

2002년 6월부터 11월 까지 전주지역 대기 중 다환방향족 탄화수소의 특성

Characteristics of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Ambient Air in Jeonju between July and November in 2002

김형섭 · 김영성^{1)*} · 김종국

전북대학교 환경공학과, ¹⁾한국외국어대학교 환경학과

(2004년 5월 11일 접수, 2006년 3월 3일 채택)

Hyoung Seop Kim, Young Sung Ghim^{1)*} and Jong-Guk Kim

Department of Environmental Engineering, Chonbuk National University

¹⁾Department of Environmental Science, Hankuk University of Foreign Studies

(Received 11 May 2004, accepted 3 March 2006)

Abstract

Atmospheric concentrations of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) were measured at the Chonbuk National University located in Jeonju, four times between June and November 2002, each time for five days. Twenty-four compounds including five alkyl PAHs and byphenyl were analyzed. Average total concentration of 24 PAHs was $85 \pm 15 \text{ ng/m}^3$ and about 94% of PAHs existed in the gas phase. On an average, naphthalene accounted for about 30% of the total PAHs concentration. The gas/particle partitioning was not much varied during the measurement period. High molecular weight PAHs with five and six rings were primarily associated with fine particles less than $1 \mu\text{m}$. Lower molecular weight PAHs were evenly distributed in fine and coarse particles so that their distribution was similar to that of TSP.

Key words : Gas/particle partitioning, Vapor pressure, Size distribution, Molecular weight

1. 서 론

PAHs (polycyclic aromatic hydrocarbons)는 둘 이상의 방향족 고리가 융합된 물질의 총칭으로 탄소와 수소만으로 구성되며 100개 이상의 물질이 확인되고 있다 (Irwin *et al.*, 1997). 석탄, 석유, 목재 등 모든 유기물질이 불완전 연소되는 가운데 생성되며 탄화가

진행되면 soot가 되는 것으로 알려져 있다 (Venkataraman and Friedlander, 1994). PAHs 중 벤젠고리가 5개인 benzo[a]pyrene은 대기오염물질 중 발암성이 알려진 최초의 물질 중 하나이며, 이외에도 고리수 5, 6개의 여러 물질이 발암성 물질로 분류되고 있다 (IARC, 2002). PAHs는 또한 대표적인 POPs (persistent organic pollutants, 잔류성 유기오염물질)로써 유럽에서는 장거리이동 대기오염 규제협약의 일환으로 1998년 체결된 POPs 의정서의 대상물질이다 (김영성, 2003).

*Corresponding author.

Tel : +82-(0)31-330-4993, E-mail : ysghim@hufs.ac.kr

대기환경 관점에서 PAHs는 배출 특성, 대기중 농도 수준과 함께 반(semi) 휘발성으로 인한 기체/입자상분배, 입자상 화합물의 입경분포, 대기화학 등이 주요 관심의 대상이다(백성욱, 1999). 기준물질과 무기물질 중심의 국내 대기환경연구에서도 PAHs에 대한 연구는 비교적 활발한 편이다. 장재연 등(1988) 이래 최근의 최진수와 백성욱(2003)까지 서울과 대구 등 대도시 대기 중 농도와 배출원을 추정하기 위한 시도가 계속되었고 박성은과 정 용(1992), 정 용 등(1998)은 입경별 분포를 측정하였다. 백성욱과 최진수(1998a), 박찬구 등(2000)은 각각 PAHs의 측정과 분석 방법을 비교하여 평가하였으며, 김성천 등(1996)은 상온에 시료를 방치하였을 때 입자상 PAHs의 분해율을 조사하였다. 그러나 의외로 상분배에 관한 연구는 드물어 백성욱과 최진수(1998b) 정도가 발견될 뿐이다.

본 연구에서는 서울, 수도권과 대구, 경북 지역에 비하여 측정이 거의 시도되지 않은 전북 전주지역 대기 중 PAHs 농도와 거동을 조사하였다. 반휘발성 물질로서의 PAHs의 특성에 유의하여 기체/입자상분배 현상을 알아보기 위하여 PUF(polyurethane foam) 카트리지가 장착된 대용량 공기채취기를 이용하여 입자상과 기체상으로 나누어 농도를 측정하였으며, 다단식충돌 채취기(cascade impactor)로써 입자상 PAHs의 입경 분포를 조사하였다. 시료는 전주시 전북대학교 공과대학 캠퍼스 내 5층 건물의 옥상에서, 2002년 6월부터 11월까지 총 4회에 걸쳐 연속 5일간 채취하였다. 5일간 시료를 채취한 것은 분석에 충분한 시료를 확보하기 위하여서였으며, 강우에 따른 급격한 환경변화를 피하기 위하여 5일간 강우가 없었던 시기에만 시료를 채취하였다.

2. 측정 및 분석

2.1 시료 채취

대기 시료 채취는 인위적 조작 과정에서 많은 오류의 가능성을 안고 있으며 채취 시간을 줄임으로써 오류를 최소화하고자 하는 것이 보통이다(Falconer *et al.*, 1995). 그러나 대부분의 반휘발성 유기오염물질은 환경대기 중 농도가 ng/m^3 혹은 그 이하로 낮아 정확한 정량을 위하여서는 충분한 양의 시료를

포집하여야 한다. 이를 위하여 대용량 시료 채취 방법이 권장되고 있으며, 기체상 물질의 포집을 위해 필터 후단에 PUF(polyurethane foam) 카트리지가 장착된 채취기가 주로 사용된다.

그러나 채취 과정에서 많은 양의 공기가 필터를 통과하면서 (1) 기체상 물질들이 필터와 필터에 포집된 먼지에 흡착되거나, (2) 이미 포집된 먼지에 함유된 입자상 물질이 재휘발되어 PUF에 흡착될 가능성, (3) 빠른 유속으로 인해 기체상 물질이 PUF에 미처 흡착되지 못하고 통과한다든지, (4) PUF의 포화에 따른 누출(breakthrough) 등으로 기체/입자의 상분포가 왜곡 될 수 있다(백성욱과 최진수, 1998a; Hart *et al.*, 1992). 이러한 이유에서 USEPA(1999)에서는 반휘발성 유기오염물질 채취를 위하여 대용량 대신 유량이 100~200 L/min 정도인 중간 용량의 채취를 권유하고 있다. 임팩터 채취기에서도 채취 중에 장치 내 압력이 저하되며 입자상 물질이 휘발될 수 있는데, 증기압이 낮아 휘발성이 클수록 가능성이 크다(Zhang and McMurry, 1991).

이에 따라 본 연구에서는 대용량 공기채취기(Sibata HV-1100)을 이용하였음에도 유속을 크게 하는 대신 평균 유속을 200 L/min로 하여 5일간 누적유량을 1,000 m^3 내외로 하였으며, PUF의 포화 누출을 방지하기 위하여 PUF 사이에 XAD-2(Supelco) 수지를 샌드위치 형태로 삽입하였다. 다단식 충돌 채취기(Sibata AH-600)는 566 L/min의 유속으로 흡입하였고, 절단 입경(cut-size)은 공기역학적 입경 기준, <1.1, 1.1~2.0, 2.0~3.3, 3.3~7.0 μm , >7.0 μm 등 5단으로 분리하였다.

2.2 PAHs 분석

먼지에 포함된 입자상과 흡착제에 포집된 PAHs는 추출을 통해 각 분석 용매로 옮겨진 후 정제 절차를 거쳐 GC/MSD(gas chromatograph/mass selective detector; HP 6890/HP 5973)로써 정성/정량되었다. 5개의 메틸 화합물과 biphenyl을 포함하여 표 1과 같이 24개 성분을 분석하였다. 분석 방법은 USEPA(1996)와 Basu(2000)를 참조하였다.

각 시료들은 속실렛과 ASE(accelerated solvent extractor; Dionex ASE-200)를 이용하여 추출하였으며, 추출 직전에 대체 표준물질(surrogate standard)로 d_{10} -Flu(fluorene, PAH 약자는 표 1 참조)과 d_{10} -Pyr을

Table 1. PAHs measured in the present work.

Naphthalene (Nap (2))^{a,b}, 2-methylnaphthalene (2MNap (2)), 1-methylnaphthalene (1MNap (2)), Biphenyl (Bp (2)), 2, 6-dimethyl-naphthalene (DMNap (2)), Acenaphthylene (Acy (3))^b, Acenaphthene (Ace (3))^b, 2, 3, 5-trimethylnaphthalene (TMNap (2)), Fluorene (Flu (3))^b, Phenanthrene (Phen (3))^b, Anthracene (Anthr (3))^b, 1-methylphenanthrene (1MPhen (3)), Fluoranthene (Flt (4))^b, Pyrene (Pyr (4))^b, Benz[a]anthracene (BaA (4))^b, Chrysene (Chry (4))^b, Benzo[b]fluoranthene (BbF (5))^b, Benzo[k]fluoranthene (BkF (5))^b, Benzo[e]pyrene (BeP (5)), Benzo[a]pyrene (BaP (5))^b, Perylene (Per (5)), Indeno[1, 2, 3-c, d]pyrene (Ind (6))^b, Benzo[g, h, i]perylene (BghiP (6))^b, Dibenz[a, h]anthracene (DBaH (5))^b

^aAbbreviation (total number of rings including aromatic and non-aromatic rings).
^b16 compounds dealt with in USEPA Method 610 (<http://www.epa.gov/waterscience/methods/guide/610.pdf>, accessed May 2002).

각각 50 ng씩 첨가하였다. 추출된 시료들은 4% 비활성 실리카 컬럼을 이용하여 50% DCM (dichloromethane in hexane) 20 mL로 용출시켜 정제한 후 200 µL로 농축한 다음 내부 표준물질로 d₈-Nap, d₁₀-Ace, d₁₀-Phen, d₁₂-Per을 각각 50 ng씩 첨가하여 기기분석용 시료로 사용하였다. GC 분석용 컬럼은 30 m × 0.25 mm × 0.25 µm DB-5 (dimethyl polysiloxan capillary column)을 사용하였고, MS 검출기는 SIM (selected ion monitoring) 모드로 운용하였으며, 시료는 1 µL를 splitless 모드로 주입하였다.

2.3 정도 관리 (QA/QC)

시료별 대체 표준물질의 회수율은 60~120% 범위 내일 때 만족할만한 정확성을 달성한 것으로 간주하였다 (USEPA, 1999). d₁₀-Flu과 d₁₀-Pyr 모두 대량 공기채취기의 필터에서 회수율이 가장 높아 각각 평균 76, 95%이었으며, PUF에서는 61%와 94%, 다만 임팩터에서의 회수율은 단에 따라 60~66%, 88~90%

수준이었다. d₁₀-Flu의 회수율이 d₁₀-Pyr보다 낮았으나 기준 범위를 넘을 정도는 아니었다.

성분별 농도는 내부표준물질에 대한 PAH 성분의 상대 반응 감도(relative response factor)를 이용하여 산출하였다. 만약 primary ion 정량이 방해될 때는 secondary ion의 상대 반응 감도를 계산하여 농도값을 산출하였다. 최소 검출 농도인 MDL (method detection limit)은 예비 실험을 통하여 1차 추정된 후 분석표준 물질로써 MDL에 근접한 농도의 시료를 복수로 만들어 (본 연구에서는 7개) 분석을 반복하여 결정하였다 (USEPA, 1993). 이와 같이 결정된 MDL은 0.0006~0.0034 ng/m³이었다.

3. 결과 및 고찰

3.1 대기 중 농도

표 2는 측정기간별 기상 조건과 TSP, Σ₂₄-PAHs (24개 PAHs의 합) 농도이다. PUF 카트리지가 장착된 대용량공기 채취기를 이용하여 검출된 대기 중 Σ₂₄-PAHs의 농도는 70~102 ng/m³의 범위이며 평균값은 85 ng/m³이다. 기체상과 입자상의 평균 Σ₂₄-PAHs의 농도는 각각 79, 4.8 ng/m³으로 기체상이 약 90%를 차지하고 있다. 다단식 충돌채취기의 각 단에서 채취된 농도를 합산한 입자상 농도는 평균 2.6 ng/m³으로 대용량 공기채취기를 이용하여 측정하였을 때의 약 절반 수준이다.

대용량공기 채취기와 다단식 충돌채취기 모두 입자상 농도는 기온에 반비례하는 양상이다. 기체상 농도는 기온이 높을 때 휘발이 많아 농도가 높아질 수 있으나 가장 기온이 높았던 9월 초 농도가 상대적으로 기온이 낮았던 6월 초와 9월 중순보다 낮아 특별한 상관성을 발견하기 어렵다. 이와 같은 현상은 기

Table 2. Meteorological conditions, TSP and total PAHs concentrations.

Period	Temp. (°C)	Wind speed (m/s)	TSP (µg/m ³)		Total PAHs (ng/m ³)		
			Med-Vol ^a	CI ^b	Gas		CI
					Med-Vol	Particulate	
Jun. 1~6	23.4	0.7	102.8	91.7	90	2.3	1.0
Sep. 3~8	24.9	1.2	43.7	22.3	75	1.0	0.2
Sep. 17~21	19.9	0.8	81.9	64.4	99	3.4	3.0
Nov. 18~22	5.6	1.2	116.6	44.2	57	13	6.3

^aMedium-volume sampling with a high-volume air sampler; ^bCascade impactor

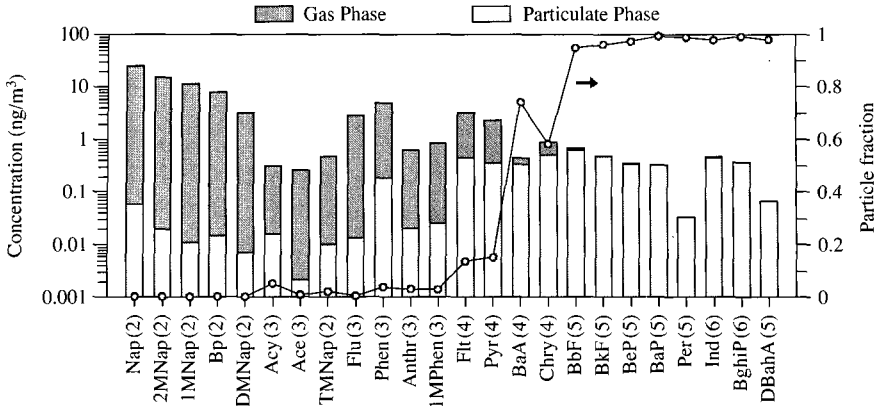


Fig. 1. Average concentration and particle fraction of PAH compounds.

체상 농도가 입자로부터의 휘발보다는 배출 등 다른 인자에 의하여 결정되기 때문에 해석되는데, 1995년부터 1년간 경북 경산에서 PAHs를 측정된 결과에서도 기체상 농도는 가을이 가장 높고, 여름, 겨울, 봄순으로 낮아져 기온에 따른 경향을 명확하지 않았다(백성옥과 최진수, 1998b).

그림 1은 개개 화합물의 평균 농도이다. 개개 화합물의 평균은 0.02~33.4 ng/m³이다. Per이 가장 낮으며, 가장 높은 농도를 보이는 화합물은 Nap으로 전체 PAHs의 약 30%를 차지하고 있다. Bp을 포함하여 Nap계열의 분자량이 작은 화합물의 농도가 주로 높으며, 중간에 고리수 3~4개 화합물에서도 일부 농도가 높은데, 이러한 경향은 다른 문헌에서도 유사하다(백성옥과 최진수, 1998b; Zhu *et al.*, 1997). 기체상과 입자상을 구분하여 살펴보면, 보편적으로 분자량이 작아 증기압이 높은 화합물의 기체상 분율이 높고 분자량이 커 증기압이 낮은 화합물의 입자상 분율이 높다. 따라서 대체로 분자량이 커질수록 입자상 분율이 증가하여 고리수가 5개인 BbF 이후 입자상 분율이 거의 1에 근접한다.

그림 2에서는 표 2의 측정시기 별로 개개 화합물에 대하여 기체상과 입자상 농도 변화를 조사하였다. 입자상에서는, 기온이 낮아 입자상 총농도가 높았던 11월 중순에 모든 화합물의 농도가 높다. 기온이 가장 높았던 9월 초에는 입자상 농도가 대체로 가장 낮으나 Nap과 MNAp 등은 기온이 비교적 낮은 9월 중순과 비슷하다. 기체상에서는 역시 기체상 총농도

가 낮은 11월 중순에 많은 화합물의 농도가 가장 낮으나 중간의 Ace, TMNAp, Anthr, 1MPhen과 고분자대의 Per에서는 예외적으로 가장 높다. 그러나 일부 예외에도 불구하고 측정시기에 관계없이 기체와 입자상 모두 화합물의 농도 변화가 매우 유사하다. 이와 같은 현상은 주로 인근의 배출이 영향을 미치면서 나타난 것으로 이해되나, 겨울과 봄철의 결과가 포함되지 않아 단언하기는 어렵다.

3.2 기체/입자 분배

기체/입자의 분배에서 입자는 먼지를 의미하므로 먼지 농도가 높을수록 기체상 물질은 입자상에 머물 기회가 많아지고, 입자상 농도가 기체상 평형 농도보다 높으면 입자상 물질은 기체상으로 휘발할 수 있다. 즉, 기체상과 입자상 사이의 분배는 먼지 농도와 밀접한 관련이 있으며 (1) 식과 같은 분배계수 K_p (m³/μg)로 표현될 수 있다(Pankow, 1987; Yamasaki *et al.*, 1982).

$$K_p = \frac{C_p}{C_g(TSP)} \quad (1)$$

여기서 C_p 는 입자상, C_g 는 기체상 PAH 농도이다. 본 연구에서는 입자상 농도로서 TSP 중 농도를 측정하였기 때문에 TSP가 먼지 농도로 포함되었다.

분배계수 K_p 는 먼지표면에서의 물리적 흡착과 함께 먼지에 포함된 유기물질로의 흡수에 의하여 결정되며 이들은 모두 증기압의 함수이다(Pankow, 1994).

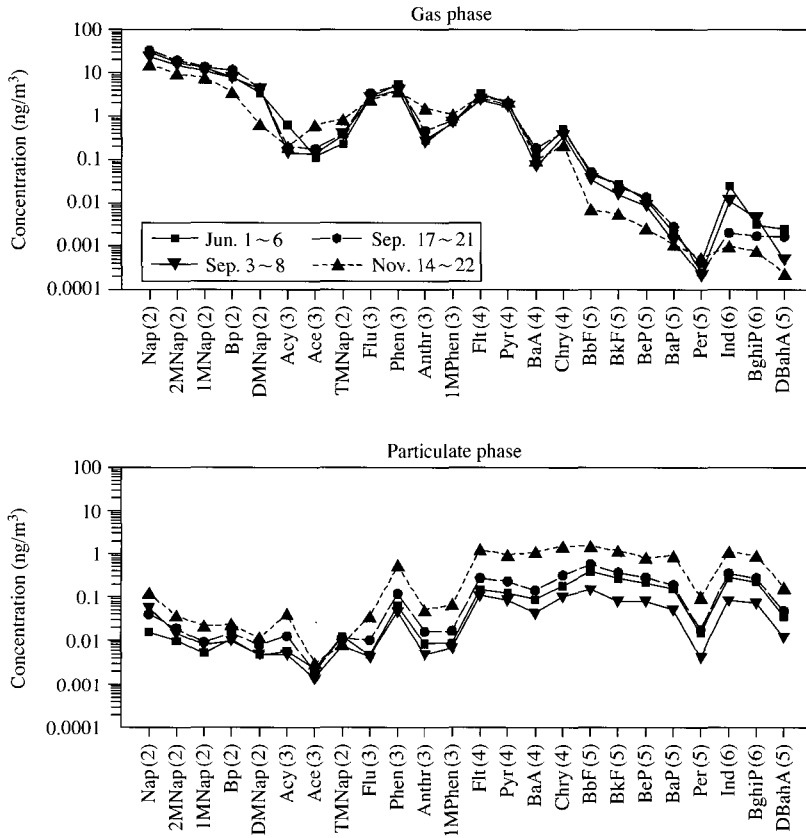


Fig. 2. Variations in gas and particulate concentrations of PAHs by measurement period.

이에 따라 실험을 통하여 K_p 를 추정할 때 보통 다음과 같은 선형 관계식을 이용한다(Simcik *et al.*, 1998; Pankow and Bildeman, 1992).

$$\log K_p = b_r + m_r \log P^o_L \quad (2)$$

여기서 P^o_L 는 (Paasivirta *et al.*, 1999),

$$\log P^o_L = \alpha + \frac{\beta}{T} \quad (3)$$

α, β 는 화합물에 따른 상수이다.

K_p 를 결정하는 흡착과 흡수가 모두 온도의 함수이므로 Yamasaki *et al.*(1982)은 (2) 식에서 $\log P^o_L$ 대신 $1/T$ 를 사용하였다. 이 경우에는 K_p 가 온도만의 함수가 되어 각각 기온이 다른 시기에 기체/입자상 농도를 측정 한 후 화합물별로 상관성을 조사하게 된다 (백성욱과 최진수, 1998b). 그러나 측정시기가 다르면

먼지의 농도와 물리, 화학적 특성이 다르고, 결국 먼지의 흡착, 흡수 능력이 변하게 되므로 $\log K_p$ 는 $1/T$ 에 대하여 선형의 관계식을 갖기 어렵다. 따라서 (2) 식을 이용할 때는 같은 시기에 PAHs, PCBs와 같이 화학적 특성이 유사한 화합물 들을 측정 한 후 해당 시기 대기환경 조건에서 PAHs, PCBs에 적용될 수 있는 b_r 와 m_r 을 산출하게 된다. 만일 흡착과 흡수에 관련된 열역학 변수들이 같은 종류의 화합물 사이에서 같거나 큰 차이가 없고 완전한 평형상태라면 열역학 변수들은 모두 b_r 에 포함되고 $m_r = -1$ 이 된다 (Pankow, 1994; Pankow and Bildeman, 1992).

그림 3은 PAH 화합물별로 그림 2의 기체/입자상 농도와 표 2의 Med-Vol TSP 농도로부터 (1) 식에 의하여 K_p 를, (3) 식에 의하여 P^o_L 를 계산하여 표시한 것이다. 메틸 화합물과 biphenyl은 불성을 찾기 어려워 제외하였다. 상관계수 (r^2)는 0.76~0.79로 양호하

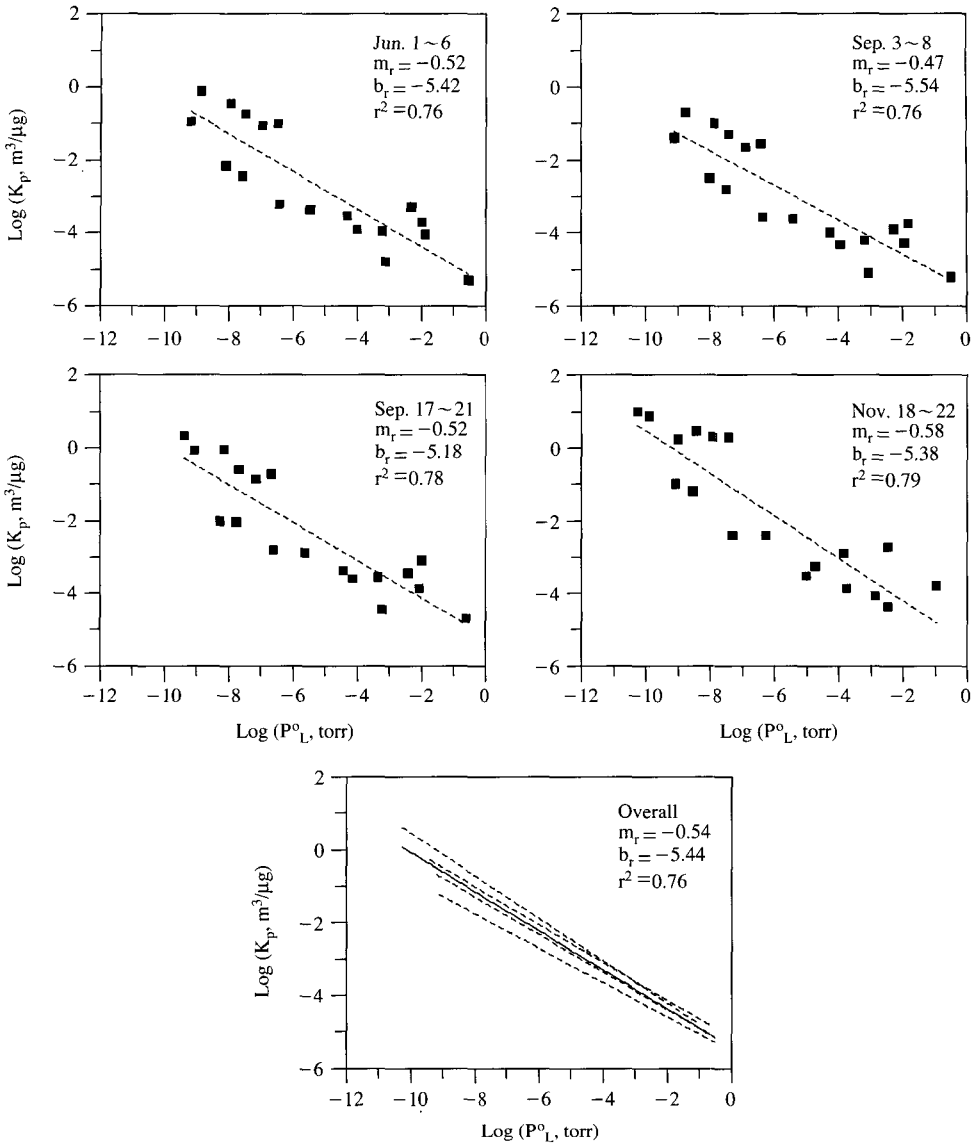


Fig. 3. Plot of $\log K_p$ vs $\log P^0L$.

나 m_r 은 -0.47 내지 -0.58 로 -1 보다 크다(절대 값은 작으나 음의 값이기 때문에 값이 커짐). 기온기가 -1 보다 크다는 것은 (1) 식에서 K_p 가 입자상/기체상의 비임을 감안할 때 증기압이 높은 오른쪽에서 입자상 성분이 많거나 증기압이 낮은 왼쪽에서 기체상 성분이 많거나 두 가지 현상이 모두 나타난 것일 수 있다. 결국 평형이 충분치 않았음을 의미하는데, 증기

압이 높은 성분이 입자와 강하게 결합하여 평형을 방해하였거나, 상대적으로 깨끗한 입자가 유입되면서 증기압이 높은 성분은 빠르게 입자로 이동한데 비하여 증기압이 낮은 성분은 아직 기체상에 머무르는 경우, 시료를 채취하는 중에 PAHs 농도가 상승하였거나 기온이 낮아져 증기압이 높은 성분만이 이미 채취된 입자에 포집되는 경우 등이 가능할 수 있다

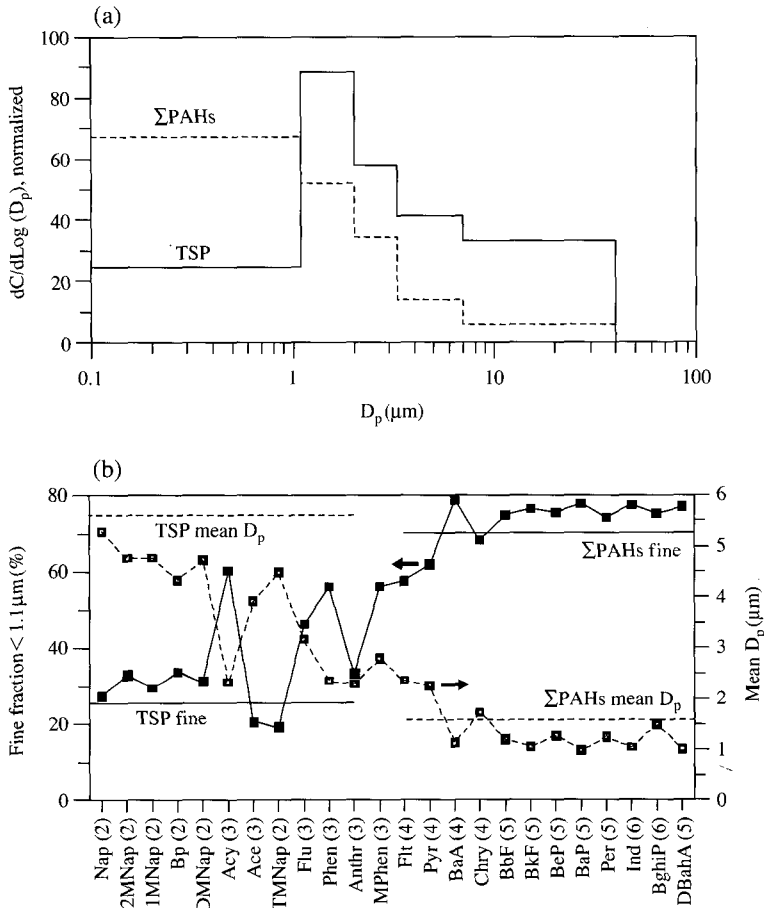


Fig. 4. (a) Normalized size distributions of TSP and total PAHs. C denotes concentration and D_p denotes particle diameter. (b) Fine fraction and mean diameter of particulate PAHs during the whole sampling period.

(Pankow and Bildeman, 1992).

그림 3의 또 다른 특징은 기울기와 절편의 변화 범위가 적다는 것이다. m_1 의 범위는 -0.47 에서 -0.58 , b_1 의 범위는 -5.18 에서 -5.54 (Pa 단위로는 -4.07 에서 -4.54)인데, m_1 의 경우 $0.4 \sim 0.6$, b_1 의 경우 $1 \sim 3$ 정도였던 Cotham and Bidleman (1995)과 Simcik *et al.* (1998) 등에 비하여 적다. 이의 원인을 명확하게 말하기는 어려우나 Cotham and Bidleman (1995)이나 Simcik *et al.* (1998) 등의 논의를 바탕으로 한다면 측정 장소 주변의 PAHs 배출이 비교적 일정하고 입자 특성이 크게 다르지 않았음을 추정할 수 있다. 유량을 작게 하여 5일이라는 긴 시간을 측정할 것도 주변의 변화를 작게 한 원인일 수 있다.

3.3 입자크기 분포

PAHs는 증기압에 따라 기체상으로 배출되거나 soot와 같은 미세입자와 함께 배출된다. 저분자 PAHs는 미세입자에 존재하더라도 휘발이 용이하여 조대입자로 이동할 수 있는 반면, 고분자 PAHs는 휘발이 어려워 배출된 상태 그대로 미세입자에 존재한다 (Allen *et al.*, 1996). 따라서 기온이 높을 때는 휘발이 유리하여 조대입자 분율이 상대적으로 높아지며 (Venkataraman and Friedlander, 1994) 배출원으로부터 멀리 떨어진 전원지역에서는 체류시간이 길어지면서 상당한 양의 고분자 성분이 조대입자에서 발견되기도 한다 (Allen *et al.*, 1996).

그림 4(a)는 다단식 충돌 채취장치를 이용하여

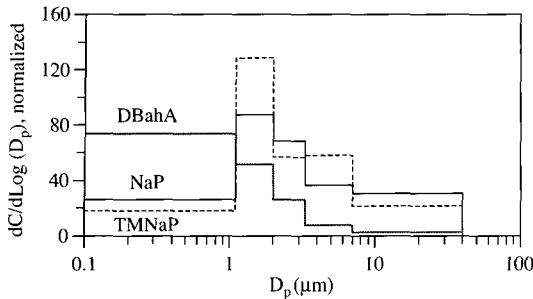


Fig. 5. Normalized size distributions of selected PAHs.

측정한, 측정기간 평균 대기중 부유먼지와 입자상 총 PAHs의 입경별 농도이다. 먼지 농도는 1.1~2 μm 범위에서 가장 높으나 5개 입경 범위에 13~26%로 비교적 고르게 분포된 반면 총 PAHs 농도는 70%가 1.1 μm 이하에 분포되어 있다. 그림 4(b)는 PAH 화합물별 1.1 μm 이하 미세입자 분율과, 그림 4(a)와 같이 조대입자를 최대 40 μm, 미세입자를 최소 0.1 μm로 가정하였을 때 평균 입경을 계산한 것이다. 비교를 위하여 그림 4(a)의 TSP와 총 PAHs의 미세입자 분율과 평균입경을 함께 표시하였다.

고리수 3의 Acy를 제외한 고리수 2의 TMNaP까지의 미세입자 분율은 다소간의 변동은 있으나 TSP의 미세입자 분율과 대체로 비슷한 데 비하여 고리수 5,6의 PAH 화합물은 총 PAHs에 비하여도 미세입자의 분율이 높다. 고리수 2,3의 저분자 화합물의 입경 분포는 화합물마다 모습이 조금씩 다르나 전체적으로 TSP와 크게 다르지 않다(그림 5). 그러나 평균 입경은 분자량이 증가하면서 꾸준히 감소하여 입경이 작은 쪽으로 분포의 중심이 이동함을 보여주고 있다. 미세입자 분율에서와 같이 고리수 5,6의 PAH 화합물의 평균 입경은 총 PAHs보다 작으나 그림 5에서 볼 수 있는 것과 같이 입경 분포는 총 PAHs와 거의 같다.

전체적으로 저분자 PAH는 입경에 관계없이 크게 분포되는 반면 고리수 5,6의 고분자 PAH는 작은 입자에 편중되는 경향을 볼 수 있다. 이와 같은 현상은 파리를 대상으로 한 Pistikopoulos *et al.* (1990)과 유사하나 이들에서는 Flt이 Anthr과 Pyr 등 고리수 3,4개의 다른 화합물과 달리 미세입자에 주로 존재하였던데 비하여 본 연구에서는 Acy부터 Anthr까지 주로 고리수 3인 화합물의 변화가 일정하지 않다. 가

장 작은 입경을 1.1 μm에서 분리하여 1 μm 이하에서의 분포 변화를 짐작하기 어렵다. 그러나 기온이 비교적 높은 여름과 가을에 측정이 이루어졌음에도 고리수 5,6의 고분자 화합물을 비롯하여 전반적으로 분포가 1.1 μm 이하에 치중된 것은 앞에서도 언급한 바와 같이 배출원이 인근에 위치한 때문일 수 있다.

4. 결 론

전주 전북대학교에서 2002년 6월부터 11월까지 4차례 각 5일씩 24개 PAH의 기체, 입자상 농도와 입자상 PAHs의 입경 분포를 측정하였다. 24개 PAH의 총농도는 70~102 ng/m³이었다. 기체상과 입자상이 각각 평균 79, 4.8 ng/m³으로 기체상이 약 90%를 차지하였으며, Bp를 포함하여 고리수 2의 Nap계열의 화합물과 Flu, Phen, Flt, Pyr 등의 농도가 높았다. 입자상 농도는 기온이 낮은 11월 측정 때 가장 높았으나 기체상 농도는 기온과의 상관성이 뚜렷하지 않았다.

Log K_p와 log P_o의 상관관계로써 살펴본 기체/입자상 분배는 이론적 평형보다 각각 고분자 화합물은 입자상에, 저분자 화합물은 기체상에 더 많이 존재하여 평형이 충분치 않음을 나타내었다. 이와 같은 기체/입자상 분배는 측정 시기에 관계없이 거의 비슷하였는데, 측정 장소 주변의 PAHs 배출이 비교적 일정하고 입자 특성이 크게 다르지 않았으며 5일이라는 긴 시간을 측정된 것도 시기별 차이를 작게 한 원인으로 추정되었다.

TSP의 입경 분포는 1.1~2 μm 범위에서 농도가 가장 높은 반면 총 PAHs는 1.1 μm 이하 미세먼지에서 농도가 가장 높았다. 특히 고리수 5,6개의 고분자 화합물은 대부분 1.1 μm 이하 미세입자에 존재하였다. 고리수 2개와 고리수 3개 중에서도 분자량이 적은 화합물의 미세입자 분율은 TSP와 비슷하였으나 평균 입경은 분자량이 커짐에 따라 꾸준히 감소하여 분포의 중심이 입경이 작은 쪽으로 이동함을 나타내었다.

감사의 글

본 연구는 일부분 한국과학기술연구원의 지원으로

수행되었습니다.

참 고 문 헌

- 김성천, 이태정, 김동술 (1996) 수원지역 PM-10 중 다환방향족 탄화수소의 농도 변화에 관한 연구, 한국대기보전학회지, 12(3), 341-350.
- 김영성 (2003) 대기 중 잔류성 유기오염물질과 중금속의 특성과 현황, 한국대기환경학회지, 19(2), 113-132.
- 박성은, 정 용 (1992) 서울시 대기부유분진의 농도와 다환방향족 유기물질에 의한 발암 위험성, 한국대기보전학회지, 8(4), 247-256.
- 박찬구, 김민영, 정동근, 모세영 (2000) 대기 중 다환방향족탄화수소류의 분석 방법간 비교연구, 한국대기환경학회지, 16(6), 595-606.
- 백성욱 (1999) 대기 중 다환방향족 탄화수소-환경학적 고찰, 한국대기환경학회지, 15(5), 525-544.
- 백성욱, 최진수 (1998a) 대기 중 다환방향족탄화수소의 측정을 위한 시료포집방법의 비교평가. 한국대기보전학회지, 14(1), 43-62.
- 백성욱, 최진수 (1998b) 대기 중 다환방향족탄화수소의 기체-입자상 농도분포에 미치는 주변 온도의 영향, 한국대기보전학회지, 14(2), 117-131.
- 장재연, 김박광, 정 용, 조성준 (1988) 서울시 대기 중 다환방향족 탄화수소류의 분리 및 동정, 한국대기보전학회지, 4(2), 47-56.
- 정 용, 박성은, 황만식 (1998) 대기 부유분진중 다환방향족탄화수소류의 계절적 입경농도 분포 변이, 한국대기보전학회지, 14(6), 577-588.
- 최진수, 백성욱 (2003) 도시 대기 중 PM₁₀에 함유된 다환방향족탄화수소의 농도분포특성과 주요 영향인자, 한국대기환경학회지, 19(1), 33-44.
- Allen, J.O., N.M. Dookeran, K.A. Smith, A.F. Sarofim, K. Taghizadeh, and A.L. Lafleur (1996) Measurement of polycyclic aromatic hydrocarbons associated with size-segregated atmospheric aerosols in Massachusetts, Environ. Sci. Technol., 30, 1023-1031.
- Basu, I. (2000) Analysis of PCBs, Pesticides, and PAHs in Air and Precipitation Samples, IADN Project Sample Preparation Procedure, Indiana University, Bloomington, IN.
- Cotham, W.E. and T.F. Bidleman (1995) Polycyclic aromatic hydrocarbons and polychlorinated biphenyls in air at an urban and a rural site near Lake Michigan, Environ. Sci. Technol., 29, 2782-2789.
- Falconer, R.L., T.F. Bidleman, and W.E. Cotham (1995) Preferential sorption of non- and mono-ortho-poly-chlorinated biphenyls to urban aerosols, Environ. Sci. Technol., 29, 1666-1673.
- Hart, K.M., L.M. Isabelle, and J.F. Pankow (1992) High-volume air sampler for particle and gas sampling. 1. Design and gas sampling performance, Environ. Sci. Technol., 26, 1048-1052.
- IARC (International Agency for Research on Cancer) (2002) Search IARC agents and summary evaluations, URL http://193.51.164.11/cgi/iHound/Chem/iH_Chem_Frames.html (accessed February 2002).
- Irwin, R.J., M. van Mouwerik, L. Stevens, M.D. Seese, and W. Basham (1997) PAHs entry, Environmental Contaminants Encyclopedia, National Park Service, Fort Collins, Col.
- Paasivirta, J., S. Sinkkonen, P. Mikkelsen, T. Rantio, and F. Wania (1999) Estimation of vapor pressures, solubilities and Henry's law constants of selected persistent organic pollutants as functions of temperature, Chemosphere, 39, 811-832.
- Pankow, J.F. (1987) Review and comparative analysis of the theories on partitioning between the gas and aerosol particulate phases in the atmosphere, Atmos. Environ., 21, 2275-2283.
- Pankow, J.F. (1994) An absorption model of gas/particle partitioning of organic compounds in the atmosphere, Atmos. Environ., 28, 185-188.
- Pankow, J.F. and T.F. Bidleman (1992) Interdependence of the slopes and intercepts from log-log correlations of measured gas-particle partitioning and vapor pressure -I. Theory and analysis of available data, Atmos. Environ., 26A, 1071-1080.
- Pistikopoulos, P., H.M. Wortham, L. Gomes, S. Masclet-Beyne, E. Bon Nguyen, P.A. Masclet, and G. Mouvrier (1990) Mechanisms of formation of particulate polycyclic aromatic hydrocarbons in relation to the particle size distribution; Effects on mesoscale transport, Atmos. Environ., 24, 2573-2584.
- Simcik, M., T.P. Franz, H. Zhang, and S.J. Eisenreich (1998) Gas-particle partitioning of PCBs and PAHs in the Chicago urban and adjacent coastal atmosphere: states of equilibrium, Environ. Sci. Technol., 32, 251-257.
- USEPA (U.S. Environmental Protection Agency) (1993) Lake Michigan Mass Balance Quality Assurance Project Plan, URL http://www.epa.gov/glnpo/lmmb/qapps/lmmb_qapp.pdf (recently accessed May 2004).
- USEPA (U.S. Environmental Protection Agency) (1996) Method 8270C: Semivolatile organic compounds

- by gas chromatography/mass spectrometry (GC/MS), Revision 3.
- USEPA (U.S. Environmental Protection Agency) (1999) *Compendium Method TO-13A: Determination of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in Ambient Air Using Gas Chromatography/Mass Spectrometry (GC/MS)*, EPA/625/R-96/010b, Cincinnati, OH.
- Venkataraman, C. and S.K. Friedlander (1994) Size distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons and elemental carbon. 2. Ambient measurements and effects of atmospheric processes, *Environ. Sci. Technol.*, 28, 563-572.
- Yamasaki, H., K. Kuwata, and H. Miyamoto (1982) Effects of ambient temperature on aspects of airborne polycyclic aromatic hydrocarbons, *Environ. Sci. Technol.*, 16, 189-194.
- Zhang, X. and P.H. McMurry (1991) Theoretical analysis of evaporative losses of adsorbed or absorbed species during atmospheric aerosol sampling, *Environ. Sci. Technol.*, 25, 456-459.
- Zhu, L., Y. Takahasi, T. Amagai, and H. Matsushita (1997) Highly sensitive automatic analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons in indoor and outdoor air, *Talanta*, 45, 113-118.