

PA31) Laser-Induced Fluorescence spectroscopy을 이용한 환경 중 PAHs 화합물의 실시간 현지 모니터링 In-situ Monitoring of PAHs in the Environment Using Laser-Induced Fluorescence Spectroscopy

이철규 · F. Lewitzka¹⁾ · 김영준

광주과학기술원 환경공학과, ¹⁾Laser-Laboratorium Goettingen, Germany

1. 서 론

PAHs는 불완전연소 과정과 주유소나 타르 생산공장 주변에서 발생하는데 놀연변이와 발암의 잠재력으로 인하여 특별한 관심이 요구되는 것들이고 US-EPA에서도 우선 오염물질로 선정되었다. PAHs를 검출하는 훌륭한 기술들이 존재하나, 이러한 기술들은 연속적인 모니터링이 요구되거나 많은 수의 샘플을 분석해야할 경우에 상당한 양의 비용과 시간이 요구된다. 그러나 분광학 기술을 바탕으로 한 Laser-Induced Fluorescence(LIF) spectroscopy를 이용한 방법은 실시간으로 연속적인 측정을 가능하게 할 뿐 아니라 여러 가지 PAHs, 유류오염물질 등의 물질을 동시에 측정할 수 있다. PAHs 검출에 LIF 시스템은 많은 장점을 가진다. 레이저광은 광섬유에 효과적으로 모이고 UV 영역에서 큰 흡수 cross sections과 높은 형광 발생량을 가진다. 그리고 펄스레이저를 사용함에 따라서 형광소멸곡선을 볼 수 있다. 장치가 소형이고 battery를 사용할 뿐만 아니라 광섬유를 사용하기 때문에 이동이 용이하고 현지(on-site and in situ) 측정 시스템을 구축할 수 있다.

2. 연구 방법

Laser-Induced Fluorescence (LIF) 시스템은 광원, 검출부, 여기광과 형광의 전달을 위한 광섬유 부분으로 구성되어 있다. 광원으로써 자외선 영역의 다이오드 펌핑 Nd-YAG 레이저가 사용되었으며, 파장은 266nm이고 펄스길이(pulse duration)는 7ns 이다. 광의 전달을 위한 광섬유 probe는 여기광 전달을 위한 하나의 광섬유(600 μ m)와 형광의 전달을 위한 4개의 광섬유(400 μ m)로 구성되어 있다. 검출부는 스펙트로미터, Image intensifier, CCD-camera로 구성되어 나노초의 시분해 스펙트럼을 얻을 수 있다.

LIF는 분자나 원자들이 레이저 광원으로부터 에너지를 흡수하여 더 높은 전기적 에너지 상태로 여기된 후 형광을 방출하는 과정을 말하는데 일반적으로 이런 형광의 세기는 종(species)의 농도, 가스의 온도 그리고 압력의 함수이다. 그리고 이런 형광은 종의 농도에 일차함수로 비례한다. LIF 시분해 형광스펙트럼은 시간(t)과 파장(w)에 따라서 형광세기를 가지고 있는데 이것은 열(w)과 행(t)을 가진 데이터 행렬($M_{w \times t}$)로 간주될 수 있다. 데이터 프로세싱은 스펙트럼 및 시간적 정보를 가능한 유지하면서 3D 데이터를 2D 데이터로 변환한 후 Multivariate Calibration, 즉 스펙트럼의 Partial Least Square (PLS) regression을 수행하였으며, MATLAB6.0(MathWorks)이 이용되었다.

실험을 위한 수질 및 토양 샘플은 각각의 농도에 따라 인위적으로 실험실에서 오염된 후, LIF 시스템에 의해서 각각의 농도별로 스펙트럼이 얻었다. 얻어진 스펙트럼을 이용하여 Cross-validation, PLS regression을 실시하여 실제농도와 Calibration 후의 농도를 비교하였다. 수중의 실험에서는 Standard PAH 혼합용액(SPELCO)을 이용하여 LIF 시스템의 PAHs 검출한계, 재현성, 정확성을 측정하였으며, 토양실험을 위해서 토양의 수분함량은 12%로 맞추어 졌으며, 토양 샘플의 각기 다른 16곳에서 스펙트럼을 얻어 평균값을 계산에 이용하였다.

3. 결과 및 고찰

본 연구에서는 미환경청(US-EPA)에서 우선 물질로 선정한 16가지의 PAHs 기준으로 실험을 수행하였다. 수중의 PAHs 검출실험에서 검출한계는 10^{-1} ppb 수준으로써 매우 높은 검출능력을 나타내고 있다.

그림 1은 수중의 Benzo[a]pyrene과 Benzo[a]anthracene의 실제 농도와 Mutivariate calibration을 행한 후 농도의 상관관계를 나타내고 있다.

토양에서의 실험결과는 수중의 실험과는 달리 검출한계 가 높고 형광세기의 변화가 심한 양상을 보인다. 이에 대한 가장 큰 이유는 토양 매질의 특성상 인위적으로 토양을 PAHs 시약을 이용하여 균일하게 오염시키는 것이 어렵기 때문에 심한 변화를 보이고 있다. 그림 2는 토양중의 Anthracene과 Pyrene의 실제 농도와 Multivariate calibration을 행한 후의 농도비교를 보여주고 있다.

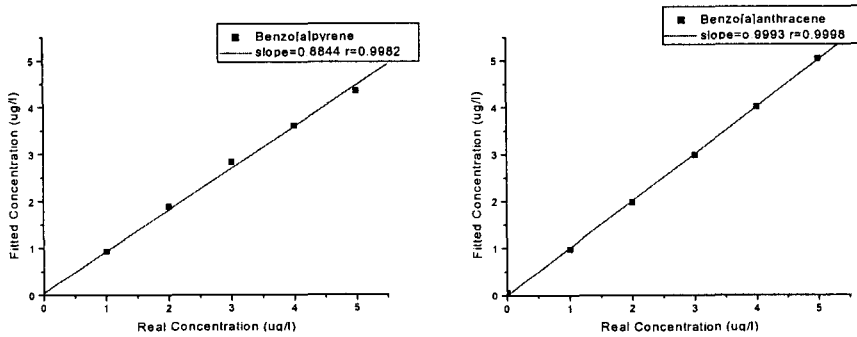


Fig. 1. The comparison of fitted and concentrations with real concentrations of benzo[a]pyrene and benzo[a]anthracene in water

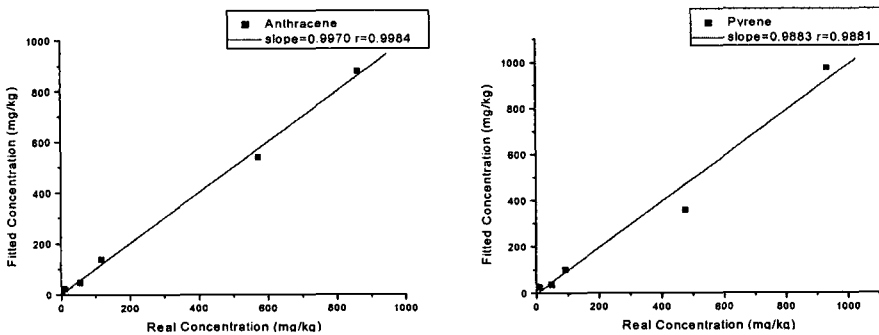


Fig. 2. The comparison of fitted concentrations with real concentrations of anthracene and pyrene in soil

참 고 문 헌

- P. Karlitschek et al (1998), Applied Physics B, 67, 497-504
- U. Bünting et al (1999), Applied Spectroscopy, 53, 49-55
- H. Martens et al (1998), *Multivariate Calibration*, 116-165, John Wiley & Sons
- F. J. Knorr et al (1981), Anal. Chem., 53, 272-276