

소나무잎을 Passive Air Sampler로 이용하여 지역별 대기 중 다환방향족 탄화수소의 농도 및 발생원 추정

천만영[†]

한경대학교 환경공학과

Estimation of Atmospheric PAH Concentrations and Sources at Several Sites Using Pine Needles as a Passive Air Sampler

Man-Young Chun[†]

Department of Environmental Engineering, Hankyung National University, Anseong, Korea

ABSTRACT

Objectives: This study was carried out in order to estimate atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) concentrations and sources using pine needles as a passive air sampler (PAS) in urban (Pyeongtaek), semirural (Anseong) and rural (Jincheon) sites.

Methods: One-year-old pine needles were collected for analysis of their PAH concentrations (C_p , ng/g dry) at the end of December. PAHs concentrations in the ambient air (C_a , ng/m³) were calculated with a $\text{Log}(C_p/C_a)$ - $\text{Log}K_{oa}$ correlational equation.

Results: PAHs concentrations in ambient air (C_a) were high, in the order of urban (114.03 ng/m³), semirural (105.17 ng/m³) and rural (61.91 ng/m³) sites. However, distributions of PAH isomer concentrations were very similar. PAHs of which molecular weight is smaller than 228.30 (AcPy, Acp, Flu, Phen, Ant, Ft, Pyr, BaA, Chry) made up most of the PAHs in the ambient air (96.6-98.5%).

Conclusion: At urban, semirural and rural sites, it was concluded that the main source of PAHs in the ambient air ratio of each PAH isomer concentration was cars, especially diesel vehicles.

Keywords: Air, Pine needles, PAHs, Passive air sampler (PAS), $\text{Log}(C_p/C_a)$ - $\text{Log}K_{oa}$

1. 서 론

다환방향족 탄화수소(polycyclic aromatic hydrocarbons, PAHs)는 주로 화석연료를 포함한 유기물의 불완전 연소에 의하여 생성되는데 그중 일부는 강한 발암성과 돌연변이성을 가지고 있어서 많은 연구와 관심의 대상이 되고 있다.¹⁻³⁾ PAHs는 대기를 통하여 장거리 이동되며 반휘발성 유기화합물(semivolatile organic compounds, SOCs)이므로 강우 시나 기온이

낮아지면 대기로 부터 식물, 토양, 수계에 건식 및 습식 침착되고 또 기온이 높아지면 이들 환경매체로부터 대기 중으로 휘발된다. 그러므로 대기는 PAHs가 장거리 이동되는 매개체 역할을 하며 대기 중 PAHs 농도를 아는 것은 PAHs의 환경 중에서의 순환을 이해하는데 대단히 중요하다.⁴⁾

대기 중 PAHs 농도를 측정하기 위해서는 능동형 시료채취기(active air sampler, AAS)와 수동형 시료채취기(passive air sampler, PAS)를 사용한다. AAS

[†]Corresponding author: Department of Environmental Engineering, Hankyung National University, Tel : +82-31-670-5172, Fax : +82-31-673-2704, E-mail : mychun@hknu.ac.kr

Received: 7 November 2013, Revised: 4 December 2013, Accepted: 10 December 2013

는 전통적으로 많이 이용되고 있는 polyurethane foam (이하 PUF) sampler인데 PUF sampler는 고가일 뿐만 아니라 가동시 전원이 필요하므로 여러 장소에서 동시에 대기시료를 채취하거나 전원을 이용할 수 없는 지역에서는 사용이 어렵다. PAS는 많은 장소에서 동시에 대기시료를 채취하여야 할 경우나 전원이 공급되지 않는 외딴지역에서 대기시료를 채취하여야 할 경우 많이 이용된다.⁵⁻¹⁰⁾

지금까지 대기 중 PAHs의 PAS로 많이 사용되는 것 중 자연계에서 채취할 수 있는 것으로는 나뭇잎, 나무껍질, 이끼 및 토양 등이 있다. 나뭇잎, 나무껍질, 이끼 및 토양 등은 채취하기가 편리하고 경제적 이지만 PAS에 침착된 PAHs 농도로 대기 중 PAHs 농도를 추정하는 것이 어렵다는 단점이 있었다.⁵⁻¹²⁾ 이러한 이유로 최근에는 보호용기(shelter) 안에 PUF disk와 XAD-2 resin을 충전한 PAS, Triolein [C₃H₅(OCOC₁₇H₃₃)₃]을 충전한 semipermeable membrane device (SPMD) PAS를 개발하여 대기 중 PAHs 농도를 추정하는데 이용하고 있다.^{11,12)} 그러나 이러한 PAS 역시 PUF sampler만큼 고가의 장비는 아니더라도 제작단가가 비교적 높고 시료채취 전에 흡착제를 세척하여야 하며 시료 채취를 위하여 sampler의 설치와 수거를 해야 하는 번거로움이 있다. 그러나 나뭇잎, 나무껍질, 이끼 및 토양 등을 PAS로 이용하는 biomonitoring 방법은 보호용기의 제작이나 흡착제의 세척 같은 예비단계가 필요 없고, 언제 어디서나 시료의 채취가 가능하여 매우 편리하고 경제적이므로 나뭇잎, 나무껍질, 이끼 및 토양에 침착된 PAHs 농도를 이용하여 대기 중 PAHs 농도 추정이 가능하다면 나뭇잎, 나무껍질, 이끼 및 토양은 아주 좋은 PAS가 될 수 있다.⁵⁻¹⁰⁾ 특히 자연계에서 채취가 가능한 PAS 중에서도 소나무잎은 세계의 많은 지역에 자생하고 있어 시료의 채취가 용이하고 다른 수종보다 잎의 상피(cuticle)에 왁스(wax)가 많아 친유성인 PAHs의 침착이 쉽다. 또 소나무잎은 다년생이며 대기 중 PAHs가 잎에 누적 침착되므로 장기간의 대기 중 PAHs 농도변화에 대한 정보를 얻을 수 있고, 상록수로서 겨울에도 시료 채취가 가능하다.^{15,16)} 그러므로 대기 중 PAHs 농도와 소나무잎에 침착된 PAHs 농도 사이의 상관식만 알 수 있다면 소나무잎은 가장 좋은 대기 중 PAHs의 PAS로 사용이 가능하다.

최근 천¹⁷⁾은 새로 잎이 나올 때부터 소나무잎에 침착된 PAHs 농도(C_p)와 대기 중 PAHs 농도(C_a)를 장기간 동시에 측정하고 두 값 사이의 관계를 연구한 결과 Log(C_p/C_a)와 옥탄올-공기 분배계수(octanol-air partitioning coefficient, K_{oa})의 대수값(LogK_{oa}) 사이에는 큰 상관성이 있다는 사실을 밝혔다. Log(C_p/C_a)-LogK_{oa} 사이의 상관식을 이용하면 소나무잎 중 PAHs 농도(C_p)를 사용하여 대기 중 PAHs 농도(C_a)를 계산할 수 있으므로 소나무잎은 대기 중 PAHs의 PAS로 사용이 가능하다.

이 연구는 소나무잎을 대기 중 PAHs의 PAS로 이용하여 지역적 특성이 서로 다른 세 지역(도시지역, 도농복합지역 및 농촌지역)의 대기 중 PAHs 농도를 계산하고 각 지역의 PAHs 발생원을 규명함으로써 소나무잎이 대기 중 PAHs의 PAS로 사용이 가능한지를 알아 본 것이다.

II. 재료 및 방법

1. 시약

정제용 내부표준물질(internal surrogate standard; naphthalene-d₈, acenaphthene-d₁₀, anthracene-d₁₀, chrysene-d₁₂, perylene-d₁₂)과 첨가용 내부표준물질(recovery surrogate standard; 4,4'-dibromooctafluorobiphenyl)은 Supelco (Bellefonte, PA, USA)에서 구매하여 사용하였고 용매인 dichloromethane (DCM) 및 *n*-hexane은 HPLC grade (J.T.Baker, Philipsburg, NJ, USA)를 사용하였으며 *n*-hexane은 증류하여 사용하였다.

Na₂SO₄ (anhydrous granular, Shinyo Pure Chemical, Osaka, Japan), SiO₂ (70-230 mesh ASTM, Merck, Darmstadt, Germany)와 Al₂O₃ (70-230 mesh ASTM Merck, active basic, Darmstadt, Germany)는 130°C의 오븐에 24시간 이상 넣어 활성화시킨 후 사용하였다. GPC (gel permeation chromatography) 칼럼에 사용된 bio-bead는 Bio Rad사의 S-X3, 40-80 μm (Hercules, CA, USA)를 사용하였으며, 분석에 사용된 PAHs 검량선 작성용 표준용액(calibration standard)는 Supelco의 16가지 PAHs 혼합물(EPA 610 PAHs mix, Bellefonte, PA, USA)을 구매하여 사용하였다. Table 1에 PAHs의 종류, 약어 및 물리·화학적 특성을 기술하였다.

Table 1. Nomenclatures and physicochemical properties of 16 PAHs analyzed in this study

| Nomenclature (IUPAC) | Abbreviation | Formula | Molecular weight | Vapor pressure ¹⁸⁾ (Pa at 25°C) | LogK _{oa} ¹⁹⁾ (at 25°C) |
|------------------------|--------------|---------------------------------|------------------|--|---|
| Naphthalene | Naph | C ₁₀ H ₈ | 128.18 | 11.14 | 5.13 ¹⁸⁾ |
| Acenaphthylene | AcPy | C ₁₂ H ₈ | 152.20 | 3.87 | 6.34 |
| Acenaphthene | Acp | C ₁₂ H ₁₀ | 154.20 | 3.07 | 6.52 |
| Fluorene | Flu | C ₁₃ H ₁₀ | 166.23 | 1.66 | 6.90 |
| Phenanthrene | Phen | C ₁₄ H ₁₀ | 178.24 | 1.06×10 ⁻¹ | 7.68 |
| Anthracene | Ant | C ₁₄ H ₁₀ | 178.24 | 8.6×10 ⁻⁴ | 7.71 |
| Fluoranthene | Flt | C ₁₆ H ₁₀ | 202.26 | 8.61×10 ⁻⁴ | 8.76 |
| Pyrene | Pyr | C ₁₆ H ₁₀ | 202.26 | 5×10 ⁻⁵ | 8.61 ¹⁸⁾ |
| Benz[a]anthracene | BaA | C ₁₈ H ₁₂ | 228.30 | 5.43×10 ⁻⁴ | 10.28 |
| Chrysene | Chry | C ₁₈ H ₁₂ | 228.30 | 4.0×10 ⁻⁶ | 10.30 |
| Benzo[b]fluoranthene | BbF | C ₂₀ H ₁₂ | 252.32 | 5.0×10 ⁻⁷ | 11.34 |
| Benzo[k]fluoranthene | BkF | C ₂₀ H ₁₂ | 252.32 | 5.2×10 ⁻⁸ | 11.37 |
| Benzo[a]pyrene | BaP | C ₂₀ H ₁₂ | 252.32 | 6.0×10 ⁻⁸ | 11.56 |
| Dibenz[a,h]anthracene | DahA | C ₂₂ H ₁₄ | 278.36 | 1.33×10 ⁻⁸ | 12.59 |
| Indeno[1,2,3-cd]pyrene | Ind123 | C ₂₂ H ₁₂ | 276.34 | NR | 12.55 |
| Benzo[ghi]perylene | BghiP | C ₂₂ H ₁₂ | 276.34 | 1.38×10 ⁻⁸ | 12.43 |

NR indicates that data not reported.
K_{oa}: Octanol-air partitioning coefficient.

Table 2. Summary of sampling sites²¹⁾

| Sampling site | Population | Area(km ²) | Population density (people/km ²) | Number of cars | Geographic Coordinate |
|---------------------|------------|------------------------|--|----------------|-----------------------------------|
| Urban (Pyeongtaek) | 434,305 | 454.63 | 955.3 | 188,555 | N 36° 59' 35'' E 127° 06' 51'' |
| Semirural (Anseong) | 181,608 | 553.50 | 328.1 | 82,154 | N 37° 00' 45'' E 127° 15' 50'' |
| Rural (Jincheon) | 63,458 | 407.23 | 155.8 | 30,520 | N 36° 56' 06'' E 127° 19' 52'' |

2. 시료채취

시료채취는 비교적 지역적 특성이 잘 나타나는 도시지역인 경기도 평택, 도농복합지역인 경기도 안성, 농촌지역인 충북 진천에서 채취하였다. 도시지역의 시료채취 장소는 1번국도와 38번 국도가 합류하는 평택시청에서, 도농복합지역은 안성시내에 위치한 환경대학 교내에서, 농촌지역은 진천의 외곽지역으로 주위에는 주택과 공장이 없는 임야지역으로 주변에 313번 지방도로가 있지만 차량통행은 거의 없는 수도권의 풍하지역에서 채취하였다.²⁰⁾ 기타 시료채취 장소에 대한 자세한 사항은 Table 2에 나타내었다. 소나무잎은 2012년 12월 말에 세 지역의 주위 10 m 이내에서 자생하는 소나무 4-5 그루에서 지상 1.5-1.8 m 높이의 통풍이 잘되는 곳에서 자라는 1년생 잎

만을 모든 방향에서 골고루 채취하였다. 채취한 소나무잎은 *n*-hexane과 Dichloromethane (DCM)으로 세척한 알루미늄 호일에 싸서 Polyethylene (PE) 지퍼 백에 넣어 밀봉한 다음 아이스박스에 담아 실험실로 운반한 후 분석 때까지 -20°C 냉동고에 보관하였다.

3. 추출 및 시료 건조

각 지역에서 채취한 소나무잎은 골고루 혼합한 후 습시료 약 20 g을 취하여 시료로 사용하였으며 지역별로 2개의 중복시료(duplicate)을 만들어 속슬렛에서 DCM으로 24시간 추출하였다. 소나무잎의 건조시료 무게는 습시료 약 10 g을 95°C에서 약 24시간 건조시킨 후 잔류 무게차로 구하였다.

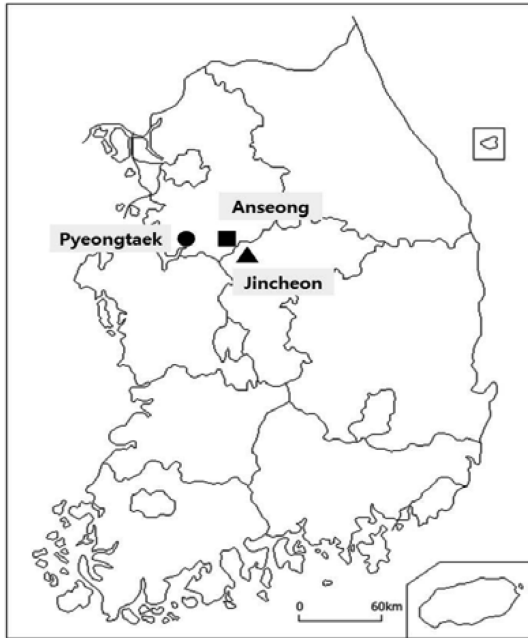


Fig. 1. Map of Summary of sampling sites.

4. 전처리

PAHs 전처리 방법은 기존의 문헌²²⁾에 서술되어 있지만 간단하게 다시 설명하면 속슬렛에서 추출한 PAHs 추출액을 회전증발 농축기에서 농축한 다음 silica-alumina 칼럼과 bio-beads를 충전시킨 GPC 칼럼으로 시료를 정제하였다. 정제한 시료를 회전증발 농축기에서 농축한 다음 첨가용 내부표준물질을 첨가하여 GC-MSD로 분석하였으며 분석 조건을 Table 3에 기술하였다.

5. QA/QC

PAHs의 정량 시 크로마토그램의 높이가 노이즈의 3배 이상인 것만 정량에 포함시켰으며, 정제용 내부표준물질(internal surrogate standard)로 사용된 5종의 중수소화(deuterated) PAHs를 이용하여 모든 전처리 과정에 대한 회수율을 평가한 결과 회수율은 42.5-105.1% (n=6), 변이계수(coefficient of variation, C.V)는 5.3-14.8%였으며, 분자량이 작을수록 회수율은 낮고 변이계수는 컸다. 시료마다 두 개의 부시료(duplicate)를 만들어 분석하였는데, 두 시료 간 평균변이계수는 26.18%(5.17-58.23%)였으며 naphthalene은 공시료(blank)의 피크가 너무 커서 계산에서 제외시켰다.²²⁾

Table 3. Analytical conditions of GC-MSD for PAHs determination

| | |
|-------------------------|---|
| GC | HP 6890 |
| Detector | HP Mass Selective Detector 5973 |
| Electron energy | 70 eV |
| Injector | Splitless |
| Sample injection volume | 1 μ l |
| Carrier Gas | He 1 ml/min |
| Column | HP-5MS HP Crosslinked HP ME Sioxane 30 m \times 0.25 mm \times 0.25 μ m Film thickness |
| Temperature Programme | 60°C for 1 min 20°C/min to 130°C 4°C/min to 300°C with a final hold of 15 min |
| Ionization mode | EI |
| Detection mode | SIM |
| Total Run Time | 62 min |
| Injector Temperature | 300°C |

III. 결 과

Table 4와 Fig. 2는 세 지역(도시지역, 도농복합지역, 농촌지역)에서 채취한 소나무잎에 침착된 PAHs 농도(C_p , ng/g dry)를 나타낸 것이다. C_p 는 도시지역(75.65 ng/g dry)>도농복합지역(53.78 ng/g dry)>농촌지역(41.68 ng/g dry) 순으로 높았으나 세지역의 각 PAHs의 농도분포는 비슷한 분포를 보였으며, 분자량 228.30 이하의 저분자 PAHs (AcPy, Acp, Flu, Phen, Ant, Flt, Pyr, BaA, Chry) 농도분율이 전체 PAHs 농도의 89.4-93.7%를 차지하여 252.32 이상의 고분자 PAHs (BbF, BkF, BaP, DahA, BghiP, Ind123) 농도분율 6.3-10.6%보다 훨씬 더 높았다. PAHs는 SOCs이므로 대기 중에서 가스상과 입자상으로 존재하며 분자량이 적은 PAHs일수록 대기 중에서 가스상 분율이 높다.²⁰⁾ 대기 중 PAHs가 소나무잎에 침착될 때 침착의 주경로는 건식 가스상 침착이며, 가스상 PAHs는 소나무잎에 누적침착 되지만 입자상 PAHs는 누적침착이 일어나지 않기 때문에 소나무잎에 침착된 PAHs는 대기 중에서 가스상 분율이 높은 저분자 PAHs가 대부분을 차지한 것으로 생각된다.^{15,16,21)}

Table 4. PAHs concentrations(ng/g dry) in pine needles at three sampling sites

| Abbreviation | Urban | | | | | Semirural | | | | | Rural | | | | |
|--------------|-------|-------|-------|------|-------|-----------|-------|-------|------|-------|-------|-------|-------|------|-------|
| | 1 | 2 | Mean | S.D | C.V | 1 | 2 | Mean | S.D | C.V | 1 | 2 | Mean | S.D | C.V |
| AcPy | 0.15 | 0.22 | 0.19 | 0.05 | 26.76 | 0.14 | 0.08 | 0.11 | 0.04 | 38.57 | 0.06 | 0.11 | 0.09 | 0.04 | 41.59 |
| Acp | 0.08 | 0.16 | 0.12 | 0.06 | 47.14 | 0.15 | 0.30 | 0.23 | 0.10 | 45.00 | 0.23 | 0.11 | 0.17 | 0.08 | 49.91 |
| Flu | 8.99 | 7.05 | 8.02 | 1.37 | 17.10 | 6.07 | 8.79 | 7.43 | 1.93 | 25.93 | 3.54 | 4.98 | 4.26 | 1.02 | 23.90 |
| Phen | 24.52 | 18.32 | 21.42 | 4.38 | 20.47 | 15.77 | 14.01 | 14.89 | 1.24 | 8.33 | 13.99 | 9.32 | 11.66 | 3.30 | 28.33 |
| Ant | 0.73 | 1.24 | 0.99 | 0.36 | 36.61 | 0.60 | 0.87 | 0.73 | 0.19 | 25.89 | 0.35 | 0.52 | 0.44 | 0.12 | 27.63 |
| Flt | 15.68 | 18.24 | 16.96 | 1.81 | 10.67 | 11.91 | 14.00 | 12.96 | 1.48 | 11.41 | 7.05 | 8.32 | 7.69 | 0.90 | 11.69 |
| Pyr | 9.87 | 10.98 | 10.43 | 0.79 | 7.53 | 4.73 | 6.44 | 5.58 | 1.21 | 21.70 | 7.32 | 5.19 | 6.26 | 1.51 | 24.08 |
| BaA | 0.52 | 0.45 | 0.49 | 0.05 | 10.21 | 0.46 | 0.40 | 0.43 | 0.04 | 10.10 | 0.20 | 0.35 | 0.28 | 0.11 | 38.57 |
| Chry | 10.27 | 11.05 | 10.66 | 0.55 | 5.17 | 9.27 | 6.78 | 8.02 | 1.76 | 21.92 | 6.87 | 6.02 | 6.45 | 0.60 | 9.33 |
| BbF | 1.19 | 1.01 | 1.10 | 0.13 | 11.57 | 0.60 | 0.90 | 0.75 | 0.21 | 28.28 | 0.62 | 0.69 | 0.66 | 0.05 | 7.56 |
| BkF | 1.85 | 1.24 | 1.55 | 0.43 | 27.92 | 1.63 | 1.05 | 1.34 | 0.41 | 30.46 | 1.52 | 1.29 | 1.41 | 0.16 | 11.58 |
| BaP | 0.54 | 0.82 | 0.68 | 0.20 | 29.12 | 0.33 | 0.56 | 0.44 | 0.16 | 36.18 | 0.88 | 0.71 | 0.80 | 0.12 | 15.12 |
| DahA | 0.18 | 0.32 | 0.25 | 0.10 | 39.60 | 0.11 | 0.08 | 0.10 | 0.02 | 22.33 | 0.05 | 0.12 | 0.09 | 0.05 | 58.23 |
| BghiP | 2.82 | 1.99 | 2.41 | 0.59 | 24.40 | 0.60 | 0.26 | 0.43 | 0.24 | 56.23 | 1.09 | 1.28 | 1.19 | 0.13 | 11.34 |
| Ind123 | 0.28 | 0.54 | 0.41 | 0.18 | 44.84 | 0.26 | 0.39 | 0.33 | 0.09 | 29.18 | 0.19 | 0.39 | 0.29 | 0.14 | 48.77 |
| Total | 77.67 | 73.63 | 75.65 | 2.86 | 3.78 | 52.64 | 54.92 | 53.78 | 1.62 | 3.01 | 43.96 | 39.40 | 41.68 | 8.33 | 19.98 |
| Min | | | 5.17 | | | | | 8.33 | | | | | 7.56 | | |
| Max | | | 47.14 | | | | | 56.23 | | | | | 58.23 | | |

S.D : Standard Deviation, C.V : Coefficient of variance (%)

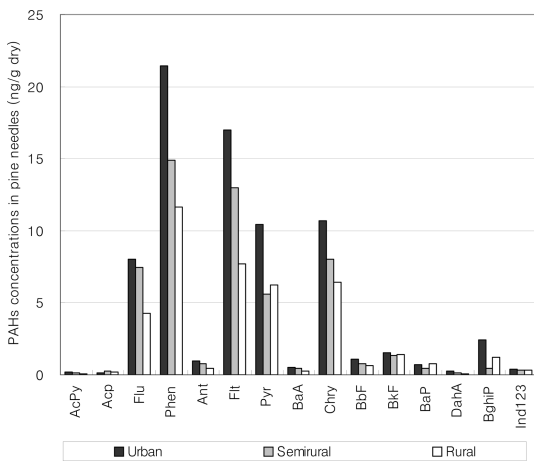


Fig. 2. Histogram of PAHs concentrations in pine needles at three sampling sites.

IV. 고 찰

PAHs는 친유성(lipophilicity)이므로 대기 중의 PAHs는 소나무잎 상피에 존재하는 지질(lipid)에

침착되는데 옥탄올[CH₃(CH₂)₇OH]은 식물잎에 존재하는 지질을 잘 대표한다.^{24,25)} 그러므로 옥탄올-공기 분배계수(octanol-air partitioning coefficient, K_{oa})는 소나무잎에 침착된 PAHs 농도(C_p, pg/g dry)와 공기 중 PAHs 농도(C_a, pg/m³)의 비(C_p/C_a)와 큰 상관성을 가진다. 천¹⁷⁾은 소나무잎이 대기 중에 노출되어 있는 기간과 동일한 기간 동안 대기 중 PAHs 농도를 측정하여 PAHs C_p/C_a의 대수값 [Log(C_p/C_a)]과 옥탄올-공기 분배계수의 대수값 (LogK_{oa}) 사이의 관계를 연구한 결과 분자량 228.30 이하의 저분자 PAHs (AcPy, Acp, Flu, Phen, Ant, Flt, Pyr, BaA, Chry)에 대해서는 식 (1)이, 분자량 252.32 이상의 고분자 PAHs (BbF, BkF, BaP, DahA, BghiP, Ind123)에 대해서는 식 (2)가 성립한다는 것을 밝혔다.

Lower molecular PAHs(<M.W 228.30)

$$\text{Log}(C_p/C_a) = 0.6251(\text{Log}K_{oa}) - 5.0994 \quad (R^2 = 0.7885, p = 0.0034) \quad (1)$$

Higher molecular PAHs(>M.W 252.32)
 $\text{Log}(C_p/C_a) = -0.5884(\text{Log}K_{oa}) + 7.3926$
 $(R^2 = 0.5408, p = 0.0596)$ (2)

식 (1)과 식(2)를 이용하여 소나무앞에 침착된 PAHs 농도(C_p)로 계산한 대기 중 PAHs 농도(C_a)를 Table 5와 Fig. 3에 나타내었다. Table 5와 Fig. 3에서 보인 대기 중 PAHs 농도(C_a)는 6월에서 12월 말까지 각

Table 5. Calculated PAHs concentrations (ng/m³) in ambient air using Log(C_p/C_a)-Log K_{oa} equations at three sampling sites

| Abbreviation | Urban | Semirural | Rural |
|--------------|--------|-----------|-------|
| AcPy | 2.53 | 1.55 | 1.16 |
| Acp | 1.27 | 2.40 | 1.80 |
| Flu | 49.02 | 45.42 | 26.04 |
| Phen | 42.60 | 29.62 | 23.18 |
| Ant | 1.88 | 1.40 | 0.83 |
| Flt | 7.13 | 5.45 | 3.23 |
| Pyr | 5.44 | 2.91 | 3.26 |
| BaA | 0.02 | 0.02 | 0.01 |
| Chry | 0.49 | 0.37 | 0.30 |
| BbF | 0.21 | 0.14 | 0.12 |
| BkF | 0.31 | 0.27 | 0.28 |
| BaP | 0.17 | 0.11 | 0.20 |
| DahA | 0.26 | 0.10 | 0.09 |
| BghiP | 2.36 | 0.42 | 1.16 |
| Ind123 | 0.34 | 0.27 | 0.24 |
| Total | 114.03 | 90.45 | 61.91 |

지역의 대기 중 PAHs의 평균농도를 나타낸 것으로 도시지역(114.03 ng/m³)>도농복합지역(90.45 ng/m³)>농촌지역(61.91 ng/m³) 순으로 농도가 높았다. 그러나 세 지역 모두 각 PAHs 농도분포는 비슷한 형태를 보였고, 분자량 228.30 이하의 저분자 PAHs 농도분율이 전체 PAHs 농도의 96.6-98.5%를 차지하여 252.32 이상의 고분자량 PAHs 농도의 1.5-3.7%보다 훨씬 더 높았다. 이것은 백²⁶⁾ 등이 PUF air sampler로 측정된 대기 중 가스상과 입자상 PAHs의 농도분율 분포도와 일치하는 결과이다.

Table 6은 대기 중 각 PAHs 성분의 농도비를 나타낸 것이고 Fig. 4는 세지역의 대기 중 PAHs 농도와 자동차 등록대수 사이의 상관성을 나타낸 것이다. Table 6과 Fig. 4의 결과를 종합하여 PAHs의 발생원

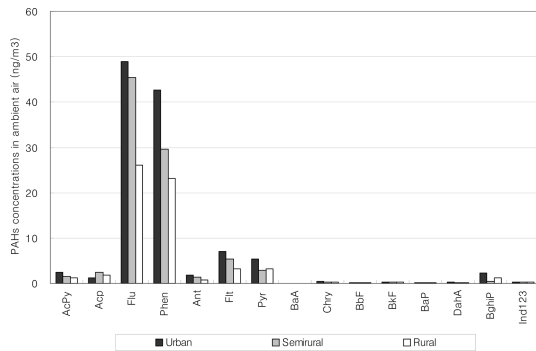


Fig. 3. Histogram of calculated PAHs concentrations in ambient air using Log(C_p/C_a)-Log K_{oa} equations at three sampling sites.

Table 6. Reference isomer ratios of selected PAHs from previous studies and this study

| Sources Isomer ratios | Traffic sources | | Combustion Oil Wood | Other industrial | This study | | |
|---------------------------|---|----------|---|--|------------|-----------|-------|
| | Diesel | Gasoline | | | Urban | Semirural | Rural |
| Flt/(Flt+Pyr) | 0.38 ²⁷⁾ , 0.60-0.70 ²⁹⁾ 0.17 ²⁸⁾ 0.40 ²⁷⁾ 0.41±0.10 ³⁴⁾ , 0.26-0.46 ³⁶⁾ | | 0.62 ²⁷⁾ | 0.32-0.45 ³⁷⁾ | 0.57 | 0.65 | 0.50 |
| BaA/Chry | 0.53±0.6 ³³⁾ , 0.76-1.13 ³⁷⁾ | | 0.79±0.13 ³³⁾ | 0.60±0.6 ³²⁾ 0.61-1.50 ³⁶⁾ | 0.05 | 0.06 | 0.04 |
| BaA/ (BaA+Chry) | 0.38-0.64 ³¹⁾ 0.43 ²⁹⁾ 0.43-0.53 ³⁷⁾ | | 0.32 ²⁷⁾ 0.5 ²⁹⁾ | 0.38-0.60 ³⁶⁾ | 0.04 | 0.05 | 0.04 |
| BghiP/BaP | 1.16 ²⁶⁾ , 1.2-2.2 ²⁹⁾ , 1.72 ²⁷⁾ , 2.5-3.3 ²⁹⁾ 1.65-4.12 ³⁵⁾ | | 0.4 ²⁷⁾ | 1.69-8.63 ²⁷⁾ 1.27-2.79 ³⁶⁾ | 13.52 | 3.69 | 5.70 |
| Ind123/BghiP | 1 ³⁷⁾ 0.4 ³⁷⁾ | | - | - | 0.14 | 0.65 | 0.21 |
| Ind123/ (Ind123+BghiP) | 0.32±0.22 ³⁵⁾ , 0.27-0.46 ³⁷⁾ 0.35-0.70 ²⁹⁾ 0.21-0.22 ³⁰⁾ | | 0.82 ²⁷⁾ >0.5 ³²⁾ | 0.21-0.46 ³⁶⁾ | 0.13 | 0.39 | 0.17 |

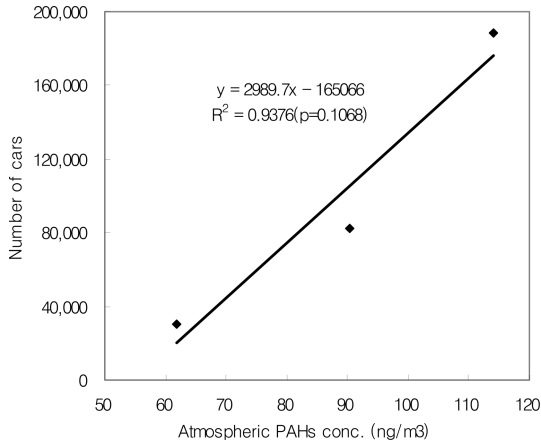


Fig. 4. Relationship between total PAHs concentrations in ambient air (C_a , ng/m^3) and number of cars at three sites.

을 추정하면 세 지역 모두 자동차가 PAHs의 주발생원이라 생각된다. 박²⁷⁾ 등은 수용모델을 이용하여 서울지역의 대기 중 PAHs 기여도를 추정할 결과 자동차의 기여도가 64%라고 하여 위의 사실을 뒷받침하였다.

위에서 살펴 본 바와 같이 소나무잎에 침착된 PAHs 농도(C_p , ng/g dry)를 $\text{Log}(C_p/C_a) - \text{Log}K_{oa}$ 관계식 (1)과 (2)에 대입하면 각 지역의 대기 중 PAHs 평균농도(C_a , ng/m^3)를 상당히 정확하게 계산할 수 있으므로 소나무잎은 대기 중 PAHs의 PAS로서 사용을 알 수 있다. 그러나 상기의 식 (1)과 (2)는 6월 1일부터 12월 31까지 7개월 간의 C_p 와 C_a 만을 이용하여 구한 상관식이므로 보다 더 장기적인 대기 중 PAHs 농도를 추정하려면 추가적인 실험이 더 필요하다.

대기 중 잔류성 유기오염물질(persistence organic pollutants, POPs)이 소나무잎에 침착되는 주경로는 건식가스상 침착이므로 소나무잎은 PAHs 이 외에도 대기 중에서 가스상으로 존재하는 POPs의 PAS로 사용이 가능하다.^{13,15,23,26)}

V. 결 론

이 연구는 도시지역(평택), 도농복합지역(안성), 농촌지역(진천)에서 소나무잎을 PAS로 사용하여 소나무잎에 침착된 PAHs 농도(C_p , ng/g dry)로 대기 중 PAHs 농도(C_a , ng/m^3)를 계산하고 각 지역의 PAHs 발생원을 추정할 것이다.

C_p 는 도시지역(75.65 ng/g dry)>도농복합지역(53.78 ng/g dry)>농촌지역(41.68 ng/g dry) 순으로 높았으나 세 지역의 PAHs 농도분포는 비슷하였으며, 분자량 228.30 이하의 저분자 PAHs (AcPy, Acp, Flu, Phen, Ant, Flt, Pyr, BaA, Chry) 농도분율(89.4-93.7%)이 252.32 이상의 고분자 PAHs (BbF, BkF, BaP, DahA, BghiP, Ind123) 농도분율(6.3-10.6%)보다 훨씬 더 높았다.

$\text{Log}(C_p/C_a) - \text{Log}K_{oa}$ 상관식을 이용하여 계산한 C_a 는 도시지역(114.03 ng/m^3)>도농복합지역(90.45 ng/m^3)>농촌지역(61.91 ng/m^3) 순으로 농도가 높았으나 세 지역 모두 PAHs 농도분포는 비슷하였고, 분자량 228.30 이하의 저분자 PAHs 농도분율(96.6-98.5%)이 252.32 이상의 고분자 PAHs 농도분율(1.5-3.7%)보다 훨씬 더 높았다.

대기 중 각 PAHs 성분의 농도비를 이용하여 발생원을 추정할 결과 세 지역 모두 PAHs의 주발생원은 자동차로 판명되었다.

참고문헌

1. Ravindra K, Sokhi R, Grieken RV. Atmospheric polycyclic hydrocarbons : source attribution, emission factors and regulation. *Atmos Environ.* 2008; 42(13): 2895-2921.
2. Baek SO. Atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons - Environmental implications. *J Kor Soc Atmos Envir.* 1999; 15(5): 525-544.
3. Phillips DH. Fifty years of benzo[a]pyrene. *Nature.* 1983; 303(9): 468-472.
4. Gouin T, Mackay D, Jones KC, Harner T, Meijer SN. Evidence for the ,Áúgrasshopper,À effect and fractionation during long-range atmospheric transport of organic contaminants. *Environ Pollut.* 2004; 128(1-2): 139-148.
5. Aboal JR, Fernandez JA, Carballeira A. Sampling optimization, at site scale, in contamination monitoring with moss, pine and oak. *Environ Pollut.* 2001; 115(2): 313-316.
6. Leed WA, Steinnes ES, Jones KC. Atmospheric deposition of PCBs to moss (*Hylocomium splendens*) in norway between 1977 and 1990. *Environ Sci Technol.* 1996; 30(2): 524-530.
7. Wen S, Yang F, Li JG, Gong Y, Zhang XL, Hui Y, et al. Polychlorinated dibenzo-*p*-dioxin and dibenzofurans (PCDD/Fs) polychlorinated diphenyl ethers

- (PBDEs), and polychlorinated biphenyls (PCBs) monitored by tree bark in an E-waste recycling area. *Chemosphere*. 2009; 74(7): 981-987.
8. Hauk H, Umlauf G, McLachlan MS. Uptake of gaseous DDE in spruce needles. *Environ Sci Technol*. 1994; 28(13): 2372-2379.
 9. Chun MY, Kim TW. Comparison of regional differences of PCBs concentration using pine needles and soil. *J Environ Toxicol*. 2009; 24(3): 251-259.
 10. Lim TB, Xu R, Tan B, Obbard JP. Persistent organic pollutants in moss as bioindicators of atmospheric pollution in Singapore. *Chemosphere*. 2006(4); 64: 596-602.
 11. Shoeib M, Harner T. Characterization and comparison of three passive samplers for persistent organic pollutants. *Environ Sci Technol*. 2002; 36(19): 4142-4151.
 12. Choi SD, Chang YS. Air monitoring of persistent organic pollutants using passive air samplers. *J Kor Soc Atmos Envir*. 2005; 21(5): 481-494.
 13. Chun MY. Estimation of PCBs concentrations in ambient air using pine needles as a passive air sampler (PAS). *J Environ Health Sci*. 2012; 38(4): 360-368.
 14. Chun MY. A study on the deposition of PCBs in air on coniferous needles. *J Kor Soc Environ Engin*. 1998; 20(10): 1377-1383.
 15. Chun MY. Characteristics of PCDD/Fs deposited on pine needles. *J Kor Soc Environ Engin*. 2005; 27(6): 599-605.
 16. Yeo HG, Cho KC, Choi MK, Chun MY, Kim TW. Deposition characteristics of atmospheric PCBs depending on exposure periods using pine needles. *J Kor Soc Environ Engin*. 2006; 28(8): 836-842.
 17. Chun MY. Sampling rate evaluation of atmospheric PAHs to pine needles for passive air sampler. *J Kor Soc Environ analy*. 2011; 14(2): 83-88.
 18. Mackay M, Shiu WY, Ma KC. Illustrated handbook of physical-chemical properties and environmental fate for organic chemicals, 2nd ed. USA: CRC Press; 1997. p.250-251.
 19. Mustafa O, Cetin E, Sofuoglu A. 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*. 2006; 40(34): 6615-6625.
 20. Ministry of Environment. Annual Report of Ambient Air Quality in Korea, 2011. Sejong: Ministry of Environment Press; 2012. p.439.
 21. Statistics Korea. Korean statistical information service. Available: http://kosis.kr/abroad/abroad_01List.jsp. 2012. [accessed 10 May 2013]
 22. Kim TW, Chun MY. Development of analytical method of PAHs deposited on tree leaves. *J Kor Soc Environ Analy*. 2008; 11(4): 261-267.
 23. Pausch KW, McLachlan MS, Umlauf G. Determination of the principal pathways of polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins and dibenzofurans to Lolium multiflorum(rye grass). *Environ Sci Technol*. 1995; 29(4): 1090-1098.
 24. Gareth T, Sweetman AJ, Ockenden WA, Mackay D, Jones KC. Air-pasture transfer of PCBs. *Environ Sci Technol*. 1998; 32(7): 936-942.
 25. Harner T, Bidleman TF. Measurement of octanol-air partition coefficients for polychlorinated biphenyls. *J Chem Engineer Data*. 1996; 41(4): 895-899.
 26. Baek SO, Choi JS. Effect of ambient temperature on the distribution of atmospheric concentrations of polycyclic aromatic hydrocarbons in the vapor and particulate phases. *J Kor Air Pollution Resear Assoc*. 1998; 14(2): 117-131.
 27. Park CU, Yun JS, Eo SM, Shin JS, Kim MY, Sohn JY, et al. Contributive estimation of polycyclic aromatic hydrocarbons by emission source in seoul area. *J Kor Soc Atm Environ*. 2006; 22(3): 287-295.
 28. Manoli E, Kouras A, Samara C. Profile analysis of ambient and source emitted particle-bound polycyclic aromatic hydrocarbons from three sites in northern Greece. *Chemosphere*. 2004; 56(9): 867-878.
 29. Rogge WF, Hildemann LM, Mazurek MA, Cass GR, Simoneit BRT. Sources of fine organic aerosol. 2. Noncatalyst and catalyst-equipped automobiles and heavy-duty diesel trucks. *Environ Sci Technol*. 1993; 27(4): 636-651.
 30. Khalili NR, Scheff PA, Holsen TM. PAH source fingerprints for coke ovens, diesels and gasoline engines, highway tunnels and wood combustion emissions. *Atmos Environ*. 1995; 29(4): 533-542.
 31. Sicre MA, Marty JC, Saliot A, Aparicio X, Grilmat J, Albaiges J. Aliphatic and aromatic hydrocarbons in different sized aerosols over the Mediterranean Sea: occurrence and origin. *Atmos Environ*. 1987; 21(10): 2247-2259.
 32. Yunker MB, Macdonald RW, Vingarzan R, Mitchell RH, Goyette D, Sylvestre S. PAH in the Fraser River basin : A critical appraisal of PAH ratio as indicators of PAH source composition. *Org Geochem*. 2002; 33(4): 489-515.
 33. Dickhut RM, Canuel EA, Gustafson KE, Liu K, Arzayus KM, Walker SE, et al. Automotive sources

- of carcinogenic polycyclic aromatic hydrocarbons associated with particulate matter in the Chesapeake Bay region. *Environ Sci Technol.* 2000; 34(21): 4635-4640.
34. Li CK, Kamens RM. The use of polycyclic aromatic hydrocarbons as source signatures in receptor modeling. *Atmos Environ.* 1993; 27(4): 523-532.
35. Kavouras IG, Lawrence J, Koutrakis P, Stephanou EG, Oyola P. Measurement of particulate aliphatic and polynuclear aromatic hydrocarbons in Santiago de Chile: Source reconciliation and evaluation of sampling artifacts. *Atmos Environ.* 1999; 33(30): 4977-4986.
36. Muendo M, Hanai Y, Kameda Y, Masunaga S. Polycyclic aromatic hydrocarbons in urban air: concentration levels, patterns, and source analysis in Nairobi, Kenya. *Environ Forens.* 2006; 7(2): 147-157.
37. Caricchia MA, Chiavarini S, Pezza M. Polycyclic aromatic hydrocarbons in the urban atmospheric particulate matter in the city of Naples (Italy). *Atmos Environ.* 1999; 33(23): 3731-3738.