

대기 중 다환방향족탄화수소(PAHs)의 측정 · 분석 신뢰도 향상에 관한 고찰

Study on Improvement in Reliability of Measurement and Analysis for Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in the Atmosphere

이민도 · 임용재 · 이상욱 · 공부주 · 이상덕 · 한진석*
국립환경과학원 환경진단연구부 대기환경과
(2006년 5월 2일 접수, 2007년 8월 2일 채택)

Min-Do Lee, Yong-Jae Lim, Sang-Uk Lee, Boo-Joo Kong,
Sang-Deok Lee and Jin-Seok Han*
*Air Quality Division, Environmental Diagnostics Research Department,
National Institute of Environmental Research*
(Received 2 May 2006, accepted 2 August 2007)

Abstract

In this study, various techniques for measurement and analysis of PAHs in the ambient air were verified in order to select a more reliable method. Sampling and analysis of PAHs were done by the EPA TO-13a method. QA/QC of the measurement was conducted to minimize errors in sampling and analyzing processes. The linearity of calibration curve of the PAH standards was good ($R^2 \geq 0.99$). Audit accuracy was evaluated using 5 internal standards of PAHs (Naphthalene-d₈, Acenaphthene-d₁₀, Phenanthrene-d₁₀, Chrysene-d₁₂, Perylene-d₁₂). Relative standard deviations of the internal standard of the PAHs were ranged from 6.22% for acenaphthene-d₁₀ to 8.11% for chrysene-d₁₂. To evaluate the surrogate recoveries, two field surrogate standards of PAHs (fluoranthene-d₁₀, benzo(a)pyrene-d₁₂) and two extract surrogate standards of the PAHs (fluorene-d₁₀, pyrene-d₁₂) were spiked into all samples before field sampling and sample extraction, respectively. Recoveries of field the surrogate standards ranged from $80.4 \pm 12.2\%$ for fluoranthene-d₁₀ to $66.2 \pm 12.8\%$ for benzo(a)pyrene-d₁₂. Extraction recoveries of the surrogate standards ranged from $70.4 \pm 10.2\%$ for fluorene-d₁₀ to $77.6 \pm 10.8\%$ for pyrene-d₁₀. The detection limit of benzo(a)pyrene among 16 PAHs standards for quantitation was 20 pg.

Key words : PAHs, QA/QC, Internal standard method, Surrogate standard recoveries

1. 서 론

대기 중 다환방향족탄화수소(Polycyclic Aromatic Hydrocarbons, 이하 PAHs)는 주로 화석연료 등과 같

*Corresponding author.
Tel : +82-(0)32-560-7103, E-mail : nierhan@me.go.kr

은 유기물의 불완전 연소과정이나 코크스 제조와 같은 석탄변환 과정 등을 통하여 발생하며 대부분 입자상으로 존재하나 PAHs 화합물의 분자량과 주변 공기의 온도에 따라 부분적으로는 기체상으로 존재한다. 이들 PAHs 화합물들 중 일부는 강한 발암성 혹은 돌연변이원성을 가지고 있는 것으로 알려져 있을 뿐만 아니라, 실내와 실외의 환경대기 중 어디에나 널리 분포되어 있을 가능성이 높으므로 다른 물질들에 비해 더 많은 연구와 관심의 대상이 되어 왔다(WHO, 1987; IARC, 1983). 실제 다양한 배출원에서 배출된 환경시료 중에는 많은 종류의 유기물들이 복합 함유되어 있으므로 환경시료로부터 서로 다른 이성질체들을 정확히 분리하는 데는 많은 어려움이 있다(백성욱, 1998). PAHs를 비롯한 유해대기오염물질은 시료채취 및 분석의 어려움과 정확한 정성·정량을 할 수 있는 기술 부족으로 인하여 유해성을 알고 있음에도 불구하고 환경대기 중 유해대기오염물질에 대한 위해도는 정확하게 평가되지 못하였다(Arey *et al.*, 1989; Ligocki and Pankow, 1989; Davis *et al.*, 1987). 그러나 최근 들어 분석기술의 급속한 발달로 인해 대기 중에서 복잡한 혼합물로 존재하는 유해대기오염물질(Hazardous Air Pollutants)의 측정 방법에 상당한 진전을 이루었으며 점차적으로 대기 중 존재하는 발암물질에 대한 규제의 필요성이 대두되었다. 대기 중에 존재하는 PAHs는 입방메타(m³)당 수 pg 단위인 극미량으로 존재하며, 많은 이성체

의 형태를 취하고 있다(한화진, 1996; USNAS, 1983). 이러한 요인으로 인하여 시료채취, 추출, 농축 및 정성·정량분석 등을 포함하는 실험과정에서 이와 같은 PAHs의 특성으로 인해 분석자가 사용하는 용매나 실험방법 등에 차이가 발생할 경우 여러 가지 오차가 발생할 수 있다(박찬구, 2000).

여러 연구기관이나 연구자에 의해 환경대기 중에 PAHs의 측정에 많은 노력을 기울이고 있으나 전처리 방법에 따른 추출효율, 표준시료에 의한 회수율 검정 및 표준물질의 선형성 및 반복 재현성의 확인 등과 같은 분석과정에 대한 검정이 소홀이 다루어지는 경우가 많은 것으로 사료된다. 본 연구에서는 PAHs 16개 물질을 선택하여 측정·분석 시 신뢰성이 확보된 자료를 산출하고자 기존의 측정방법을 검토하였고, 시료채취효율 및 추출효율 확인을 위하여 현장대체표준물질 2종(Fluoranthene-d₁₀, Benzo(a)pyrene-d₁₂)과 추출대체표준물질 2종(Fluorene-d₁₀, Pyrene-d₁₂, Supelco Co.)에 대한 실제시료의 회수율을 확인하였다. 또한, 공시험평가, 검량선작성, 반복정밀도, 기기검출한계 등의 정도관리를 수행하였다.

2. 측정 방법

2.1 PAHs의 측정방법 검토 및 측정항목 선정

PAHs는 이들 물질의 높은 발암성과 독성으로 인

Table 1. Summary of PAHs sampling methods.

Method list	TO-13A	This study
Collection material	Quartz Fiber filter & XAD-2 resin, PUF	Quartz Fiber filter & PUF
Collected particle Size	TSP	TSP, PM _{2.5}
Sampled air volume	0.22 m ³ /min greater than 300 m ³	0.09 (PM _{2.5}) m ³ /min 0.22 (TSP) m ³ /min (PM _{2.5})120 ~ (TSP) 340 m ³
Sample pre-extraction	Filter-baking 5 hr at 400°C XAD-2-16 hr Soxhlet extraction with DCM PUF-16 hr Soxhlet extraction with Aceton	Filter-baking 5 hr at 500°C PUF-24 hr Soxhlet extraction with Aceton and 24 hr Soxhlet extraction with Hexane
Sample extraction	Filter+XAD-2(or PUF) 18 hr Soxhlet extraction with 10% diethyl ether in hexane	PUF-using ASE ¹⁾ 25 min extraction with 10% diethyl ether in hexane Filter-using ultrasonic 2 times 15 min extraction with DCM and 2 times 15 min extraction with MeOH
Analysis	GC/MS (scan)	GC/MS (SIM)

¹⁾Accelerated Sorbent Extractor

해 최근 들어 대기오염 연구분야에 주목을 받고 있다. 특히 벤조(a)피렌(Benzo(a)pyrene)의 높은 발암성은 명확하게 드러나고 있다. 이러한 PAHs 물질에 어느 정도 노출되어 있는지를 이해하기 위해서는 적절한 시료채취 및 분석방법의 확정이 필수적이다. 본 연구에서는 EPA TO-13a, NIOSH 5506, OSHA 58 등의 시험법을 검토하였다. EPA TO-13a 분석법은 고용량공기채취기(High volume air sampler, GRASEBY)를 이용한 대기 중 가스상 및 입자상 PAHs의 채취 및 분석을 다루고 있다. 대기오염공정시험법의 벤조피렌 시험법은 PAHs 물질 중 벤조(a)피렌(Benzo(a)pyrene)만을 대상으로 하고 있으며, NIOSH 5506 시험법의 경우, PAHs 전 물질을 대상으로 하고 있으나 시료공기의 채취량은 EPA TO-13a의 약 1% 미만으로 미량분석에 충분한 양의 시료를 채취하는데 어려움이 있다. OSHA 58 시험법 역시 입자상 PAHs만을 대상으로 하고 있으며 시료채취유량에 있어서도 미량분석에는 적합하지 않다. 본 연구에서는 EPA TO-13a 시험법을 주 시험법으로 설정하였으며 표 1에는 PAHs 시료채취 및 추출, 농축과정을 간략하게 정리

하였다.

PAHs 측정 항목으로는 국가나 기관에서 인체에 변이원성 및 발암을 일으킬 가능성이 크다고 추정하는 벤젠고리가 2개인 나프탈렌(Naphthalene)부터 벤젠고리가 6개인 인데노(1, 2, 3-cd)파이린(Indeno(1, 2, 3-cd)pyrene)까지 16종을 검토 대상으로 선정하였다.

2. 2 PAHs 시료채취방법

가스상 PAHs와 입자상 PAHs 성분은 EPA TO-13a 시험법과 같이 각각 PUF(Polyurethane Foam, URG)와 석영섬유여지(Quartz fiber filter, Whatman)를 사용하여 고용량공기채취기(High volume air sampler, GRASEBY)를 사용하여 채취하였다. 이때 가동 유량은 114~285 L/min으로 하여 24시간 가동하였고, 이로부터 총 채취유량은 약 325 m³이 되도록 하였다. PM_{2.5} 상의 PAHs 성분의 경우, 기존의 PAHs 채취에 사용된 고용량공기채취기의 필터 주입부를 개조하여 유량 16.7 L/min에서 10 μm의 공기역학적 절단입경을 가지는 테플론으로 코팅된 알루미늄 사이클론(cyclone 200030EH, URG)을 연결하여 사용하였다.

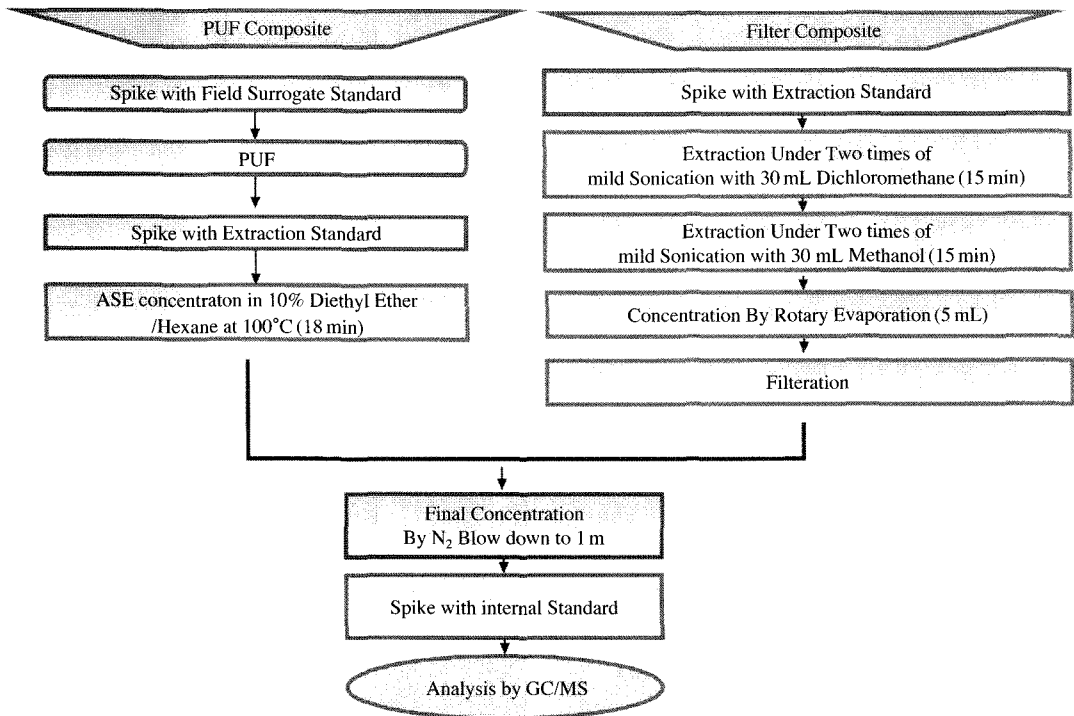


Fig. 1. Schematic diagram of sample extraction and pretreatment.

Table 2. Comparison of extraction condition for each individual extraction methods.

Item	Variables	Extraction conditions
ASE	Extraction solvent	10% (Diethyl ether/ Hexane)
	Temperature (°C)	100°C
	Pressure	1,500 psi
	Heat up time	5 min
	Static time	5 min
	Flush volume	60%
	Purge time	100 sec
	Total extraction time	12 min
	Total solvent volume	30 mL
	Processor	JAC 4020 (Jinwoo Corp., Korea)
Sonica -tion	Net power out put	620 W
	Frequency	AC 220 V/60 Hz
	Dimensions (H × W × D)	300 × 600 × 400
	Extraction time	2 times 15 min extraction with DCM 2 times 15 min extraction with MeOH
	Solvent volume	Total 120 mL (DCM-60 mL, MeOH-60 mL)

이때 사용된 사이클론의 경우 유량에 따른 절단입경 변화를 확인한 결과 약 92 L/min의 유량에서 절단입경이 2.5 µm로 감소하는 것으로 나타나 가동 유량을 92 L/min으로 24시간 가동하여 총 채취유량이 약 133 m³이 되도록 하였다.

2. 3 PAHs 분석방법

대기 중 PAHs는 가스상 또는 입자상 물질에 흡착되어 존재한다고 알려져 있다(Yamasaki *et al.*, 1982). 이 중 입자상 PAHs는 채취성능이 우수한 석영섬유여지(Quartz fiber filter, Whatman)를 사용하였고, 가스상 PAHs는 고유량에서도 압력손실을 적게 유발하는 PUF(Polyurethane Foam, URG)를 사용하였다. PAHs 성분 분석을 위한 시료의 전처리는 입자상(석영섬유여지)과 가스상(PUF)을 각각 별도로 그림 1에 나타난 순서로 수행하였다. 이때 가스상 시료는 가속용매 추출기(Accelerated Solvent Extractor, Dionex Co.)를 사용하여 고온, 고압상태에서 추출하였고, 석영섬유여지에 채취된 입자상 물질들은 1시간 동안 다단계

Table 3. Analytical conditions of GC/MSD.

Variables	GC/MSD conditions		
Instrument	GC/MSD(Shimadzu GC/MS-QP5050) SIM Mode		
Column	DB-35MS 30 m × 0.25 mm ID, 0.25 µm		
Carrier gas	Helium, 0.8 mL/min		
	100°C for 3 min 100 ~ 200°C at 10°C/min		
Oven	200°C for 5 min		
	200 ~ 320°C at 15°C/min 320°C for 30 min		
Injector	320°C, splitless		
	Injection Volume-1 µL		
Detector	Start time	End time	Primary ion
	6.01	10.00	136, 128
	10.01	17.00	152, 154, 164, 176, 166
	17.01	20.00	188, 178
	20.01	26.00	202, 212
	26.01	29.50	228, 240
	29.51	36.00	252, 264
	36.01	56.00	276, 278

의 초음파 추출(Sonics-JAC 4020, Jinwoo Co.)을 한 뒤 여과하여 사용하였다. 각각 추출된 시료는 1 mL로 최종 농축 후 정량용 내부표준물질(Internal standard) 5종(Naphthalene-d₈, Acenaphthene-d₁₀, Phenanthrene-d₁₀, Chrysene-d₁₂, Perylene-d₁₂, Supelco Co.)을 주입하였다.

시료분석은 내부표준법(Internal standard method)을 사용하여 GC/MSD SIM(selected ion monitoring)모드로 분석하였다. 이때 이동상 가스(Carrier gas)는 헬륨을 사용하였고, 0.8 mL/min으로 주입하였다. 주입구(Injector)와 검출기(Detector) 온도는 320°C와 300°C로 설정하였고, 주입방식은 비분할방식(splitless)으로 시료 1 µL씩 자동시료주입기(Shimadzu, AOC-20i/20s)를 이용하여 주입하였다. 온도 프로그램은 크로마토그램의 분해능을 감안하여 최초 100°C에서 3분간 유지한 후 분당 10°C씩 200°C까지 상승시켜 5분간 유지하고, 다시 분당 15°C의 속도로 최종온도인 320°C까지 상승시켜 30분간 유지하였다. 시료 당 총 분석시간은 56분 정도 소요되었다. TIC의 scan mode에서 PAH 25개 물질의 질량 스펙트럼을 확인하였고, 확인된 질량 스펙트럼에서 가장 강도가 강한 이온 1개를 선정하여 SIM mode로 분석 후 정량하였다. SIM mode분석 시, Scan mode에서 확인된

Table 4. List of characteristic ions for analytical PAHs.

	Compound name	Type	Primary ion	Secondary ion	Retention time (min)
1	Naphthalene-d ₈	ISTD	136	68, 137	7.763
2	Naphthalene	Target	128	129, 127	7.827
3	Acenaphthylene	Target	152	151, 153	12.637
4	Acenaphthene-d ₁₀	ISTD	164	162, 165	12.947
5	Acenaphthene	Target	154	153, 152	13.057
6	Fluorene-d ₁₀	ESS	176	88, 177	14.623
7	Fluorene	Target	166	165, 167	14.727
8	Phenanthrene-d ₁₀	ISTD	188	94, 189	19.585
9	Phenanthrene	Target	178	179, 176	19.746
10	Anthracene	Target	178	179, 176	19.883
11	Fluoranthene-d ₁₀	FSS	212	106, 213	23.833
12	Fluoranthene	Target	202	101, 203	23.893
13	Pyrene-d ₁₀	ESS	212	106, 213	24.573
14	Pyrene	Target	202	101, 203	24.633
15	Benzo(a)anthracene	Target	228	229, 226	27.667
16	Chrysene-d ₁₂	ISTD	240	120, 241	27.773
17	Chrysene	Target	228	226, 229	27.864
18	Benzo(k)fluoranthene	Target	252	253, 126	31.412
19	Benzo(b)fluoranthene	Target	252	253, 126	31.507
20	Benzo(a)pyrene-d ₁₂	FSS	264	132, 265	33.123
21	Benzo(a)pyrene	Target	252	253, 126	33.263
22	Perylene-d ₁₂	ISTD	264	260, 265	33.673
23	Dibenzo(a,h)anthracene	Target	278	139, 279	10.327
24	Benzo(g, h, i)perylene	Target	276	138, 277	40.368
25	Indeno(1, 2, 3-cd)pyrene	Target	276	138, 227	43.113

ISTD: Internal standard(5종); FSS: Field surrogate standard(2종); ESS: Extraction surrogate standard(2종); EPA TO-13A Second Edition p. 50~51.

PAHs 25개 물질의 일차질량이온(primary ion)을 각 물질의 검출이온으로 선정하여 선택적으로 정량하였다. 분석은 분석시간을 7개의 구간으로 나누어 각 단계별 검출 이온을 정하여 선택적으로 검출하였다.

본 연구에 사용된 표준물질은 EPA 610 PAH Mix (Supelco Co., USA)를 사용하였고, 표준물질을 6단계로 희석하여 검량선을 작성하였다. 또한, 내부 표준물질로는 나프탈렌(Naphthalene-d₈), 아세나프텐(Acenaphthene-d₁₀), 펜안트렌(Phenanthrene-d₁₀), 크라이센(Chrysene-d₁₂), 페릴렌(Perylene-d₁₂) (Supelco Co., USA)을 사용하였다. 이때 각 PAHs 성분들에 대한 머무름시간(Retention time)과 일차질량이온 및 이차질량이온으로 선정된 이온을 표 4에 정리하였다.

3. 결과 및 고찰

PAHs는 환경대기 중에 광범위하게 분포하고 있으며 대기 중 정확한 농도를 산출하는데 이동과정과

보관과정 등에서 동일한 물질이 불순물로 작용할 가능성이 존재하며, 실험과정 중 시약 및 초자류의 불순물 등에 의하여 정확한 농도를 산출하기가 어렵다. 따라서 실험에 관련된 시약 및 초자류의 관리방법과 불순물에 대한 오염정도 파악방법, 시료채취장치의 교정 및 채취 유량 평가, 대체표준물질을 이용한 회수율평가, 검출한계측정, 선형성평가, 공시험평가 등의 방법을 검토 하였다.

3.1 선형성 평가

PAHs의 표준물질은 Supelco사의 EPA 610 PAHs Mix를 사용하였으며 여기에 PAHs 16가지 물질이 약 100~2,000 µg/mL의 농도로 혼합되어있다. 정량용 표준물질 이외에 대체표준물질(surrogate standards)을 주입하여 시료채취과정과 추출과정의 회수율을 확인하였다. 회수율 확인을 위한 현장대체표준물질(Field surrogate standards) 2종(Fluoranthene-d₁₀, Benzo(a)pyrene-d₁₂, Supelco Co.)과 채취 후 추출 과정에서의 회수율 확인을 위한 추출대체표준물질(Ex-

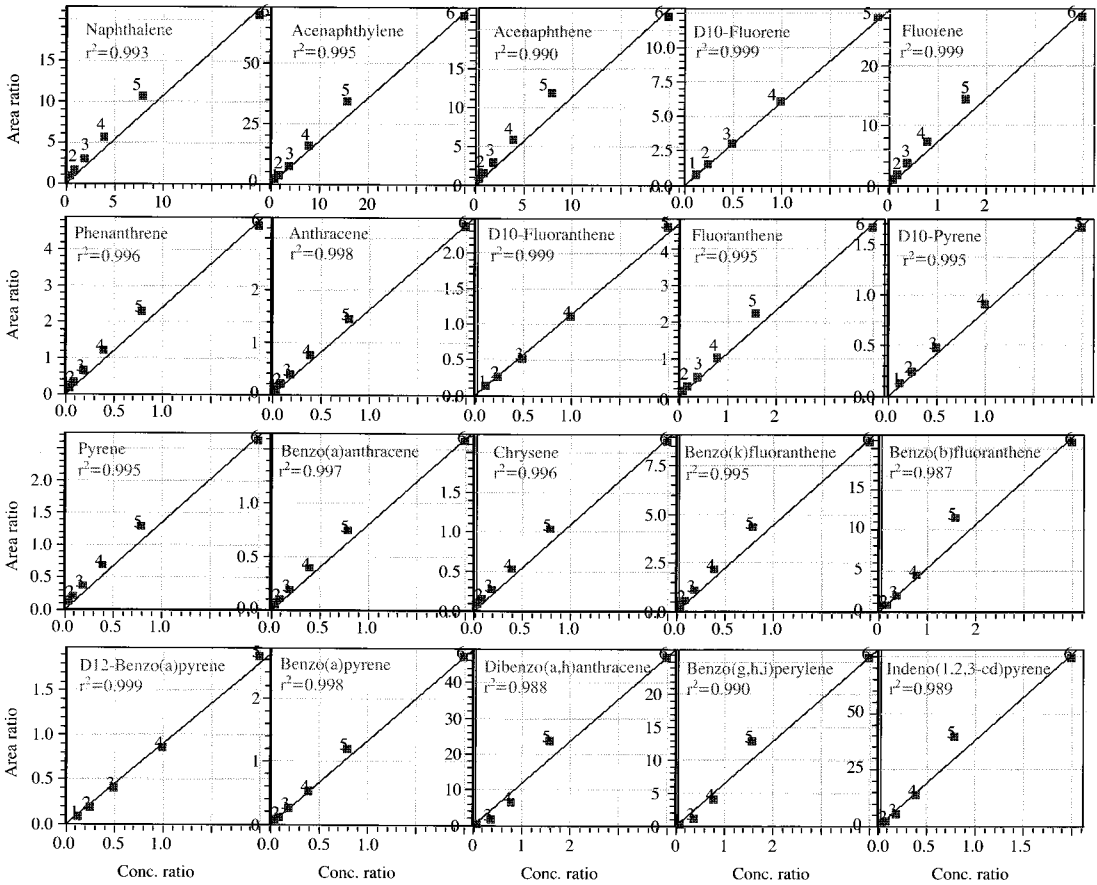


Fig. 2. Examples of calibration curve for PAHs.

tract surrogate standards) 2종(Fluorene-d₁₀, Pyrene-d₁₂, Supelco Co.)을 1 µg 주입하였다. 주입 후 분석과정에서의 부피 및 분석기기 감도 확인을 위하여 내부표준물질 (Internal standard) 5종 (Naphthalene-d₈, Acenaphthene-d₁₀, Phenanthrene-d₁₀, Chrysene-d₁₂, Perylene-d₁₂, Supelco Co.)을 1 µg 주입하였다.

내부표준물질과 대체표준물질을 일정량 주입하여 총 25개 표준물질에 대해 6단계로 희석하여 내부표준법으로 검량하였다. 검량선 작성결과 R² 값이 0.99 이상으로 높게 나타나 선형성과의 상관성은 양호한 결과를 나타내었다.

3. 2 공시험평가 (Blank test)

입자상 PAHs의 시료채취용 석영섬유필터 (Quartz

fiber filter)는 사용 전 유기성 불순물을 제거하기 위하여 약 400°C에서 5시간 열처리하여 휘발성분을 제거하였고, 전처리된 필터는 항온·흡습 조건의 데시케이터에 보관하였다. 가스상 PAHs 시료채취용 PUF는 속실텐 추출장치에서 시간당 4회 이상의 순환율로 48시간 불순물을 제거한 뒤 N₂ Blower를 통해 건조한 후, PUF 카트리지에 넣어 진공상태로 냉동보관하였다. 이렇게 보관한 채취매체 중 실험실 공시료와 각 지점별 측정지점 공시료를 분석하여 실험실의 청결도 및 시료의 인위적 오염여부를 확인하였다. 실험실 공시료 (LAB blank)의 경우, 모든 물질이 검출 한계 이하로 나타났지만, 측정지점 공시료 (Field blank)의 경우 입자상 PAHs 채취용 석영섬유필터와 가스상 PAHs 채취용 PUF에서 불순물이 검

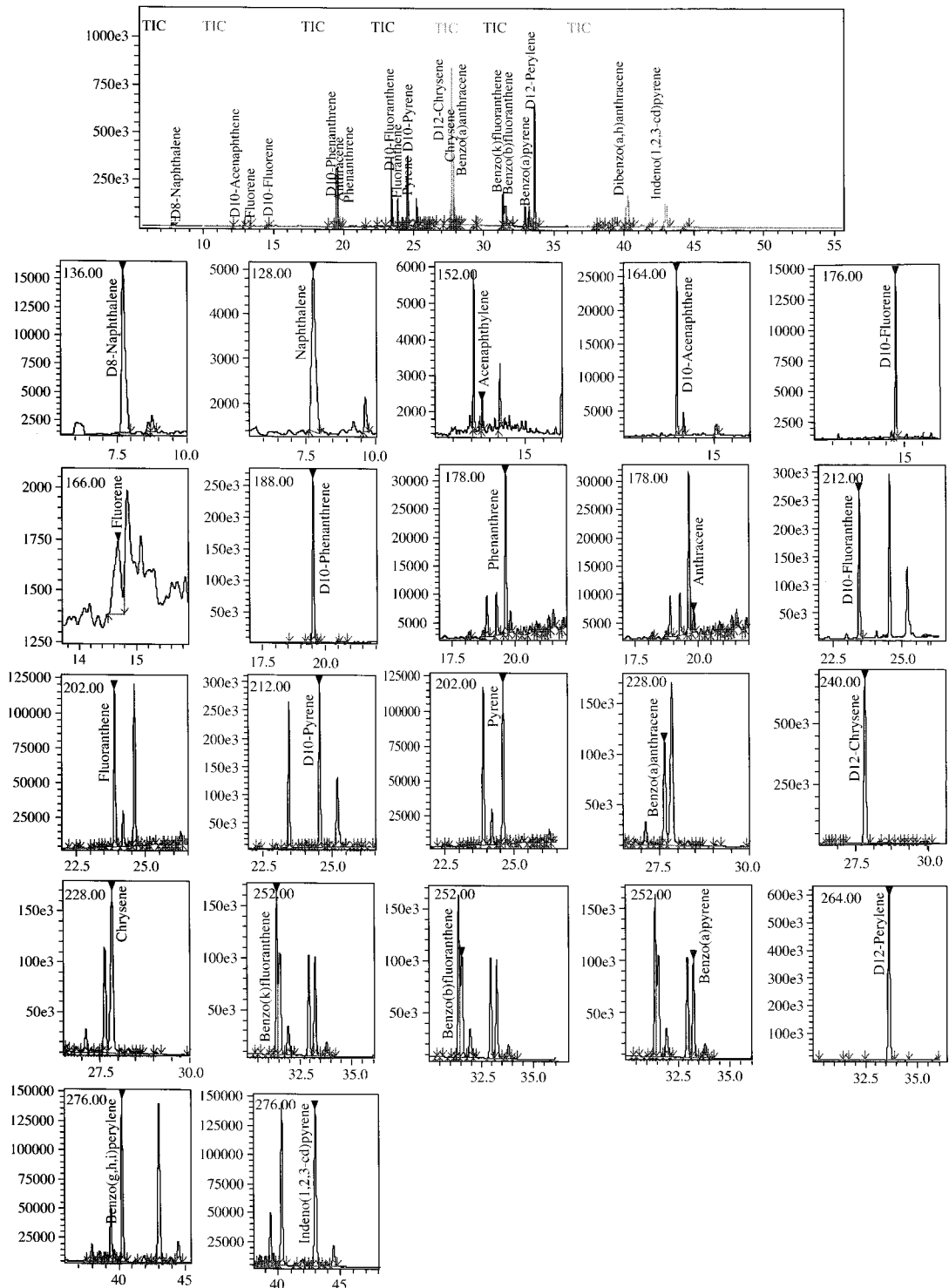


Fig. 3. Chromatograms of GC/MSD for particulate samples.

Table 5. Summary of blank test for PAHs.

Compounds name	PUF field blank (n=16)		Filter field blank (n=16)		
	µg/mL	¹⁾ ng/m ³	µg/mL	¹⁾ ng/m ³	
1	Naphthalene	0.1232	0.38	0.0095	0.03
2	Acenaphthylene	0.0206	0.06	N.D	N.D
3	Acenaphthene	0.0558	0.17	N.D	N.D
4	Fluorene	0.0938	0.29	0.0047	0.01
5	Phenanthrene	0.3258	1.00	0.0166	0.05
6	Anthracene	0.0069	0.02	0.0080	0.03
7	Fluoranthene	0.0106	0.03	0.0740	0.23
8	Pyrene	0.0150	0.05	0.0051	0.02
9	Benzo(a)anthracene	N.D	N.D	0.0035	0.01
10	Chrysene	N.D	N.D	0.0030	0.01
11	Benzo(k)fluoranthene	N.D	N.D	0.0124	0.04
12	Benzo(b)fluoranthene	N.D	N.D	0.0266	0.08
13	Benzo(a)pyrene	N.D	N.D	N.D	N.D
14	Dibenzo(a, h)anthracene	N.D	N.D	N.D	N.D
15	Benzo(g, h, i)perylene	N.D	N.D	N.D	N.D
16	Indeno(1, 2, 3-cd)pyrene	N.D	N.D	N.D	N.D

¹⁾ Field blank for concentration unit was estimated on the assumption of 325 m³ of air sampling.
N.D: Not Detection

Table 6. Summary of analytical precision of GC/MSD for PAHs.

Name	Naphthalene-d ₈	Acenaphthene-d ₁₀	Phenanthrene-d ₁₀	Chrysene-d ₁₂	Perylene-d ₁₂
1	46014	19571	165044	83933	54388
2	38258	16289	134840	66910	45620
3	38977	17641	143938	72272	50351
4	40033	18051	149828	76651	54588
5	37775	17187	138821	72840	52866
6	37882	17295	138469	69663	53708
Average	39823.17	17672.33	145156.67	73711.50	51920.17
SD	3146.40	1099.17	11046.37	5976.66	3448.27
RSD (%)	7.90	6.22	7.61	8.11	6.64

출되는 것을 확인할 수 있었다. 입자상 PAHs의 경우 벤젠고리 2~3개의 저분자 물질에서는 나프탈렌(Naphthalene), 플루오렌(Fluorene) 등이 미량 검출되었고, 벤젠고리 4~5개의 고분자 물질에서는 벤조(a)안트라센(Benzo(a)anthracene), 벤조(b)플루오란센(Benzo(b)fluoranthene) 등이 미량 검출되었다. 가스상 PAHs의 경우, 벤젠고리 2~3개 물질인 나프탈렌(Naphthalene), 펜안트렌(Phenanthrene) 등이 검출되었다. Nedim Vardar (2004) 등에 의해 보고되어진 가스상 PAHs 채취용 PUF의 공시험 평가 결과 PAHs 전체농도의 10% 이내의 낮은 값을 가진다는 연구결과와 유사함을 알 수 있었다. 또한 공시험평가 결과는 채취시료 분석 후 최종적으로 측정지점 공시료

결과의 평균값을 샘플의 분석결과에서 보정하여 주어야 한다. 본 연구에서 분석되어진 실제 시료의 크로마토그램을 그림 3에 나타내었다. 그림 3의 경우 내부표준물질과 대체표준물질을 주입 후 분석한 크로마토그램이다.

3.3 분석정밀도 및 검출한계

분석 정밀도는 동일 시료에 대해 동일한 방법으로 반복측정 할 때 기대되는 일치성을 추정하는 것으로서, 본 연구에서는 분석정밀도 측정을 위해 내부표준물질 5종에 대하여 6회 분석하여 그 일치성을 상대표준편차(Relative Standard Deviation, RSD)로 나타내었다. 정밀도 확인결과 내부표준물질 5종의 상대표

준편차가 6.22 (Acenaphthene-d₁₀)~8.11 (Chrysene-d₁₂)% 정도로 양호한 결과를 얻을 수 있었다.

가속용매추출기 (accelerated solvent extractor, Dionex. Co.)를 이용한 PUF 중복분석 결과를 비교하기 위하여 표준물질 일정량을 두개의 PUF에 주입하여 중복분석 한 결과, 벤젠고리 2~3개인 저분자 물질의 경우 중복분석정밀도가 10% 정도로 나타났고, 벤젠고리 4~5개의 고분자 물질은 20~30% 정도로 편차가 크게 나타나는 것을 알 수 있었다. 본 연구에서는 저농도 수준 자료의 신뢰성을 검증하기 위해 각 분석대상물질의 검출한계를 추정하여 표 7에 나타내었다. 검출한계는 대상물질에 대해 검출한계 수준으로 낮은 농도의 표준물질을 8~9회 분석하여 얻은 결과이다. EPA에서 제시하는 PAHs의 검출한계 범위는 10 pg~1 ng의 범위를 제시하고 있으며, 본 연구에

서 측정되어진 PAHs 물질별 검출한계 값은 EPA에서 제시하는 범위에 부합하는 것을 알 수 있었다. 주요 물질인 벤조(a)피렌 (Benzo(a)pyrene)의 경우 21.6 pg 수준의 검출한계를 나타내는 것을 알 수 있었고, 그 외 물질의 경우 5~38 pg 수준으로 나타났다.

3.4 회수율 평가

본 연구의 PAHs 측정 · 분석과정 중 오차요인평가를 위해 주입한 대체표준물질의 시료채취효율을 확인하였다. 이때 사용된 표준물질은 시료채취 과정의 채취효율을 확인하기 위한 현장대체표준물질 2종 (Fluoranthene-d₁₀, Benzo(a)pyrene-d₁₂, Supelco Co.)과 채취 후 추출 과정에서의 추출효율을 확인하기 위한 추출대체표준물질 2종 (Fluorene-d₁₀, Pyrene-d₁₂, Supelco Co.)을 1 µg 주입하였다. 가스상 PAHs의 채취 효율은 가속용매추출기에 의해 추출된 현장대체표준물질의 경우 66.2~80.4%, 추출 대체 표준물질의 경우 70.0~78.3% 정도의 회수율을 나타냈다. 입자상 PAHs의 경우는 초음파 추출을 하였고 추출 대체 표준물질의 회수율은 70.4~77.6% 정도의 회수율을 나타내었다.

박찬구(2000), 박진수(2005) 등에 의해 보고되어진 가속용매추출장치의 추출효율은 60.2~81%와 70~115%를 나타내었고, 박찬구(2000), Lee and Kang(2003) 등에 의해 보고 되어진 초음파추출의 경우 39.7~80.5%와 68~95%를 나타내는 것을 확인할 수 있었다. 선행연구논문과의 추출효율을 비교한 결과 유사한 값을 나타내는 것을 알 수 있었다. 본 연구의 결과는 EPA TO-13a에서 허용하는 최대 상대 표준편차 30%를 초과하지 않았고, 회수율 결과도 60~120% 범위를 만족하는 것으로 나타나 실제 나온 결과를 보정없이 사용하여도 무리가 따르지 않음을 확인할 수 있었다.

Table 7. Summary of duplicate analysis and method detection limit of GC/MSD for PAHs.

	Compounds name	Duplicate analysis (%)	MDL (pg)
1	Naphthalene	9.5	1.51
2	Acenaphthylene	1.7	1.12
3	Acenaphthene	5.8	6.42
4	Fluorene	2.7	30.13
5	Phenanthrene	3.0	13.86
6	Anthracene	4.9	21.35
7	Fluoranthene	8.3	26.31
8	Pyrene	10.3	13.56
9	Benzo(a)anthracene	20.8	16.59
10	Chrysene	21.3	14.01
11	Benzo(k)fluoranthene	28.0	4.95
12	Benzo(b)fluoranthene	30.4	33.67
13	Benzo(a)pyrene	27.3	21.61
14	Dibenzo(a, h)anthracene	37.6	18.13
15	Benzo(g, h, i)perylene	30.2	38.74
16	Indeno(1, 2, 3-cd)pyrene	25.1	9.19

Method Detection limit (MDL)=S.D × t(n-1, 0.99)

Table 8. Summary of recovery test for ambient sample.

STD material	SS type	Sampling type	n	Recovery test (%)	Avg.	SD	RSD (%)
Fluoranthene-d ₁₀	FSS	Gaseous	8	80.4	0.804	0.122	15.22
Benzo(a)pyrene-d ₁₂	FSS	Gaseous	8	66.2	0.662	0.128	19.39
Fluorene-d ₁₀	ESS	Particulate	24	70.4	0.704	0.102	14.52
		Gaseous	24	70.0	0.700	0.231	25.63
Pyrene-d ₁₀	ESS	Particulate	24	77.6	0.776	0.108	13.89
		Gaseous	24	78.3	0.783	0.140	17.93

FSS: Field surrogate standard; ESS: Extraction surrogate standard

4. 결 론

본 연구에서는 PAHs 물질들의 측정·분석시 신뢰성이 확보된 자료를 산출하기 위하여, 현재 국내·외에서 일반적으로 사용되고 있는 초음파 추출법과 가속용매추출장치의 추출방법을 이용하여 추출효율을 검증하였고, PAHs 물질들의 선형성(Linearity), 분석정밀도(Analytical precision), 검출한계(Method detection limit), 공시험(Blank test)평가 등의 정도관리 방법을 선정하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 내부표준물질 5종을 제외한 16종의 정량용 표준물질과 4종의 대체 표준물질의 검량선 작성 결과 20종 모두에서 선형성(r^2)이 0.99 이상으로 높게 나타났다.

2) 석영섬유여여기(Quartz fiber filter) 및 PUF(Polyurethane Foam)의 실험실 공시료 분석 결과 나프탈렌을 제외한 모든 물질은 검출되지 않았지만, 측정지점 공시료의 경우, 나프탈렌(Naphthalene), 플루오렌(Fluorene), 벤조(a)안트라센(Benzo(a)anthracene), 벤조(b)플루오란센(Benzo(b)fluoranthene), 페난트렌(Phenanthrene) 등이 미량 검출되는 것을 알 수 있었다. 위와 같은 공시험평가 결과는 채취시료 분석 후 최종적으로 분석결과에서 보정하여야 할 것으로 판단된다.

3) 분석 정밀도는 동일 시료에 대해 동일한 방법으로 반복측정 할 때 기대되는 일치성을 추정하는 것으로서, 본 연구에서는 6.22(Acenaphthene- d_{10})~8.11(Chrysene- d_{12})% 정도로 양호한 결과를 얻을 수 있었다.

4) 가스상 PAHs의 채취 효율은 가속용매추출기에 의해 추출된 현장대체표준물질의 경우 66.2~80.4%, 추출 대체 표준물질의 경우 70.0~78.3% 정도의 회수율을 나타냈다. 입자상 PAHs의 경우는 초음파 추출을 하였고 추출 대체 표준물질의 회수율은 70.4~77.6% 정도의 회수율을 나타내었다. 위와 같은 추출효율은 EPA TO-13a에서 제시하는 60~120% 범위를 만족하는 것으로 나타나 실제 나온 결과를 보정 없이 사용하여도 무리가 따르지 않음을 확인할 수 있었다.

5) 저농도 수준 신뢰성을 검증하기 위하여 각 대상 물질의 검출한계를 구한 결과, 벤조(a)피렌은 20 pg

수준으로 나타났고 그 외 PAHs 물질은 5~38 pg 수준으로 나타났다.

위와 같이 정도관리 실험결과, 환경대기 중 PAHs 분석시 신뢰성있는 자료 산출과 정확한 평가를 위해서는 공시험평가, 검량선작성, 분석정밀도, 회수율, 최소검출한계 등이 필수적으로 확인되어야 할 것으로 판단되어진다.

참 고 문 헌

- 박진수, 이동수, 김종국(2005) 대기 중 PAHs의 입경별 가스/입자 분배평형에 관한 연구, 대한환경공학회지, 27(12), 1270-1276.
- 박찬구, 김민영, 정동균, 모세영(2000) 대기 중 다환방향족탄화수소류의 분석 방법간 비교연구, 한국대기환경학회지, 16(2), 595-606.
- 백성욱, 최진수(1998) 대기 중 다환방향족탄화수소의 측정을 위한 시료포집방법의 비교평가, 한국대기보전학회지, 14(1), 43-62.
- 한화진(1996) 유해대기오염물질 규제에 관한 국내 대응방안 연구, 한국환경기술개발원, 252-250.
- Arey, J., R. Atkinson, B. Zielinska, and P.A. McElroy (1989) Diurnal concentrations of volatile polycyclic aromatic hydrocarbons and nitroarenes during a photochemical air pollution episode in Glendora, California, Environ. Sci. Tech., 23, 321-327.
- Davis, C.S., P. Fellin, and R. Otson (1987) A review of sampling methods for polyaromatic hydrocarbons in air, J. Air Pollut. Cont. Assoc., 37, 1397-1408.
- IARC(1983) Polynuclear Aromatic Compounds, Part1: chemical, environmental and experimental data, V. 32, Lyon, France, IARC working group on the evaluation of the carcinogenic risk of chemicals to humans.
- Lee, H.S. and B.W. Kang (2003) A study on the concentration characteristics of atmosphere polycyclic aromatic hydrocarbon (PAHs) in Chongju., J. KOSAE, 19 (E2), 89-97.
- Ligocki, M.P. and J.F. Pankow (1989) Measurements of the gas/particle distributions of atmospheric organic compounds, Environ. Sci. Tech., 23, 75-83.
- Vardar N. (2004) Characterization of atmosphere concentrations and partitioning of PAHs in the Chicago atmosphere., Science of the Total Environment, 327, 163-174.
- U.S. EPA (1997b) Compendium of Methods TO-13A. Determination of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons

- (PAHs) in Ambient Air Using Gas Chromatography/Mass Spectrometry (GC/MS), 2nd Edition, EPA/625/R-96/010b, Research Triangle Park, NC.
- WHO (1987) Air Quality Guidelines for Europe, WHO Pub. European Ser. No. 23.
- Yamasaki, H., K. Kuwata, and H. Miyamoto (1982) Effects of ambient temperature on aspects of airborne polycyclic aromatic hydrocarbons, Environ. Sci. Tech., 16(2), 189-194.