

AA3) 입자상 PAHs의 시·공간적 분포와 건식 침적 연구 Temporal and spacial variation of mean size distribution of particulate PAHs and their dry deposition in Korea

배수야 · 이지이 · 이승욱¹⁾ · 김용표

이화여자대학교 환경학과, ¹⁾Dept. of Civil and Env. Eng., Clarkson Univ, USA.

1. 서론

최근 들어서 환경유해물질이 인체의 건강에 미치는 영향에 대한 관심이 커지고 있다. 특히 환경 중에 존재하는 발암성 물질에 대한 연구가 활발히 진행되면서 이들 물질에 의한 인체에 미치는 위해성이 밝혀지고 있다. Polycyclic Aromatic Hydrocarbons(PAHs)는 환경에 존재하는 중요한 발암물질, 돌연변이 유도체이다. PAHs는 여러 종류의 배출원이나 배출원 가까이 있는 환경에서만 발견되는 것이 아니라, 장기간에 걸쳐 대기 중에서 멀리 운반되어 전세계적으로 확산되어진다. 건식 침적은 대기중 PAHs의 주요 제거기작 중 하나이다.

국내에서는 PAHs와 같은 비규제 대기오염물질에 관한 연구 자체가 활발하지 않으며, 장기간에 걸친 PAHs의 계절별, 지역별 농도의 입경분포와 침적량 변동과 그에 영향을 미치는 요인의 규명에 대한 연구는 더욱 미비한 실정이다. 이러한 측면에서 본 연구에서는 비규제 유해대기오염물질중의 하나인 PAHs의 대기중 입자상 건식침적량과 입경별 농도분포를 우리나라에서 계절별, 지역별로 측정함으로써 이들 물질들의 대기중의 출현 및 거동 양상과 시공간적 농도 분포에 대한 특성을 평가하고자 한다.

2. 실험방법

시료채취는 도심지역과 비도심 지역을 포함하여 총 7개 지역(서울, 인천, 양수리, 양평, 화천, 충주, 덕적도)에서 실시하였다. 시료채취는 각 지역에서 1999년 8월부터 2000년 5월까지 각 계절별로 총 4번 수행하였으며 비가 오거나 비가 올 가능성이 있는 날을 제외한 맑은 날 낮 시간에만 실시하였다.

건식 침적은 침적판을 이용하여 측정하였다. 입자의 재비산을 막기 위해 그리스를 얇게 입힌 마일라세편을 판의 상부에 설치하여 시료 채취 표면으로 사용하였다. 시료 채취 표면은 부드러운 칼날 모서리를 지닌 건식침적판위에 설치하여 건식침적량을 측정하였다. 또한 입경별 농도분포는 단단식 충돌채취기 (Anderson 1 ACFM Nonviable Ambient Particle Sizing Sampler)를 사용하여 10 μm 이하 미세 입경별 농도분포를, CPRI를 사용하여서는 6.5 μm 이상의 거대 입경별 농도분포를 각각 측정하였다.

본 연구에 사용된 PAHs의 분석방법은 미국 Minesota 대학과 캐나다의 Atmospheric Environment Service에서 제시한 방법을 조합한 방법이다. 분석과정은 크게 (1) sample matrix로부터의 PAHs의 추출(extraction), (2) 추출액(extract)로부터 방해물질을 제거하는 clean-up, (3) GC-MS로 대상 PAHs를 정성, 정량 분석하는 과정으로 이루어졌다.

추출 직전에 넣어 준 다섯 개의 deuterated PAHs를 내부 표준 물질 I (surrogate internal standard)와 GC 분석 전에 넣어 준 내부 표준 물질 II (volumetric internal standard)를 사용하여 전체 분석과정의 회수율을 결정하였다. 내부 표준 물질에는 naphthalene-d8, acenaphthehe-d10, phenanathrene-d10, chrysene-d12, perylene-d12을 사용하였고, 내부 표준 물질 II로는 pyrene-d10을 사용하였다. 회수율은 naphthalene-d8은 $22.36 \pm 18.27 \%$, acenaphthehe-d10는 $54.81 \pm 10.78 \%$ (단, 여름은 제외), phenanathrene-d10는 $67.96 \pm 16.67 \%$, chrysene-d12는 $66.29 \pm 12.53 \%$, perylene-d12는 $88.15 \pm 38.23 \%$ 이다. Quality Assurance Plan Green Bay Mass Balance Study에 의하면 회수율은 50 - 120 % 정도여야 한다. 그래서 naphthalene은 identify하였으나 정량하지 않았다.

3. 결과 및 고찰

3.1 입자상 PAHs의 입경별 농도 분포 특성

지역과 계절에 따라서 입자상 PAHs의 총농도는 6.69 ~ 399.80 ng/m³ 범위내에 분포하고 있고 그 평균값은 101.15 ng/m³ 으로 나타난다. 입자상 PAHs 농도의 최저값은 여름의 인천(6.69 ng/m³)지역에서 나타났고 최고값은 겨울의 인천(399.80 ng/m³)지역에서 나타났다. 입자상 PAHs 화합물 농도의 계절별 특징은 4개 측정 지점 모두에서 겨울에 농도가 높고 여름에 낮게 나타나는 전형적인 특징이 나타났다. 이는 대기중 PAHs의 주된 발생원이 화석연료의 불완전 연소과정이므로 겨울철 PAHs농도의 증가는 난방 등 화석연료의 사용량과 밀접한 관계가 있음을 알 수 있다. 총 입자상 물질의 경우에는 미세 입자의 농도가 총 입자상 물질의 80%정도를 차지하는데 반하여 PAHs의 경우는 여름철의 인천을 제외하고는 91%이상 99%정도까지 미세 입자 영역에서 나타남을 볼 수 있다. 이는 도심지역에서 2차적으로 생성되는 입자상 물질 (주로 미세 입자)에 PAHs와 같은 반휘발성 유기물질(SOCs, Semivolatile Organic Carbons)이 주로 분포한다는 연구 결과에 의해서 설명될 수 있다.

3.2 입자상 PAHs의 물질별 특성

이 연구에서는 입자상 PAHs 화합물 총 16개의 물질을 분석하였으나 저분자량 물질들의 회수율에 문제가 있어서 여름의 경우에는 11개, 가을의 경우에는 12개, 겨울과 봄의 경우에는 15개만을 정량 분석하였다. 아래 그림에서 보듯이 계절별, 지역별로 비교시 가장 높은 농도값을 보인 입자상 PAHs 화합물은 겨울철 인천에서의 phenanthrene이었다. 이는 여러 문헌과 일치하는 결과이다.

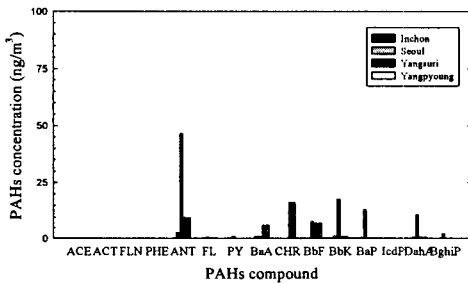


Fig. 1. Total PAHs concentrations in the sampling sites in summer

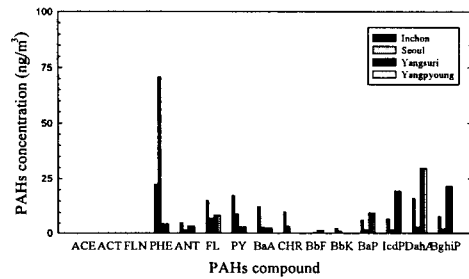


Fig. 2. Total PAHs concentrations in the sampling sites in fall.

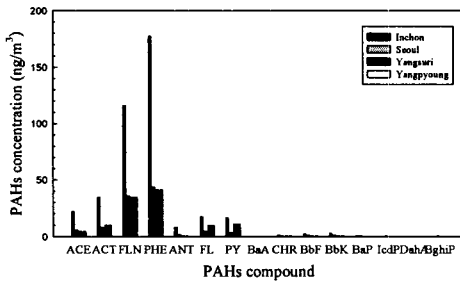


Fig. 3. Total PAHs concentrations in the sampling sites in winter.

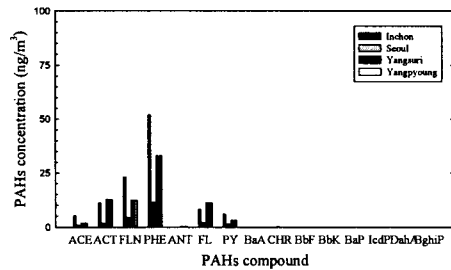


Fig. 4. Total PAHs concentrations in the sampling sites in spring.

3.3 입자상 PAHs 화합물의 건식 침적량

하계 7지역, 추계 3개 지역 (서울, 인천, 양수리), 동계와 춘계 4개 지역 (서울, 인천, 양수리, 양평)에서 측정된 입자상 물질과 입자상PAHs 화합물 15개 (단, 여름은 11개, 가을은 12개)의 건식 침적량은 하계에서 6.4 ~ 16.1 $\mu\text{g}/\text{m}^2/\text{day}$ 이고 추계의 경우 5.9 ~ 8.5 $\mu\text{g}/\text{m}^2/\text{day}$, 동계의 경우 10.0 ~ 23.7 $\mu\text{g}/\text{m}^2/\text{day}$, 춘계의 경우 4.1 ~ 8.2 $\mu\text{g}/\text{m}^2/\text{day}$ 의 값을 보이고 있다. 입자상 PAHs의 건식 침적량 또한 농도의 경우와 같이 지역별로 편차가 크게 나타났고 일정한 경향성을 보이지는 않는다. PAHs의 건식침적량은 충주에서 가장 높게 나타나고 기타 화천과 양평에서도 높은값을 보이고 있다. 인천과 서울을 주 배출지역이라고 생각해서 측정소 위치를 정하여 측정한 결과, 다른 지역에 비해 높게 나타나지 않아 주 배출지역이 아닌 것으로 보인다.