

## 토양입자 크기별 PAHs 농도 특성

천만영<sup>†</sup>

한경대학교 환경공학과

### Characteristics of PAHs Concentrations by Soil Particle Size

Man Young Chun<sup>†</sup>

Department of Environmental Engineering, Hankyong National University, Ansung 456-749, Korea

Received January 19, 2010/Accepted June 11, 2010

This study was performed to investigate PAHs extraction method in soil and PAHs concentration distribution in each soil by particle sizes (diameter 2.00, 1.41, 1.00 and 0.59 mm) separated using sieves. Soil PAHs extraction efficiency by Soxhlet was 1.2 times higher than that by ultrasonification. PAHs were included mostly in below soil particle diameter 1 mm, and Soil PAHs concentration over 1.00 mm of soil particle diameter was caused fine soil particle detached coarse soil particles.

**Key words:** PAHs, Concentration, Distribution, Soil Particle Size

#### 1. 서 론

다이옥신/플루란(PCDD/Fs), PCBs, 유기염소계 살충제(OPCs) 및 다환방향족 탄화수소(PAHs) 등 잔류성 유기오염물질(POPs)은 대기를 통하여 장거리 이동되어 식물, 토양, 수계에 건식 및 습식 침착된다. 식물, 토양, 수계에 침착된 POPs는 기온이 높아지면 대기 중으로 재회발 되고 기온이 낮아지면 다시 대기에서 식물, 토양, 수계로 침착되어 평형을 유지하게 된다.<sup>1-3)</sup> POPs는 일반적으로 분자량이 커지면 휘발성은 감소하고, Kow (Octanol-water partitioning coefficient) 및 Koa (Octanol-air partitioning coefficient)가 커져 친유성(lipophilicity)이 증가하므로 토양 중 유기물과 강하게 결합하여 토양에 누적침착 되기 때문에 토양은 POPs의 저장고(reservoir) 역할을 한다.<sup>4,5)</sup> 토양입자 중 미세입자는 바람에 의하여 대기 중으로 비산되어 건식 및 습식 침착되거나 강우 시 빗물과 함께 튀어 올라 식물 잎에 부착되고 식물 잎에 부착된 토양 중 POPs는 친유성(lipophilicity)이므로 잎의 상피(cuticle)에 도포되어

있는 wax에 부착되어 먹이사슬을 통하여 동물과 인체에 흡수되어 여러 가지 문제를 야기시킬 수 있다.<sup>6-8)</sup> 그러므로 토양 중 POPs 농도를 아는 것은 POPs의 환경 중에서의 순환과 인체로의 유입경로를 파악하는데 대단히 중요하다.<sup>1-3)</sup>

우리나라 공정시험법에는 토양 중 POPs 농도를 분석할 때 시료를 2 mm체로 쳐서 사용하도록 규정하고 있다.<sup>6)</sup> 그런데 바람에 의하여 대기 중으로 비산되거나 강우 시 튀어 올라 식물 잎에 부착되는 토양입자는 주로 미세입자이다. 또 토양은 지역 및 조성에 따라 입자의 크기분포가 상당히 다를 수 있다. 그러므로 토양 중 PAHs를 분석할 때 환경 및 보건학적 측면에서 입자의 크기가 얼마 이하인 토양을 분석해야 하는가는 대단히 중요하지만 아직 여기에 대한 연구는 없는 실정이다.

본 연구는 토양입자의 크기에 따라 PAHs 농도가 어떻게 상이한지를 측정하여 토양 중 PAHs를 비롯한 POPs 농도를 분석할 때 환경 및 보건학적인 측면에서 얼마 크기 이하의 토양입자를 분석하는 것이 합리적인지에 대한 기초 자료를 제공하는데 연구의 목적이 있

<sup>†</sup>To whom correspondence should be addressed.

E-mail: mychun@hknu.ac.kr

다. 아울러 토양 중 PAHs의 최적 추출방법에 대해서도 연구하였다.

## 2. 재료 및 방법

### 2.1. 시약

정제용 내부표준물질(internal surrogate standard; naphthalene-d<sub>8</sub>, acenaphthene-d<sub>10</sub>, anthracene-d<sub>10</sub>, chrysene-d<sub>12</sub>, perylene-d<sub>12</sub>)와 첨가용 내부표준물질(recovery surrogate standard; 4,4-dibromo-octafluorobiphenyl)는 Supelco에서 구매하여 사용하였고 용매인 dichloromethane(DCM), acetone 및 n-hexane은 HPLC grade(J.T. Baker)를 사용하였으며 n-hexane은 증류하여 사용하였다.

Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>(anhydrous granular, Shinyo pure chemical), SiO<sub>2</sub>(70~230 mesh ASTM, Merck)와 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(Neutral grade 1, BDH)는 직경 11 mm 칼럼에 넣어 130 °C 전기로에서 약 12시간 이상 활성화한 후 사용하였다. GPC column에 사용된 Bio-beads는 Bio Rad사의 S-X3, 40~80 μm를 사용하였으며, 분석에 사용된 PAHs calibration standard는 Supelco의 16가지 PAHs 혼합물(EPA 610 PAHs mix)을 사용하였으며, Table 1에 PAHs의 종류, 약어 및 물리·화학적 특성을 기술하였다.

### 2.2. 시료채취

토양 시료는 채취한 후 현장에서 골고루 혼합한 다음

유리병에 넣고 알루미늄 호일로 덮개를 한 후 마개로 밀봉하였다. 그 다음 아이스박스에 담아 실험실로 운반하였으며 분석 시까지 -20 °C 냉동고에 보관하였다. 시료는 식물뿌리와 잎 등 이물질을 제거 한 후 2.00 mm(10 mesh), 1.41 mm(14 mesh), 1 mm(18 mesh) 및 0.59 mm(30 mesh)인 스테인레스 체로 쳐서 시료로 사용하였다.

### 2.3. 추출 및 건조

토양시료 약 15~30 g과 무수황산나트륨 약 15 g을 비커에 넣고 정제용 내부표준물질을 주입하여 완전히 혼합하였다. 이 시료를 thimble에 넣고 DCM 200 ml로 속슬렛 추출장치에서 약 24시간 추출하였다. 토양 중 수분의 양은 토양 약 10 g을 105 °C 전기오븐에서 약 15시간 건조시킨 후 전후 무게의 차이로 구하였다. 시료마다 두 개(duplicate)의 부시료(subsample)을 만들어 분석하였고 농도는 두 부시료의 산술 평균값을 사용하였다. 초음파 추출에 사용한 시료는 토양 약 15 g과 무수황산나트륨 약 15 g을 비커에 넣고 정제용 내부표준물질을 주입하여 완전히 혼합하였다. 이 시료를 thimble에 넣고 thimble을 다시 병에 넣어 마개로 밀봉한 후 초음파 추출기에서 DCM 50 ml로 30분씩 2회 추출하여 추출액을 합하여 시료로 사용하였다.

### 2.4. 정제

#### 2.4.1. Silica-alumina column

시료에서 추출한 PAHs 추출액을 회전증발 농축기에

**Table 1.** Nomenclatures and physicochemical properties of 16 PAHs analysed in this study<sup>4)</sup>

Nomenclature(IUPAC)	Abbreviation	Formular	Molecular weight	Vapor pressure (Pa at 25 °C)	logKoa (at 25 °C)
Naphthalene	Naph	C <sub>10</sub> H <sub>8</sub>	128.18	11.14	5.13
Acenaphthylene	AcPy	C <sub>12</sub> H <sub>8</sub>	152.20	3.87	6.47
Acenaphthene	Acp	C <sub>12</sub> H <sub>10</sub>	154.20	3.07	6.21
Fluorene	Flu	C <sub>13</sub> H <sub>10</sub>	166.23	1.66	6.68
Phenanthrene	Phen	C <sub>14</sub> H <sub>10</sub>	178.24	1.06×10 <sup>-1</sup>	7.47
Anthracene	Ant	C <sub>14</sub> H <sub>10</sub>	178.24	8.6×10 <sup>-4</sup>	7.34
Fluoranthene	Flt	C <sub>16</sub> H <sub>10</sub>	202.26	8.61×10 <sup>-4</sup>	8.60
Pyrene	Pyr	C <sub>16</sub> H <sub>10</sub>	202.26	5×10 <sup>-5</sup>	8.61
Benz(a)anthracene	BaA	C <sub>18</sub> H <sub>12</sub>	228.30	5.43×10 <sup>-4</sup>	9.52
Chrysene	Chry	C <sub>18</sub> H <sub>12</sub>	228.30	4.0×10 <sup>-6</sup>	10.42
Benzo(b)fluoranthene	BbF	C <sub>20</sub> H <sub>12</sub>	252.32	5.0×10 <sup>-7</sup>	10.17
Benzo(k)fluoranthene	BkF	C <sub>20</sub> H <sub>12</sub>	252.32	5.2×10 <sup>-8</sup>	11.18
Benzo(a)pyrene	BaP	C <sub>20</sub> H <sub>12</sub>	252.32	6.0×10 <sup>-8</sup>	10.77
Dibenz(a,h)anthracene	DahA	C <sub>22</sub> H <sub>14</sub>	278.36	1.33×10 <sup>-8</sup>	13.91
Indeno(1,2,3-cd)pyrene	Ind123	C <sub>22</sub> H <sub>12</sub>	276.34	NR	11.01
Benzo(ghi)perylene	BghiP	C <sub>22</sub> H <sub>12</sub>	276.34	1.38×10 <sup>-8</sup>	11.02

NR indicates that data nor reported

서 약 2~3 ml까지 농축한 다음 내경 11 mm, 길이 230 mm인 glass column에 하부에서부터  $Al_2O_3$  2.5 g,  $SiO_2$  1.5 g, 무수  $Na_2SO_4$  약 2 g을 차례로 넣고 130 °C 전기로에서 12시간 이상 활성화한 후 실온에서 냉방하였다. 그 다음 hexane:DCM(1:1) 70 ml로 column을 세척하고 시료 주입 후 hexane:DCM(1:1) 70 ml로 용출하여 시료 중 방해물질을 제거하였다.

#### 2.4.2. GPC column

Silica-alumina column만으로는 시료에 포함되어 있는 방해물질이 충분히 제거되지 않으므로 내경 20 mm, 길이 220 mm 유리관에 Bio-beads 12 g을 충전시킨 GPC(gel permeation chromatography) column으로 다시 시료를 정제하였다. Hexane:DCM(1:1) 혼합용매 100 ml로 GPC column을 세척하고 silica-alumina column으로 용출한 용매를 회전증발 농축기에서 약 1 ml까지 농축한 다음 GPC column에 주입하고 hexane: DCM(1:1) 혼합용매 80 ml로 용출시켰다. 용출액의 처음 37 ml에는 방해물질이 포함되어 있으므로 버리고 나머지 43 ml는 PAHs fraction으로 분석에 이용하였다.

#### 2.5. 분석

GPC column으로 용출한 PAHs fraction을 회전증발 농축기에서 약 1~2 ml까지 농축한 다음 10 ml vial에 정량적으로 옮기고 keeper로서 n-nonane 50  $\mu$ l를 가한 후 hot plate 위에서 질소로 천천히 약 50 까지 농축하여 GC-MS로 분석하였는데, Table 2에 GC-MS의 PAHs 분석조건을 기술하였다.

#### 2.6. QA/QC

PAHs의 정량 시 크로마토그램의 높이가 노이즈의 3배 이상인 것만 정량에 포함시켰으며, 정제용 내부표준 물질로 사용된 5종의 deuterated PAHs를 이용하여 모든 전처리 과정에 대한 회수율을 평가한 결과 회수율은 42.5~105.1%, 변이계수(coefficient of variation)는 5.3~14.8%였으며 분자량이 작을수록 회수율은 낮고 변이계수는 컸다. 시료마다 두 개(duplicate)의 부시료(subsample)를 만들어 분석하였는데, 두 시료 간 변이계수는 2.5~28.9%였으며, naphthalene은 회수율도 낮고(42.5%) 공시료(blank)의 피크가 너무 커서 계산에서 제외시켰다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1. 추출 방법의 비교

일반적으로 시료 중 PAHs를 비롯하여 POPs를 추출하는 방법에는 속슬렛과 초음파를 이용한 전통적인 추출방법이 있으며, 최근에는 가속용매추출법(accelerated solvent extraction, ASE)이 사용되고 있다.<sup>6-10)</sup> 그런데 가속용매추출법은 추출용매도 적게 들고, 추출효율도 높으며 추출시간도 짧은 장점이 있지만 고가의 장비가 필요하기 때문에 아직은 많은 실험실에서 사용할 수가 없는 실정이다. 그러나 속슬렛과 초음파 추출법은 간단한 장비를 이용하여 고효율로 POPs를 추출할 수 있기 때문에 가장 보편적으로 이용되고 있는 방법이다.<sup>6-10)</sup> 속슬렛 추출법은 보통 시료를 추출하기 전에 cleaning을 해야 하고 추출 시간도 16 이상이 소요되며 1조에 6개의 시료만을 추출할 수 있다는 한계가 있지만 추출

Table 2. Analytical conditions of GC-MS for PAHs determination

GC	HP 6890
Detector	HP Mass Selective Detector 5973
Electron energy	70 eV
Injector	Splitless
Sample injection volume	1 $\mu$ l
Carrier Gas	He 1 ml/min
Column	HP-5MS HP Crosslinked HP ME Sioxane
Temperature Programme	30 m $\times$ 0.25 mm $\times$ 0.25 $\mu$ m Film thickness 60 °C for 1 min 20 °C/min to 130 °C 4 °C/min to 300 °C with a final hold of 15 min
Ionization mode	EI
Detection mode	SIM
Total Run Time	62 min
Injector Temperature	300 °C

용매가 환류되기 때문에 polyurethane foam(PUF) 같이 추출용매를 흡수하는 성질이 있는 시료도 추출이 가능하다. 그러나 초음파 추출법은 추출시간이 짧고 많은 시료를 동시에 추출할 수 있다는 장점이 있지만 PUF 같이 추출용매를 흡수하는 성질이 있는 시료에는 부적절하다.<sup>7-10)</sup> 두 추출방법의 이러한 장단점 때문에 시료에 따라서 추출방법을 선택하여 사용하여야 추출효율을 높일 수 있다. 본 연구에서는 속슬랫과 초음파 추출법에 의하여 토양 중 PAHs를 추출할 때 두 가지 추출방법 중 어느 것이 더 효율적인지에 대하여 비교·검토하였다.

Fig. 1은 토양 약 15 g과 무수황산나트륨 약 15 g을 비커에 넣고 정제용 내부표준물질(acenaphthene-d<sub>10</sub>, anthracene-d<sub>10</sub>, chrysene-d<sub>12</sub>, perylene-d<sub>12</sub>)을 주입하여 완전히 혼합한 후 시료를 thimble에 넣고 초음파 추출기에서 DCM 50 ml로 30분씩 추출한 추출액의 총 농도에 대한 추출 분율을 비교한 것이다. 그림에서 보듯이 초음파 추출기로는 2회만 추출하여도 추출된 총 농도에 대한 분율이 약 99%이므로 2회 추출하여 추출액을 합하여 시료로 사용하였다. 속슬랫 추출은 토양시료 약 15 g과 무수황산나트륨 약 15 g을 비커에 넣고 정제용 내부표준물질을 주입하여 완전히 혼합한 후 시료를 thimble에 넣고 DCM 200 ml로 약 24시간 추출하여 시료로 사용하였다.

Fig. 2는 속슬랫 추출법과 초음파 추출법에 대한 정제용 내부표준물질(deuterated PAHs)의 농도비를 나타낸 것이다. 그림에서 보듯이 속슬랫 추출법이 초음파 추출법보다 추출효율이 평균 1.2배 더 높았다.

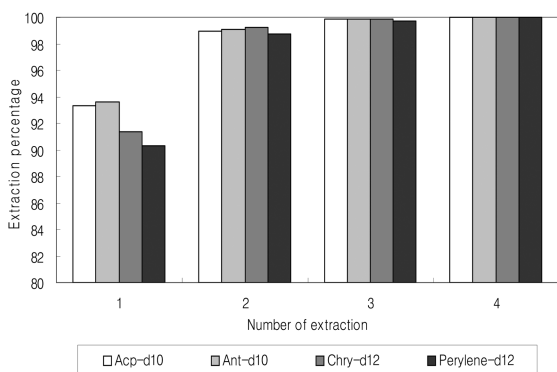


Fig. 1. Extraction percentage using ultrasonic extractor in soil spiked deuterated PAHs (30 minutes extraction time in each number).

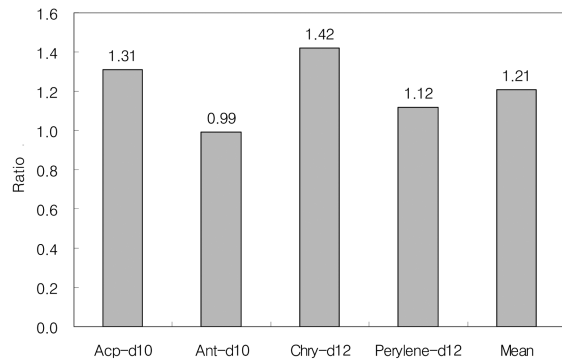


Fig. 2. Extraction concentration ratio of Soxhlet to ultrasonic extraction in soil spiked deuterated PAHs.

### 3.2. 토양입자의 성상

토양은 다양한 크기의 입자들로 구성되어 있다. 바람에 의하여 대기 중으로 비산되거나 강우 시 튀어 올라 식물 잎에 부착되는 토양입자는 주로 미세입자이다. 그런데 우리나라 공정시험법에는 토양 중 POPs 농도를 분석할 때 채취한 토양을 2mm체로 쳐서 체를 통과된 토양만을 시료로 사용하도록 규정하고 있다.<sup>6)</sup> 그러나 1.5~2.0 mm 정도의 조대입자는 입자가 커서 바람에 의하여 비산되지도 않고 강우 시 튀어 올라서 식물 잎에 부착되기도 어려워 환경 및 보건학적 측면에서는 중요하지 않다. 그러므로 환경 및 보건학적 측면에서 중요성을 가진 토양입자의 크기를 알아보기 위하여 먼저 토양입자의 크기에 따른 물리적 특성을 고찰하였다.

본 실험에 사용된 토양시료는 눈금크기가 각각 2.00 mm(10 mesh), 1.41 mm(14 mesh), 1 mm (18 mesh) 및 0.59 mm(30 mesh)인 체로 쳐서 식물뿌리와 잎 등 이물질을 제거하고, 토양입자의 크기에 따라 15~30 g을 시료로 사용하였다. Fig. 3은 이 번 연구에 사용된 토양입자의 크기에 따른 중량, 개수 및 표면적 분율을 나타낸 것이다. 그림에서 보듯이 입경 0.59 mm 이상의 토양에서는 무게 > 표면적 > 입자수 분율의 순이었으나, 0.59 mm 이하 입자에서는 반대의 결과를 보여 미세입자일수록 무게에 비하여 표면적과 입자수 분율이 높은 것을 알 수 있었다. 즉 입경이 작은 토양일수록 무게에 비하여 입자수가 많고 표면적이 커서 POPs 등이 부착될 가능성이 큰 것으로 나타났다.

### 3.3. 토양입자 크기에 따른 PAHs 농도

Fig. 3은 토양입자의 입경별로 무게, 입자수와 표면적

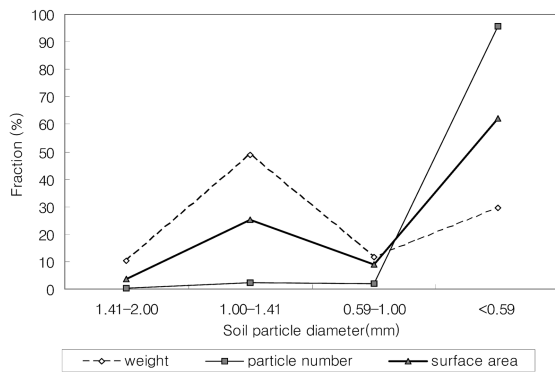


Fig. 3. Fraction distribution of weight, particle count and surface area of soil.

을 나타낸 것으로 입경이 작을수록 토양 단위 무게당 입자수가 많고 표면적이 커서 POPs 등이 부착될 가능성이 큰 것으로 나타났다. Fig. 4는 토양입자의 크기에 따라 토양입자에 포함된 PAHs 농도분율을 나타낸 것으로 입경이 작을수록 토양 단위 무게당 PAHs 농도가 높게 나타났다. 입경 0.59 mm 이하 토양입자 중 PAHs 농도는 전체의 48.5%, 0.59~1.00 mm의 입자 중 PAHs 농도는 전체의 27.9%로 입경 1.00 mm 이하의 토양입자에 포함된 PAHs 농도가 전체의 76.4%를 차지하였다. 입경 1.00 mm 이상의 토양입자에도 23.6%의 PAHs가 포함되어 있었으나 1.00 mm 이상의 토양입자를 물로 깨끗이 씻어 미세토양입자를 제거한 다음 PAHs 농도를 분석한 결과 PAHs 농도는 공시료 수준이었기 때문에, 입경 1.00 mm 이상의 토양입자 중 PAHs 농도는 여기에 부착되어 있는 미세입자의 영향 때문인 것으로 생각된다.

현재 공정시험법에는 토양 중에 포함되어 있는

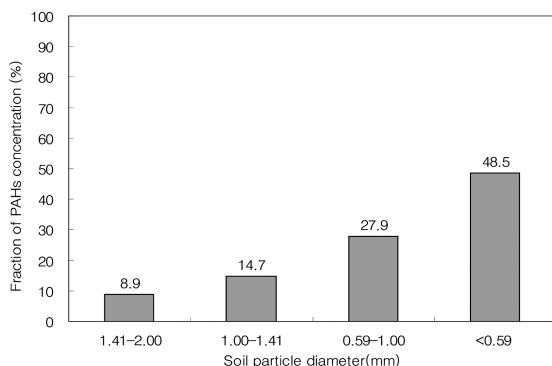


Fig. 4. Fraction of PAHs concentration by soil particle diameter.

PAHs를 분석할 경우 2.00 mm 체로 쳐서 체를 통과한 토양을 시료로 사용하도록 규정하고 있으나 대부분의 PAHs는 이보다 작은 미세입자에 주로 포함되어 있었다. 그러므로 환경보건학적인 측면에서 토양 중 PAHs 농도를 분석하고자 할 경우 토양입자 크기에 대한 재검토가 이뤄져야 할 것으로 판단된다.

#### 4. 결 론

토양에 포함된 PAHs를 추출하는 방법과 토양입자를 2.00 mm(10 mesh), 1.41 mm(14 mesh), 1 mm(18 mesh) 및 0.59 mm(30 mesh)인 체로 분리하여 토양입자의 크기에 따른 물리적인 특성과 PAHs 농도를 조사하였다.

토양 중 PAHs 추출 시 속슬렛 추출법이 초음파 추출법보다 약 1.2배 추출율이 더 높았다. 토양입자 크기가 0.59 mm 이상에서는 무게>표면적>입자수 분율 순이었으나, 0.59 mm 이하에서는 반대로 입자수>표면적>무게 분율 순으로 나타나 미세입자일수록 토양 단위 무게당 입자수와 표면적이 컸다. 입경 0.59 mm 이하의 토양 중 PAHs 농도는 전체의 48.5%, 1.00 mm 이하에서는 전체의 76.4%를 차지하였으며, 입경 1.00 mm 이상의 조대 토양입자 중 PAHs(23.6%)는 조대입자에 미세입자가 부착되어 나타난 결과였다.

#### 참고문헌

1. B.D. Eitzer and R.A. Hites *Environ. Sci. Technol.*, **1989(a)**, 23(11), 1389-1395.
2. B.D. Eitzer and R.A. Hites, *Environ. Sci. Technol.*, **1989(b)**, 23(11), 1396-1401.
3. A. Hassanin, R.G.M. Lee, E. Steinnes and K.C. Jones, *Environ. Sci. Technol.*, **2005**, 39(13), 4784-4792.
4. D. Mackay, W.Y. Shiu and K.C. Ma, *Illustrated Handbook of Physical-Chemical Properties and Environmental Fate for Organic Chemicals, Volume II*, 1997, 250-251, Lewis Publishers, U.S.A.
5. F. Wong, T. Harner, Q.T. Liu and M.L. Diamond *Environmental Pollution*, 2004, 129, 387-398.
6. 국립환경연구원, 내분비계장애물질 측정분석방법, **2002**, 86.
7. M.C. Graham, R. Allan, A.E. Fallick and J.G. Faemer *Science of the Total Environment*, **2006**, 360, 81-89.
8. 천만영, 김태욱, *한국환경분석학회지*, **2008**, 11(4), 261-267.
9. 천만영, *환경독성학회지*, **2008**, 23(3), 213-220.
10. 천만영, *한국환경분석학회지*, **2009**, 12(1), 6-12.