

PA26) 대기배출원에서의 PAHs 및 Nitro-PAHs의 분석 Analysis of PAHs and Nitro-PAHs in Stationary Emissions

박정민 · 이상보 · 김민정 · 김종춘 · 이석조
국립환경과학원 대기제어연구과

1. 서 론

Nitro-PAHs(nitrated-polycyclic aromatic hydrocarbons)는 PAHs의 유도체로서 디젤, 가솔린, 나무와 같은 유기물의 연소과정에서 직접 배출될 수 있고 또한 PAHs와 OH, NO₃ 라디칼과의 반응에 의해서도 생성될 수 있다. 그 구조나 치환된 nitro 작용기의 위치, 갯수에 따라 독성이 달라지지만 일반적으로 PAHs 보다 10만 배 정도 돌연변이 발생률이 높고, 발암가능성은 10배 더 커 이에 대한 많은 연구가 이루어지고 있다. 환경매체 중에 존재하는 nitro-PAHs는 연료연소, 자동차배기가스와 같이 배출원에서 직접 배출될 수도 있고 PAHs가 대기 중의 N₂O₅와 반응하거나, NO_x 존재하에서의 산소 라디칼과 반응하여 생길 수도 있다. Nitro-PAHs의 환경 중에서의 농도 수준은 PAHs나 다른 지방족 탄화수소류에 비해 낮지만 강한 독성으로 인해 보다 정확하고 신뢰성 있는 분석법이 요구되어진다. 본 연구에서는 nitro-PAHs의 분석법을 검토하기 위해 24개 표준물질에 대해 전처리, 분석법을 검토하고 대기배출원 시료에 대해 분석하여 PAHs와 nitro-PAHs의 대기 중 거동에 대한 기초자료를 확보하고자 하였다.

2. 연구내용 및 방법

2.1. 시료채취

반휘발성인 PAHs와 nitro-PAHs는 흡착제와 흡수액을 이용하여 가스상 시료를 채취하였고, 입자상은 먼지 시료채취방법과 동일하게 등속흡인으로 채취하였다. 가스흡착부에는 앰버라이트(Amberlite) XAD-2 수지를 흡착제로 사용하였다. 앰버라이트(Amberlite) XAD-2는 Supelco 1-0357을 사용하였고 사용 전에 아세톤+증류수(1+1), 아세톤, 톨루엔(2회), 아세톤을 이용하여 각각 30분간 초음파 세정 후 30°C 이하의 진공건조기에서 건조한 후 데시케이터에 보관하면서 사용하였다. 입자상 nitro-PAHs를 포집하기 위한 원통형여지는 유리섬유재질의 Whatman 2814432을 사용하였고 850°C에서 2시간 작열한 후 아세톤 및 톨루엔으로 각각 30분간 초음파 세정한 다음 진공건조 후 사용하였다.

방지시설 전단 및 후단에서 등속흡인으로 nitro-PAHs시료를 채취할 때, 방지시설 전단에서는 다량의 입자가 짧은 시간에 포집되기 때문에 5분 간격으로 원통형 여지를 교환하면서 시료를 채취하였으며, 반대로 방지시설 후단에서는 포집되는 입자상물질의 양이 매우 적어 3시간 정도 시료를 채취하여 분석가능한 양의 입자상물질을 포집하고자 하였다.

2.2. 배출가스 중 PAHs 및 nitro-PAHs 시험 방법

공공발전시설의 방지시설 전단과 후단에서 포집 한 원통형 여지, XAD 수지를 각각 US EPA TO-13A에 준하여 전처리하였고 흡수액은 Hexane으로 시료와 용매를 10:1의 비율로 두 번 액-액 추출하여 XAD 수지로 구성된 기체상 시료에 합하여 전처리 하였다. 시료 채취한 XAD 수지, 원통형 여지를 Dichloromethane, Hexane을 각각 50:50의 비율로 섞어 용매로 하여 24시간 이상(4cycles/hr 이상) 속실파렛을 이용하여 추출하였다. 이 추출액을 회전 농축기를 사용하여 2~3 ml로 농축하여 Hexane으로 액-액 추출한 흡수액과 XAD 수지의 추출액을 합하여 기체상 시료로 하였다. 시료의 정제를 위해 185°C에서 16시간 이상 가열하여 활성화시킨 실리카겔 4 g을 Pentane을 용매로 하여 슬러리 상태로 충전하였다. 추출시료를 10 ml로 농축 mass up하여 그 중 5 ml만 컬럼에 로딩하고 Pentane과 Dichloromethane (v:v=6:4) 혼합용매를 이용하여 최종 용출하였다. 나머지 5 ml의 시료는 따로 보관하였다. 이렇게 정제한 시료를 다시 회전 감압 농축기와 질소 농축기를 사용하여 최종 시료의 부피를 1 ml가 되도록 농축하고

Internal Standards (naphthalene-d₁₀, acenaphthene-d₁₀, phenanthrene-d₁₀, chrysene-d₁₀, perylene-d₁₀)의 총량이 0.5 μg이 되도록 첨가하였다. 전처리가 완료된 시료의 분석은 PAHs를 먼저 분석하고 nitro-PAHs는 GC/ECD, EI(electron ionization) 또는 NICI(negative ion chemical ionization)GC/MS 등이 주로 사용되어지는데 본 연구에서는 GC/MS EI mode에서 추출, 정제 과정을 거친 24종류의 nitro-PAHs에 대해 검출한계, 표준편차 등을 조사하였다. 칼럼은 50% phenyl기로 치환된 methylpolysiloxane(DB-17MS, 0.25 mm i.d×30 m, 0.25 μm film thickness)을 사용하였으며 승온분석(60℃(1 min) to 150℃(10 min) at 45℃/min, then 300℃(15 min) at 5℃/min)을 실시하였다.

3. 결과 및 고찰

24개 nitro-PAHs에 대한 %RSD는 2,7-dinitrofluorenone(10.57%)를 제외하고는 8% 미만으로 나타났으며 method detection limit은 3.99~31.69 pg이었다. 또한 이 방법을 이용하여 국내 하수슬러지 소각시설 및 발전시설의 시료를 채취하여 분석한 결과를 그림 1에 나타내었다. 국내 대기 중 PAH 및 Nitro-PAHs의 거동 및 유입경로를 파악하기 위해서는 보다 많은 연구가 필요하다고 판단된다.

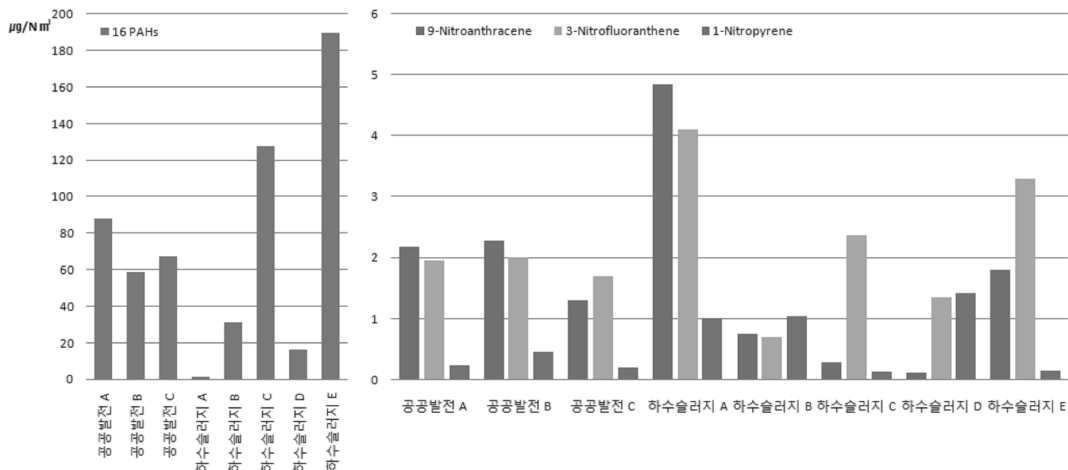


Fig. 1. 대기배출원에서의 PAH 및 Nitro-PAHs의 배출농도.

참 고 문 헌

- 남재작, 소규호, 박우균, 조남준, 이상학 (2002) 가스크로마토그래피-이온트랩질량분석법을 이용한 하수슬러지 중 다핵방향족탄화수소(PAHs) 함량 분석, 한국환경과학회지, 14(4), 367-373.
- 백성욱, 최진수 (1996) 환경대기 중 다핵방향족탄화수소의 출현양상과 거동(II), 대한환경공학회지, 18(5), 573-586.
- To Thi Hien, Le Tu Thanhb, Takayuki Kameda, Norimichi Takenaka, and Hiroshi Bandow (2007) Nitro-polycyclic aromatic hydrocarbons and polycyclic aromatic hydrocarbons in particulate matter in an urban area of a tropical region, TAtmospheric Environment, 41, 7715-7725.