

# 수동대기채취기를 이용한 잔류성유기오염물질의 농도산정

## Calculation Method for the Concentration of Persistent Organic Pollutants (POPs) Collected by Passive Air Samplers

최 성 득\*

울산과학기술대학교 도시환경공학부

(2013년 1월 5일 접수, 2013년 3월 3일 수정, 2013년 3월 6일 채택)

Sung-Deuk Choi\*

*School of Urban and Environmental Engineering,*

*Ulsan National Institute of Science and Technology (UNIST)*

(Received 5 January 2013, revised 3 March 2013, accepted 6 March 2013)

### Abstract

Passive air samplers (PAS) have been developed since the early 2000s and widely used for the atmospheric monitoring of persistent organic pollutants (POPs). PAS are useful especially for the investigation of source-receptor relationship of POPs because they provide higher spatial resolution data. In Korea, however, only a few research groups have conducted POPs monitoring using PAS. One of the reasons for the limited application of PAS might be due to a complicated calculation method for air concentration. In this study, therefore, we introduced the principle of polyurethane foam (PUF)-PAS, which has been most widely used in the world, and provided an example of the calculation of air concentration of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs). As all data tables and equations for this calculation were provided, this method can be used for the conversion of the amount of POPs (ng) in a PUF disk to air concentration ( $\text{ng}/\text{m}^3$ ).

**Key words :** Passive air sampler, POPs, PAHs, Air pollution

## 1. 서 론

대기 중 잔류성유기오염물질(Persistent organic pollutants: POPs)은 대표적인 미량독성물질로서 생축적, 독성, 잔류성, 장거리 이동, 다매체 거동의 특성을 나타낸다(UNEP, 2013). 유엔환경계획(United nations

environment programme: UNEP)의 스톡홀름협약(Stockholm convention)에서 규제하는 POPs 종류에는 다이옥신류(Polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins/furans: PCDD/Fs), 유기염소계농약류(Organochlorine pesticides: OCPs), 폴리염화비페닐(Polychlorinated biphenyls: PCBs), 브롬화계난연제(Brominated flame retardants: BFRs), 과불화합물(Perfluorinated chemicals: PFCs)이 있다. 또한, 대표적인 유해대기오염물질(Hazardous air pollutants: HAPs)인 다환방향족탄화수소(Polycyclic aromatic hydrocarbons: PAHs)는 스톡홀름

\*Corresponding author.

Tel : +82-(0)52-217-2811, E-mail : sdchoi@unist.ac.kr

협약의 규제대상물질은 아니지만, 유엔유럽경제위원회(United nations economic commission for Europe: UNECE)의 대기오염물질 장거리이동에 관한 협약(Convention on long-range transboundary air pollution: CLRTAP)에서 POPs로 지정되었다(UN, 2004).

대부분의 POPs는 대기 중으로 배출된 후 주변지역으로 확산되어 침적되거나, 장거리이동(Long-range atmospheric transport: LRAT)을 통해 극지와 고산지역으로 이동한다(Choi *et al.*, 2009b; Choi *et al.*, 2008b). POPs의 환경거동을 이해하기 위해서는 배출원-수용원 관계(Source-receptor relationship)를 파악하는 것이 우선이며, 이를 위해서는 다수 지점에서의 대기 모니터링이 필수적이다. POPs 농도는 다른 대기오염물질 농도에 비해서 매우 낮은 수준이므로(수  $\text{ng}/\text{m}^3$ ), 능동대기채취기(Active air sampler: AAS)의 일종인 고용량대기채취기(High volume air sampler: HiVol)를 이용하여 짧은 기간(보통 12~24시간)에 많은 양의 시료(1,000  $\text{m}^3$  내외)를 채취한다. HiVol은 펌프와 유량계를 이용하여 정확한 유량을 산정하므로 기체상/입자상 시료를 신뢰성 있게 채취할 수 있는 장점이 있다. 그러나 계절평균농도 등을 산정하기 위한 장기 모니터링을 위해서는 폴리우레탄폼(Polyurethane foam: PUF)과 유리섬유필터(Glass fiber filter: GFF)를 수시로 교체해야 하며 전기를 공급해야 한다. 또한, HiVol 가격과 무게 등을 고려할 때 많은 지점에서 동시측정이 어려우므로 POPs의 지리적 분포를 파악하는데 한계가 있다(Choi *et al.*, 2009a).

위와 같은 문제를 해결하기 위해 POPs 모니터링을 위한 수동대기채취기(Passive air sampler: PAS)가 개발되었다(Wania *et al.*, 2003; Shoeib and Harner, 2002; Huckins *et al.*, 1993). PAS는 흡착제를 이용하여 대기 중 POPs를 채취하는 간단한 장치이다. 흡착제는 기상 조건의 영향을 직접적으로 받지 않도록 스테인리스 재질의 용기 내부에 장착되며, 흡착제 종류와 용기의 구조에 따라 시료채취속도가 달라진다. 지금까지 다양한 PAS가 개발되었으나 세 종류의 PAS가 주로 사용되고 있다. (1) 반투과성막장치(Semi-permeable membrane device: SPMD)는 미국지질조사국(US Geological Survey)에서 수질 모니터링용으로 개발되었으며(Huckins *et al.*, 1993; Huckins *et al.*, 1990), 대기 모니터링에도 널리 사용된다(Bartkow *et al.*, 2004; Lohmann *et al.*, 2001). 흡착제로는 중성지질인 트리올레

인(Triolein)이 사용되며, 시료채취에는 2~3주 정도의 시간이 필요하다. (2) Resin-PAS는 토론토대학교(University of Toronto)에서 개발된 장치로서 XAD 수지를 흡착제로 사용한다(Wania *et al.*, 2003). 장치 구조와 XAD 수지의 특성상 기상조건의 영향을 덜 받으며 장기간 모니터링이 가능하므로, 산악지역과 극지 등에서 일년 정도의 연평균 농도를 확보하는 데 적합하다. (3) PUF-PAS는 캐나다 환경부(Environment Canada)에서 개발되었으며(Harner *et al.*, 2003; Shoeib and Harner, 2002), 전 세계적으로 가장 널리 사용되고 있다. 폴리우레탄폼 디스크(Polyurethane foam disk: PUF disk)를 흡착제로 사용하며, 적정 시료채취기간은 3개월로서 계절별 모니터링에 적합하다. PUF-PAS의 재질, 구조, 크기( $< 50 \times 50 \text{ cm}$ ), 무게( $< 1 \text{ kg}$ ), 경제성을 고려할 때, 장기간에 걸친 공간 모니터링에 적합하다. 예를 들어, 과거 울산시를 대상으로 한 연구에서는 50개의 PAS를 제작하여 그 중 40개를 설치했다(Choi *et al.*, 2012).

전 세계적으로는 2000년대 초반부터 POPs 모니터링을 위해 PAS를 사용하기 시작했으며, 국내에는 2000년대 중반에 처음 소개되어(Choi and Chang, 2005), 전국 주요 대도시, 공업도시, 극지 연구기지 등을 대상으로 연구들이 수행되었다(Choi *et al.*, 2009a). 그러나 여전히 국내에서는 일부 대학과 연구소에서만 PAS를 활용한 연구를 수행하고 있다. PAS 제작과 사용방법이 매우 간단하며, 다수지점에서 저렴하게 시료를 채취할 수 있음에도 불구하고, 국내에서 관련 연구가 활성화되지 않는 이유는 (1) 지금까지 개발된 PAS가 주로 기체상만을 대상으로 하고 있으며(독성 등가계수(Toxic equivalency factor)가 있는 POPs는 주로 입자상에 분배되므로(Choi *et al.*, 2012; Baek *et al.*, 2007) PAS 결과를 직접적으로 위해성평가 등에 사용하기 어려움), (2) HiVol과 비교하여 시료채취의 불확실성이 있으며, (3) 대기 농도환산법에 대한 이해 부족 등이 원인으로 보인다. (4) 또한, 최소 일주일 이상의 시료채취 기간이 필요하므로(시간분해능이 열악함) 각 배출원에서의 단기 배출이나 농도의 일변화를 파악하는 데 한계가 있다.

PAS를 이용하여 측정된 기체상 농도자료와 기존에 개발된 기체/입자 분배모델(Gas/particle partitioning model)을 이용하여 입자상 농도를 추정하고, HiVol 자료를 이용하여 지역 특성에 맞도록 모델을 보정할

수 있다(Back *et al.*, 2007). 이미 중국에서는 입자상 시료도 채취할 수 있는 PAS가 개발되었다(Tao *et al.*, 2009; Tao *et al.*, 2007). 한편, PAS의 개발목적은 HiVol을 대체하는 정확한 시료채취가 아니라, HiVol의 부족한 측면을 보완하여 보다 수월하게 POPs 오염현황 자료를 확보하는 것이다. PAS는 시료채취 기간의 기상조건(풍향, 풍속, 기온)의 영향을 받기 때문에 시료채취지점에 따라 시료채취율(Sampling rate)이 다를 수 있으므로(Melymuk *et al.*, 2011), 정확한 농도값을 산출하는데 한계가 있다. 그러므로 PAS 모니터링의 목적을 정확한 농도산출 보다는 여러 지역에서의 장기간 평균 오염현황을 파악하고, 오염원-수용원 관계를 규명하는 것에 두어야 한다. 특히, 오염원을 파악할 때는 PAS에 흡착된 양(ng/PAS)의 공간분포를 조사하는 것으로도 충분하다. 그러나 기존 문헌자료에 보고된 농도와 직접 비교하거나 오염수준을 평가하기 위해서는 농도환산이 필요하며, 이 과정이 다소 난해하기 때문에 연구자들이 PAS 결과를 사용하기 어려운 측면이 있다.

PAS의 일반적인 원리와 연구동향은 이미 한국대기환경학회지 총설논문을 통해 제시된 바가 있으므로(Choi and Chang, 2005), 본 논문에서는 가장 많이 사용되고 있는 PUF-PAS의 기본원리와 농도산정법을 자세히 설명하였다. 이를 바탕으로 실제 모니터링 사례의 농도산정 과정을 제시했으므로, 보다 많은 연구자들이 PAS를 쉽게 활용할 수 있을 것이다.

## 2. 수동대기채취 기초이론

### 2.1 수동대기채취기

PUF-PAS는 두 개의 스테인리스 재질의 돔(Dome) 사이에 폴리우레탄폼 디스크(Polyurethane foam disk: PUF disk)를 장착한 간단한 구조의 수동대기채취기이다(그림 1). PUF-PAS 본체는 시중에서 판매하는 크기가 다른 믹싱볼(Mixing bowl) 두 개로 제작할 수 있다. 공기는 비교적 자유롭게 장치 내부를 통과할 수 있지만, 빗물이나 눈은 들어갈 수 없는 구조이다. PUF-PAS 본체에 지지대를 부착하여 각종 구조물에 설치할 수 있으므로 시료채취 장소에 제한이 없다. 특히, 지금까지 개발된 PAS 중에서 가장 쉽고 저렴하게 제작할 수 있으므로, 전 세계적으로 가장 많이 사



Fig. 1. Passive air sampler (PAS) equipped with a polyurethane foam (PUF) disk.

용되고 있으며 UNEP에서 추진하는 전 지구 규모의 POPs 모니터링(Global monitoring program: GMP)에서도 PUF-PAS를 사용하고 있다.

PUF 디스크는 기체상 POPs를 채취하기 위해 HiVol에 장착하는 일반적인 흡착제로서, PAS에도 주요 흡착제로 사용된다. PAS에 사용되는 PUF 디스크는 HiVol에 장착되는 PUF 디스크에 비해 지름이 길고 얇은 것이 특징이다. PAS 연구에서 일반적으로 사용하는 PUF 디스크의 규격, 무게, 밀도를 그림 2에 나타내었다. 현재 많이 사용되고 있는 평균 시료채취율( $3.5 \text{ m}^3/\text{day}$ )과 이를 이용하여 산정한 물질별 유효시료부피(Effective sampling volume)는 본 규격의 PUF 디스크를 대상으로 하고 있다. 그러므로 다른 규격의 제품을 사용할 경우에는 반드시 이를 고려하여 대기 농도를 산정해야 한다.

PUF 디스크를 개봉하고 세척할 때는 백색이지만, 시료채취를 마친 후에는 대기 오염도에 따라 옅은 황색에서 짙은 황색을 나타낸다(그림 3). PUF-PAS의 구조상, 입자시료가 유입되어 PUF 디스크에 소량의 입자가 채취되는 것을 확인할 수 있는데, 대기 중 입자농도가 높은 공단지역에서 이런 현상이 주로 발생한다(Choi *et al.*, 2008a). 따라서 일반적으로 기체상에서 검출되지 않는 물질이 PAS 시료에서 검출되기도 하지만 농도수준이 높지 않으므로 전반적인 기체상 POPs의 오염수준 파악에는 문제가 되지 않는다.

### 2.2 기초이론

수동대기채취는 기본적으로 물리적인 확산을 통해 기체상 POPs를 흡착제에 채취하는 과정이다. 입자상

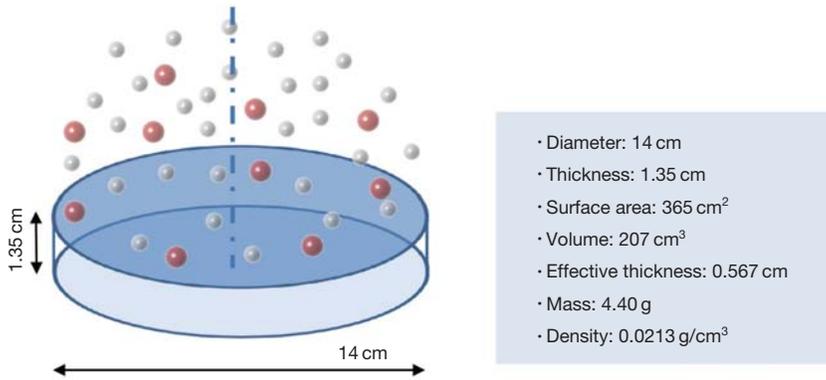


Fig. 2. Information on a polyurethane foam (PUF) disk used for passive air sampling.

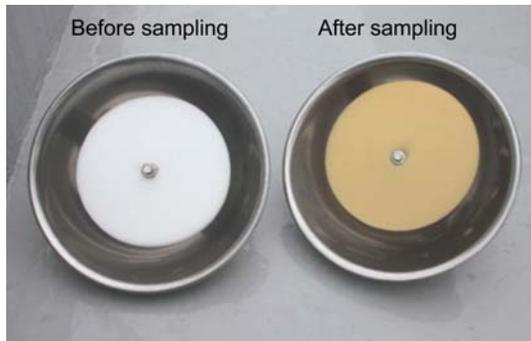


Fig. 3. Change in the color of polyurethane foam disks.

시료를 채취하는 PAS가 일부 개발되었으나(Tao *et al.*, 2009; Tao *et al.*, 2007), 기존에 제작된 침적장치들을 이용하거나 PAS 내부에 침적판을 설치하는 수준이다. 지금까지 널리 사용되고 있는 PUF-PAS, Resin-PAS, SPMD 등은 모두 기체상을 대상으로 하고 있다.

본 절에서 기술한 PAS 기초이론과 수식들은 캐나다 환경부(Environment Canada)에서 발표한 논문 내용임을 밝힌다(Harner *et al.*, 2004; Pozo *et al.*, 2004). 기체상 POPs가 PUF 디스크에 흡착되는 과정은 공기와 PUF 경계면에 두 개의 경계층(Boundary layer)이 있다고 가정하는 이중경막이론(Whitman's two film theory)과 확산이론(Diffusion theory)으로 설명할 수 있다(그림 4). 전체 물질전달계수(Overall mass transfer coefficient)  $k$ 는 식(1)로 표현된다.

$$1/k = 1/k_A + 1/(k_{PUF} \cdot K_{PUF-A}) \quad (1)$$

$k_A$ 와  $k_{PUF}$ 는 대기 경계층(Air-side boundary layer)과 PUF 경계층(PUF-side boundary layer)의 물질전달계수이며,  $K_{PUF-A}$ 는 PUF-공기 분배계수로서 식(2)로 구할 수 있다(Shoeib and Harner, 2002).

$$\log K_{PUF-A} = 0.6366 \cdot \log K_{OA} - 3.1774 \quad (2)$$

일반적으로 비극성물질의 옥탄올-공기 분배계수( $K_{OA}$ )는  $10^7$  이상이며  $K_{PUF-A}$  역시 비슷한 수준이므로  $1/(k_{PUF} \cdot K_{PUF-A})$ 는 식(1)에서 소거될 수 있다. 따라서  $k$ 는  $k_A$ 와 같다고 할 수 있으므로 수동대기채취의 물질전달은  $k_A$ 로 결정된다(그림 4).

위에서 서술한 내용을 바탕으로, PAS에 채취된 POPs의 양을 식(3)으로 나타낼 수 있다. 이 식에 포함된  $K_{PUF-A}$ 는 무차원(dimensionless) 변수로서  $K_{PUF-A}$ 와 PUF 디스크 밀도( $\rho_{PUF}$ , g/m<sup>3</sup>)의 곱( $K_{PUF-A} \cdot \rho_{PUF}$ )이다.

$$V_{PUF} \cdot (dC_{PUF}/dt) = k_A \cdot A_{PUF} \cdot (C_{Air} - C_{PUF}/K_{PUF-A}) \quad (3)$$

$V_{PUF}$ 는 PUF 디스크의 부피(m<sup>3</sup>),  $A_{PUF}$ 는 PUF 디스크의 표면적(m<sup>2</sup>),  $C_{PUF}$ 와  $C_{Air}$ 는 PUF와 대기 중의 POPs 농도(ng/m<sup>3</sup>)이다. 식(3)은 시간에 따른 화학물질량의 변화(흡착량-손실량)를 나타내는 수식으로서, 그림 5로 나타낼 수 있다.

시료채취 초기에는  $C_{PUF}/K_{PUF-A}$ 가 0에서부터 시작하여 매우 작은 값을 가지므로 선형흡수를 보이다가 일정 기간 후에는 흡착속도가 감소하고 최종적으

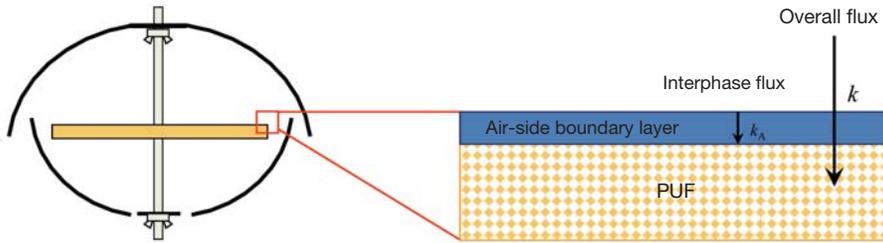


Fig. 4. Mass flux of POPs from ambient air to a PUF disk.

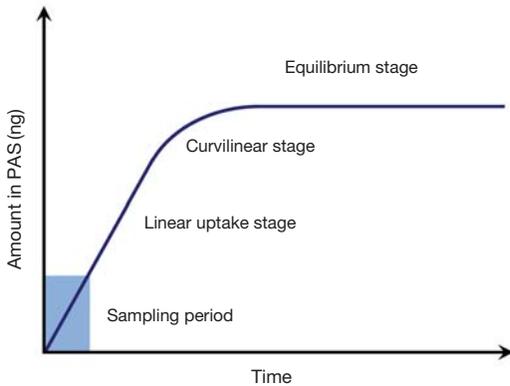


Fig. 5. Mass flux of POPs from ambient air to a PUF disk.

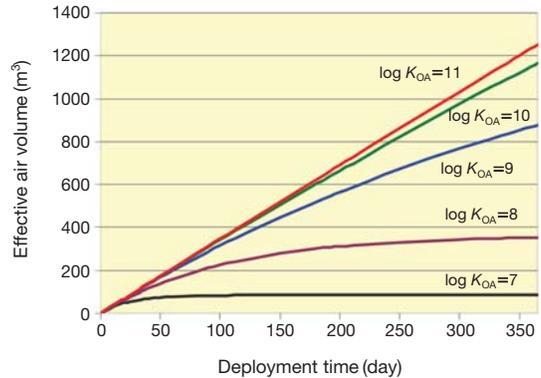


Fig. 6. Profile of effective sampling volumes with  $\log K_{OA}$  and deployment time at 25°C.

로는 대기와 흡착제 간에 평형상태가 이루어진다. 선형흡수단계에서는 흡착량이 대기 중 농도에 비례하여 증가하므로 실제 대기오염수준을 반영할 수 있지만, 평형단계에 도달하면 흡착량이 더 이상 대기 농도를 반영할 수 없다. 따라서 시료채취는 선형흡수기간 이내에 마치는 것이 바람직하다. 이때 시료채취기간 ( $t$ : day)에 PUF 디스크에 흡착되는 POPs의 양 ( $M$ : ng)은 식 (4)으로 표현되며, 대기 농도 ( $C_{Air}$ )는 시료채취율 ( $R$ : m³/day)을 이용하여 식 (5)로 나타낼 수 있다. 따라서 시료채취율 ( $R$ )은  $k_A \cdot A_{PUF}$ 와 같다.

$$M = k_A \cdot A_{PUF} \cdot C_{Air} \cdot t \quad (4)$$

$$C_A = M / (R \cdot t) \quad (5)$$

식 (3)을 시간으로 적분하면 식 (6)과 같이 시간에 따른 PUF 중 농도 변화를 계산할 수 있다. 한편, 평형상태에서 PUF 디스크에 흡착된 화학물질의 양과 이와 동일한 양의 화학물질이 존재하는 공기의 부피를

고려하면  $K_{PUF-A} = C_{PUF} / C_{Air} = V_{Air} / V_{PUF}$ 의 관계가 성립한다. 따라서 식 (6)의 농도 ( $C_{PUF}$ ,  $C_{Air}$ )를 부피 ( $V_{Air}$ ,  $V_{PUF}$ )로 변경하여 식 (7)과 같은 유효시료부피 (Effective sampling volume)를 계산할 수 있다.

$$C_{PUF} = K_{PUF-A} \cdot C_{Air} \cdot [1 - \exp\{-(A_{PUF}) / (V_{PUF}) \cdot (k_A / K_{PUF-A}) \cdot t\}] \quad (6)$$

$$V_{Air} = K_{PUF-A} \cdot V_{PUF} \cdot [1 - \exp\{-(A_{PUF}) / (V_{PUF}) \cdot (k_A / K_{PUF-A}) \cdot t\}] \quad (7)$$

식 (7)을 이용하여 옥탄올-공기 분배계수 ( $K_{OA}$ )와 시료채취기간에 따른 유효시료부피를 그림으로 나타내었다 (그림 6).  $K_{OA}$ 가 작을수록 휘발성이 강하며 빠른 시간 내에 흡착평형에 도달한다. 따라서 시료채취기간 내에 흡착평형에 도달하는 물질인 경우에 식 (5)를 이용하여 대기 농도를 산정하면 농도를 과소평가하게 되므로, 반드시 식 (7)로 유효시료부피를 계

산하고 흡착량을 농도로 환산해야 한다.

### 2.3 시료채취를 산정

대부분의 기존 PAS 연구들에서는 농도환산을 위해 평균 시료채취율(3.5 m<sup>3</sup>/day)을 사용하고 있다(Gouin *et al.*, 2010; Pozo *et al.*, 2004; Shoeb and Harner, 2002). 이 값은 선형흡수단계에서는 식(5)를 통해 직접적으로 대기 농도를 산정하는 데 사용되며, 선형흡수가 지난 이후에는 식(7)의 물질전달계수( $k_A$ )를 구하는 데 이용된다( $R=k_A \cdot A_{PUF}$ ). 그러나 시료채취율은 풍속과 같은 기상현상의 영향을 받으며(Melymuk *et al.*, 2011), 샘플러 구조와 PUF 디스크 장착 높이 등에 따라서도 달라질 수 있으므로(May *et al.*, 2011; Bohlin *et al.*, 2010), 특정지역의 기상조건에 적합한 시료채취율을 산정할 필요가 있다.

시료채취율을 산정하는 가장 단순한 방법은 PAS 설치기간 중에 주기적인 능동대기채취를 통해 평균 농도를 산출하여 PAS의 시료채취율을 산정하는 것이다. 예를 들어, 수동대기채취 기간이 3개월(12주)이라면, 2주 간격으로 HiVol 시료를 채취하여 기체상 평균 농도(ng/m<sup>3</sup>)를 계산하고, 식(5)를 이용하면 시료채취율을 산정할 수 있다. 이 방법을 이용하면 시료채취 기간 중 선형흡수 여부를 확인하여 신뢰성 있는 시료채취율을 산정할 수 있으나, 시료를 주기적으로 채취해야 하고 분석시료 개수가 증가하는 단점이 있다. 특히, 다수 지점에서 시료채취율을 산정하기 어려우므로 기상조건이 일정한 국지 모니터링에만 적합하다. 그러나 새로운 PAS를 개발하거나 샘플러 구조와 흡착제 종류를 변경하는 경우에는 능동대기채취기를 이용하여 시료채취율을 산정할 필요가 있다.

개별 PAS 시료에 대한 시료채취율을 산정하기 위해서 대기 중에 존재하지 않거나 동위원소로 치환된 화합물(Depuration compound)을 이용하는 방법이 있다. 기존 연구에서는 d<sub>6</sub> γ-HCH (262 ng), PCB 30 (64 ng), PCB 107 (9.6 ng), PCB 198 (5.6 ng) 등을 사용하였다(Pozo *et al.*, 2004). 이들 물질을 시료채취 전에 PUF 디스크에 주입하고, 시료채취가 끝난 후에 잔류량을 분석하여, 물질전달계수( $k_A$ )를 구하고, 이 값을 이용하여 시료채취율( $R$ )을 계산한다. 식(6)을 간단히 표현하면  $C=C_0 \cdot \exp(-k_U \cdot t)$ 이며,  $k_U$ 는  $(A_{PUF})/(V_{PUF}) \cdot (k_A/K_{PUF-A})$ 와 같다. 이때 PUF 디스크에 흡착되는 속도와 PUF 디스크로부터 휘발되는 속도가 같다고

하면,  $k_A$ 는 식(8)로 표현할 수 있으므로 시료채취율( $R=k_A \cdot A_{PUF}$ )을 산정할 수 있다. 이 방법은 광역 모니터링에 적합하지만, 국지 모니터링의 경우에도 다른 지점에 비해 풍속이 강한 경우에 시료채취율을 보정하여 사용할 수 있다. 그러나 시료채취 전에 PUF 디스크 표면에 균일하게 동위원소 치환 화합물을 도포하기 어려우며 이들 물질 종류에 따라서 실제로 계산되는 시료채취율이 상이할 수 있으므로 주의해야 한다.

$$k_A = \ln(C/C_0) \cdot (V_{PUF}) / (A_{PUF}) \cdot K_{PUF-A} / t \quad (8)$$

## 3. 농도산정 예

### 3.1 분석대상물질

본 장에서는 울산에서 실시한 PAS 연구결과를 소개하고자 한다. 본 연구에 관한 자세한 사항은 참고 문헌에 제시되었다(Choi *et al.*, 2012). PAHs는 주로 화석연료의 불완전 연소에 의해 대기 중으로 배출되며, 기체/입자 분배를 거치며 이동하거나 지표로 침적된다. 본 연구에서는 미국 환경보호청(US Environmental protection agency: US EPA)에서 우선관리대상 물질로 지정한 16종 PAHs를 대상으로 하였다. 이 중 나프탈렌(Naphthalene)은 두 개의 고리로 구성되었으며, 벤조[ghi]페릴렌(Benzo[ghi]perylene)은 여섯 개의 고리로 구성된 물질로서 가장 많은 고리를 가지고 있다(그림 7).

PUF-공기 분배계수( $\log K_{PUF-A}$ )는 식(2)와 같이 옥탄올-공기 분배계수( $\log K_{OA}$ )의 선형함수이며, 개별 PAH의  $\log K_{OA}$ 는 선형회귀식( $\log K_{OA} = -0.98784 \log P_L + 6.6914$ )으로 구한다(Xiao and Wania, 2003). 이때 과냉각용액 증기압(vapor pressure of the supercooled liquid)은 절대온도의 함수( $\log P_L = m_L/T + b_L$ )로 계산된다(Odabasi *et al.*, 2006; Lei *et al.*, 2002). 25°C (298.15 K)에서 16종 PAHs의  $\log P_L$ , 회귀계수  $m_L$ , 상수  $b_L$ 을 표 1에 제시하였다. 결국, 화학물질의 물리화학적 자료 중에서 옥탄올-공기 분배계수( $\log K_{OA}$ )가 확보되고, 시료채취 기간 중의 평균온도와 PUF 디스크의 규격을 파악하면, 유효시료부피를 계산하여 PUF에 흡착된 양을 대기 농도로 환산할 수 있다.

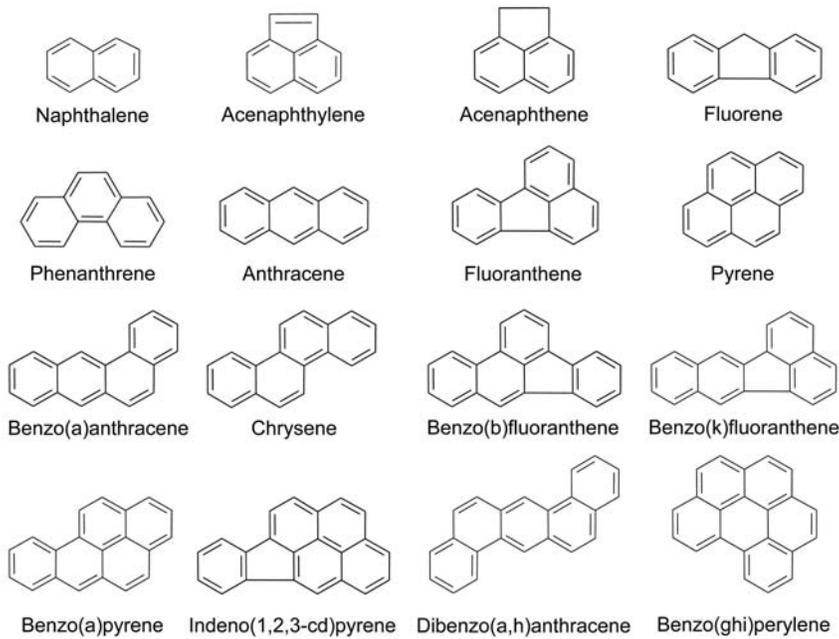


Fig. 7. Chemical structure of 16 US EPA priority PAHs.

Table 1. Physicochemical properties of 16 US EPA priority PAHs at 25°C.

Name	Chemical formula	Molecular weight	$m_L$	$b_L$	$\log P_L$	$\log K_{OA}$
Naphthalene (Nap)	C <sub>10</sub> H <sub>8</sub>	128.171	-2930	11.39	1.56	5.15
Acenaphthylene (Acy)	C <sub>12</sub> H <sub>8</sub>	152.192	-3288*	11.38*	0.35	6.48
Acenaphthene (Ace)	C <sub>12</sub> H <sub>10</sub>	154.207	-3337	11.37	0.18	6.52
Fluorene (Flu)	C <sub>13</sub> H <sub>10</sub>	166.218	-3492	11.43	-0.28	6.97
Phenanthrene (Phe)	C <sub>14</sub> H <sub>10</sub>	178.229	-3768	11.54	-1.10	7.78
Anthracene (Ant)	C <sub>14</sub> H <sub>10</sub>	178.229	-3780	11.54	-1.14	7.82
Fluoranthene (Flt)	C <sub>16</sub> H <sub>10</sub>	202.250	-4141	11.66	-2.23	8.89
Pyrene (Pyr)	C <sub>16</sub> H <sub>10</sub>	202.250	-4164	11.70	-2.27	8.93
Benzo[a]anthracene (BaA)	C <sub>18</sub> H <sub>12</sub>	228.288	-4269	10.87	-3.45	10.10
Chrysene (Chr)	C <sub>18</sub> H <sub>12</sub>	228.288	-4679	11.92	-3.77	10.42
Benzo[b]fluoranthene (BbF)	C <sub>20</sub> H <sub>12</sub>	252.309	-4682	10.58	-5.12	11.75
Benzo[k]fluoranthene (BkF)	C <sub>20</sub> H <sub>12</sub>	252.309	-4623	10.46	-5.05	11.68
Benzo[a]pyrene (BaP)	C <sub>20</sub> H <sub>12</sub>	252.309	-4755	10.72	-5.23	11.86
Indeno[1,2,3-c,d]pyrene (Ind)	C <sub>22</sub> H <sub>12</sub>	276.330	-5072	10.60	-6.41	13.03
Dibenzo[a,h]anthracene (DahA)	C <sub>22</sub> H <sub>14</sub>	278.346	-5193	10.82	-6.60	13.21
Benzo[g,h,i]perylene (BghiP)	C <sub>22</sub> H <sub>12</sub>	276.330	-5018	10.46	-6.37	12.98

$m_L$  and  $b_L$  data were obtained from Lei *et al.* (2002).

\*Values were estimated from the data in Odabasi *et al.* (2006).

### 3.2 시료채취 및 기기분석

울산시 20개 지점 (울산광역시보건환경연구원 대기오염측정망 포함)에 각각 두 개의 PUF-PAS를 설치하였다(그림 8). 1차 시료는 2011년 1월 7일부터

2월 25일까지 49일 동안 채취하였으며 (평균기온: 0.89°C), 이후 계절별 (3개월)로 모니터링을 수행 중이다.

PUF 시료를 회수한 후에 추출, 농축, 정제, 최종농축

을 거쳐 질량분석기를 이용한 기기분석을 수행하였다. 회수한 PUF 시료를 속실렛(Soxhlet)에 넣고 헥산:아세톤(9:1) 혼합용매(350 mL)로 20시간 동안 추출하였다. 추출 전에 대체표준물질(Surrogate standards: Naphthalene-d<sub>8</sub>, Acenaphthene-d<sub>10</sub>, Phenanthrene-d<sub>10</sub>, Chrysene-d<sub>12</sub>, Perylene-d<sub>12</sub>)을 주입하였다. 회전증발농축기(Hei-VAP Advantage, Heidolph, Germany)로 추출용매를 150 mL까지 농축시킨 후, 질소농축기(MGS-2200, Eycla, Japan)를 이용하여 농축하였다(10 mL).

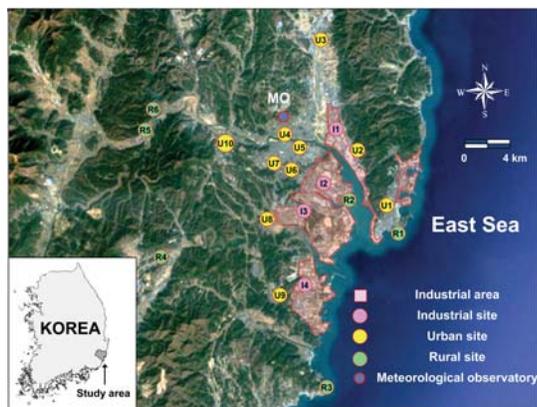


Fig. 8. Passive sampling sites in Ulsan, Korea. Twenty sites are classified into industrial, urban, and rural sites.

실리카겔(5 g, 600°C, 2시간 활성화)과 무수황산나트륨(1 g)을 컬럼에 충전한 후, 농축시료(10 mL 중 2 mL)를 컬럼에 주입하고 10% 다이클로로메탄/헥산(1:9) 혼합용매(70 mL)로 용출시켰다. 질소농축기를 이용하여 최종농축(1 mL)하여 GC 바이알에 옮겨 담고, 내부표준물질(Internal standard: *p*-Terphenyl-d<sub>14</sub>)을 주입한 후 GC/MS(Agilent 7890N/5975C, USA)로 분석하였다. 이동기체(He)는 1.0 mL/min 속도로 흘려주었으며 컬럼은 DB-5MS(30 m × 0.25 mm × 0.25 μm, Agilent, USA)를 사용하였다. 오븐온도 프로그램은 다음과 같았다: 60°C(1 min, 10°C/min) → 320°C(8 min). 질량분석기는 이온충격(70 eV) 모드를 사용하였으며, 이온소스 온도는 200°C였고 선택이온모니터링(SIM) 방법으로 분석하였다. PAHs의 회수율은 평균 72~88%였으며, 개별물질 농도를 회수율로 보정하였다. 실험과정에서 발생할 수 있는 오염을 확인하기 위해

Table 2. Input data for the quantification of ambient PAHs collected by PAS.

Sampling information	Deployment time (day)	49
	Average temperature (°C)	0.89
	Sampling rate (m <sup>3</sup> /day)	3.5
Characteristics of PUF	Volume of PUF (m <sup>3</sup> )	2.10E-04
	Effective film thickness (m)	5.67E-03
	Density (g/m <sup>3</sup> )	2.10E+04
	Surface area (m <sup>2</sup> )	3.70E-02

Table 3. Output data for the quantification of ambient PAHs collected by PAS. ND represents 'Not Detected' (Signal to noise ratio: S/N < 3).

Compounds	log <i>K</i> <sub>OA</sub>	<i>K</i> <sub>PUF-A'</sub>	<i>V</i> <sub>Air</sub> (m <sup>3</sup> )	Amount in PUF (ng)	Concentration (ng/m <sup>3</sup> )
Nap	6.00	9.3E+04	19.5	813	41.7
Acy	7.30	6.3E+05	95.7	41	0.4
Ace	7.49	8.2E+05	108.6	130	1.2
Flu	7.99	1.7E+06	136.3	610	4.5
Phe	8.87	6.3E+06	160.8	2,487	15.5
Ant	8.92	6.7E+06	161.4	343	2.1
Flt	10.10	3.8E+07	169.7	1,047	6.2
Pyr	10.14	4.0E+07	169.8	855	5.0
BaA	11.34	2.3E+08	171.2	321	1.9
Chr	11.78	4.5E+08	171.3	8	0.0
BbF	13.12	3.2E+09	171.5	110	0.6
BkF	13.02	2.7E+09	171.5	ND	ND
BaP	13.24	3.8E+09	171.5	28	0.2
Ind	14.50	2.4E+10	171.5	44	0.3
DahA	14.72	3.3E+10	171.5	ND	ND
BghiP	14.45	2.2E+10	171.5	126	0.7
Total				6,962	80.3

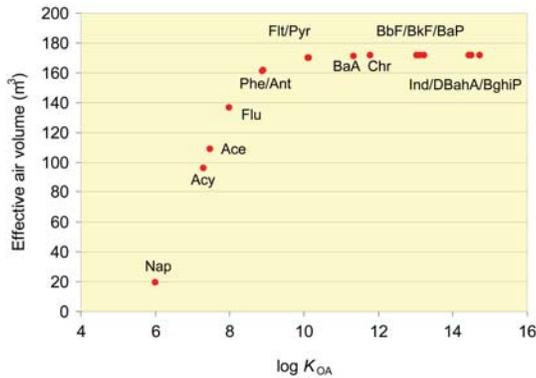


Fig. 9. Effective air volumes of 16 US EPA priority PAHs during the sampling period (January~February 2011) in Ulsan, Korea.

여 바탕시료를 분석하였고, 바탕시료에서 검출된 일부 물질에 대해서 분석값을 보정하였다.

### 3.3 유효시료부피와 농도산정

농도산정을 위한 시료채취 입력자료를 표 2에 나타내었다. 시료채취 관련정보는 위에서 서술한 내용이며, PUF 디스크 정보는 그림 2에 제시한 내용을 정리하였다. 모든 시료에 대해서 기존에 많이 사용되고 있는 평균 시료채취율 ( $3.5 \text{ m}^3/\text{day}$ )을 일괄적으로 적용하였으며, 물질전달계수 ( $k_A = R/A_{\text{PUF}}$ )는  $94.7 \text{ m}/\text{day}$ 로 계산되었다.

개별 PAH의  $\log K_{\text{OA}}$ 값(표 1)을 이용하여  $\log K_{\text{PUF-A}}$ 를 구하고(식 2), 여기에 PUF 디스크의 밀도를 곱한  $\log K_{\text{PUF-A}}$ 를 식(7)에 입력하여 유효시료부피( $V_{\text{Air}}$ )를 구하였다(표 3). 기기분석을 통해 PUF 디스크에 흡착된 PAH 개별물질의 양( $\text{ng}$ )을 유효시료부피( $\text{m}^3$ )로 나누어 대기 농도( $\text{ng}/\text{m}^3$ )로 환산하였다. 표 3에 제시된 흡착량은 울산시에 설치한 40개의 PUF-PAS 시료의 평균값이다. 2~3개 고리로 구성된 휘발성이 강한 PAHs의 유효시료부피가 4~6개 고리로 구성된 화합물의 유효시료부피에 비해 확연하게 작다는 것을 알 수 있다(그림 9). 특히, 나프탈렌(Nap), 아세나프틸렌(Acy), 아세나프텐(Ace)은 휘발성이 강하므로 흡착평형에 빨리 도달하여 유효시료부피가 작다. 이 물질들은 HiVol로 채취할 때 파과현상(Breakthrough)이 발생하기 쉬우며, 바탕시료에서 비교적 고농도로 검출되는 사례가 많고, 회수율이 낮으므로 대기 농도를

보고하지 않는 경우가 많다. 본 연구에서는 휘발성에 따른 유효시료부피의 차이를 보여주기 위해 16종 전체에 대해 보고했으나, 원자료를 사용한 논문에서는 13종에 대해서만 보고하였다(Choi *et al.*, 2012).

## 4. 결 론

PUF-PAS를 제작하고 사용하는 것은 비교적 간단하지만, 기존 문헌자료를 참고하여 대기 농도를 산정하기에는 어려운 측면이 있다. 그러므로 본 기술자료를 통해 수동대기채취의 원리에 대해 구체적으로 설명하고, PUF-PAS에 채취된 PAHs의 양을 대기 농도로 환산하는 예를 제시하였다. 본 논문에 제시된 기초자료, 수식, 표 서식을 이용하면 비교적 쉽게 유효시료부피를 계산하고, POPs 흡착량을 대기 농도로 환산할 수 있다. 이를 통해, 선형흡수기간뿐만 아니라 흡착평형에 도달한 경우에도 신뢰성 있는 농도산정이 가능하다. 본 기술자료의 내용은 옥탄올-공기 분배계수가 알려진 모든 반휘발성유기화합물에 대해 적용 가능하므로, PUF-PAS로 채취한 다양한 POPs의 농도산정에 활용될 것으로 기대한다. 한편, 시료채취율 산정과 농도환산의 불확도를 줄이고 단기간 모니터링이 가능하도록 PAS 성능을 개선하는 연구가 필요하다. 이를 통해 단기간 오염현상을 파악할 수 있는 PAS를 개발할 필요가 있다.

## 감사의 글

이 연구는 2012년도 정부(교육과학기술부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행되었습니다(No.2010-0003424).

## 참 고 문 헌

- Baek, S.-Y., S.-D. Choi, and Y.-S. Chang (2007) Estimation of air concentrations of PCBs using passive air samplers (PAS) and a gas/particle partition model, *J. Kor. Soc. Atmos. Environ.*, 23, 734-743.
- Bartkow, M.E., J.N. Huckins, and J.F. Müller (2004) Field-based evaluation of semipermeable membrane de-

- vices (SPMDs) as passive air samplers of polyaromatic hydrocarbons (PAHs), *Atmos. Environ.*, 38, 5983-5990.
- Bohlin, P., K.C. Jones, and B. Strandberg (2010) Field evaluation of polyurethane foam passive air samplers to assess airborne PAHs in occupational environments, *Environ. Sci. Technol.*, 44, 749-754.
- Choi, S.-D. and Y.-S. Chang (2005) Air monitoring of persistent organic pollutants using passive air samplers, *J. Kor. Soc. Atmos. Environ.*, 21, 481-494.
- Choi, S.-D., S.-Y. Baek, and Y.-S. Chang (2008a) Atmospheric levels and distribution of dioxin-like polychlorinated biphenyls (PCBs) and polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in the vicinity of an iron and steel making plant, *Atmos. Environ.*, 42, 2479-2488.
- Choi, S.-D., S.-Y. Baek, Y.-S. Chang, F. Wania, M.G. Ikonomou, Y.-J. Yoon, B.-K. Park, and S. Hong (2008b) Passive air sampling of polychlorinated biphenyls and organochlorine pesticides at the Korean Arctic and Antarctic research stations: Implications for long-range transport and local pollution, *Environ. Sci. Technol.*, 42, 7125-7131.
- Choi, S.-D., S.-Y. Baek, and Y.-S. Chang (2009a) Passive air sampling of persistent organic pollutants in Korea, *Toxicol. Environ. Health Sci.*, 1, 75-82.
- Choi, S.-D., C. Shunthirasingham, G.L. Daly, H. Xiao, Y.D. Lei, and F. Wania (2009b) Levels of polycyclic aromatic hydrocarbons in mountain air and soil are controlled by proximity to roads, *Environ. Pollut.*, 157, 3199-3206.
- Choi, S.-D., H.-O. Kwon, Y.-S. Lee, E.-J. Park, and J.-Y. Oh (2012) Improving the spatial resolution of atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons using passive air samplers in a multi-industrial city, *J. Hazard. Mater.*, 241-242, 252-258.
- Gouin, T., D. Wilkinson, S. Hummel, B. Meyer, and A. Culley (2010) Polycyclic aromatic hydrocarbons in air and snow from Fairbanks, Alaska, *Atmos. Pollut. Res.*, 1, 9-15.
- Harner, T., M. Shoeib, M. Diamond, G. Stern, and B. Rosenberg (2004) Using passive air samplers to assess urban-rural trends for persistent organic pollutants. 1. polychlorinated biphenyls and organochlorine pesticides, *Environ. Sci. Technol.*, 38, 4474-4483.
- Harner, T., N.J. Farrar, M. Shoeib, K.C. Jones, and F.A.P.C. Gobas (2003) Characterization of polymer-coated glass as a passive air sampler for persistent organic pollutants, *Environ. Sci. Technol.*, 37, 2486-2493.
- Huckins, J.N., G.K. Manuweera, J.D. Petty, D. Mackay, and J.A. Lebo (1993) Lipid-containing semipermeable membrane devices for monitoring organic contaminants in water, *Environ. Sci. Technol.*, 27, 2489-2496.
- Huckins, J.N., M.W. Tubergen, and G.K. Manuweera (1990) Semipermeable membrane devices containing model lipid: A new approach to monitoring the bioavailability of lipophilic contaminants and estimating their bioconcentration potential, *Chemosphere*, 20, 533-552.
- Lei, Y.D., R. Chankalal, A. Chan, and F. Wania (2002) Supercooled liquid vapor pressures of the polycyclic aromatic hydrocarbons, *J. Chem. Eng. Data*, 47, 801-806.
- Lohmann, R., B.P. Corrigan, M. Howsam, K.C. Jones, and W.A. Ockenden (2001) Further developments in the use of semipermeable membrane devices (SPMDs) as passive air samplers for persistent organic pollutants: Field application in a spatial survey of PCDD/Fs and PAHs, *Environ. Sci. Technol.*, 35, 2576-2582.
- May, A.A., P. Ashman, J. Huang, S. Dhaniyala, and T.M. Holten (2011) Evaluation of the polyurethane foam (PUF) disk passive air sampler: Computational modeling and experimental measurements, *Atmos. Environ.*, 45, 4354-4359.
- Melymuk, L., M. Robson, P.A. Helm, and M.L. Diamond (2011) Evaluation of passive air sampler calibrations: Selection of sampling rates and implications for the measurement of persistent organic pollutants in air, *Atmos. Environ.*, 45, 1867-1875.
- Odabasi, M., E. Cetin, and A. Sofuoglu (2006) Determination of octanol-air partition coefficients and supercooled liquid vapor pressures of PAHs as a function of temperature: Application to gas-particle partitioning in an urban atmosphere, *Atmos. Environ.*, 40, 6615-6625.
- Pozo, K., T. Harner, M. Shoeib, R. Urrutia, R. Barra, O. Parra, and S. Focardi (2004) Passive-sampler derived air concentrations of persistent organic pollutants on a North-South transect in Chile, *Environ. Sci. Technol.*, 38, 6529-6537.
- Shoeib, M. and T. Harner (2002) Characterization and comparison of three passive air samplers for persistent organic pollutants, *Environ. Sci. Technol.*, 36, 4142-4151.
- Tao, S., J. Cao, W. Wang, J. Zhao, Z. Wang, H. Cao, and B. Xing (2009) A passive sampler with improved per-

- formance for collecting gaseous and particulate phase polycyclic aromatic hydrocarbons in air, *Environ. Sci. Technol.*, 43, 4124-4129.
- Tao, S., Y. Liu, W. Xu, C. Lang, S. Liu, H. Dou, and W. Liu (2007) Calibration of a passive sampler for both gaseous and particulate phase polycyclic aromatic hydrocarbons, *Environ. Sci. Technol.*, 41, 568-573.
- UN (2004) Handbook for the 1979 convention on long-range transboundary air pollution and its protocols Geneva, Switzerland.
- UNEP (2013) Stockholm Convention Homepage (<http://www.pops.int/>).
- Wania, F., L. Shen, Y.D. Lei, C. Teixeira, and D.C.G. Muir (2003) Development and calibration of a resin-based passive sampling system for monitoring persistent organic pollutants in the atmosphere, *Environ. Sci. Technol.*, 37, 1352-1359.
- Xiao, H. and F. Wania (2003) Is vapor pressure or the octanol-air partition coefficient a better descriptor of the partitioning between gas phase and organic matter?, *Atmos. Environ.*, 37, 2867-2878.