

이차 미분 형광 분광광도법에 의한 울산만 해양 저질토양 중의 다환 방향족 탄화수소(PAHs)의 동시 분석

유광식* · 정지영 · 정선이

울산대학교 자연과학대학 화학생명과학부
(2003. 11. 21 접수, 2004. 1. 14 승인)

Synchronous determination of polycyclic aromatic hydrocarbons(PAHs) in sediment of Ulsan Bay by synchronous 2nd derivative fluorescence spectrophotometry

Kwang-Sik Yoo*, Jy-Young Jyoung and Seon-Yi Jeong
School of chemistry and biological science, University of Ulsan
(Received Nov. 21, 2003, Accepted Jan. 14, 2004)

요 약 : 현이차 미분 형광 분광광도법을 이용하여 울산만 해양 저질토양중의 PAH를 n-hexan용매로 추출하여 11종의 PAHs를 동시 정량분석하였다. Acenaphthene (Ace), anthracene (Anth), benzo(a)pyrene (BaP), benz(a)anthracene (BaA), benzo(b)fluoranthene (BbFt), benzo(k)fluoranthene (BkFt), chrysene (Chry), perylene (Per), phenanthrene (Phen), pyrene (Pyr) 및 fluoranthrene (Ft) 등을 정량분석 하였다. 이들 성분들의 검정선은 대략 0.15 ~166 ppb의 농도범위에서 직선관계를 보였으며, 0.999이상의 좋은 직선 상관계수를 보였다. 울산만의 해양 저질 토양 (sediment) 에 함유된 11종의 PAHs 총량은 68.8 ng/g ~ 324.4 ng/g의 농도범위로 함유되어 있었다. 또한 PAHs의 총량은 울산만의 안쪽으로 갈수록 증가하는 경향을 보였으며, 특히 Pyr과 BaA 등과 같은 4고리화합물의 함량비가 높았다.

Abstract : Determination of some PAHs in sediments at Ulsan bay has been carried out by extraction of the components into n-hexane followed by synchronous spectrofluorimetric technique. 11 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), perylene (Per), and pyrene (Pyr) in sediment samples were able to determine separately by synchronous spectrofluorimetry. Calibration curves for those components were linear for the concentration range of 0.15~166 ppb PAHs with the correlation factor of 0.9985 ~0.9999. The total amount of PAHs in sediments varied from 68.8 to 324.4 ng/g. The PAHs concentration was shown a tendency to increase from the outer bay to the inner basin as well the predominant contributors to the aromatic ring groups of the PAHs was 4-ring group.

★ Corresponding author
Phone : +82+(0)52-259-2341 Fax : +82+(0)52-259-2348
E-mail : ksyoo@mail.ulsan.ac.kr

Key words : Synchronous fluorescence spectrophotometry, PAHs, Sediments

1. 서 론

다환 방향족 탄화수소류 (polycyclic aromatic hydrocarbons, PAHs)는 두 개 이상의 방향족 고리가 접합되어 있는 유기화합물로써, 피부, 폐 또는 소화관을 통하여 인체에 흡수될 수 있는 환경오염 물질이다.¹ 또한, PAHs는 동물 실험 결과와 역학적 연구결과 발암성과 돌연변이성이 강한 물질로 보고되고 있다.^{2,4}

PAHs는 주로 화석연료의 불완전 연소, 가공과 산업 폐수, 석유의 누출 등과 같은 인위적인 오염원에 의하여 해양으로 유입되며,^{5,7} 물에 대한 용해도가 낮아 부유입자에 강하게 흡착되어 침강되므로 해양 저질토양에 농축된다.^{8,9} 수계에서 침강물에 흡착된 물질의 함량은 오염원을 추정하는 지표물질이 될 수 있으며, PAHs가 그 대표적인 보기이다.¹⁰ PAHs의 분포는 오염원과 유기물질의 연소온도에 따라서 다른 경향을 나타내므로 몇 가지 PAHs성분의 농도 비에 근거를 둔 분자 지표를 이용하면 PAHs의 발생원을 추적할 수도 있게 된다.¹¹

환경시료 중에 존재하는 PAHs는 종류가 매우 다양하고, 또한 미량으로 존재하기 때문에 이들 물질을 동시에 분리하여, 낮은 농도까지 검출할 수 있는 분석방법이 요구되고 있다. 가장 일반적인 PAHs의 분석방법은 기체 크로마토그래피/불꽃 이온화 검출법 (gas chromatography/ flame ionization detector, GC-FID), 기체 크로마토그래피/질량분석법 (gas chromatography/mass spectrometry, GC/MS),¹² 고성능 액체 크로마토그래피/형광 검출법 (high performance liquid chromatography/fluorescence detector, HPLC/FD)¹³ 등이 있다. PAHs는 형광 스펙트럼 특성이 물질마다 다르므로 형광 검출기를 이용하면 효과적으로 PAHs를 분리 정량 할 수 있게 된다. 그러나 크로마토그래피법은 다량의 유기용매가 필요하고, 분석시간이 오래 걸리며, 복잡한 전처리 과정을 거치는 등의 단점을 가진다 할 수 있다.

1971년 Lloyd¹⁶에 의해 소개된 동시 형광분광법은 들뜸 파장과 방출 파장을 일정한 에너지 간격($\Delta\lambda$)을 두고 동시에 주사하는 방법으로써, 동시 형광스펙트럼은 폭이 좁은 봉우리를 나타내기 때문에 기존의 형광분광법에 비하여 선택성과 분해능이 월등하게 우수하다.

Vo-Dinh 등¹⁷도 전처리 과정 없이 동시 형광분광법으로 액화 석탄 중의 6가지 PAHs를 규명하고 정량 분석하였다.

미분 분광법은 분석방법의 선택성을 증가시키기 위하여 분석화학에서 사용되는 수학적 기술 중의 하나이다. 1974년 Green과 O'Haver¹⁸는 처음으로 발광분광법에 2차 미분법을 적용시켰고, John과 Soutar¹⁹는 동시 형광분광법과 2차 미분법을 결합시키면 스펙트럼의 감도를 향상시킬 수 있다고 밝혔다.

본 연구에서는 2차 미분 동시 형광 분광광도법을 이용하여 16종의 PAHs 혼합물에서 개별 성분을 분리 정량분석 할 수 있는 최적의 조건을 조사하고, 해양 저질토양에 함유되어 있는 PAHs 화합물의 함량을 동시에 정량 분석한다.

2. 실험

2.1. 기기

본 연구에서 사용한 fluorescence spectrophotometer는 Varian co.(USA)의 Cary Eclipse fluorescence spectrophotometer로서 Xe-광원과 1 cm × 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. 시약

사용된 PAHs 표준용액은 16종 PAHs 화합물의 농도가 각각 100 ppm(AccuStandard co., USA)인 것을 사용하였으며, PAHs 혼합표준용액은 acetonitrile 용매를 사용하여 필요시마다 단계적으로 희석하여 사용하였다. 각각의 PAHs 성분들에 대한 fluorescence spectrum을 조사하기 위하여 사용한 개별 성분들은 TCI co.(Japan)와 Sigma-Aldrich co.(USA)에서 제조한 특급 시약을 구입하여 사용하였다. 실험에 사용한 acetonitrile과 n-hexane은 모두 Burdick & Jackson co.(USA)의 HPLC 급 시약을 사용하였다.

2.3. 시료 채취

본 연구에서는 해양 저질토양 중의 PAHs 분포와 농도를 조사하기 위하여 태화강 하구의 울산만 지역 중 10개의 지점을 선정 한 후, 2002년 7월에 해양 저질토양을 채집하였다. 시료 채취 지점은 Fig. 1에 나타내었다. 시료는 채니기 (bottom sampler, 採泥器)를 이용하여 해양 저질 토양의 표면층 (0~5 cm)을 채취한 뒤에 밀봉하여 운반하였다. 채취한 시료는 실온에서 일주일동안 풍건한 후, 자갈과 조개껍질 등과 같은 이물질을 제거한 다음에 막자사발에 넣고 곱게 갈아서 0.297 mm 표준망체로 걸러서 사용하였다.

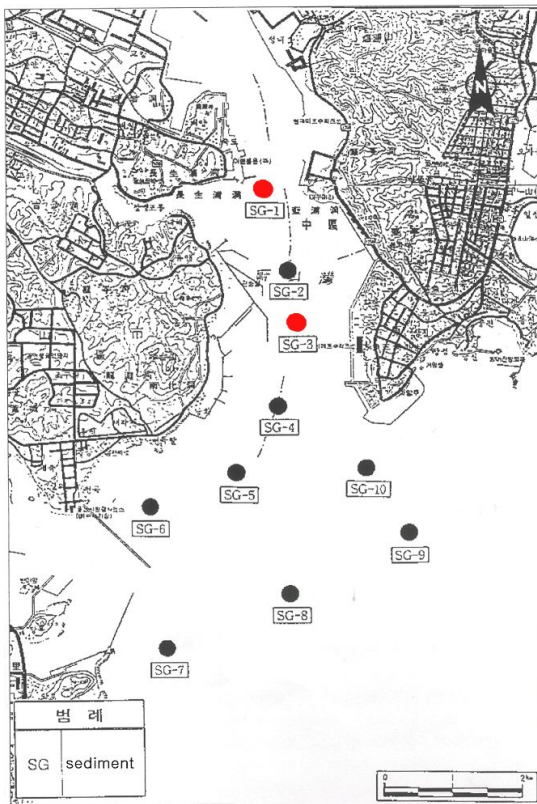


Fig. 1. Sampling stations in Ulsan Bay.

2.4. 시료 전처리

약 100 g의 시료를 0.1 mg까지 정확하게 칭량하여, Soxhlet 장치의 추출기에 넣고, 220 ml의 n-hexane을 사용하여 시료 중의 PAHs를 최대한 추출하였다. 추출 용매의 가열 온도는 가열 탕재를 이용하여 조절하였으며, 용매가 추출기 속으로 20 mL/min의 속도로 이동하도록 조

절하면서 9시간 동안 추출하였다. 추출물은 evaporator로 10.0 mL로 농축한 다음에 동시 형광분광광도법으로 PAHs의 함량을 측정하였다.

3. 결과 및 토의

3.1. 동시형광분광광도법에 의한 동시형광스펙트럼

이중 결합이 있는 유기화합물이 에너지를 흡수하면 화합물 내의 π 결합이나 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 π 전자를 가지고 있는 benzene고리를 포함하는 화합물은 강한 형광을 나타내게 된다. 따라서 방향족 고리가 2개 이상 결합되어 있는 PAHs는 각 화합물의 고유한 형광파장에서 형광복사선의 세기를 측정하면 형광의 세기는 화합물의 농도에 비례하게 되므로 정량 분석할 수 있으며, 형광의 세기와 PAHs 화합물의 농도에 대한 식은 다음과 같다.²⁰

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

k : characteristic constant

c : concentration of analytical component

d : cell length

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

E_{sub} : normal emission function

그러나 고전적 형광 분광 광도법으로는 PAHs 혼합 용액에서 인접한 방출스펙트럼간의 간섭과 고농도에서의 형광파장의 red shift현상 등으로 인하여 분석이 불가능할 뿐만 아니라, 동일한 방출 파장을 가지는 성분들의 분리가 불가능하였다. 동시 형광분광 광도법은 들뜸파장과 방출파장간의 일정한 파장간격 $\Delta\lambda(\lambda_f - \lambda_{ex})$ 을 동시에 주사하는 방법으로서 고전적 형광분광법에서 얻을 수 있는 형광스펙트럼보다 좁은 봉우리를 가지고 있기 때문에 선택성과 분해능이 높은 장점을 가진다. 따라서, 형광 스펙트럼의 중첩으로 인하여 분석이 어려운 화합물들을 동시에 분석할 수 있게 된다.²¹

본 연구에서는 혼합용액에서 각 성분들을 정량하기 위한 최적의 $\Delta\lambda$ 를 구하기 위하여 200 nm에서 500 nm의 들뜸파장에서, 방출파장과 들뜸파장의 차이($\Delta\lambda$)를 0

Table 1. Optimum wavelength interval($\Delta\lambda$) for the determination of PAHs

Component	Wavelength, nm			Component	Wavelength, nm		
	λ_{ex}	λ_f	$\Delta\lambda$		λ_{ex}	λ_f	$\Delta\lambda$
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	Phenanthrene	292	367	75
Benzo[a]pyrene	387	402	15	Pyrene	334	384	50

nm에서 200 nm까지 5 nm의 간격으로 증가시키면서 동시형광분광 스펙트럼을 얻었다. 이와 같은 과정으로 선정된 각 성분들에 대한 최적의 $\Delta\lambda$ 와 들뜸파장과 형광파장을 Table 1에 수록해 놓았다.

동시 형광 분광광도법에 의한 방출스펙트럼은 들뜸 파장에 기록되며, 방출파장은 각각의 들뜸파장에서 $\Delta\lambda$ 만큼 더한 값이 된다. 즉, anthracene의 경우 $\Delta\lambda$ 가 20 nm일 때에 356 nm와 375 nm에서 두 개의 형광 특성 봉우리가 나타난다. 356 nm와 375 nm의 복사선에 의하여 anthracene의 π 전자가 π^* 로 전이된 뒤에 다시 π^* 에서 π 로 전이되는 형광파장은 $\Delta\lambda$ 20 nm만큼 더해진 376 nm와 395 nm에서 나타난다.

3.2. 슬릿나비의 선택

각 성분들이 서로 간섭하지 않고 정량에 이용할 수 있는 최적의 $\Delta\lambda$ 를 선택한 다음에 방출파장의 세기와 방출스펙트럼의 분해능을 향상시키기 위하여 들뜸파장과 방출파장의 슬릿나비를 조절하였다. 즉, 50 ppb의 anthracene 표준용액을 이용하여 $\Delta\lambda$ 20 nm에서 들뜸파장과 방출파장의 슬릿나비를 각각 1.5 nm, 2.5 nm, 5.0 nm 및 10.0 nm로 변화시키면서 동시형광스펙트럼을 얻었다. 들뜸파장과 방출파장의 슬릿나비가 좁을수록 형광의 세기는 감소하며 저 농도까지 분석을 할 수 없었으며, 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 정량하기 위하여 각 성분들이 서로 간섭하지 않고 분해능이 뛰어난 최적의 조건에서 각 성분들의 검정곡선을 작성하였다. 즉, 각각의 혼합물 0.05 g을 0.1 mg까지 정확하게 칭량하여 hexane에 녹인 다음에 100 mL의 부피 플라스크에 옮겨 표선까지 hexane으로 묽혀 500 ppm의 성분별 표준용액을 조제하였다. 혼합용액에서의 각 성분들을 정량하기 위하여 500 ppm의 표준용액을 묽혀서 0.5 ppb에서 250 ppb까지의 혼합용액을 조제하여 사용하였다.

Table 2. Calibration conditions for the PAHs by synchronous 2nd derivative spectrofluorimetry

Component	$\Delta\lambda$	Linear range, ppb	Correlative coefficient(r2)
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]anthracene ^s	100	0.48 ~ 80	0.9998
Fluoranthene	200	0.50 ~ 109	0.9999
Perylene	30	0.70 ~ 33	0.9996
Pyrene	50	0.37 ~ 162	0.9991
Phenanthrene	75	0.60 ~ 115	0.9992

^s: single component

들뜸파장과 방출파장의 슬릿너비는 각각 2.5 nm와 5.0 nm로 고정하였고, 검출기 광전증배관에 걸리는 전압은 800 V로 하였을 때 각 성분들의 정량범위와 상관 계수(r^2)를 Table 2에 수록하였다.

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 $\Delta\lambda$, 10 nm에서 300 nm의 들뜸파장에서 특성 동시형광 봉우리를 보였으나, 형광세기가 매우 약하여 정량 분석할 수 없었다. 또한, naphthalene은 $\Delta\lambda$, 100 nm에서 220 nm에서 특성 동시형광 봉우리가 나타나지만 fluorene의 봉우리와 겹쳐지므로 PAHs 혼합용액에서 fluorene과 naphthalene을 정량분석 할 수 없었다. Benzo[g,h,i]perylene은 120 nm의 $\Delta\lambda$ 일 때 300 nm에서 특성 형광봉우리가 측정되지만, 형광의 세기가 매우 약할 뿐만 아니라, benzo[b]fluoranthene의 형광봉우리와의 겹쳐지므로 정량 분석할 수 없었다.

10여 종의 PAHs 혼합용액에 존재하는 benz[a]anthracene, benzo[b]fluoranthene 및 benzo[k]fluoranthene의 이차 미분 동시 형광스펙트럼과 검정곡선을 Fig. 2에 나타내었다.

Anthracene은 $\Delta\lambda$, 20 nm에서 형광봉우리의 분해능과 감도가 우수한 356 nm와 372 nm의 형광봉우리를 나타내며, benzo[k]fluoranthene도 379 nm와 400 nm에서 두 개의 형광봉우리가 나타난다. 372 nm에서의 anthracene의 형광봉우리는 benzo[k]fluoranthene의 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 방해로 배제할 수 있었다.

Perylene은 $\Delta\lambda$, 30 nm에서 407 nm와 434 nm에서 두 개의 형광봉우리를 보였으며, benzo[k]fluoranthene은 362 nm에서 385 nm 사이에 봉우리너비가 매우 넓은 형광봉우리와 400 nm에서 형광우리 분리가 아주 우수한 형광봉우리가 나타났다. 따라서 $\Delta\lambda$, 30 nm에서 407 nm에서의 perylene의 형광봉우리는 benzo[k]fluoranthene의 영향으로 인하여 정량분석에는 이용할 수 없었으며, 407 nm에서의 형광봉우리보다 감도가 우수한 434 nm에서의 형광봉우리를 이차 미분하므로써 혼합물 중의 perylene을 benzo[k]fluoranthene의 영향을 최소화하면서 정량분석할 수 있었다.

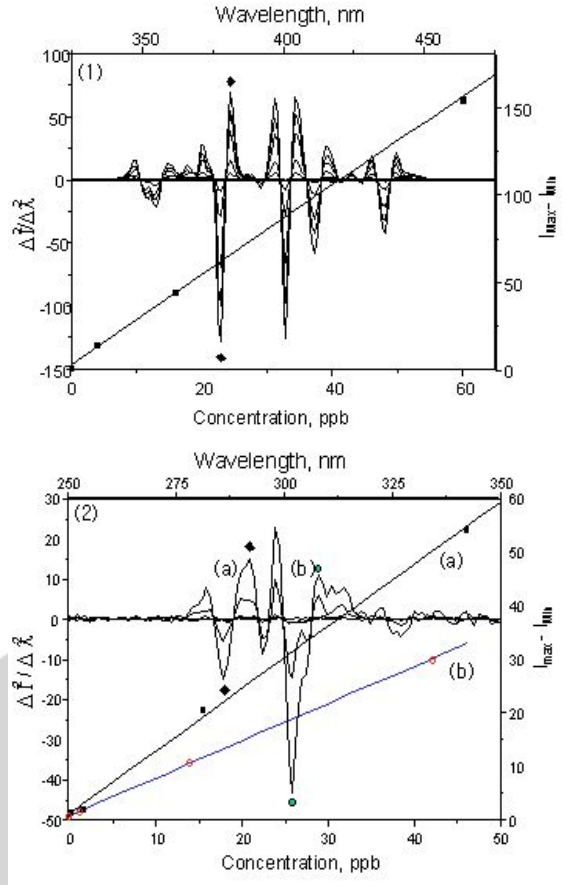


Fig. 2. 2nd Derivative synchronous fluorescence spectra and calibration curves of two compounds in mixed solution.

- (1) benzo[k]fluoranthene,
- (2) (a)benzo[a]anthracene, and (b)benzo[b]fluoranthene

Benzo[k]fluoranthene은 $\Delta\lambda$, 25 nm에서 378 nm와 401 nm의 형광봉우리를 나타내었으며 anthracene과 perylene의 경우에도 각각 353 nm와 373 nm, 411 nm와 436 nm의 형광봉우리를 보였다. 그러나 anthracene과 perylene의 형광세기는 benzo[k]fluoranthene보다 현저히 감소하고 형광봉우리의 분해능도 불량했다. 따라서, $\Delta\lambda$, 25 nm에서 378 nm의 형광봉우리를 이용하면 anthracene과 perylene의 영향을 최소화하여, 혼합물 중의 benzo[k]fluoranthene을 정량분석할 수 있었다.

Benzo[a]anthracene, benzo[b]fluoranthene 및 dibenz[a,h]anthracene은 $\Delta\lambda$, 100 nm일 때, 각각 286 nm, 301 nm 및 296 nm의 형광봉우리를 나타냈으며, 단일 성분으로

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 분석이 곤란함을 알 수 있었다. 또한, benz[a]anthracene은 0.14~42 ppb의 농도범위에서 분석이 가능하였다. Benzo[b]fluoranthene이 단일성분으로 존재할 경우에는 이차 미분 동시 형광봉우리의 최대파장과 최소파장이 각각 304 nm와 301 nm였으나, 혼합용액에서는 최대파장이 308 nm로 장파장쪽으로 약간 이동하였다. 혼합용액에서 benzo[b]fluoranthene의 정량 가능범위는 0.15~46 ppb로서 다소 좁은 검량선 범위를 보였다.

3.4. 울산만 해양 저질토양 중의 PAHs의 함량

울산만 저질토양 중의 PAHs의 분포와 농도를 조사하기 위하여 2002년 7월 10개 지점을 선정하여 시료를 채취한 후, soxhlet 장치를 이용하여 n-hexane 용매로 PAHs를 추출하여 이차 미분 동시 형광 분광광도법으로 각 성분 함량을 분석하였다.

울산만의 해양 저질토양에 함유된 acenaphthene을 포함한 11종의 PAHs 화합물의 총량은 68.8 ng/g ~ 353.3 ng/g 농도 범위로 포함되었음을 알 수 있었으며 이를 Table 3에 수록하였다. SG-3지점에서 PAHs의 농도는 353.3 ng/g으로 가장 높았으며, 울산만 연안 가까이 위치한 SG-1지점도 270.4 ng/g으로 높은 농도로 검출되었다. 울산만 내부에서 태화강의 중심부 쪽에 위치하고 있는 SG-1에서 SG-4 지점의 평균 농도는 242.5 ng/g이고, 바깥쪽에 위치한 SG-5에서 SG-10 지점의 평균 농

도는 143.7 ng/g으로 울산만의 안쪽으로 갈수록 PAHs의 오염정도가 증가하는 경향을 보였다. 이것은 울산만 안쪽에 위치할수록 하천수나 산업폐수의 유입에 의한 영향을 직접 받게 되는 것으로 사료된다.

IARC에서 유력한 인체 발암물질로 2A 그룹으로 분류하고 있는 benzo(a)pyrene은 모든 지점에서 7.1 ~ 45.4 ng/g의 농도 범위에서 검출되었다. 또한 benzo(a)anthracene은 SG-9와 SG-10 지역에서는 검출되지 않았으며, benzo(k)fluoranthene과 acenaphthene은 모든 지역에서 검출되지 않거나 0.1 ppb 이하의 흔적량 수준으로 함유되어 있었다.

Moon 등²²은 2000년 11월 채취한 시료를 동결건조한 다음에 soxhlet 장치에서 toluene으로 20 시간 동안 추출한 후에 clean-up과정을 거친 후 GC/MS SIM 방법으로 울산항구의 해양 저질토양 중에서 US-EPA에서 규정하고 있는 16종의 PAHs를 분석하였다. 16종의 PAHs 총함량은 건조된 질량을 기준으로 산출하였으며, 지점에 따라서 14 ~ 7,108 ng/g의 농도범위로서 보고한 바 있다.

본 연구에서는 검출되지 않은 acenaphthene과 benzo(k)fluoranthene이 Moon 등²²의 실험에서는 각각의 평균 함유량이 13.9 ng/g과 54.3 ng/g이었으며, chrysene과 fluoranthene의 농도도 본 연구에서보다 월등히 많은 양이 함유되어 있는 것으로 보고되어 있다. 본 연구에서 산출한 PAHs의 함량은 수분을 포함한 시료의 전체 질량을 기준으로 하였으며, 시료의 수분함량은 7.2 ~ 22.7%범위였다. Moon 등에 의한 PAHs 함량과 차이를 보이는 것은 시료의 채취시기와 PAHs 함량 산출에 있어서 시료의 질량 기준을 달리하였기 때문인 것으로 사

Table 3. PAHs concentration in sediment

Station	Concentration(ng/g)											
	BaP	Anth	Pery	Phen	Ace	Chry	Ft	Pyr	BaA	B[b]Ft	B[k]Ft	Sum
SG -1	37.0	7.1	41.5	13.4	Tr	Tr	1.1	105.6	33.6	31.1	ND	270.4
SG -2	7.1	6.6	11.8	17.2	Tr	Tr	0.5	60.5	17.1	15.1	ND	135.9
SG -3	45.4	24.9	67.9	16.1	Tr	1.1	1.1	153.8	28.5	14.5	ND	353.3
SG -4	19.3	12.4	16.5	8.7	Tr	0.2	0.5	134.2	18.6	ND	ND	210.4
SG -5	17.7	16.0	23.1	18.9	Tr	0.3	0.7	113.7	18.6	10.0	ND	219.0
SG -6	19.2	10.0	20.2	24.5	ND	2.6	2.3	ND	10.1	7.1	ND	96.0
SG -7	12.0	7.9	12.2	19.6	Tr	0.7	0.7	19.1	5.8	ND	ND	78.0
SG -8	9.4	20.2	10.9	49.9	ND	1.6	1.7	95.9	20.9	9.5	ND	220.0
SG -9	18.7	9.8	14.9	22.0	Tr	2.3	1.3	ND	ND	ND	ND	69.0
SG -10	11.3	10.4	14.3	22.5	Tr	1.8	1.4	118.8	ND	ND	ND	180.5

료된다.

울산만 연안의 해양 저질토양에 함유되어 있는 PAHs를 방향족 고리수에 따른 함량을 백분율로 환산하여 Fig. 3에 나타내었다. 해양 저질토양의 오염물질은 주로 benzo(a)pyrene, benz(a)anthracene, benzo(b)fluoranthene, perylene 및 pyrene과 같이 고리가 4개에서 5개인 분자량이 큰 물질들이었으며, 고리가 3개인 acenaphthene, anthracene 및 phenanthrene 보다 높은 비율로 함유되어 있었다. 이는 고리수가 많을수록 친유성과 소수성이 크기 때문에, 수계에 PAHs가 유입이 되면 고리수가 많은 화합물이 침강물에 더 강하게 흡착될 뿐만 아니라, 흡착된 후에도 유리되지 않고 침강물에 존재하기 때문인 것으로 사료된다.

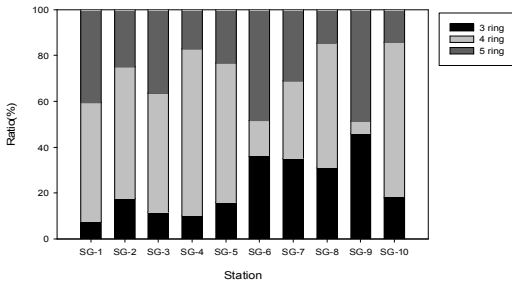


Fig. 3. Contribution of aromatic ring groups in sediment.

4. 결 론

동시 형광 분광광도법을 이용하여 울산만 연안 해양 저질토양중의 PAHs를 n-hexane용매로 추출하여 11종의 PAHs, 즉 acenaphthene(Ace), anthracene(Anth), benzo(a)pyrene(BaP), benz(a)anthracene(BaA), benzo(b)fluoranthene(BbFt), benzo(k)fluoranthene(BkFt), chrysene(Chry), perylene(Per), phenanthrene(Phen), pyrene(Pyr) 및 fluoranthrene(Ft) 등의 함량을 정량 분석 하였다.

각 PAHs의 최적 동시 형광 스펙트럼을 조사한 결과 Anth, BkFt, BaP, Pyr, Per, Phen 및 Ft의 최적 Δλ는 각각 20 nm, 25 nm, 15 nm, 30 nm, 50 nm, 70 nm 및 200 nm 였으며, Ace과 Chry은 95 nm에서 BbFt, BaA은 100 nm에서 형광 세기와 분해능이 가장 우수하였다. Anth, benz(g,h,i)perylene(BghiPer), fluorene(Fl) 및 naphthalene(Naph)은 각각 Δλ 100 nm, Δλ 120 nm, Δλ 10 nm 및 Δλ 100 nm에서 특성 형광봉우리를 나타내었지만, DahA,

BghiPer 및 Naph은 다른 성분과 인접한 파장에서 형광을 보였으며, 정량분석에 부적합함을 알수 있었다. Ft은 형광세기가 매우 약하여 정량 분석에는 이차 미분 동시 형광 분광광도법을 이용할 수 없었다. 또한 acenaphthylene은 어떠한 조건에서도 형광 특성을 나타내지 않았다. 동시 형광 분광광도법으로 각 성분들의 검정선을 작성한 결과 정량범위는 다음과 같았다.

이차 미분 동시 형광 분광광도법을 이용하여 울산만 해양 저질토양 중의 PAHs를 정량 분석한 결과, 11종의 PAHs 화합물의 총량이 68.8 ng/g ~ 353.3 ng/g의 농도 범위에서 검출되었으며, 울산만과 태화강 하류의 안쪽에 위치한 지점이 만의 외측지점보다 PAHs의 농도가 높았다. 검출된 PAHs의 고리수가 4개와 5개인 화합물이 고리수가 3개인 화합물보다 많았으며, 이것은 고리수가 많을수록 침강물에 더 단단히 흡착되어 해저토에 안전하게 존재할 수 있음을 의미하는 것으로 사료된다.

참고 문헌

1. M. A. Rodrigues, R. C. Tena, and F. J. G. Montelongo, *Chromatographia*, **50**, 235(1999)
2. A. Eschenbach, M. Kastner, R. Bierl, G. Schaefer and B. Mahro, *Chromosphere*, **28**, 683(1994).
3. A. Saber, G. Morel, L. Paturol, J. Jarosz, M. M. Bouyer and M. Vial, *Fresenius J. Anal. Chem.*, **399**, 716(1991).
4. G. Grimmer and H. Brune, *J. Natl. Cancer Inst.*, **78(5)**, 935(1987).
5. S. G. Wakeham, C. Schaffner and W. Giger, *Geochem. Cosmo. Acta.* **44**, 403(1980)
6. R. A. Hites, R. E. LaFlamme and J. W. Farrington, *Sci.*, **198**, 829(1977)
7. H. Pettersen, C. Naf and D. Broman, *Mar. Pollut. Bull.* **34**, 85(1997)
8. P. Baumard, H. Budzinski, Q. Michon, P. Garrigues, T. Burgeot and J. Bellocq, *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, **47**, 77(1998)
9. R. J. Law, and J. L. Biscaya, *Mar. Pollut. Bull.* **29**, 235(1994)
10. M. Heit, Y. Tan, C. Klussek and J. C. Burke, *Geochem. Cosmo. Acta.* **43**, 1847(1981)

11. J. C. Colombe, E. Pelletier, C. Brochu, M. Khalil and J.A. Catoggio, *Environ. Sci. Technol.* **23**, 888(1989)
12. W. Lee, J. E. Hong, S. J. Park, H. S. Pyo and I. H. Kim, *Korean Anal. Sci. & Tech.* , **11(5)**, 321(1998)
13. H. S. Pyo, J. E. Hong, K. J. Lee, S. J. Park and W. Lee, *Korean Anal. Sci. & Tech.* , **13(4)**, 453(2000).
14. E. L. Inman, Jr., and J. D. Winefordner, *Anal. Chem.* , **54**, 2018(1982).
15. M. J. Nieva-Cano, S. Rubio-Barrisi, and M. J. Santos-Delgado, " Determination of PAH in *Analyst*, **126**, 1326(2001).
16. J. B. F. Lloyd, *Nature Phys. Sci.*, **231**, 64(1971).
17. T. Vo-Dinh and P. R. Martinez, *Anal. Chim. Acta*, **1**, 109(1981)
18. L. Green and T. C. O Haver, "Derivative luminescence spectrometry", *Anal. Chem.* , **46**, 2191(1974).
19. P. John and I. Soutar, *Anal. Chem.* , **48**, 520(1976)
20. L. Y. Wang, Y. Y. Zhou, L. Wang, C. Q. Zhu, Li Y. X. and F. Gao, *Anal. Chim. Acta*, **466**, 87(2002).
21. J. J. Santana Rodriguez, J. Hernandez Garcia, M. M. Bernal Suarez, and A. B. Martin-Lazaro, *Analyst* , **118**, 917(1993).
22. Hyo-Bang Moon, Hee-Gu Chio, Sang-Soo Kim and Pil-Yong Lee, *Environ. Sci.*, **10**, 113(2001)