수체의 규모, 주변 오염원, 계절적인 요인에 의해 결정된다. 본 연구에서도 기체 교환을 통한 PAHs의 플럭스는 다른 연구들과 유사하였으며 계절적인 변동 특성을 잘 보여주었다.

4. 요약 및 결론

본 연구는 안면도에서 가격이 저렴하고 설치 및 사용이 편리한 수동형대기포집기를 이용하여 계절별 평균적인 가스상 PAHs 농도를 조사하고, 황해로 기체 교환을 통해 유입되는 PAHs 플럭스를 계산하였다. 대기 중 가스상 PAHs 농도는 겨울철이 여름철보다 6.2배 정도 높게 조사되어 뚜렷한 계절 차이를 보였고 겨울철의 높은 PAHs 농도는 중국 북동지역에서 난방을 위한 화석연료의 사용 증가와 북서풍에 의한 영향으로 판단되었다. 수동형대기포집기로 조사된 PAHs 조성비는 저분자량과 중분자량 PAHs에서 높은 값을 보였고, 능동형대기포집기로 조사된 결과와 유사한 분포를 보였다.

황해에서 PAHs 기체 교환 플럭스를 계산한 결과 여름철은 오염원(휘발 플럭스)의 역할을 하고 겨울철은 저장고(침강 플럭스)의 역할을 하였다. 황해와 같이 해양에서 기체 교환을 통한 오염물질 유입 플럭스 계산은 국내에서 처음 시도되었으며, 이러한 연구 결과는 앞으로 황해와 같은 해양에서의 기체 교환을 연구하는데 있어 기초 자료로 이용될 수 있을 것이다.

사 사

시료채취에 도움을 주신 기상청/기후변화정보센터 및 한국해양연구원 한기명, 하성용, 원종호님께 감사드립니다. 본 연구는 황해 환경오염 특성평가 및 감시체계 개발(PN60400)과 황사가 해양환경에 미치는 영향 연구(PM45500)의 연구비 지원을 받아 수행되었습니다.

참고문헌

안준건 (2009) 안면도에서 대기 중 다환방향족탄화수소 농도와 침적. 공학석사 학위논문, 경상대학교, 82 p

Anne MM, Harner T, Shoeib M, Diamond M, Strern G, Rosenberg B (2005) Using passive air samplers to assess urban-rural trends for persistent organic pollutants and polycyclic aromatic hydrocarbons. 2. Seasonal trends for PAHs, PCB, and organochlorine pesticides. Environ Sci Technol **39**:5763-5773

Bae SY, Yi SM, Kim YP (2002) Temporal and spatial variations of the particle size distribution of PAHs and their dry deposition fluxes in Korea. Atmos Environ **36**:5491-5500

Baek SY, Choi SD, Chang YS (2007) Estimation of air concentrations of PCBs using passive air samplers (PAS) and a gas/particle partition model. J KOSAE **23**:734-743

Baker JE, Poster DL, Clark CA, Church TM, Scudlark JR, Ondov JM, Dickgut RM, Cutter G (1997) Loadings of atmospheric trace elements and organic contaminants to

the Chesapeake Bay. In: Baker JE (ed) Atmospheric deposition of contaminants to the great lakes and coastal waters. SETAC Press, Pensacola, FL, pp. 171-194

Baker JE, Eisenreich SJ (1990) Concentrations and fluxes of polycyclic aromatic hydrocarbons and polychlorinated biphenyls across the air-water interface of Lake Superior. Environ Sci Technol **24**:342-352

Bamford HA, Offenberg JH, Larsen RK, Ko FC, Baker AJ (1999) Diffusive exchange of polycyclic aromatic hydrocarbons across the air-water interface of the Patapsco river, an urbanized subestuary of the Chesapeake bay. Environ Sci Technol **33**:2138-2144

Bartkow ME, Huckins JN, Müller JF (2004) Field-based evaluation of semipermeable membrane devices (SPMDs) as passive air samplers of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs). Atmos Environ **38**:5983-5990

Bartkow ME, Kennedy KE, Huckins JN, Holling N, Komarova T, Müller JF (2006) Photodegradation of polyaromatic hydrocarbons in passive air samplers: Field testing different deployment chambers. Environ Pollut **144**:371-376

Bidleman TF (1988) Atmospheric processes: wet and dry deposition of organic compounds are controlled by their vapor-particle partitioning. Environ Sci Technol **22**:361-367

Bjorseth A, Ramdahl T (1985) Handbook of Polycyclic aromatic hydrocarbons, Vol. 2. Marcel Dekker, New York and Basel (Chapter 1)

Choi SD, Baek SY, Chang YS (2007) Influence of a large steel complex on the spatial distribution PAHs determined by passive air sampling using membrane-enclosed copolymer (MECOP). Atmos Environ **41**:6255-6264

Chung YS, Kim HS, Park KH (2001) Acidic precipitation and large-scale transport of air pollutants observed in Korea. Water Air Soil Poll **130**:367-372

Fang GC, Wu YS, Chen JC, Chang CN, Ho TT (2005) Characteristic of polycyclic aromatic hydrocarbon concentrations and source identification for fine and coarse particulate at Taichung Harbor near Taiwan Strait during 2004–2005. Sci Total Environ **366**:729-738

Franz T, Eisenreich SJ, Holsen TM (1998) Dry deposition of particulate polychlornated biphenyls and polycyclic aromatic hydrocarbons to Lake Michigan. Environ Sci Technol **32**:3681-3688

Gevao B, Hamilton-Taylor J, Jones KC (1998) Polychlorinated biphenyls and polycyclic aromatic hydrocarbon deposition to and exchange at the air-water interface of Esthwaite Water, a small lake in the Cumbria, UK. Environ Poll **102**:63-73

Golomb DS, Ryan D, Underhill J, Wade T, Zemba S (1997a) Atmospheric deposition of toxics onto Massachusetts Bay-II. Polycyclic aromatic hydrocarbons. Atmos Environ **31**:1361-1368

Golomb DS, Fisher G, Barry EF, Varanusupakul P (1997b) Atmospheric deposition of PAHs at Massachusetts Bay measured with a novel dry/wet collector. In: Proceedings of Air and Waste Management 90th Annual Conference and Exhibition, 97-RA121.03, Toronto, Canada, 8-13 June

Goss KU (2004) The air/surface adsorption equilibrium of organic compounds under ambient conditions. Environ Sci Technol **34**:339-389

Gustafson KE, Dickhut RM (1997) Gaseous exchange of polycyclic aromatic hydrocarbons across the air-water interface of southern Cesapeake Bay. Environ Sci Technol **31**:1623-1629

Harner T, Bidleman TF (1998) Octanol-air partition coefficient for describing particle/gas partitioning of aromatic compounds in urban air. Environ Sci Technol **32**:1494-1502

Harner T, Shoeib M, Diamond M, Stern G, Rosenburg B (2004) Using passive air samplers to assess urban-rural trends for persistent organic pollutants (POPs): 1. Polychlorinated biphenyls (PCBs) and organochlorine pesticides (OCPs). Environ Sci Technol **38**:4474-4483

Hornbuckle KC, Jeremiason JD, Sweet CW, Eisenreich SJ (1994) Seasonal variations in air-water exchange of polychlorinated biphenyls in lake superior. Environ Sci Technol **28**:1491-1501

Jaward F, Farrar N, Harner T, Sweetman A, Jones KC (2004a) Passive air sampling of PCBs, PBDEs, and organochlorine pesticides across Europe. Environ Sci Technol **38**:34-41

Jaward F, Farrar N, Harner T, Sweetman A, Jones KC (2004b) Passive air sampling of polycyclic aromatic hydrocarbons and polychlorinated naphthalenes across Europe. Environ Toxicol Chem **23**:1355-1364

Kaupp H, Mclachlan MS (1999) Gas/particle partitioning of PCDD/Fs, PCBs, PCNs and PAHs. Chemosphere **38**: 3411-3421

Kautenburger R, Mueller P (1996) PAH monitoring as pollution indication of combustion processes, demonstrated by a case study in a village of Saarland, Germany. Forum Staedte-Hygiene **47**:308-319

Kim HS, Chung YS (2005) On Surface O_3 Associated with Long-Range Transport in the Yellow Sea Region. Water Air Soil Poll **165**:95-112

KORDI (2008) The Yellow Sea pollution and surveillance

spersistent organic pollutants. Korea Ocean Research & Development Institute, BSPN60400-1971-3, 522 p

Kulkarni P, Venkataraman C (2000) Atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons in Mumbai, India. Atmos Environ **34**:2785-2790

Lee WMG, Tsay LY (1994) The partitioning model of polycyclic aromatic hydrocarbons between gaseous and particulate (PM_{10}) phases in urban atmosphere with high humidity. Sci Total Environ **145**:163-171

Liu Y, Tao S, Yang Y, Dou H, Yang Y, Coveney RM (2007) Inhalation exposure of traffic police officers to polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) during the winter in Beijing, China. Sci Total Environ **383**:98-105

Nelson ED, Mcconnell LL, Baker JE (1998) Diffusive exchange of gaseous polycyclic aromatic hydrocarbons and polychlorinated biphenyls across the air-water interface of the Chesapeake bay. Environ Sci Technol **32**:912-919

Odabasi M, Vardar N, Sofuoglu A, Tasdemir Y, Holsen TM (1999) Polycyclic aromatic hydrocarbons [PAHs] in Chicago air. Sci Total Environ **227**:57-67

Park JS, Wade TL, Sweet ST (2002) Atmospheric deposition of PAHs, PCBs, and organochlorine pesticides to Corpus Christi Bay, Texas. Atmos Environ **36**:1707-1720

Park SS, Kim YJ, Kang CH (2002) Atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons in Seoul, Korea. Atmos Environ **36**:2917-2924

Park SS, Kim TJ, Kang CH, Cho SY, Kim TY, Kim SJ (2006) Atmospheric concentrations of PAHs in the Vapor and particulate phases in Chungju. J KOSAE **22**:57-68

Pandit GG, Sahu SK, Puranik VD, Venkat Paj V (2006) Exchange of polycyclic aromatic hydrocarbons across the air-water interface at the creek adjoining Mumbai harbour, India. Environ Int **32**:259-264

Pozo K, Harner T, Shoeib M, Urrutia R, Barra R, Parra O, Focardi S (2004) Passive-sampler derived air concentrations of persistent organic pollutants on a North-South transect in Chile. Environ Sci Technol **38**:6529-6537

Santiago EC, Cayetano MG (2007) Polycyclic aromatic hydrocarbons in ambient air in the Philippines derived from passive sampler with polyurethane foam disk. Atmos Environ **41**:4138-4147

Shen L, Wania F, Lei YD, Teixeira C, Muir DCG, Bidleman TF (2005) Atmospheric distribution and long-range transport behavior of organochlorine pesticides in North America. Environ Sci Technol **39**:409-420

Simkova I, Votava J, Laibrtova J (1996) Concentration of polycyclic aromatic hydrocarbons in rain water in the Prachatice. Hygiena **41**:139-146

Soderstrom H, Hajslova J, Kocourek V, Siegmund B, Kocan A, Obiedzinski MW, Tysklind M, Bergqvist PA (2005) PAHs and nitrated PAHs in air of five European countries determined using SPMDs as passive samplers. Atmos Environ **39**:1627-1640

Tao S, Liu Y, Xu W, Lang C, Liu S, Dou H, Liu W (2007) Calibration of a passive sample for both gaseous and particulate phase polycyclic aromatic hydrocarbons. Environ Sci Technol **41**:568-573

Tsai P, Hoenicke R, Yee D (2002) Atmospheric concentrations and fluxes of organic compounds in the northern San Francisco estuary. Environ Sci Technol **36**:4741-4747

Tuduri L, Harner T, Hung H (2006) Polyurethane foam (PUF) disks passive air sampler: Wind effect on sampling rates. Environ Pollut **144**:377-383

UNEP, United Nations Environment Programme (2002) Regionally based assessment of persistent toxic substances, Central and North East Asia regionally report, Global Environment Facility. http://www.chem.unep.ch/pts/regreports/C&NE%20Asia%20full%20report.pdf

US EPA (1987) Quality Criteria for Water 1986. EPA 440/5-86-001. US Environmental Protection Agency, Washington DC

Vardar N, Esen F, Tasdemir Y (2008) Seasonal concentrations and partitioning of PAHs in a suburban site of Bursa, Turkey. Environ Poll **155**:298-307

Vardar N, Odabasi O, Holsen TM (2002) Particulate dry deposition and overall deposition velocities of polycyclic aromatic hydrocarbons. J Environ Eng **128**:269-274

Vasilakos C, Levi N, Maggos T, Hatzianestis J, Michopoulos J, Helmis C (2007) Gas-particle concentration and characterization of sources of PAHs in the atmosphere of a suburban area in Athens, Greece. J Hazard Mater **140**:45-51

Wanninkhof R (1992) Relationship between gas exchange and wind speed over the ocean. J Geophys Res **97**:7373-7382

Yang XY, Okada Y, Tang N, Matsunaga S, Tamura K, Lin JM, Kameda T, Toriba A, Hayakawa K (2007) Long-range transport of polycyclic aromatic hydrocarbons from China to Japan. Atmos Environ **41**:2710-2718

Received Dec. 1, 2008
Revised Jan. 28, 2009
Accepted May 28, 2009