한국대기환경학회지 제 20 권 제 1 호
J. KOSAE Vol. 20, No. 1 (2004) pp. 129~138
Journal of Korean Society for Atmospheric Environment

기술자료

동시형광 분광광도법에 의한 대기 시료 중의 다환방향족 탄화수소(PAHs)의 분석

Determination of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in Atmospheric Samples by Synchronous 2nd Derivate Spectrofluorimetry

유 광 식* · 정 선 이 · 정 지 영
울산대학교 자연과학대학 화학생명과학부

(2003년 10월 13일 접수, 2004년 1월 9일 채택)

Kwang-Sik Yoo*, Seon-Yi Jeong and Jy-Young Jyoung
School of chemistry and biological science, University of Ulsan,
San-29 Moogu-2 Dong, Namgu, Ulsan 680-749, Korea

(Received 13 October 2003, accepted 9 January 2004)

Abstract

Determination of some PAHs in ambient air at Ulsan have been carried out by collection of the components into n-hexane followed by synchronous spectrofluorimetric technique. 10 PAHs, such as acenaphthene (Ace), anthracene (Anth), benz[a]anthracene (BaA), benzo[b]fluoranthene (BbFt), benzo[k]fluoranthene (BkFt) benzo [a]pyrene (BaP), chrysene (Chry), phenanthrene (Phen), fluoranthene (Ft), perlyrene (Per), and pyrene (Pyr) in air samples were able to determine separately by synchronous spectrofluorimetry. Calibration curves for those components were linear for the concentration range of 0.2~166 ppb PAHs with the correlation factor of 0.9985~0.9999. The predominant contribution was phenanthrene which was included 36.9~85.1% to the overall level of the 10 PAHs in some areas. Also benzo[a]pyrene which was known to carcinogenicity was detected from 6.4 to 55.8 ng/m^3, benzo[a]anthracene of some areas was contained from 21.9~153 ng/m^3.

Key words : Synchronous spectrofluorimetry, PAHs, Ulsan

1. 서 론

대기오염은 지구가 형성되던 초창기의 지각운동, 화산폭발 등에 의한 자연적인 오염으로 시작되었으나 인류가 불을 사용하면서 인위적인 대기오염이 발생되었다. 인류는 목재를 연료로 사용하여 인간활동에 필요한 에너지를 얻을 수 있었으나 목재의 고갈로 인하여 무생물인 화석연료를 사용하게 되었다. 화석연료의 사용으로 인하여 소량의 제품만을 생산할 수 있었던 가내 수공업에서 대량의 제품을 생산할 수 있는 공장공업을 가져온 산업혁명은 급격한 물질

* Corresponding author
Tel : +82-(0)52-259-2341, E-mail: ksyoo@mail.ulsan.ac.kr

문명의 발전과 중화학공업의 발달로 에너지의 사용량은 급속도로 증가하게 되었다. 그러나 공업의 발달은 더 많은 화석연료가 필요하게 되었으며, 이는 환경오염을 유발하게 되었다. 수세기 전부터 검뎅과 타르를 다루는 굴뚝 청소부들과 타르공장에서 일하는 노동자들에게서 피부암이 발생한다는 사실이 관찰되었으며, 후에 검뎅과 타르와 같은 다환 방향족 화합물들이 발암성과 돌연변이성을 나타낸다는 사실이 동물 임상실험을 통하여 조사되었다. 1930년 dibenz [a, h]anthracene은 최초로 화학물질들 중에서 암을 유발한다는 사실이 밝혀졌으며, 1933년에는 coal tar에서 암을 유발시키는 탄화수소 화합물로서 benzo [a]pyrene을 분리하였다(Tuan Vo-Dinh, 1989).

다환방향족 탄화수소류(polycyclic aromatic hydrocarbons, PAHs)란 방향족 고리가 두개 이상 접합되어 있는 유기화합물로서 이중 결합의 π전자가 비편재화된 구조로 존재하는 매우 안정한 화합물이다. PAHs성분들은 약 200여 종이 알려져 있으며, 동물실험 등에서 돌연변이성과 발암성이 확인됨으로써 관심의 대상이 되어 왔다(Eschenbach *et al.*, 1994; Saber *et al.*, 1991; Grimmer and Brune, 1987). PAHs는 천연 유기화합물이나 합성 탄화수소화합물의 불완전 연소과정에서 주로 발생되며, 주요 배출원으로는 각종 차량의 배출가스, 저온 소각설비, 간이소각로, 폐윤활유의 누출 등이 원인이 된다는 사실이 보고되어 있다(Rogge *et al.*, 1983). 대기 중으로 배출된 PAHs성분들은 자외선, 오존 및 대기 중에서 존재하는 금속의 촉매 작용 등에 의하여 분해되어 자연 정화되지만, 최근 산업의 급속한 발달과 생활 수준의 향상 등으로 인하여 자동차의 보급율이 높아지고, 난방 등으로 인한 화석연료의 연소 등을 통한 배출량이 증가함에 따라서 자연정화능력이 약화되어 PAHs 성분들로 인한 오염정도가 가속되고 있는 실정이다. 또한, PAHs는 주요 도시 대기 오염물질 중의 하나인 대기 부유분진(air particulate matter)에 흡착된 것이 인체의 폐에 흡입되어 폐암 등을 유발할 수 있는 것으로 알려져 있다.

환경 시료 중의 PAHs 분석방법으로는 고성능 액체 크로마토그래피(high performance liquid chromatography, HPLC) (Jin *et al.*, 1987; Inman and Wlnefordner, 1982), 기체 크로마토그래피(gas chromatography, GC) (Pyo *et al.*, 2000; Guillen *et al.*, 1992), 모세관 전기이동(capillary electrophoresis, CE) (Yan *et al.*, 1995), 초임계 유체 크로마토그래피(supercritical fluid chromatography, SFC) (Bamabas *et al.*, 1995), 동시 발광법(synchronous luminescence) (Eiroa *et al.*, 1995) 등이 보고되어 있다. 이 중에서 일반적으로 GC/FID, GC/MSD 및 HPLC/FLU법 등이 주로 이용되고 있다. 미국-EPA에서는 대기 중의 PAHs의 분석방법으로 SIM방법에 의한 GC-MSD (US-EPA, 1998)을 권장하고 있다. Neiva-Cano *et al.* (2001)은 HPLC법으로 음식물 속에 들어 있는 PAHs 성분들을 정량 분석하였다. 그러나 HPLC법에 의한 PAHs 측정법은 검출한계가 수 ppm 이상이며, 다량의 유기용매가 필요할 뿐만 아니라 분석시간이 오래 걸리는 단점을 지니고 있다.

Lloyd (1971)에 의해 들뜸 파장과 형광 파장이 일정한 차이를 가지고 동시에 변하는 특정한 $\Delta\lambda$에서 기계오일을 정량분석 하였다. Green and Haver (1974)에 의해 처음으로 발광 분광법(luminescence spectrometry)에 2차 미분법을 적용시켰고, 그 이후로 자동차 오일, 물, 사람의 혈장 등과 같은 시료에서 여러 가지 화합물들을 분석할 때에 synchronous spectroscopy의 선택성과 감도 향상을 위해서 2차 미분법을 적용해서 사용해 왔다.

본 연구에서는 동시 형광분광광도법을 이용하여 대기 시료 중의 10종의 PAHs, 즉 acenaphthene (Ace), anthracene (Anth), benz[a]anthracene (BaA), benz[b] fluoranthene (B[b]Ft), benzo[k]fluoranthene (B[k]Ft), benzo[a]pyrene (BaP), chrysene (Chry), fluoranthene (Ft), phenanthrene (Phene) 및 perylene (Per)을 정량분석하였다.

2. 실 험

2.1 기 기

본 연구에서 사용한 fluorescence spectrophotometer는 Varian co. (USA)의 Cary Eclipse fluorescence spectrophotometer에 Xe-광원과 1×1 cm 4-window quartz cell을 4-channel multi-cell exchanger에 연결하여 사용하였다. 또한 동일회사에서 제공하는 Cary Eclipse software를 사용하여 spectrum을 수집하고 이차미분 연산 과정을 수행하였다.

2.2 시 약

본 연구에서 사용한 PAHs 표준용액은 US-EPA M8310에서 제시한 16종의 성분들이 함유된 혼합용액으로서 AccuStandard co. (USA)에서 제조된 PAHs 혼합표준용액 0.5 mg/ml를 acetonitrile 용매를 사용하여 100 ppm 농도의 용액으로 묽혀서 보관하였고, 필요시마다 단계적으로 희석하여 사용하였다. 각각의 PAHs 성분들에 대한 fluorescence spectrum 특성을 조사하기 위하여 사용한 개별 성분들은 TCI co. (Japan)와 Sigma-Aldrich co (USA)에서 제조한 특급의 시약을 구입하여 사용하였다. 실험에 사용한 acetonitrile과 n-hexane은 모두 Burdick & Jackson co. (USA)의 HPLC급 시약을 사용하였다.

2.3 대기 시료의 채취

울산 지역 대기 중의 PAHs 분포와 농도를 조사하기 위하여 공단 주변 지역, 주거 지역, 교통체증이 심한 지역 및 해안 인접지역 등 4권역으로 구분하고 15지점을 선정하였다. 공단 지역에 의한 대기 중의 PAHs 영향은 공단 내부에서 시료를 채취할 경우에는 바로 인접한 공장에서 배출되고 있는 가스들에 의한 직접적인 영향을 배제하기 위하여 공단이 인접한 지역에서 시료를 채취하였다. 차량에 의한 PAHs 특성을 조사하기 위하여 교통 체증이 심한 지역을 선정하였으며, 이들 지역의 PAHs 분포와 농도를 비교하기 위하여 비교적 청정지역으로 고려되는 해안 인접지역에서의 대기도 채취하였다. 대기 시료가 채취된 시기는 10~12월사이며, 500 l 이상씩 채취하였다. 본 연구에서는 간단한 방법으로 입자상과 기상을 구분하지 않고 대기 중의 모든 PAHs를 흡수하기 위하여 n-hexane을 용매로 사용하였다. 네 개의 포집병을 병렬로 연결하여 각각 1 l/min의 유속으로 공기가 유입되도록 하여 총 4 l/min가 되도록 조절하였다. 또한 유기 화합물들을 효과적으로 포집하기 위하여 두 개의 포집병을 나란히 연결하였으며 PAHs의 휘발을 막기 위하여 단열용기를 사용하여 용매가 담긴 포집병의 온도를 0°C로 유지하였으며, PAHs가 유기 용매에 잘 용해되는 성질을 이용하여 hexane 용매에 포집하였다. 이 시료는 250 ml의 pear flask에 3회 이상 씻어 옮겨 놓고 감압증류장치를 사용하여 농축시킨 시료를 10 ml 용량플라스크에 조심하여 옮겨 넣고, hexane으로 표선까지 채운 다음에 동시형광분광 광도법으로 PAHs의 함량을 측정하였다.

3. 결과 및 토의

3.1 동시형광분광광도법에 의한 동시형광스펙트럼

이중 결합이 있는 유기화합물이 에너지를 흡수하면 화합물 내의 π결합이나 n결합(non bonding)의 전자가 에너지를 흡수하여 $\pi \rightarrow \pi^*$ 혹은 $n \rightarrow \pi^*$로 전이된 뒤에 다시 $\pi^* \rightarrow \pi$나 $\pi^* \rightarrow n$으로 전이되면서 형광 현상이 나타난다. 가장 센 형광을 나타내는 물질은 작은 에너지 차를 가지는 $\pi \rightarrow \pi^*$전이로서, 비편재화된 π전자를 가지고 있는 benzene고리를 포함하는 화합물은 강한 형광을 나타내게 된다. 따라서 방향족 고리가 2개 이상 결합되어 있는 PAHs은 각 화합물의 고유한 형광파장에서 형광복사선의 세기를 측정하면 형광의 세기는 화합물의 농도에 비례하게 되므로 정량 분석할 수 있으며, 형광의 세기와 PAHs 화합물의 농도에 대하여 다음의 식으로 나타낼 수 있다(Wang *et al.*, 2002).

$$I_{SF} = kcd\, E_{ex}(\lambda_f) E_f(\lambda_{ex} + \Delta\lambda)$$

k : characteristic constant

c : concentration of analytical component

E_{ex} : excitation function at the λ_{ex}

E_f : normal emission function

그러나 고전적 형광 분광 광도법으로는 PAHs 혼합용액에서 인접한 방출스펙트럼간의 간섭과 고농도에서의 형광파장의 red shift 현상으로 불가능할 뿐만 아니라, 동일한 방출 파장을 가지는 성분들의 분리가 불가능하였다. 동시 형광분광 광도법은 들뜸파장과 방출파장을 일정한 파장간격 $\Delta\lambda(\lambda_f - \lambda_{ex})$을 동시에 주사하는 방법으로서 고전적 형광분광법에서 얻을 수 있는 형광스펙트럼보다 좁은 피크를 가지고 있기 때문에 선택성과 분해능이 높은 장점을 가진다. 따라서, 형광 스펙트럼의 중첩으로 인하여 분석이 어려운 화합물들을 동시에 분석할 수 있게 된다(Rodriguez *et al.*, 1993).

Baudot *et al.* (1991)은 공장의 대기질을 포집하여 동시 형광분광 광도법으로 PAHs를 분석하고자 하였으나 스펙트럼이 복잡하여 PAHs성분을 정량하지

Table 1. Optimized wavelength interval (Δλ) for the determination of PAHs.

Component	Wavelength, nm			Component	Wavelength, nm		
	λex	λf	Δλ		λex	λf	Δλ
Acenaphthene	227	322	95	Benzo[g, h, i]perylene	299	419	120
Acenaphthylene	–	–	–	Chrysene	267	362	95
Anthracene	356	376	20	Dibenz[a, h]anthracene	296	296	100
	375	395		Fluoranthene	287	487	200
Benz[b]fluoranthene	301	401	100	Fluorene	300	310	10
Benz[k]fluoranthene	377	402	25	Naphthalene	220	320	100
	400	425		Perylene	407	437	30
Benz[a]anthracene	286	386	100		434	464	
Benzo[a]pyrene	387	402	15	Phenanthrene	292	367	75
				Pyrene	334	384	50

는 못하였다. 다만 PAH 성분이 존재한다는 것을 확인할 수 있었다.

본 연구에서는 혼합용액에서 각 성분들을 정량분석하기 위한 최적의 Δλ를 구하기 위하여 200에서 500 nm의 들뜸파장에서 방출파장과 들뜸파장의 차이 (Δλ)를 0에서 200 nm까지 5 nm 간격으로 추가시키면서 동시형광분광 스펙트럼을 얻었다. 각 성분들에 대한 최적의 Δλ와 들뜸파장과 형광파장을 표 1에 나타내었다.

동시 형광분광 광도법에 의한 방출스펙트럼은 들뜸파장에 기록되며, 방출파장은 각각의 들뜸파장에서 Δλ만큼 더한 값이 된다. 즉, anthracene의 경우 Δλ가 20 nm일 때에 356 nm과 375 nm에서 두 개의 형광 특성봉우리가 나타난다. 각각의 356 nm과 375 nm의 복사선에 의하여 anthracene의 π전자가 π*로 전이된 뒤에 다시 π*에서 π로 전이되는 형광파장은 Δλ 20 nm만큼 더해진 376과 395 nm에서 나타난다.

3. 2 슬릿나비의 선택

각 성분들이 서로 간섭하지 않고 정량분석할 수 있는 최적의 Δλ를 선택한 다음에 방출파장의 세기와 방출스펙트럼의 분해능을 향상시키기 위하여 들뜸파장과 방출파장의 슬릿나비를 조절하였다. 즉, 50 ppb의 anthracene 표준용액을 이용하여 Δλ, 20 nm에서 들뜸파장과 방출파장의 슬릿나비를 각각 1.5, 2.5, 5.0 및 10.0 nm로 변화시키면서 동시형광스펙트럼을 얻었다. 그 결과 들뜸파장과 방출파장의 슬릿나비가 좁을수록 형광의 세기는 감소하여 저 농도까지 정량분석할 수 없었다. 반면 슬릿나비가 넓어질수록 형광의 세기는 증가하였지만, 형광 봉우리의 분해능이 감소하였다. 따라서 본 연구에서는 들뜸파장과 방출파장의 슬릿나비를 각각 2.5 nm와 5.0 nm로 고정시켰다.

3. 3 동시형광 분광광도법에 의한 각 성분들의 정량분석

동시 형광 분광광도법을 이용하여 15종의 PAHs 화합물을 정량분석하기 위하여, 각 성분들이 서로 간섭하지 않고 분해능이 뛰어난 최적의 조건에서 각 성분들의 검량곡선을 작성하였다. 즉, 각각의 혼합물 0.05 g을 0.1 mg까지 정확하게 칭량하여 hexane에 녹인 다음에 100 ml의 부피플라스크에 옮겨 표선까지 hexane으로 묽혀 500 ppm의 표준용액을 조제하였다. 혼합용액에서의 각 성분들을 정량분석하기 위하여 500 ppm의 표준용액을 묽혀서 0.5 ppb에서 250 ppb까지의 혼합용액을 조제하여 사용하였다.

혼합용액에서 각 성분들을 정량분석할 수 있는 최적의 Δλ는 표 1에 나타내었다. 들뜸파장과 방출파장의 슬릿나비는 각각 2.5 nm와 5.0 nm로 고정하였고, 검출기 광전증배관에 걸리는 전압은 800 V로 하였을 때 각 성분들의 정량범위와 상관계수(r^2)를 표 2에 나타내었다.

동시 형광 분광 광도법으로 US-EPA에서 규정하고 있는 16종의 PAHs 화합물 중에서 indeno (1, 2, 3-c, d)perylene을 제외한 15종과 perylene을 포함하여 총 16종의 PAHs 화합물을 정량분석하였다.

Fluorene은 Δλ, 10 nm에서 300 nm의 들뜸파장에서 특성 동시형광 봉우리를 보였으나, 형광세기가 매우 약하여 정량 분석할 수 없었다. 또한, naphthalene은 Δλ, 100 nm에서 220 nm에서 특성 동시형광 봉우리가

Table 2. Calibration condition for the PAHs by synchronous 2nd derivate spectrofluorimetry.

Component	Δλ	Linear range, ppb	Correlation coefficent (r^2)
Acenaphthene	95	0.70～131	0.9992
Anthracene	20	0.43～141	0.9992
Benz[b]fluoranthene	100	0.15～46	0.9983
Benz[k]fluoranthene	25	0.16～60	0.9999
Benz[a]anthracene	100	0.14～42	0.9998
Benzo[a]pyrene	15	0.80～105	0.9999
Chrysene	95	0.80～166	0.9985
Dibenz[a, h]anthracenes	100	0.48～80	0.9998
Fluoranthene	200	0.50～109	0.9999
Perylene	30	0.70～33	0.9996
Phenanthrene	75	0.60～115	0.9992

s: single component

나타나지만 fluorene의 봉우리와 겹쳐지므로 PAHs 혼합용액에서 fluorene과 naphthalene을 정량분석 할 수 없었다. Benzo[g, h, i]perylene은 Δλ120 nm일 때 300 nm에서 특성 형광봉우리가 측정되지만, 형광의 세기가 매우 약할 뿐만 아니라, benzo[b] fluoranthene의 형광봉우리와도 겹쳐지므로 정량 분석할 수 없었다.

Benz[a]anthracene, benzo[b]fluoranthene 및 dibenz [a, h]anthracene은 Δλ, 100 nm일 때, 각각 286 nm, 301 nm 및 296 nm의 형광봉우리를 나타냈다. 단일성분으로 존재할 경우에는 0.32～160 ppb의 농도범위에서 0.9994 이상의 좋은 직선상관계수를 보였다. 그러나 혼합용액에서는 dibenz[a, h]anthracene은 benz[a]anthracene과 benzo[b]fluoranthene의 형광봉우리가 인접하여 정량분석할 수 없었다. 또한, benz [a]anthracene은 0.14～42 ppb의 농도범위에서 정량분석이 가능하였다. Benzo[b]fluoranthene가 단일성분으로 존재할 경우에는 이차 미분 동시 형광봉우리 세기의 최대파장과 최소파장이 각각 304 nm와 301 nm였으나, 혼합용액에서는 최대파장이 308 nm로 장파장쪽으로 이동하였다. 혼합용액에서 benzo[b]fluranthene의 정량범위는 0.15～46 ppb의 농도범위였다.

Anthracene은 Δλ, 20 nm에서 형광봉우리의 분해능과 감도가 우수한 356과 372 nm의 형광봉우리를 나타내며, benzo[k]fluoranthene도 379와 400 nm에서 두 개의 형광봉우리가 나타난다. 372 nm에서의 anthracene의 형광봉우리는 benzo[k]fluoranthe의 379 nm의 형광봉우리와 겹쳐지므로, 정량분석에 사용할 수 없었다. 또한 356 nm의 형광봉우리가 372 nm의 형광봉우리보다 훨씬 더 좋은 감도를 지닐 뿐만 아니라 benzo[k]fluoranthene의 형광봉우리와 겹치지 않으므로 benzo[k]fluoranthene에 의한 방해를 배제할 수 있었다.

Perylene은 Δλ, 30 nm에서 407 nm와 434 nm에서 두 개의 형광봉우리를 보였으며, benzo[k]fluoranthene은 362과 385 nm사이에 봉우리 폭 너비가 매우 넓은 형광봉우리와 400 nm에서 형봉우리 분리능이 아주 우수한 형광봉우리가 나타났다. 따라서 Δλ, 30 nm에서 407 nm에서의 perylene의 형광봉우리는 benzo[k]fluoranthene의 영향으로 정량분석에 이용할 수 없었으며, 407 nm에서의 형광봉우리보다 감도가 우수한 434 nm에서의 형광봉우리를 이차 미분하므

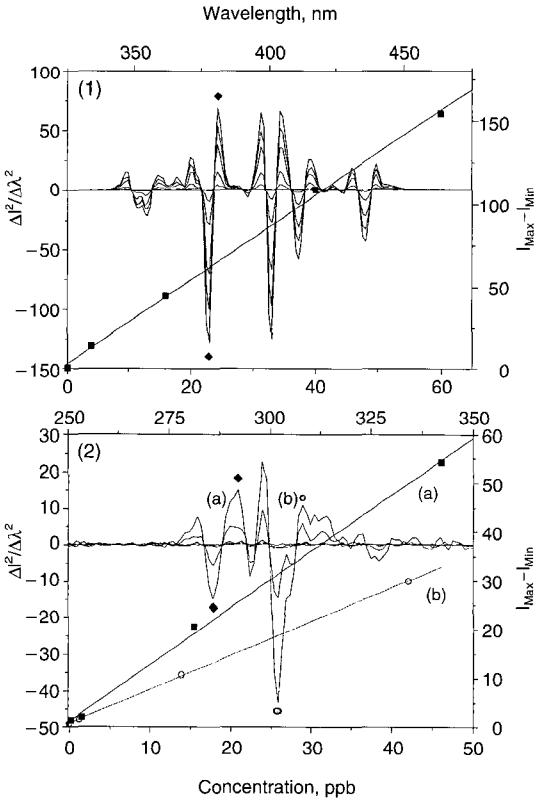

Fig. 1. 2nd Derivative synchronous fluorescence spectra and calibration graphs in mixture.
(1) benzo[k]fluoranthene
(2) (a) benz[a]anthracene, and (b) benzo[b]fluoranthene

로써 혼합물 중의 perylene을 benzo[k]fluoranthene의 영향을 최소화하여 정량분석할 수 있었다.

Benzo[k]fluoranthene은 Δλ, 25 nm에서 378 nm와 401 nm의 형광봉우리를 나타내었으며, anthracene과 perylene의 경우에도 각각 353와 373 nm, 411와 436 nm의 형광봉우리를 나타났다. 그러나 anthracene과 perylene의 형광세기는 benzo[k]fluoranthene보다 현저히 감소하고 형광봉우리의 분해능도 떨어졌다. 따라서, Δλ, 25 nm에서 378 nm의 형광봉우리를 이용하면 anthracene과 perylene의 영향을 최소화하여, 혼합물 중의 benzo[k]fluoranthene을 정량분석하였다.

10여 종의 PAHs 혼합용액에서의 benz[a]anthracene, benzo[b]fluoranthene 및 benzo[k]fluoranthene의 이차 미분 동시 형광스펙트럼과 검량곡선을 그림 1에 나타내었다.

3. 4 울산시 대기 중의 PAHs 함량

석유화학공단과 비철금속공단이 입주해 있는 울산시 대기 중의 PAHs를 이차미분 동시 형광분광 광도법으로 정량분석하였다. 본 연구에서는 대기 중의 PAHs 성분들의 분포와 그 함량을 조사하기 위하여 측정지점을 교통혼잡지역 (AP-C-No., 5지점), 주거지역이 인접한 대로변 (AP-G-No., 4지점), 공단인접지역 (AP-I-No., 5지점) 및 해안지역 (AP-E-No., 1지점)에서 15개 지점을 4권역으로 분류하여 10~12월 500 l 이상이 되도록 채취하였다. 이때 PAHs가 유기 용매에 잘 용해되는 성질을 이용하여 hexane 용매에 포집하였다.

대기 중의 PAHs는 고용량의 대기 시료를 채취할 경우에는 $HO\cdot$, O_3, NO_2, N_2O_5 및 HNO_3와 같은 산화제가 존재할 경우, 산화와 광화학반응으로 화학적 변질과 파괴가 일어날 수 있다. 직접적인 광분해반응도 일어날 수도 있음이 보고되어 있다 (Manahan, 1999). 대기 시료 채취지점을 그림 2에 나타내었다. 빠른 유속으로 시료를 채취할 경우에는 glass fiber filter를 종종 이용한다. 다른 sampling media로는 polyurethane foam, chromosorb polymer 및 carbonaceous 흡수체들을 사용할 수도 있다. 여과지들의 채집 효과를 증가시키기 위하여 Thrane and Mikalsen (1981)은 polyurethane foam 마개와 glass fiber filter를 같이 사용하였다. 이러한 여과지들은 대기 오염정도가 증가함에 따라 채집 효율이 증가하는 현상을 관찰할 수 있었다. 공기가 trapping mechanism을 통하여 polyurethane foam이 PAHs를 제거한다고 보고하였다. ASTM에서는 고분자 수지를 여과지로 사용하여 입자상과 기상으로 나뉘어 시료를 채집하고 있

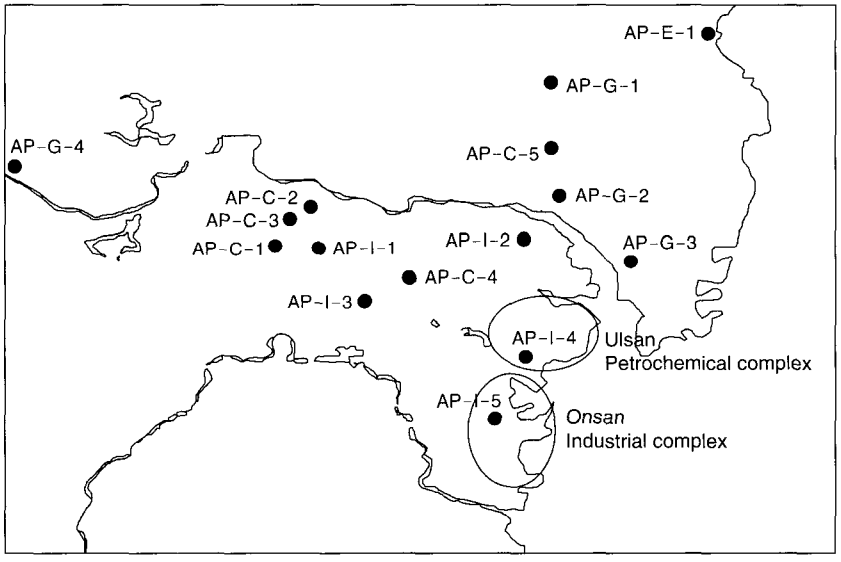

Fig. 2. Sampling stations for the determination of PAHs in Ulsan atmosphere. AP-C-No: heavy traffic; AP-G-No: the road-side near residential area; AP-I-No: the site closed to petrochemical complex

으나, 증기압이 10^{-8} kPa 이하의 성분들은 시료를 채집하는 동안에 입자상 여과지로부터 증발되며, 시료 채취동안의 대기의 온도, 습도 PAHs의 형태와 농도에 따라서 PAHs의 잔류시간이 달라지며 여름에는 10^{-6} kPa 이하의 증기압을 가지는 PAHs들은 90% 이상이 여과지로부터 증발된다고 보고하였다(ASTM, 2002).

Warner *et al.*(1996)은 고체 β-cyclodextrin을 glass fiber filter 위에 일정량을 깔고 200~300 ml/min의 유속으로 공기를 흡입한 뒤에 cyclohexane을 용매로 사용하여 β-cyclodextrin으로부터 다시 PAHs를 최수하여 각 화합물의 농도를 측정하였다. 이러한 PAHs의 air sampling에 있어서 그들끼리의 재결합 등의 많은 문제가 있다고 보고되어 있다. 특히, 채집에 있어서 휘발성 PAHs의 많은 손실이 종종 보고되고 있으며, 많은 저휘발성 PAHs들은 긴 채집 시간동안 여과지에서 손실이 관측되었다.

본 연구에서는 간단한 방법으로 입자상과 기상을 구분하지 않고 대기 중의 모든 PAHs를 흡수하기 위하여 n-hexane을 용매로 사용하였으며, PAHs의 휘발을 막기 위하여 단열용기를 사용하여 용매가 담긴 포집병의 온도를 0°C로 유지하였다.

그림 2는 울산시 대기 중의 PAHs를 정량분석하기 위하여 대기 시료를 채취한 곳을 지도에 나타낸 것이다.

GC/MSD법과 HPLC법을 이용한 대기 중의 PAHs의 정량분석에서는 clean-up 과정을 거쳐 다른 방해성분들을 제거하게 되어 있을 뿐만 아니라, 고농축과정을 거치게 되어있다. 그러나 본 연구에서는 용매에 흡입된 시료를 농축과정을 거쳐 최종부피가 10 ml가 되도록 하여 동시 형광분광 광도법으로 PAHs를 정량분석하였다. 따라서 이차 미분 동시형광 분광광도법은 한성분을 분리 분석하기 위하여 200~500 nm의 파장을 scan하는 데에는 1분정도의 시간이 소요되며, 시료의 전처리에 있어서 간단한 농축만으로도 시료 중의 PAHs를 분석할 수 있으므로 GC/MSD법과 HPLC법에 비하여 분석시간이 훨씬 더 단축될 뿐만 아니라, 감도도 100배 이상 더 우수하였다.

표 3은 benzo[a]pyrene을 비롯한 7종류의 PAHs 화합물들을 이차 미분 동시 형광 분광 광도법으로 정량분석한 결과이다.

Benzo[a]pyrene은 5고리 화합물로서 불안정하지만 매우 강한 발암성물질로 알려져 있기 때문에 특히 관심의 대상이 된다. 본 연구에서 benzo[a]pyrene은 모든 지역에서 검출되었으며, 차량의 정체 및 정차가 빈번한 신호대기 지역이나 로터리 지역에서 50 ng/m^3 이상의 매우 높은 농도로 검출되었다. Savela *et al.*(1981)은 중국의 고속도로에서 채취된 기체 시료에서 84.2%의 PAHs가 기상으로 존재하며, benzo[a]pyrene의 75% 정도가 차량에 의하여 발생한다고 보고하였

Table 3. Concentration of PAHs in ambient air.

Station	Concentration (ng/m^3)										Sum
	BaP	Anth	Per	Phen	Ace	Chry	Ft	B[k]Ft	B[b]Ft	BaA	
AP-C-1	55.8	32.6	7.3	256.6	22.0	8.2	6.2	0.3	6.5	29.4	424.9
AP-C-2	30.7	29.6	2.2	334.6	129.2	6.9	14.2	5.0	10.0	Tr	562.4
AP-C-3	10.6	33.4	0.3	131.5	7.3	1.8	4.3	22.5	36.8	70.2	318.7
AP-C-4	39.7	22.3	1.0	201.7	34.6	4.3	14.7	0.8	3.1	21.9	344.1
AP-C-5	30.6	14.7	2.9	305.0	32.3	22.9	8.8	24.7	46.6	90.1	578.6
AP-G-1	16.5	23.6	Tr	252.7	70.0	6.5	13.8	Tr	Tr	Tr	401.7
AP-G-2	17.0	22.1	0.7	214.6	66.8	6.6	0.2	39.1	6.5	115.8	489.4
AP-G-3	25.2	17.6	3.9	4.5	155.7	8.8	5.0	23.2	46.7	86.5	377.1
AP-G-4	49.3	38.7	2.1	282.0	110.0	16.3	13.7	22.0	5.3	50.3	589.7
AP-I-1	29.8	74.5	3.5	220.6	39.2	12.4	11.9	Tr	Tr	Tr	371.9
AP-I-2	10.3	26.9	Tr	131.5	70.3	13.2	6.0	1.8	14.9	38.4	313.3
AP-I-3	21.4	22.7	1.9	161.1	Tr	Tr	5.0	Tr	Tr	Tr	212.1
AP-I-4	16.7	64.1	Tr	325.9	184.1	28.7	ND	31.9	79.9	152.5	884.1
AP-I-5	6.4	38.3	0.6	3,525	411.3	5.3	9.4	15.6	42.0	86.5	4,140.4
AP-E	7.5	27.7	1.4	530.8	416.9	17.3	23.8	17.9	Tr	48.9	1,092.2

ND; not detected, Tr : trace

다. 이러한 결과는 차량이 출발할 때에 발생되는 불완전 연소된 배기가스가 다량 발생되는 결과로 사료된다.

Benzo[a]pyrene과 같이 IARC에서 유력한 인체 발암성으로 규정하는 2A 그룹에 속하는 benz[a]anthracene도 총 15지역 중 11개 지역의 대기에서 검출되었다. 즉, 교통체증지역과 주거 지역에서는 21.9～90.1 ng/m^{3}과 50.3～115.8 ng/m^{3}의 농도범위에서 검출되었으며, 공단 인접지역에서는 38.4～152.5 ng/m^{3}으로 석유화학공단이 인접한 지역의 대기에서 가장 많은 양이 검출되었다.

PAHs의 오염원을 구분하는 Phen/Anth비는 교통체증지역(AP-C)과 AP-G-4지역을 제외한 주거단지지역(AP-G)에서 각각 3.9～20.9 ng/m^{3}와 7.3～10.7 ng/m^{3}으로 공단이 인접한 지역 중에 AP-I-5지역을 제외한 나머지 4개 지역에서 2.96～7.10 ng/m^{3}의 Phen/Anth비보다 높게 나타났다. 비교적 Phen/Anth의 비가 높은 교통체증지역(AP-C)과 주거단지지역(AP-G)에서의 높은 Phen/Anth비는 발생되는 PAHs가 차량에 의한 영향이 지배적이며, 공단지역에서 낮은 Phen/Anth비는 연료의 연소로 인한 영향이 더 큰 것으로 사료된다.

본 연구에서 측정한 10종류의 총 PAHs농도 중에서 phenanthrene의 비율이 교통체증지역, 주거지역이 인접한 대로변 및 공단인접지역에서 각각 41.3～60.4%, 1.2～62.9% 및 36.9～85.1%로 phenanthrene의 농도가 총 PAHs의 농도에 큰 영향을 미친다는 것을 알 수 있었다. 또한 전지역에서 anthracene의 농도보다 phenanthrene의 농도가 더 높게 나타나는 것은 두 화합물 모두 세 개의 벤젠고리를 가지고 있으나, 열역학적으로 벤젠고리가 일직선상으로 결합되어 있는 anthracene보다 phenanthrene이 더욱더 안정하기 때문에 발생되는 현상의 일부라고 해석된다.

그러나 GC/FID으로 얻은 대기 시료의 chromatogram은 매우 복잡하여 phenanthrene-d_{10}과 같은 내부 표준물을 사용하여도 시료 중의 여러 가지 성분들과 머무름 시간이 겹쳐지므로 내부 표준물에 의한 머무름 비로도 확인하기에는 부적절하였다. 따라서 다른 PAHs들보다 빠른 머무름 시간이 빠르고 동시 형광 분광 광도법으로는 분석할 수 없었던 naphthalene은 GC/FID를 이용한 분석이 우수하지만, 나머지 성분들에 대해서는 동시 형광 광도법이 더욱더 유리할 것으로 사료된다.

4. 결 론

본 연구에서는 이차미분 동시형광 분광 광도법(2nd derivate synchronous fluorescence spectrophotometry)을 이용하여 혼합용액에서 US-EPA에서 규정하고 있는 16종의 PAHs 화합물 중 coronene을 제외한 14종의 PAHs 화합물과 perylene에 대한 기본 특성을 검토하 하였다.

단일 성분을 이용하여 각 화합물의 형광의 세기와 형광봉우리의 분해능이 우수한 최적의 $\Delta\lambda$를 선택하였다. Anthracene, benzo[k]fluoranthene, benzo[a]pyrene, perylene, phenanthrene 및 fluoranthene 등의 최적 $\Delta\lambda$는 각각 20, 25, 15, 30, 70 및 200 nm로서 확인하였으며, acenaphthene과 chrysene은 95 nm에서, benzo[b]fluoranthene, benz[a]anthracene은 100 nm에서 동시 정량분석이 가능하였다. 그러나 D[a, h]Anth은 $\Delta\lambda$ 100 nm에서 형광특성봉우리를 나타내지만 B[b]Ft과 B[a]Anth이 인접한 파장에서 형광을 나타나므로 정량분석하기에는 부적당하였다. 각 성분들의 검량선을 작성한 결과 정량범위는 다음과 같았다. 즉, Ace는 0.70～131 ppb였으며, Anth은 0.43～141 ppb이었으며, BaA은 0.14～42 ppb, B[b]Ft은 0.15～46 ppb, B[k]Ft은 0.16～60 ppb, BaP는 0.80～105 ppb였다. Chry는 0.80～166 ppb였으며, Ft는 0.50～109 ppb, Per은 0.80～105 ppb였으며, Phen은 0.60～115 ppb의 농도범위에서 모두 0.9999에서 0.9983 이상의 직선상관계수를 보였다.

이상과 같이 검토된 특성을 가지는 동시형광 분광광도법을 이용하여 울산시 대기 중의 PAHs를 정량분석하였다. BaP은 거의 모든 지역에서 검출되었으며, 차량의 정체나 정차가 빈번한 지역에서 PAHs의 농도가 해안에서의 농도보다 약 7.5배 높은 것으로 나타났다. 울산 대기에서는 10종의 PAHs가 검출되었으며, PAHs 함량이 월등히 높은 지점은 산업체의 영향때문으로 평가되며, 도로변의 성분들 중에서는 Phen의 기여도가 가장 높았다. 이것은 대기 중의 PAHs오염이 차량배출가스로 인하여 주로 영향을 받고 있음을 알 수 있었다.

감사의 글

본 연구는 2002년도 울산지역 환경기술 개발센터의 연구비 지원에 의하여 수행되었으며, 이에 감사를 표하는 바이다.

참 고 문 헌

Andre, J.C., Ph. Baudot, and M. Niclause (1977) Application of synchronous excitation spectrofluorimetry to drug analysis, Clinica Chimica Acta., 76, 55.

Annul Book of ASTM Standards, Designation: D 1356-00a, Standard terminology relating to sampling and analysis of atmospheres, West Conshohocken, PA, United States.

Barnabas, I.J., J.R. Dean, W.R. Tomlinson, and S.P. Owen (1995) Experimental Design Approach for the Extraction of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons from Soil Using Supercritical Carbon Dioxide, Anal. Chem., 67, 2064.

Butterfield, M.T., R.A. Agbaria, and I.M. Warner (1996) Extraction of Volatile PAHs from by Use of Solid Cyclodextrine, Anal. Chem., 68, 1187.

Eiroa, A.A., E.V. Blanco, P.L. Mahía, S.M. Lorezo, and P.P. Rodríquez (1998) Simultaneous determination of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) by Second-derivative Synchronous spectrofluorimetry considering the possibility of quenching by some PAHs in the mixture, Analyst, 123, 2113.

Eschenbach, A., M. Kastner, R. Bierl, G. Schaefer, and B. Mahro (1994) Evaluation of a new, effective method to extract polycyclic aromatic hydrocarbons from soil samples, Chromosphere, 28, 683.

Green, L. and T.C.O. Haver (1974) Derivative luminescence spectrometry, Anal. Chem., 46, 2191.

Grimmer, G. and H. Brune (1987) Contribution of polycyclic aromatic hydrocarbons and polar polycyclic aromatic compounds to the carcinogenic impact of flue gas condensate from coal-fired residential furnaces evaluated by implantation into the rat lung, J. Natl Cancer Inst, 78(5), 935.

Guillen, M.D., M.J. Iglesias, A. Dominguez, and C.G. Blanco (1992) Polynuclear aromatic hydrocarbon retention indices on SE-54 stationary phase of the volatile components of a coal tar pitch: Relationships between chromatographic retention and thermal reactivity, J. Chromatogr. A, 591, 287.

Inman, E.L.Jr. and J.D. Winefordner (1982) Constant energy synchronous fluorescence for analysis of polynuclear aromatic hydrocarbon mixturesr, Anal. Chem., 54, 2018.

Jin, Z., S. Dong, W. Xu, Y. Li, and X. Xu (1987) Analysis of mutagenic nitroarenes in carbon black by high-performance liquid chromatography, J. Chromatogr. A, 386, 185.

Kuusimäki, L., Y. Peltonen, E. Kyyrö, P. Mutanen, K. Peltonen, and K. Savela (2002) Exposure of garbage truck drivers and maintenance personnel at a waste handling centre to polycyclic aromatic hydrocarbons derived from diesel exhaust, J. Eviron, Monit., 4, 722.

Lloyd, J.B.F. (1971) Nature Phys. Sci., 231, 64.

Manahan, S.E. (1999) Environmental Chemistry, Lewis, Chelasea, MI.

Nieva-Cano M.J., S. Rubio-Barrisi, and M.J. Santos-Delgado (2001) Determination of PAH in food samples by HPLC with fluorimetric detection following sonication extraction without sample clean-up, An-alyst, 2001, 126, 1326.

Pyo, H.S., J.E. Hong, K.J. Lee, S.J. Park, and W. Lee (2000) A Study on the Analysis of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Air, Anal. Sci. & Tech., 13(4), 453

Rogge, W.F., L.M. Hildemann, M.A. Mazurek, G.R. Cass, and B.R.T. Simoneit (1983) Sources of fine organic aerosol. 2. Noncatalyst and catalyst-equipped automobiles and heavy-duty diesel trucks, Envirn., Sci., Technol., 27, 636.

Saber, A., G. Morel, L. Paturel, J. Jarosz, M.M. Bouyer, and Vial M. Fresenius (1991) Evaluation of chromatographic and spectroscopic methods for the analysis of petroleum-derived compounds in the environment, J. Anal. Chem., 399, 716.

Santana Rodriguez, J.J., J. Hernandez Garcia, M.M. Bernal Suarez, and A.B. Martin-Lazaro (1993) Analysis of Mixtures of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Sea-water by Synchronous Fluorescence Spectrometry in Organized Media, Analyst, 118, 917.

Thrane, K.E. and A. Mikalsen (1981) High-volume sampling of airborne polycyclic aromatic hydrocarbons using glass fiber filters and polyurethane foam, Atmos. Environ., 15, 909.

Tuan Vo-Dinh (1989) Chemical Analysis of Polycyclic

Aromatic Compounds, John Wiley & Sons Pub.: New York, U.S.A.

US-EPA, Test methods for Evaluating Solid wastes, Physical/Chemical Methods (SW-846) on CD-ROM, No. 8310, U.S. National Technical Information Service (NTIS), VA., USA, 1998.

Wang, L.Y., Y.Y. Zhou, L. Wang, C.Q. Zhu, Y.X. Li, and F. Gao (2002) Synchronous fluorescence determination of protein with functionalized CdS nanoparticles as a fluorescence probe, Anal. Chim. Acta, 466, 87.

Yan, C., R. Dadoo, H. Zhao, and R.N. Zare (1995) Capillary Electrochromatography: Analysis of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons, Anal. Chem., 67, 2026.