

다환방향족탄화수소류(PAHs) 분석법 확립 및 서울시 터널 내 분포 특성(2007년)

환경연구개발팀

김현정 · 박양순 · 조성자 · 김주형

Confirmation for Analysis of PAHs and Its Seasonal Distribution inside the Tunnels of Seoul(2007)

Environment Research Development Team

Hyun-jeong Kim, Yang-soon Park, Sung-ja Cho and Joo-hyung Kim

Abstract

Sixteen polycyclic aromatic hydrocarbons(PAHs), naphthalene, acenaphthylene, acenaphthene, fluorene, phenanthrene, anthracene, fluoranthene, pyrene, benz(a)anthracene, chrysene, benzo(b)luoranthene, benzo(k)fluoranthene, benzo(a)pyrene, benzo(g,h,i)perylene, dibenzo(a,h)anthracene, and indeno(1,2,3-cd)pyrene were analyzed by GC/MSD using SIM mode including 5 internal standards, naphthalene d8, acenaphthene d10, phenanthrene d10, chrysene d12, and perylene d12. A mixture of PAHs was separated in 9.11~43.55 minutes. They showed linearity in the standard solution curve at 7 level points.

The general results of recovery were 80.6~129.3% by Quarts Filter and 88.1~130.1% by PUF(Poly uretan form) except for naphthalene, acenaphthylene and acenaphthene. The results of the SRM(Standard Reference Material) 1649a from NIST showed the acceptable range for the 10 PAHs in the filter. However, the above 3 PAHs were not included. The detection limits were 0.03~0.12 ng/ μ L with GC/MSD, and the quantitation limits were 0.05~0.23 ng/ μ L.

The distribution patterns of PAHs inside Namsan 3rd tunnels were 103.4~246.5 ng/ m^3 , the levels in Hongjimun tunnels were 55.5~135.6 ng/ m^3 with the filter and PUF results. In contrast the ambient air at the Yangjae controls were 18.8~50.5 ng/ m^3 .

Key words : PAHs, SRM 1649a, GC/MSD, tunnels

서 론

다환 방향족 탄화수소(polycyclic aromatic hydrocarbons, 이하 PAHs)는 발암성과 돌연변이성 물질로 알려져 있으며, 유기물의 불완전 연소과정에서 생성되는 것으로 알려져 있다. PAHs는 여러 개의 벤젠고리로 이루어졌으며 방향족 고리가 2~4개인 경우 기체 또는 고체에 흡착된 형태로 분포하지만 5개 이상이 되면 주로 고체에 흡착된 상태로 존재하며 환경적, 보건적으로 관심이 최근 높아지는 물질이다. 이들의 배출원은 인위적으로 난방에 따른 화석연료사용이나 자동차 배출가스, 담배연기, 불에 그을린 음식 등에서 발생할 수 있고 자연적으로 화산분출이나 산불, 원유 등에서 자연 발생 한다고 알려져 있다(1, 2, 14~17).

PAHs의 연구는 그 광범위한 분포와 악영향 때문에 대기 뿐 아니라 해안 토양, 수질, 농산물 및 수산물에 이르는 다양한 시료에서 분석이 활발히 이루어지고 있다. 이들 PAHs의 특성은 흰색 또는 황색결정이며 승화하기 쉽고, 메탄올이나 에테르 등의 유기용매에 잘 녹고, 물에 대한 용해도가 낮다. 또한 입자상물질(particulate material, PM) 등에 흡착되어 존재하거나 가스상으로 존재하는데 공기역학적으로 직경이 2.5 μm 미만의 입자상물질로 공기 중에 방출된다. 환경의 오염으로 인체에 노출되는 경로는 폐기물 처리장, 소각장, 자동차 밀집지역에 살거나, 고농도의 PAHs가 함유된 토양, 기름, 콜타르 등에 직접 피부접촉 등으로 흡수된다. 인체 내에서 지방에 축적이 되며, 신장이나 간 등에 유해한 영향을 미치게 된다. 이들 중 benzo(a)pyrene의 유해성이 널리 알려져 있는데 점막에 자극을 일으키며, 피부염, 기관지염, 기침, 결막염, 폐수종, 백혈병을 유발하며 만성노출시 각막 탈색, 피부발진과 빈혈을 일으키며 급성독성시험인 반수치사량(Lethal Dose 50%, LD50)이 50 mg/kg으로 알려져 있다(2~4, 6~11, 17~20).

PAHs의 분석은 HPLC/FLD, HPLC/DAD, GC/MSD을 이용한 다양한 분석법들이 소개되었으며, 시료의 전처리법도 초음파 추출법, 속실렛 추출법, 가속용매 추출법 등이 있으나 본 논문에서는 속실렛 추출법으로 GC/MSD를 이용하여 실험하였다(5~8). 시료는 서울시내 터널 중 홍지문

터널과 남산3호 터널 내에 대용량 공기채취기(high volume sampler)를 설치하여 자동차의 배출가스를 집중적으로 채집하였는데 2007년 3월에서 11월에 걸쳐 분기별로 PAHs 분석을 수행하였다. 또한 동시에 연구원 옥상에서 ambient air의 채집을 실시하여 터널과 비교하고자 하였으며, 이를 통하여 PAHs 분석법을 확립하고 서울시내 터널내의 오염실태를 조사하여 자동차 배출가스 기준을 마련하는데 기여하고자 한다.

본 논문은 2007년부터 2014년까지 8개년 계획으로 서울시내 터널의 유해대기오염물질 중 발암물질인 PAHs 16종에 대한 분석결과와 계절별 변화를 관찰함으로써 향후 기준마련과 대책수립에 도움이 되고자 정확한 실험검사법 확립과 지속적인 분석기술을 향상하는데 목적을 두고자 한다.

재료 및 방법

1. 시료채취

2007년 서울시내 터널 중 교통량이 많은 남산3호 터널 및 홍지문 터널 안에서 기체상 및 입자상 성분을 채취하기 위하여 대용량 공기채취기(SIBATA HV-1000F)를 설치하여 터널 내 유해물질들을 채취하였다. 입자상 물질의 시료채취를 위해 석영필터를 장착하였고, 가스상 물질은 퍼프(PUF, polyurethane foam)를 사용하여 채취하였다. 필터는 ADVANTEC사의 규격203×254 mm 것을 사용하였고, 퍼프는 SIBATA사의 것을 사용하였다.

시료채취 시기는 PAHs의 계절별 특징을 알아보고자 분기별로 수집하였는데, 1/4분기에는 3월 5일~9일까지 5일 동안 실시하였고, 2/4분기에는 5월 7일~11일, 3/4분기에는 8월 20일~24일, 4/4분기에는 11월 12일~16일에 샘플링을 하였다. 모든 측정은 오전 11시정도에 시작하여 오후 3시까지 4시간 동안 유량은 800 L/min으로 정하여 샘플러를 가동하였다. TO-13A법에 의하면 여러 회사의 대용량 공기채취기를 통하여 분석한 결과 총샘플량이 300 m³ 이하라도 필터와 퍼프로 정량이 가능한 PAHs를 수집할 수 있었다고 한다(4). 본 실험에서는 총 샘플량이 192,000 L로서 기기상 수치는

191.9 m³이 되어 기체상, 고체상 PAHs를 수집하기에 적합하였고, 터널 내에 차량소통이 많아 대기의 흐름이 활발하여 4시간정도의 샘플링이 적합하였다. 대조군으로 양재동 본원 옥상에서 동일 시기에 동일방법으로 시료를 채취하였다. 채취한 시료는 알미늄 호일로 여러 겹 싸서 이동한 뒤 신속히 -80°C의 냉동고에 보관하여 실험에 사용하였다.

2. 시료 전처리

시료채취에 사용할 퍼프와 필터는 미리 세척 과정을 거쳐야하는데, 퍼프의 경우 속실렛에 장착하여 아세톤으로 24시간동안 환류 냉각시켜 세척하여 사용하였다. 필터는 알미늄 호일에 각각 잘 밀봉하여 400°C 회화로에서 5시간동안 열처리하여 전기대시케이터에 보관하여 실험에 사용하였다.

PAHs의 분석에 따른 전처리는 크게 추출, 감압농축, 정제, 질소농축의 4과정으로 나눌 수 있는데 먼저 모든 샘플에 내부표준물질을 첨가한 뒤 디클로로메탄을 가하여 24시간동안 속실렛 추출을 실시하였다. 이후 추출액을 감압회전농축기에 40°C, 60 rpm 으로 여액이 모두 없어질 때까지 감압하였다. 정제과정은 유속조절 가능한 챔버에 Strata SI-1 Silica 카트리지를(5 cc)를 걸고 추출액을 로딩하여 10% DCM(dichloromethane)/n-Hexane

15 mL로 용리하고 질소 농축하여 1 mL로 만든 뒤 바이알에 담아 GC에 주입하였다.

3. 기기 및 조건

분석에 이용된 기기는 6890N GC와 5973N MSD(Agilent USA)이고, 분석조건은 표 1과 같다.

Table 1. Conditions of GC/MSD

Instrument	Conditions
Carrier gas	He
Inlet temp.	280°C
Column	DB-5MS, 30 m × 0.25 mm × 0.25 μm
Injection Volume	1 μL
Inlet mode	Spilt (10:1)
Gas flow mode	Constant flow mode(14.8 psi)
Oven temp.	80°C (4 min) → 300°C (5 min) 6°C/min
Interface temp.	280°C
MS source temp.	230°C
Detection mode	SIM(Selected Ion Monitoring)
Ionization mode	EI

Table 2. Formula, Molecular weight and Chemical Structure of 16 PAHs




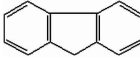
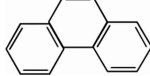
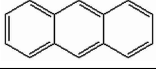
Common name	Formula Equation	Molecular weight(g/mol)	Chemical structure
Naphthalene	C ₁₀ H ₈	128.2	
Acenaphthylene	C ₁₂ H ₈	152.2	
Acenaphthene	C ₁₂ H ₁₀	154.2	
Fluorene	C ₁₃ H ₁₀	166.2	
Phenanthrene	C ₁₄ H ₁₀	178.2	
Anthracene	C ₁₄ H ₁₀	178.2	

Table 2. (Continued)

Common name	Formula Equation	Molecular weight(g/mol)	Chemical structure
Fluoranthene	C ₁₆ H ₁₀	202.3	
Pyrene	C ₁₆ H ₁₀	202.1	
Benzo(a)anthracene	C ₁₈ H ₁₂	228.3	
Chrysene	C ₁₈ H ₁₂	228.3	
Benzo(b)fluoranthene	C ₂₀ H ₁₂	252.3	
Benzo(k)fluoranthene	C ₂₀ H ₁₂	252.3	
Benzo(a)pyrene	C ₂₀ H ₁₂	252.3	
Benzo(g,h,i)perylene	C ₂₂ H ₁₂	276.3	
Dibenzo(a,h)anthracene	C ₂₂ H ₁₄	278.3	
Indeno(1,2,3-c,d)pyrene	C ₂₂ H ₁₂	276.3	

4. 표준액의 조제

PAHs를 분석하고자 TCL polynuclear aromatic hydrocarbons mix 2000 µg/mL(SUPELCO)를 외부표준물질로 사용하였으며, 여기에는 미국 EPA (environmental protection agency)에서 제시하는 16종류의 PAHs가 포함되어 있다. 또 내부표준물질로는 semivolatle internal standard mix 2000 µg/mL(SUPELCO)를 구매하여 사용하였는데

모두 5개의 표준물질로 naphthalene d₈, acenaphthene d₁₀, phenanthrene d₁₀, chrysene d₁₂, perylene d₁₂가 있다. 이들 표준혼합용액은 외부표준물질과 내부표준물질을 섞어서 0.01 µg/mL, 0.05 µg/mL, 0.1 µg/mL, 1.0 µg/mL, 5.0 µg/mL, 10 µg/mL 및 30 µg/mL의 7단계로 희석하여 GC/MSD에 주입하여 표준정량곡선을 작성하였다. 16종의 분석대상물질의 종류와 특징은 표 2와 같다.

5. 회수를 실험 및 SRM 분석

회수 실험에 사용할 퍼프와 필터는 미리 세척해 놓고 여기에 표준물질 혼합용액 중 1.0 µg/mL 농도를 취하여 1 mL씩 첨가하여 시료와 같은 방법으로 전처리하여 분석하였다. SRM(standard reference material) 1649a는 도시지역의 대기 중 입자상 물질을 수집한 도시먼지로 이루어진 물질로서 이들 내에 포함된 PAHs나 nitro-PAHs, PCB congeners, 염소계 농약류, 총탄소량을 분석하여 실험결과를 평가하는 지표로 이용된다. SRM은 NIST(national institute of standards & technology)에서 공인되고 검증된 물질들의 농도 값을 제시하는데 이는 mass fractions이라고도 한다. 이 값은 NIST에서 독립된 2가지 이상의 실험법으로 실험하여 25종의 PAHs, 6종의 nitro-PAHs, 35종의 PCB congeners, 8종의 염소계 농약 등의 정확한 값이 도출되었으며, 이때 SRM의 수분함량은 1.2%로 보고되었다. SRM의 한 단위는 2.5 g의 입자상 물질이 담긴 갈색유리병으로 이루어져 있으며, 본 실험에서는 SRM 1649a를 구매하여 EPA TO-13A법으로 분석을 실시하여 객관적인 평가를 실시하였고 그 결과를 공유하고자 하였다(4, 9).

실험은 SRM 0.1 g을 정확히 취하여 석영필터와 퍼프에 각각 감싼 뒤 속실험 추출을 실시하였고, 내부표준물질을 500 µL 씩 첨가하여 실제 시료와 동일한 방법으로 전처리 한 후 GC/MSD로 분석하였다. 본 실험에서 분석한 PAHs는 모두 16종이지만 SRM에 포함된 PAHs는 모두 13종으로서 naphthalene, acenaphthylene, acenaphthene의 3종이 빠졌는데 이들의 분자량이 128~154이며 승화되기 쉬운 특징 때문에 도시먼지로 구성된 SRM 1649a에 포함되기 어려운 까닭에 배제되었으리라 생각된다.

6. 검출한계 및 정량한계

검출한계라 함은 기기적 검출한계가 있을 수 있고, 검출하고자 하는 물질의 특성상 검출한계가 있을 수 있는데 전자의 경우 공실험(blank test)을 전처리방법으로 동일하게 여러 차례 실시하여 이의 표준편차를 구하여 계산하고, 후자의 경우

검출하고자하는 표준품을 단계별로 희석하여 peak-noise비가 3:1 이나 2:1까지 한계를 검출한계로 정하기도 한다. 본 PAHs의 실험에서는 쉽게 기화되는 naphthalene이나 acenaphthylene 등이 일반 대기 중에 상존하는 것을 감안하여 기기적 검출한계를 이용하여 분석을 실시하였으며 대기 중 PAHs의 검출한계 및 정량한계를 아래와 같이 구하였다.

$$\text{검출한계(DL)} = 3 \times \text{표준편차}(\text{ng/m}^3)$$

$$\text{정량한계(QL)} = 1.943 \times \text{검출한계}(\text{ng/m}^3)$$

정량한계는 검체 중의 불순물 또는 분석물질을 정량적으로 분석할 수 있는 최소의 양으로서 시각적인 평가에 의해 정량한계를 구하거나, 검출한계의 3배를 그 값으로 정하거나, 바탕시험 값을 표준곡선의 기울기로 나눈 뒤 3.3배를 정량한계 값으로 정하기도 한다. 본 실험에서는 검출한계의 약 2배로 정하여 표준곡선을 작성하였다.

결과 및 고찰

1. PAHs 표준물질 분석결과

내부표준물질 5종을 포함한 21종의 TIC(total ion chromatogram)은 그림 1과 같다. 표준용액의 7단계 중 1.0 µg/mL의 농도의 그림이며, 9.11분대에서 시작하여 43.55분에서 분석이 잘 되는 것을 알 수 있었다. PAHs의 화학적 구조가 표 2와 같이 벤젠고리로 이루어져 있으며 분자량이 같은 경우가 다수여서 머무름 시간이 다른 것으로 구분하여야 하였으며 33분대에 분리되는 benz(a) anthracene과 chrysene-d12 그리고 chrysene 등 3개의 PAHs가 2개의 피크로 겹쳐지는데 머무름 시간의 차가 각각 33.49, 33.51 그리고 33.62로 그 시간차가 매우 좁으며 benz(a)anthracene과 chrysene-d12가 겹쳐서 나타나며 끝이어서 chrysene 피크가 나옴을 알 수 있다. 물론 이들의 머무름 시간은 기기상태나 가스 교체, 칼럼의 절단, 표준품 용액의 새로운 희석시마다 변동적이다. 이는 이(12~13)등의 7.76~43.11 분대의 표준물질 분석결과와 비슷한 양상으로 분석됨을 알 수 있었다.

7단계의 표준품을 직선성을 보였으며 상관계수

(r^2)의 값은 0.996~1.000으로 나타났다. 21종의 PAHs의 머무름 시간, primary ion 및 secondary ions는 다음과 같다(표 3). 이들은 화학적인 특징 때문에 검출되는 이온들이 같거나 비슷한 양상을 띠고

있다. 그러므로 머무름 시간과 검출되는 primary ion들의 정확한 구분이 PAHs의 분석에 있어서 매우 중요한 요인이라 할 수 있다. 그림 2는 널리 알려진 benzo(a)pyrene의 mass spectrum이다.

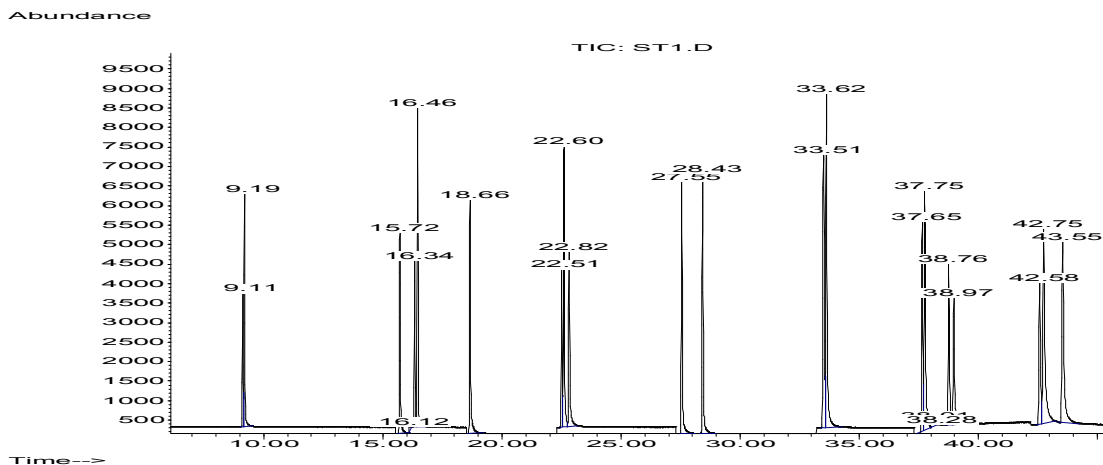


Fig. 1. Chromatogram of polycyclic aromatic hydrocarbons standards by GC-MSD.

(9.11:D8-naphthalene, 9.19:naphthalene, 15.72:acenaphthylene, 16.34:D10-acenaphthene, 16.46:acenaphthene, 18.66:fluorene, 22.51:D10-phenanthrene, 22.60:phenanthrene, 22.82: anthracene, 27.55:fluoranthene, 28.43:pyrene, 33.49:benz(a)anthracene, 33.51:D12-chrysene, 33.62:chrysene, 37.65:benzo(b)fluoranthene, 37.75:benzo(k)fluoranthene, 38.76:benzo(a)pyrene, 38.97:D12-perylene, 42.58:benzo(g,h,i)perylene, 42.75:dibenz(a,h)anthracene, 43.55:indeno(1,2,3-cd)pyrene).

Table 3. Observed ions and retention time using GC-MSD SIM mode

Peak No.	Analyte	Retention time (min)	Primary ion	Secondary ions
1	D8-Naphthalene	9.11	136	137, 135
2	Naphthalene	9.19	128	129, 127
3	Acenaphthylene	15.72	152	151, 153
4	D10-Acenaphthene	16.34	164	162, 165
5	Acenaphthene	16.46	154	153, 152
6	Fluorene	18.66	166	165, 167
7	D10-Phenanthrene	22.51	188	94, 189
8	Phenanthrene	22.60	178	179, 176
9	Anthracene	22.82	178	179, 176
10	Fluoranthene	27.55	202	101, 203
11	Pyrene	28.43	202	101, 203
12	Benz(a)anthracene	33.49	228	229, 226
13	D12-Chrysene	33.51	240	120, 241
14	Chrysene	33.62	228	226, 229
15	Benzo(b)fluoranthene	37.65	252	253, 126
16	Benzo(k)fluoranthene	37.75	252	253, 126
17	Benzo(a)pyrene	38.76	252	253, 126
18	D12-Perylene	38.97	264	260, 265
19	Benzo(g,h,i)perylene	42.58	276	138, 277
20	Dibenz(a,h)anthracene	42.75	278	139, 279
21	Indeno(1,2,3-cd)pyrene	43.55	276	138, 227

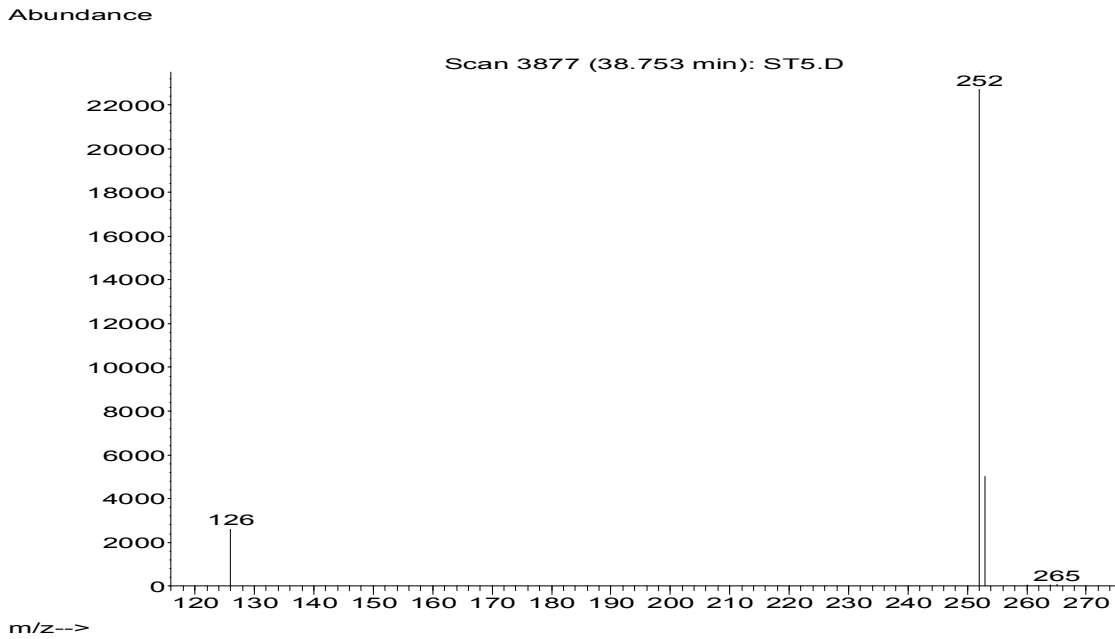


Fig. 2. Mass spectrum of benzo(a)pyrene with GC/MSD SIM mode.

2. 회수율 실험 및 SRM 분석 결과

본 실험에서 회수율 실험은 추출 및 정제 과정에서 분석 효율을 확인하기 위하여 내부표준물

질을 포함한 표준물질 21종을 1.0 µg/mL 농도로 필터와 퍼프에 분석하기 직전에 각각 첨가하여 모든 전처리과정을 동일하게 실시하여 분석하였는데

Table 4. Recovery rate of PAHs on Quarts Fiber Filter(n=8)

Analyte	Mean conc.(ng)	Std. conc.(ng)	Recovery(%)	Std. Dev.	RSD(%)
Naphthalene	0.94	1.16	80.6	0.58	62.5
Acenaphthylene	0.80	0.99	80.8	0.40	49.5
Acenaphthene	1.15	1.05	109.2	0.21	18.4
Fluorene	1.42	1.11	127.7	0.23	16.1
Phenanthrene	1.10	0.97	112.9	0.06	5.3
Anthracene	0.93	0.81	115.0	0.23	24.5
Fluoranthene	1.29	1.01	127.9	0.04	3.2
Pyrene	1.27	0.98	129.3	0.03	2.7
Benz(a)anthracene	1.12	0.88	127.3	0.02	1.7
Chrysene	1.21	1.24	97.6	0.06	5.3
Benzo(b)fluoranthene	1.40	1.21	115.3	0.01	0.8
Benzo(k)fluoranthene	1.50	1.36	110.6	0.02	1.4
Benzo(a)pyrene	1.04	1.04	100.3	0.25	24.2
Benzo(g,h,i)perylene	1.18	1.06	111.6	0.15	12.5
Dibenz(a,h)anthracene	1.16	1.05	110.8	0.13	11.5
Indeno(1,2,3-cd)pyrene	1.23	1.15	106.8	0.15	12.4

그 값은 표 4 및 5와 같다. 총 8회 반복실험을 실시하여 GC-MSD에서 실측된 값을 취하여 계산하였다. 그 계산식은 다음과 같다.

$$C(\text{mg/kg}) = S(\mu\text{g}) \times \frac{V_{\text{inj}}(\mu\text{L}) \times 1000}{V_{\text{conc}}(\text{mL}) \times 0.1 \text{ g}}$$

$S(\mu\text{g})$: PAHs' concentration in standard curve

$V_{\text{inj}}(\mu\text{L})$: injection volume

$V_{\text{conc}}(\text{mL})$: final volume in process

필터를 이용한 회수율 분석에서 16종의 PAHs가 80.6~129.3%의 회수율을 나타내어 우수한 결과를 나타내었고, benzo(a)pyrene의 회수율은 100.3%를 나타내어 속실험을 이용한 상기의 전처리 방법이 뛰어난 결과를 가져옴을 알 수 있었다. 그러나 naphthalene과 acenaphthylene의 상대

표준편차가 62.5%, 49.5%으로 나타나 이들의 회수가 필터를 통해 이루어지긴 하지만 8차례의 각 실험들 간에 정밀도가 상당히 떨어짐을 알 수 있었다.

이는 임(19) 등의 농작물, 토양 및 물에서의 회수율 68.4~105.1%, 67.3~88.9%, 58.9~92.8%의 결과와 비슷하게 나타났다.

퍼프를 이용한 회수율 분석에서는 naphthalene과 acenaphthylene의 회수율이 필터에서의 약 80% 대의 회수율과 대조적으로 약140% 대로 높게 나타났는데, EPA TO-13a에서 이들 두 항목과 acenaphthene의 퍼프를 이용한 회수율을 35% 이하로 허용하였기 때문에 이들을 제외한 나머지 항목들의 회수율 범위가 88.1~130.1%로서 만족할 만한 결과를 보였다. 또한 표준편차의 값이 0.12 이하로 매우 낮게 나타나서 뛰어난 재현성을 보였으며, 상대표준편차도 0.9~10.1%로 고른 결과를 보여주었다.

Table 5. Recovery rate of PAHs on PUF(n=8)

Analyte	Mean conc.(ng)	Std. conc.(ng)	Recovery(%)	Std. Dev.	RSD(%)
Naphthalene	1.70	1.16	146.1	0.02	1.4
Acenaphthylene	1.48	0.99	149.2	0.05	3.6
Acenaphthene	1.27	1.05	121.0	0.08	6.7
Fluorene	1.32	1.11	118.9	0.08	6.3
Phenanthrene	1.08	0.97	111.2	0.07	6.1
Anthracene	0.89	0.81	110.1	0.06	6.6
Fluoranthene	1.24	1.01	122.3	0.06	4.9
Pyrene	1.27	0.98	129.3	0.07	5.8
Benz(a)anthracene	1.10	0.88	124.8	0.10	8.9
Chrysene	1.23	1.24	98.8	0.12	10.1
Benzo(b)fluoranthene	1.38	1.21	113.6	0.02	1.4
Benzo(k)fluoranthene	1.51	1.36	110.9	0.01	0.9
Benzo(a)pyrene	1.40	1.04	130.1	0.04	2.6
Benzo(g,h,i)perylene	0.96	1.06	90.6	0.06	5.7
Dibenz(a,h)anthracene	0.93	1.05	88.1	0.08	8.8
Indeno(1,2,3-cd)pyrene	1.04	1.15	90.0	0.08	7.6

SRM을 각각 필터와 퍼프로 0.1 g 씩 취하여 분석한 결과는 다음과 같다(표 6). 전체적으로 보았을 때 필터를 이용한 SRM 분석 결과가 퍼프로 분석한 결과보다 양호하게 나타났으며, 이는 SRM이 도시먼지로 이루어진 고체상 물질이기 때문으로 생각된다. 필터를 이용하여 속실렛 추출한 결과 13종의 PAHs 중에서 10종이 SRM 1649a의 허용범위 안에 들어가서 만족한 결과를 보였으나 퍼프를 이용한 분석 결과는 benzo(b)fluoranthene, dibenz(a, h)anthracene 및 indeno(1,2,3-cd)pyrene 등 3종만이 허용범위에 들어가서 SRM 분석에 퍼프를 사용하는 것은 적합하지 않음을 알 수 있었다.

본 실험에서 SRM의 분석결과, 표 6의 굵은 글씨로 나타낸 PAHs들은 SRM의 허용범위 안에서

분석된 결과값(mass fraction)으로서 이는 우리 실험실에서의 PAHs 분석에 신뢰성이 있음을 나타내는 것이다. 분자량이 작은 naphthalene, acenaphthylene, acenaphthene의 3종은 기체상 PAHs로서 도시먼지인 SRM 속에 포함되지 않았으므로 분석의 대상에서 제외되었다. 또한 SRM의 분석에서 필터를 이용한 실험이 매우 유용하며, 퍼프를 이용한 실험은 도시먼지의 특성상 적합하지 않음을 알 수 있었다. 실험은 필터를 통해 9회, 퍼프로 총 7회 실시하였으며, NIST SRM의 허용범위에서 벗어난 fluorene, anthracene, benz(a)anthracene의 분석은 앞으로 보완을 통하여 분석 기술의 향상이 필요함을 알 수 있었다.

Table 6. Comparison of certified concentrations and analyzed data for PAHs in SRM 1649a

Analyte	Mass Fraction(mg/kg)	Filter conc.(mg/kg, n=9)	Puf conc.(mg/kg, n=7)
Naphthalene	N.A.*	—	—
Acenaphthylene	N.A.	—	—
Acenaphthene	N.A.	—	—
Fluorene	0.23±0.05	0.45	0.65
Phenanthrene	4.14±0.37	4.10**	2.63
Anthracene	0.432±0.082	0.23	0.13
Fluoranthene	6.45±0.18	6.44	5.10
Pyrene	5.29±0.25	5.20	4.03
Benz(a)anthracene	2.208±0.073	1.50	1.10
Chrysene	3.049±0.060	3.10	2.87
Benzo(b)fluoranthene	6.45±0.64	6.82	6.42
Benzo(k)fluoranthene	1.913±0.031	2.03	2.18
Benzo(a)pyrene	2.509±0.087	2.46	2.13
Benzo(g,h,i)perylene	4.01±0.91	3.32	3.02
Dibenz(a,h)anthracene	0.288±0.023	0.28	0.30
Indeno(1,2,3-cd)pyrene	3.18±0.72	2.71	2.58

* N.A. is not included in SRM.

** Bold data has acceptable range of mass fraction in SRM 1649a.

3. 검출한계 및 정량한계

PAHs의 표준물질 분석과 공실험 분석을 통하여 얻은 검출한계 및 정량한계는 표 7과 같다.

Table 7. Detection limits and quantitation limits of PAHs

Common name	PUF(ng/μL)	
	Detection limit	Quantitation limit
Naphthalene	0.07	0.13
Acenaphthylene	0.05	0.09
Acenaphthene	0.03	0.05
Fluorene	0.07	0.13
Phenanthrene	0.07	0.13
Anthracene	0.06	0.11
Fluoranthene	0.06	0.11
Pyrene	0.07	0.13
Benz(a)anthracene	0.10	0.19
Chrysene	0.12	0.23
Benzo(b)fluoranthene	0.06	0.11
Benzo(k)fluoranthene	0.03	0.05
Benzo(a)pyrene	0.04	0.07
Benzo(g,h,i)perylene	0.06	0.11
Dibenz(a,h)anthracene	0.08	0.15
Indeno(1,2,3-cd)pyrene	0.08	0.15

퍼프를 이용해 검출한계를 구한 결과 0.03~0.12 ng/μL으로 나타났고, 이는 EPA에서 GC/MS 분석법을 이용하여 최적의 분석물질 순도와 분석 조건으로 구한 검출한계인 1 ng에서 10 pg의 범위에 포함되는 값으로 나타났다. 그 외에 본 실험에서는 검출한계를 시각적인 평가와 Signal-to- Noise으로도 분석하였는데 16종의 PAHs가 5개의 내부표준물질을 중심으로 그룹화 되어있고, SIM mode 분석에 따른 바탕선의 계단화가 심하여 모든 표준물질피크를 아우르는 최적의 적분인자(integration parameter)를 찾기가 매우 힘들었으며 이에 따라 시각적인 평가나 S/N 비의 평가결과는 0.01 ng/μL 정도의 농도가 검출한계로 볼 수 있었다.

정량한계는 0.05~0.23 ng/μL으로 나타났는데 보통 검출한계의 3~3.3배를 충분한 정량한계로 정하지만 본 분석에서는 약 2배 정도에서도 표준물질 검량선이 직선성을 보였기 때문에 0.05 ng/μL의 농도가 적합함을 알 수 있었다. 또한 검출한계와 정량한계를 공실험 분석하였을 때 퍼프와 필터의 차이는 거의 없었다.

4. 2007년 남산 3호 터널 내 PAHs 분포 결과

2007년 3월부터 분기별로 총 4회에 걸쳐 남산3

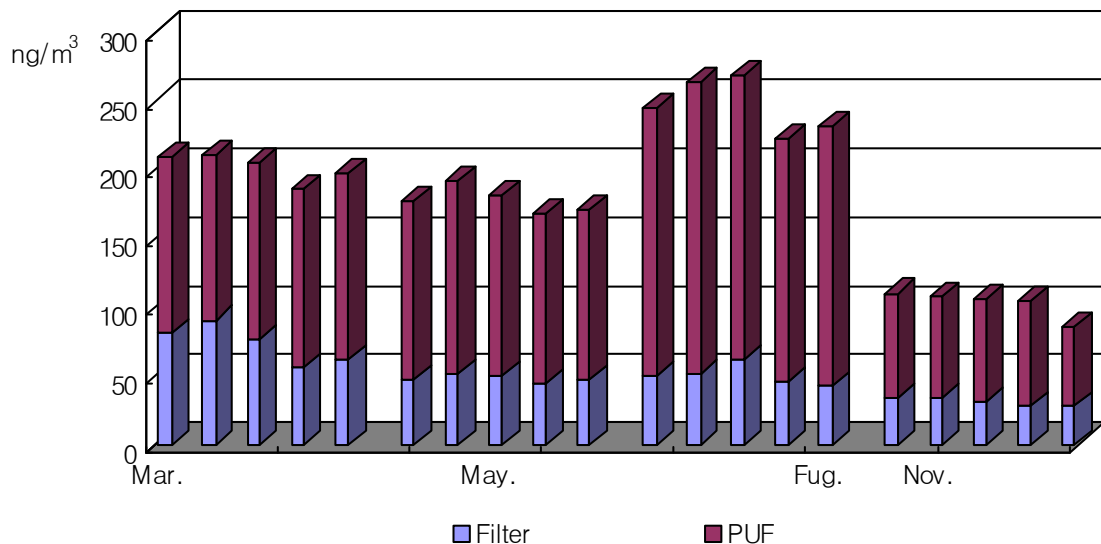


Fig. 3. Seasonal distribution patterns of PAHs inside Namsan 3rd tunnels.

호 터널과 홍지문 터널 및 양재동 본원 옥상에서 채취된 시료의 PAHs 분석이 실행되었는데 그 중 남산3호 터널의 결과는 다음과 같다(그림 3). 가스상 PAHs와 입자상 PAHs를 각각 퍼프와 필터에 동시 채취하여 분석된 두 값을 합쳤으며 각 분기별로 5일간 시료를 수집하였다. 또한 매번 분기별로 공실험을 실시하여 그 값을 제외하여 계산하였으며 16종의 PAHs의 양상은 필터에서 fluoranthene과 pyrene이 가장 높게 검출되었고, 퍼프에서는 naphthalene, acenaphthylene, fluorene 및 phenanthrene이 가장 높게 검출되는 양상을 보였다.

남산3호 터널에서의 PAHs 분포는 3곳의 조사 지점 가운데에서 가장 높은 분포값을 나타내었으며, 대조군으로 설정하여 측정된 양재동의 일반대기 시료의 값보다 4~16배 가량 높은 결과를 보여 주어 남산3호 터널내 PAHs의 오염도가 심각함을 알 수 있었다. 즉 3월 5일부터 9일까지 5일간의 일평균 201.8 ng/m³였으며, 5월 7일~11일의 평균 178.2 ng/m³였고, 8월 20~24일의 평균값이 246.5 ng/m³으로 가장 높았으며, 11월 12일~16일의 일평균 103.4 ng/m³으로 나타났다. 또한 8월의 일평균 중 195.3 ng/m³이 퍼프에 포집된 PAHs로 구성되어 79.3%에 이르는 가스상 PAHs의 분포가 매우 높은 비중을 차지함을 알 수 있었

다. 이는 외부의 환경적 변화는 적게 받고, 자동차의 운행으로 많은 영향을 받는 터널의 특성으로 미루어 PAHs의 유래를 짐작케 한다.

이는 박(21) 등의 서울시 도로변의 PAHs 농도 분포 특성에 따르면, 9월보다 11월의 PAHs 농도가 높다고 보고하였는데 이는 본 연구의 결과와 특징적으로 다른 결과로서, 박(21)의 결과에서 기온의 저하에 따른 겨울철 난방용 화석 연료에 기인하였다고 한 바, 외부의 영향을 덜 받는 터널 내에서 11월에 가장 낮은 결과를 보인 것과 대조적이다.

5. 2007년 홍지문 터널 내 PAHs 분포 결과

홍지문 터널 내 분기별 PAHs 분포 결과는 다음과 같다(그림 4). 즉 남산3호 터널보다 낮은 PAHs 분포값을 나타냈지만 양재동의 측정값보다 2~9배 가량 높은 결과를 나타내어 역시 터널 내 높은 PAHs의 분포율을 보여주었다. 3월의 측정결과는 일평균 117.1 ng/m³이었고, 5월의 평균값은 122.0 ng/m³이었으며, 8월의 5일간 측정 평균값은 135.6 ng/m³으로 나타나 가장 높은 결과를 나타내었다. 11월의 평균 측정값은 55.5 ng/m³으로 나타나서 가장 낮은 PAHs의 결과를 보여 주었다(표 8). 5월의 평균값 중 88.7 ng/m³이 가스상 PAHs으로 72%를 차지하며 작게는 56%의 분포율을 보였다.

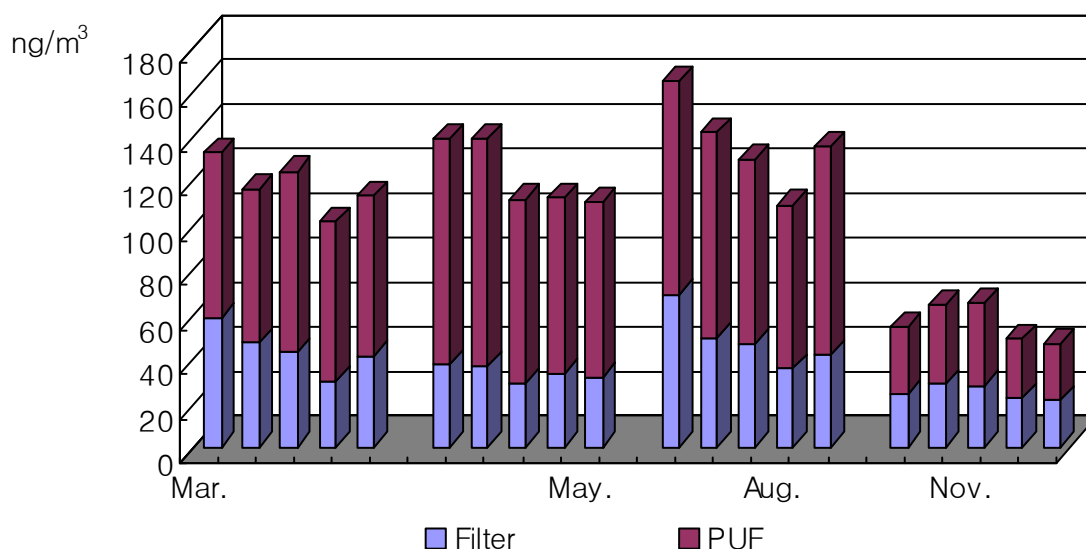


Fig. 4. Seasonal distribution patterns of PAHs inside Hongjimun tunnels.

Table 8. Comparison of analyzed data for PAHs in Hongjimun tunnels

Analyte	8.20(ng/m ³)			11.16(ng/m ³)		
	Filter Conc.	PUF Conc.	Total Conc.	Filter Conc.	PUF Conc.	Total Conc.
Naphthalene	3.82	0.00	3.82	0.57	2.87	3.44
Acenaphthylene	0.47	1.96	2.43	0.31	4.79	5.11
Acenaphthene	0.00	0.45	0.45	0.05	0.36	0.42
Fluorene	0.00	3.87	3.87	0.10	5.05	5.16
Phenanthrene	7.35	41.92	49.27	1.88	10.21	12.09
Anthracene	0.00	4.53	4.53	0.26	1.20	1.46
Fluoranthene	13.97	16.55	30.52	4.17	0.63	4.79
Pyrene	31.27	26.13	57.39	6.72	0.52	7.24
Benz(a)anthracene	1.98	0.10	2.08	0.36	0.00	0.36
Chrysene	2.71	0.00	2.71	1.46	0.00	1.46
Benzo(b)fluoranthene	2.92	0.10	3.02	1.56	0.00	1.56
Benzo(k)fluoranthene	0.52	0.00	0.52	0.47	0.00	0.47
Benzo(a)pyrene	1.62	0.00	1.62	0.89	0.00	0.89
Benzo(g,h,i)perylene	0.47	0.00	0.47	0.72	0.05	0.77
Dibenz(a,h)anthracene	0.00	0.00	0.00	0.05	0.00	0.05
Indeno(1,2,3-cd)pyrene	1.62	0.00	1.62	1.25	0.00	1.25
Total	68.70	95.61	164.31	20.83	25.69	46.52

6. 2007년 양재동(ambient air) PAHs 분포 결과

양재동에 위치한 서울시 보건환경연구원의 건물

옥상에서 분기별로 같은 날 동일 시간대에 시료를 수집하여 대조군으로 실시한 PAHs의 분포 결과는 다음과 같다(그림 5).

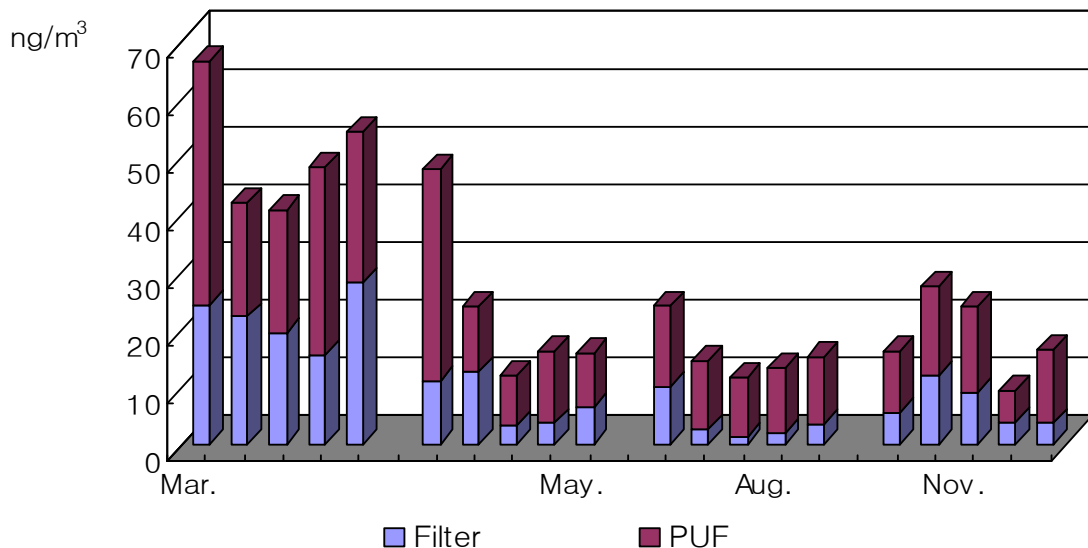


Fig. 5. Seasonal Distribution Patterns of PAHs inside Yangjae controls.

3월에 측정된 평균값이 50.5 ng/m³으로 가장 높은 분포율을 보여주었으며, 5월의 평균값은 23.3 ng/m³이었고, 8월에는 15.9 ng/m³으로 가장 낮게 나타났고, 11월에는 18.8 ng/m³의 측정평균값을 나타내었다. 또한 가스상 PAHs의 분포율은 56.0~73.3%의 양상을 보여 주었다. 비교적 자동차의 영향을 적게 받고 한적한 곳에 위치한 장소에서 배경값을 측정하였는 바 터널내의 PAHs의 분포양상과 비교하였을 때 터널에서는 PAHs는 3월에서 8월까지 매우 높게 분포하며 증가하는 양상을 보였고 양재동 측정소에서는 반대로 감소하는 추세였다. 11월의 측정값은 측정 장소 3곳 모두 낮은 분포를 보여 주었다.

남산 3호 터널, 홍지문 터널 및 양재동의 각 분기별 평균값을 도표로 나타내어 이들 세곳의 총 PAHs 값을 비교하여 보았다(그림 6). 남산 3호 터널에서 가장 높은 PAHs 값을 나타내었는데 홍지문 터널에 비해 터널 길이가 짧음에도 불구하고 더 높은 결과를 나타낸 것에 대하여 보다 장기적인 접근이 필요함을 알 수 있었고, 두 터널 모두 양재동 대기에 비해 월등히 높은 결과를 보인 점으로 미루어 터널 내 오염 정도가 매우 심각함을

알 수 있었다.

서울시의 터널 내 유해 대기 오염물질 조사는 총 8년 동안 중장기에 걸쳐 PAHs, VOCs, 다이옥신, EC, OC 등의 항목을 정밀 검사하여 그 동향과 양상을 파악하고 그 결과 값을 기초로 하여 검출기준을 마련하거나 환경오염을 막는 규제를 위한 기초 자료가 될 것으로 생각되며, 1차년도인 2007년에 처음 시작한 만큼 여러 가지 미흡한 면도 없지 않지만 수년간의 데이터가 축적되어 큰 결과물을 이루리라 생각된다. 또한 향후 2008년에는 PAHs 분석을 양재동 대조군에서 매월 실시하여 터널 내 결과 값을 비교하는데 더욱 보탬이 되 고자 한다.

결 론

16종의 다환방향족탄화수소류(이하 PAHs) naphthalene, acenaphthylene, acenaphthene, fluorene, phenanthrene, anthracene, fluoranthene, pyrene, benz(a)anthracene, chrysene, benzo(b)fluoranthene, benzo(k)fluoranthene,

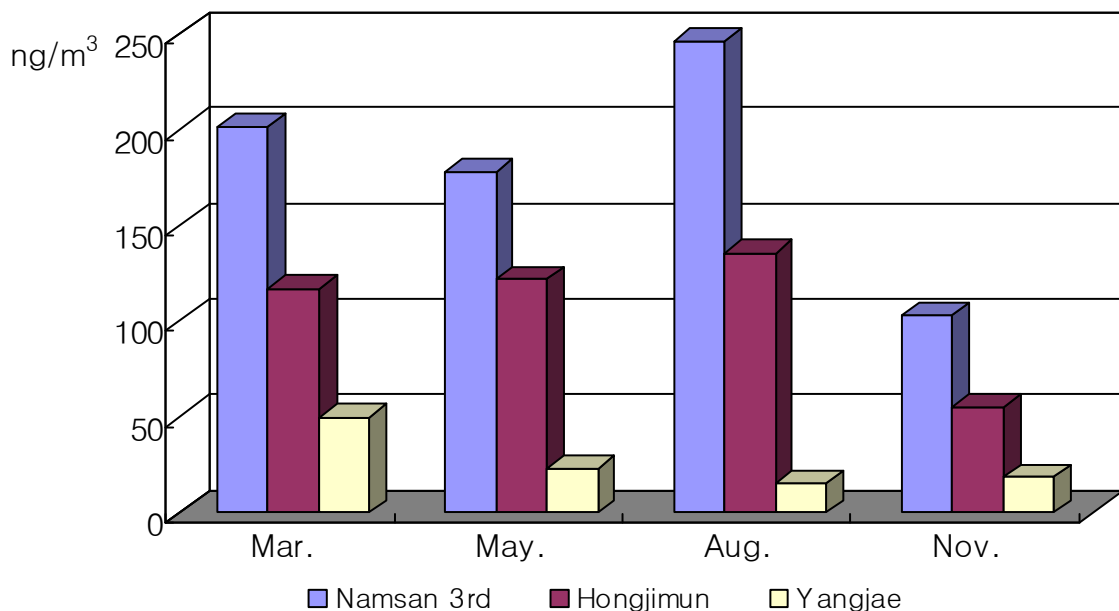


Fig. 6. Compare of analyzed PAHs mean data at 3 sampling site.

benzo(a)pyrene, benzo(g,h,i)perylene, dibenzo(a,h)anthracene, indeno(1,2,3-cd)pyrene의 혼합 표준품을 내부표준품 naphthalene d₈, acenaphthene d₁₀, phenanthrene d₁₀, chrysene d₁₂, perylene d₁₂의 5종과 함께 GC/MSD로 분석한 결과 9.11분~43.55분대에서 잘 분리되었다. 혼합 표준품은 7단계로 희석하여 분석하였으며 상관계수(r²)의 값은 0.996~1.000으로 나타났다. 회수율을 구하고자 퍼프와 필터에 1.0 µg/mL 농도를 첨가하여 전처리한 결과 필터를 이용한 회수율 분석에서 16종의 PAHs가 80.6~129.3%의 회수율을 나타내어 우수한 결과를 나타내었고, 퍼프를 이용한 회수율 분석에서 naphthalene과 acenaphthylene, acenaphthene 의 회수율을 제외한 나머지 항목의 회수율 범위가 88.1~130.1%이므로 만족할 만한 결과를 보였다. 이들 세 항목은 EPA TO-13a에서 퍼프를 이용한 회수율을 35% 이하로 허용하였다.

SRM 분석 결과는 필터를 이용한 것이 퍼프로 분석한 결과보다 양호하게 나타났으며, 이것은 SRM 1649a가 도시먼지로 이루어져 있어서 가스상 PAHs인 naphthalene, acenaphthylene, acenaphthene의 PAHs 분석이 제외 되었으며 필터에서의 실험결과가 좋은 이유로 나타났다. 속실험 추출한 결과 13종의 PAHs 중에서 10종이 허용범위 안에 들어가서 만족한 결과를 보였으나 퍼프를 이용한 분석 결과는 benzo(b)fluoranthene, dibenz(a,h)anthracene 및 indeno(1,2,3-cd)pyrene 등 3종만이 허용범위에 들어가서 SRM 분석에 적합하지 않음을 알 수 있었다.

GC/MSD를 이용하여 분석한 PAHs의 검출한계는 0.03~0.12 ng/µL으로 나타났고, 정량한계는 0.05~0.23 ng/µL으로 나타났다. 이러한 분석법을 기초로 2007년 분기별로 남산 3호 터널, 홍지문 터널 및 양재동 대조군의 PAHs 분석결과는 다음과 같다.

남산 3호 터널에서의 PAHs의 분포는 103.4 ng/m³~246.5 ng/m³으로 나타났으며, 8월의 평균값 246.5 ng/m³ 중 195.3 ng/m³이 퍼프에 포집된 PAHs로 구성되어 79.3%에 이르는 가스상 PAHs의 분포가 매우 높은 비중을 차지함을 알 수 있었다.

홍지문 터널에서 3월의 측정결과는 일평균 117.1 ng/m³이었고, 5월의 평균값은 122.0 ng/m³이었으며, 8월의 5일간 측정 평균값은 135.6 ng/m³으로 나타나 가장 높은 결과를 나타내었다. 11월의 평균 측정값은 55.5 ng/m³으로 나타나서 가장 낮은 PAHs의 결과를 보여 주었다. 5월의 평균값 중 88.7 ng/m³이 가스상 PAHs으로 72%를 차지하며 작게는 56%의 분포율을 보여주었다.

양재동 대조군에서 측정한 평균값은 18.8 ng/m³~50.5 ng/m³으로 나타났으며, 가스상 PAHs의 분포율은 56.0~73.3%의 양상을 보여 주었다.

참고문헌

1. 환경부 : 대기오염물질의 위해성 평가 및 관리 기술. 1997.
2. Agency for Toxic Substances and Disease Registry(ATSDR) : Polycyclic Aromatic Hydrocarbons(PAHs). U.S Dept. of Health and Human Services, <http://www.atsdr.cdc.gov/toxfaq.html>, 1996.
3. Edoardo M : Urban Air Pollution by Polycyclic Aromatic Hydrocarbons : Levels and Sources of Variability. The Science of the Total Environment, 116. 119~135. 1992.
4. EPA/625/R-96/010b : Compendium Method TO-13A, Determination of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons(PAHs) in Ambient Air Using Gas Chromatography/Mass Spectrometry(GC/MS). 1999.
5. 국립환경인력개발원 : 대기측정검사과정. 유해대기측정망 운영관리. p176~215, 2007.
6. 이원, 홍지은, 박송자, 표희수 : RPLC/DAD를 이용한 Polycyclic Aromatic Hydrocarbon 류의 분석에 관한 연구(I). Analytical Science & Technology. 10(5):315~324, 1997.
7. 허수정, 이효민, 채영주, 유은아 : 알칼리분해를 이용한 어류 중 다환방향족탄화수소의 전 처리 방법. Analytical Science & Technology.

- 18(5):403~409, 2005.
8. 박찬구, 김민영, 정동균, 모세영 : 대기 중 다환방향족탄화수소류의 분석방법간 비교연구. 한국대기환경학회지, 16(2):595~606, 2000.
 9. National Institute of Standards & Technology : Certificate of Analysis : Standard Reference Material 1649a Urban Dust. 1-24, <http://www.nist.gov/srm>.
 10. 박진수, 이동수, 김종국 : 대기 중 PAHs의 입경별 가스/입자 분배평형에 관한 연구. 대한환경공학회지, 27(12):1270~1276, 2005.
 11. 이지이, 김용표, 강창희 : 서울시 대기 중 PAHs의 계절적 입경 분포 변화 요인. 한국대기환경학회 춘계학술대회 논문집, p85~87, 2005.
 12. 이민도, 한진석, 임용재, 이상욱, 김영미, 김소영 : 유해대기오염물질(HAPs)의 측정·분석 신뢰도 향상에 관한 고찰. 한국대기환경학회 춘계학술대회논문집, p152~154, 2006.
 13. 이민도, 임용재, 이상욱, 공부주, 이상덕, 한진석 : 대기 중 다환방향족탄화수소(PAHs)의 측정·분석 신뢰도 향상에 관한 고찰. 한국대기환경학회지, 23(5):515~525, 2007.
 14. 김희연, 정소영, 소유섭, 박성수, 이은주, 서정혁, 이윤동, 최우정, 김정수, 엄지윤, 박희옥, 진명식, 하상철, 이종욱 : 곡류, 두류, 서류 및 그 가공품 중 다환 방향족 탄화수소(polycyclic aromatic hydrocarbons) 화합물 함량. 한국식품과학회지, 37(4):537~541, 2005.
 15. 허수정, 김미혜, 오남수, 하진, 최광식, 권기성 : 국내 유통 어패류 및 가공품 중 Polycyclic Aromatic hydrocarbons 함량. 한국식품과학회지, 37(6):866~872, 2005.
 16. 허수정, 오남수, 김수연, 이효민 : 국내유통 채소류 및 과일류 중 다환방향족탄화수소 분석. Analytical Science & Technology, 19(5):415~421, 2006.
 17. 임중수, 김종수, 박홍열, 박동식, 임춘근, 허장현 : 강원도 지역의 농업환경 및 농작물 중 PAHs 잔류량 모니터링. 한국농약과학회, 2005.
 18. 정홍호, 정호승, 최상원 : 광양만 연안 퇴적토 중의 다환방향족탄화수소류의 분포특성. 한국공업화학회지, 17(2):210~216, 2006.
 19. 임중수, 김성수, 박동식, 주진호, 임춘근, 허장현 : 국내 PAHs 오염 우려지역의 환경 시료 중 PAHs 잔류량 모니터링. 농약과학회지, 11(2):95~105, 2007.
 20. 이태형, 김윤신, 손부순 : 일부 주부의 실내공기 중 PAHs 노출에 관한 연구. 한국환경과학회지 16(3):323~331, 2007.
 21. 박수미, 진현철, 배귀남 : 서울시 도로변의 PAHs 농도 특성. 한국대기환경학회 추계학술대회, 43, 2006.