

차량용 폐윤활유에 함유된 다환 방향족 탄화수소 (PAHs)의 분석

유광식* · 정지영 · 정선이 · 우상범
울산대학교 자연과학대학 화학생명과학부
(2003. 6. 18 접수, 2003. 8. 5 승인)

Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in used lubricating car oils

Kwang-Sik Yoo,* Ji-Young Jyoung, Seon-Yi Jeong, and Sang-Beom Woo
School of chemistry and biological science, University of Ulsan
(Received Jun. 18, 2003, Accepted Aug. 5, 2003)

요 약 : 본 연구에서는 동시 형광분광법과 GC/FID법을 이용하여 폐윤활유 시료 중의 PAHs를 acetonitrile 용매로 추출하여 정량분석 하였다. 동시 형광분광법을 이용하여 7종의 PAHs, 즉 acenaphthene (Ace), anthracene (Anth), benzo(a)pyrene (BaP), chrysene (Chry), phenanthrene (Phen), fluoranthrene (Fl) 및 perlyrene (Per)을 분석하였다. 이들 성분의 검정선은 모두 0.4~166 ppb(상관 계수; 0.9985~0.9999)의 범위에서 직선을 보였다. 다른 8종의 PAHs를 GC법으로 분석하기 위한 검량선은 10.0 ppm 표준용액을 사용하였고, split ratio를 10에서부터 100까지 변화시킬 때에 발생하는 peak 면적을 이용하여 작성하였다. 검출감도는 동시 형광분광법이 GC법보다 적어도 100배 이상 우수하였다. 폐윤활유 시료 중의 총 PAHs 함량은 LNG(버스)와 LPG(택시)의 폐윤활유에서 각각 5.5 ng/g과 10.5 ng/g의 수준으로 검출되었으며, 가솔린을 사용하는 일반승용차, 경유를 사용하는 승합차 및 트레일러의 폐윤활에서 각각 92.2 ng/g, 92.6 ng/g 및 130.3 ng/g 등이 측정되어 경유를 사용하는 대형트레일러에서 가장 많은 양이 발생됨을 알 수 있었다.

Abstract : Determination of some PAHs in used engine oils have been carried out by extraction of the components into acetonitrile followed by GC/FID and synchronous spectrofluorimetric technique. 7 PAHs, such as acenaphthene (Ace), anthracene (Anth), benzo(a)pyrene (BaP), chrysene (Chry), phenanthrene (Phen), fluoranthene (Ft), and perlyrene (Per) in used engine oil sample were able to determine separately by synchronous spectrofluorimetry. Calibration curves for those components were linear for the concentration range of 0.4~166 ppb PAHs with the correlation factor of 0.9985~0.9999. The peak areas produced by GC/FID split ratio program were used for the calibration curves of the other 8 PAHs. Detection sensitivity of the synchronous spectrofluorimetry seems to be 100 times more

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

sensitive than GC/FID method. The total amount of PAHs in the used engine oil were 5.5 ng/g for LNG (bus), 10.5 ng/g for LPG(taxi), 92.2 ng/g for gasoline-passenger car, and 130 ng/g for diesel trailer, respectively.

Key words : Synchronous Fluorescence Spectrometry PAHs (polycyclic aromatic hydrocarbons), Used lubricating oil

1. 서 론

다환 방향족 탄화수소 (polycyclic aromatic hydrocarbons, PAHs)는 분자 내에 방향족 고리를 2개 이상 가지고 있으며, 이중결합을 이루는 π -전자가 고리 내부에서 비편재화된 구조로 존재하는 안정한 화합물이다. PAHs 성분들은 약 200여종이 알려져 있으며, 많은 성분들이 동물 실험에서 발암성과 돌연변이성을 유발하는 물질로 확인되었다.^{1,4} IARC (International Agency for Research on Center) 등^{5,6}에서는 발암 물질들을 등급별로 각각 Group 1, 2A, 2B, 3, 및 4의 5단계로 구분하고 있으며, benzo[b]fluoranthene과 benzo[k]fluoranthene은 인체에 대한 유력한 발암 물질인 group 2A에 속하며, benzo(a)pyrene, chrysene, fluorene 등을 포함한 다수의 성분들이 발암 가능 물질인 group 2B에 분류되어 있다. PAHs 성분들은 비극성 물질이며, 피부, 폐, 및 소화기관등을 통하여 인체에 흡수될 수 있다. 미국 EPA⁷ 및 ASTM⁸등에서는 PAHs 성분들 중에서 16종의 성분을 중점 관리 물질로 지정하고 있다. PAHs는 천연 유기화합물이나 합성 탄소 화합물의 불완전 연소 과정에서 주로 발생하며, 주요 이동 배출원은 각종 차량의 배출가스이며, 고정 배출원으로는 중저온 소각설비, 간이스각로, 폐윤활유의 누출 등으로 보고되어 있다.⁹ 대기질에 배출된 PAHs 성분들은 자외선, 오존 및 공기 중에 존재하는 금속의 촉매 작용 등에 의해서 분해되어 자연 정화되지만, 최근 산업의 급속한 발달과 생활 수준의 향상 등으로 인하여 자동차의 보유율이 높아지고, 난방 등으로 인한 연료의 연소 등을 통하여 배출량이 증가하면서 자연 정화능력이 약화됨에 따라 이들 PAHs 성분들로 인한 오염 정도가 가속되고 있는 실정이다. 토양이나 도로변 인근 지역의 대기에서 오염도가 증가하는 경향이 나타나고 있으며, 강우 등에 의해서 인근 지역의 지하수, 하천 등으로 유입되어 수질에도 오염을 가중시키고 있다. 일반적으로 윤활유는 잠재적인 PAHs의 발생원으로 작용되고 있

며, 디젤엔진 등의 내연기관으로부터 미연소 연료 및 연료생성물 중의 PAHs 일부가 윤활유에 축적되기도 한다.

PAHs의 분석 방법으로는 GC-FID법과 HPLC법 등이 권장되고 있으며,¹⁰ SIM 방법에 의한 GC-MSD¹¹ 및 형광분광법(fluorescence spectroscopy, FS)를 이용한 분석법 등이 보고된 바 있다.¹²

GC-FID법을 이용하여 PAHs를 분리할 수 있는 비극성 모세관 컬럼이 개발되어 있으며, 동시 분석이 가능한 반면에 검출한계가 높기 때문에, 흡착관, purge & trap, solvent extraction, microwave digestion등과 같은 일련의 과정을 통하여 시료를 사전 농축하여 분석하고 있는 실정이다. HPLC법은 특정 파장의 흡광도를 측정함으로써, 방해성분의 영향을 감소시킬 수 있으며, 동시 분석이 가능하지만 GC에서와 같이 극미량성분 분석이 곤란하거나 분석 비용이 고가인 단점이 있다.¹³

E. L. Inman등¹²은 형광분광법을 이용한다면 경제적인 뿐만 아니라 GC, HPLC 등과 같이 복잡한 전처리 과정 없이 분석할 수 있었다고 보고한 바 있다. 그러나 PAHs 성분들 간의 간섭, 고농도에서의 형광 파장의 red shift 현상 등으로 인하여 선택성은 낮게 된다.

본 연구에서는 US-EPA의 규정성분인 16종의 PAHs에 대하여 GC-FID법과 synchronous fluorescense spectroscopy (SFS) 기법을 이용하여 표준용액에 대한 검출한계, 재현성 등을 비교해보고, 이들 방법들을 이용하여 차량용 폐윤활유 중에 포함되어 있는 PAHs의 종류와 함량을 분석해 보았다.

2. 실험

2.1. 기기 및 시약

본 연구에서 사용한 gas chromatograph는 split/splitless injector와 FID detector가 장착된 Hewlett Packard (HP, USA) 사의 HP6890 GC에 capillary column (CP Sil-8-CB Low Bleed/MS, L 30 m × ID 0.25 mm ×

T0.25 μ m) (Varian, USA)을 연결하여 PAHs의 성분 분석에 사용하였으며, chromatogram은 HP 3396 series III integrator를 사용하여 수집하였다. GC/FID에서 분리된 각 peak들의 성분확인을 위하여 HP5890II (HP, USA)에 mass selective detector (HP 5971A MSD)를 연결한 다음 GC/FID의 실험에서와 동일한 컬럼과 분리조건으로 mass spectrum을 조사하였다.

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

폐윤활유 중의 PAHs를 정량분석하기 위하여 시료는 차량의 종류와 배기량에 따라서 각각 11개의 그룹으로 분류하고, 총 27종을 수집하였다. 각각의 시료를 약 100 ml의 부피가 되도록 삼각플라스크에 분취한 뒤에 무게를 0.1 mg까지 정확하게 칭량하였다. 시료가 담긴 삼각플라스크에 25 ml의 acetonitrile을 첨가시키고 초음파 발생기로서 20분 동안 추출한 다음에 상층액을 100 ml의 부피플라스크에 조집하여 옮겨 넣었다. 이 과정을 3회 이상 반복하여 모두 합하고 최종부피가 100 ml가 되도록 acetonitrile을 이용하여 표선까지 묽힌 다음에 동시 형광분광법과 GC/FID법으로 PAHs를 정량분석하였다

2.2. 시약

16종 PAHs 표준용액은 US-EPA M8310에서 제시한 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 spectrum을 조사하기 위하여 사용한 개별성분들은 TCI co.(Japan)에서 제조한 특급의 시약을 구입하여 사용하였다. 실험에 사용한 acetonitrile과 n-Hexane은 모두 Burdick & Jackson co. (USA)의 HPLC급 시약을 사용하였다. 또한 GC/FID (GC/MSD)법으로 PAHs를 정량분석하기 위하여 Sigma Aldrich co.(USA)의 phenanthrene-d₁₀ 또는 chrysene-d₁₂를 내부표준물질로 사용하였다.

3. 결과 및 토의

3.1. GC-FID에 의한 PAHs의 분석

GC를 이용한 PAHs의 분리 및 분석 방법은 US-EPA, 일본 후생성 등에서 제안한 방법으로 많은 연구자들이 연구하여 보고한 바 있다. 본 연구에서는 PAHs 전용 컬럼 (CP-Sil 8 CB low bleed/MS, Varian, USA)을 사용하여 16종의 PAHs 성분들을 분리할 수 있는 조건을 결정하고 환경 시료에 적용하기 위한 최적조건을 적용시킨 결과 Fig. 1에서와 같은 크로마토그램을 얻을 수 있었다. Fig. 1은 각각 5단계의 온도 프로그래밍에 의해서 분리한 크로마토그램으로써, 1단계에서는 150 $^{\circ}$ C에서 4분 동안 He carrier gas를 1 ml/min의 속도로 흘려주면서 용매 및 환경 시료에 존재하는 VOCs 성분들의 봉우리를 naphthalene로부터 분리시켰다. 2단계~5단계의 온도 프로그래밍은 각각의 성분들의 분리능을 향상시키기 위하여 150 $^{\circ}$ C에서 4분동안 유지한 다음에 20 $^{\circ}$ C/min의 속도로 승온시켜 270 $^{\circ}$ C에서 6분을 유지하였다. 그리고 다시, 15 $^{\circ}$ C/min의 속도로 승온하여 285 $^{\circ}$ C에서 15분 동안 유지시켜서 모든 성분들의 chromatogram을 얻을 수 있었다.

GC/FID법을 이용하여 16종의 PAHs 성분들 중에서 11가지 성분들을 정량분석할 수 있었으며, acenaphthalene (Ace), acenaphthylene (Acl), fluorene (Fl), phenanthrene (Phen), anthracene (Anth) 및 fluoranthene (Ft)은 0.1~0.91 ng범위에서 0.997이상의 좋은 상관계수를 나타내었으며, naphthalene (Naph), benz(a)anthracene (BaA),

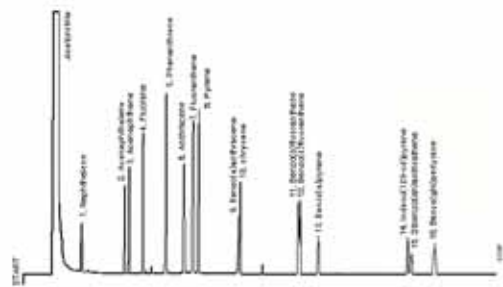


Fig. 1. Gas chromatogram of 16 PAHs (10 ppm) obtained by FID [Condition: carrier gas; He, 1 ml/min, split ratio ; 1:20, injector temp.; 250 $^{\circ}$ C, detector temp.; 300 $^{\circ}$ C, oven temp. programmed, flow rate; He, 20 ml/min]

benzo(a)fluoranthene (BaFt), pyrene (Pyr) 및 benzo(a)pyrene (BaP)은 0.1~0.45 ng의 범위에서 0.978이상의 상관 계수를 나타내었다.

그러나, 본 연구에서는 감도 등을 고려하여 Naph, Acl, Fl, Pyr, BaA, BbFt, BkFt 및 DahA 등의 9가지 항목만을 GC/FID법으로 분석하였다.

3.2. 동시 형광분광분석법에 의한 PAHs의 분석

일반적으로 사용되는 형광 분석법은 고정된 들뜸 파장을 시료에 조사한 다음에 일정한 파장영역에서 방출되는 방출 스펙트럼을 측정하는 방법으로서 동일한 방출 파장을 가지는 두 성분들의 분리 정량에는 부적절하였다. 동시 형광분광법(synchronous fluorescence spectroscopy, SFS)는 들뜸 파장(λ_{ex} , 슬릿나비: 2.5 nm)과 방출 파장(λ_f , 슬릿나비: 5.0 nm)을 일정한 에너지 간격($\Delta\lambda$)을 두고, 동시에 주사하면서 방출 스펙트럼을 조사함으로써, 기존의 형광 분석법과는 전혀 다른 정보를 얻을 수 있게 된다.

본 연구에서는 각각의 PAHs 성분들에 대하여 고유한 $\Delta\lambda$ ($\lambda_f - \lambda_{ex}$)를 적용하여 Table 2에 정리한 조건으로 이들 성분들을 정량 분석하였다. Fig. 2는 $\Delta\lambda = 95$ nm를 적용하였을 때에 200 nm에서 500 nm의 들뜸 파장 범위를 240 nm/s의 속도로 주사하여 얻은 스펙트럼을 나타낸 것이다. Fig. 2의 형광방출 스펙트럼은 들뜸 파장에 대한 형광방출 스펙트럼으로서 각 성분들의 형광 방출 파장은 들뜸 파장(λ_{ex})에 $\Delta\lambda$ 값을 더한 파장이 형광방출 파장(λ_f)이 된다. 동일 조건에서 10종의 PAHs 성분들 중에 acenaphthene과 chrysene은 각각 $\lambda_{ex}/\lambda_f = 227$ nm/322 nm과 267 nm/362 nm에서 특성 방출 형광파장을 얻을 수 있었으나, 다른 성분들은 이 조건에서는 형광파장을 방출하지 않았다. 따라서 $\Delta\lambda = 95$ nm의 값을 적용하면 여러 가지 PAHs 성분들이 존재하는 혼합물 내에서 acenaphthene과 chrysene만을 선택적으로 분석할 수 있었다.

Acenaphthene과 chrysene은 각각 phenanthrene과 pyrene, anthracene과 fluoranthene에 의하여 형광방출 파장이 겹치는 것처럼 보이지만, 형광방출 스펙트럼을 이차 미분하면 phenanthrene, pyrene, anthracene 및 fluoranthene의 형광방출세기는 소멸시킬 수 있으므로 다른 PAHs 성분들에 의한 방해를 최소화시킬 수 있었다. 또한 perlyene은 $\Delta\lambda = 30$ nm에서 형광 방출선의 감도가 우수하였으며, $\Delta\lambda = 30$ nm에서 $\lambda_{ex} = 434$ nm,

$\lambda_f = 464$ nm 파장을 이용하여 정량분석을 수행할 수 있었다.

Fluoranthrene, benzo[a]pyrene, perylene, anthracene, phenanthrene, 및 naphthalene 등도 각각의 들뜸 파장을 조절하여 synchronous method를 사용하면 Table 1에서 나타낸 바와 같이 방해 성분의 영향 없이 특정 방출 파장을 선택적으로 얻을 수 있었다.

또한, ppb 수준의 저농도 PAHs를 정량분석하기 위하여 형광의 세기는 800 V의 전압이 걸려있는 광전증배관에 의하여 검출하였다.

Table 1. Relation between excitation and emission wavelengths of 7 PAHs

Components	Wavelength, nm		Components	Wavelength, nm	
	λ_{ex}	λ_f		λ_{ex}	λ_f
Acenaphthene	227	322	Fluoranthene	287	487
Anthracene	356	376	Perylene	434	464
Benzo[a]pyrene	387	402	Phenanthrene	292	362
Chrysene	267	362			

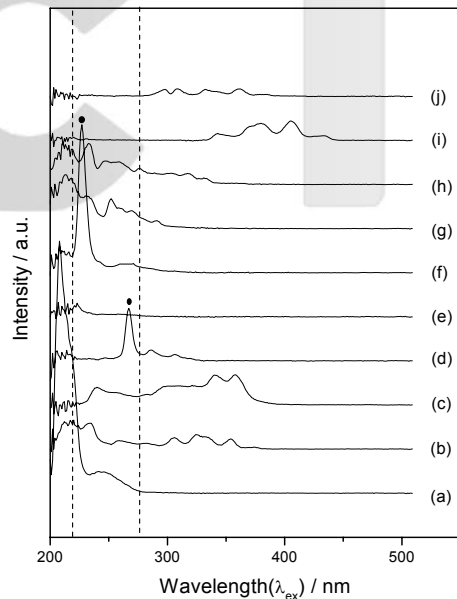


Fig. 2. Synchronous fluorescence spectra of PAHs (100 ppb) at $\Delta\lambda$, 95 nm in acetonitrile. (a) fluorene, (b) anthracene, (c) fluoranthene, (d) chrysene, (e) naphthalene, (f) acenaphthene, (g) phenanthrene, (h) pyrene, (i) perylene, and (j) benzo[a]pyrene.

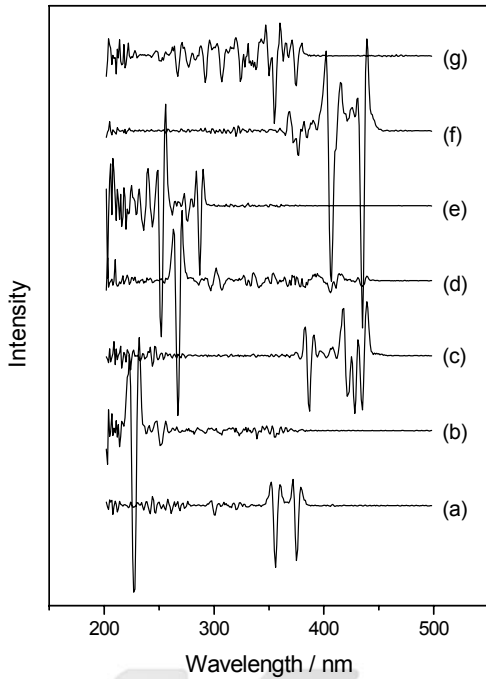


Fig. 3. 2nd-Derivative fluorescence spectra of 7 PAHs (100 ppb). (a) anthracene ($\Delta\lambda$, 20 nm), (b) acenaphthylene ($\Delta\lambda$, 95 nm), (c) benzo[a]pyrene ($\Delta\lambda$, 15 nm), (d) chrysene($\Delta\lambda$, 95nm), (e) fluoranthene ($\Delta\lambda$, 200 nm), (f) perylene ($\Delta\lambda$, 30 nm), and (g) phenanthrene ($\Delta\lambda$, 70 nm).

7종의 PAHs 성분들이 각각 100 ppb의 농도로 혼합되어 있는 표준용액 중의 각 성분들을 정량분석하기 위한 $\Delta\lambda$ 에서 방출 스펙트럼을 2차 미분하면 Fig. 3과 같은 미분 봉우리들을 얻을 수 있었다. Fig. 4는 $\Delta\lambda$ 에서 혼합용액 중의 각 성분들의 농도에 방출 파장을 개별 성분별로 나타낸 것으로서 농도가 증가하면, 형광 방출파장의 세기가 증가하였으며, 분석 성분의 농도가 Wang 등¹⁵의 연구에서 사용한 동시 형광 방출파장의 세기 (I_{SF})의 관계식을 만족함을 확인할 수 있었다.

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

- k : characteristic constant
- c : concentration of analytical component
- E_{ex} : excitation function at the λ_{ex}
- E_f : normal emission function

PAHs 혼합용액 중의 각 성분들의 농도에 대한 형광 방출 파장을 이차 미분한 후에 최대값 (I_{max})과 최소값 (I_{min})의 차이로부터 검정선을 작성한 결과는 Fig. 5와 같았다. Table. 2는 각 성분들을 정량분석하기 위한 $\Delta\lambda$ 에서 각 성분들에 대한 검정선의 일차방정식과 상관 계수 및 직선 감응범위를 나타낸 것이다.

Table 2. Equation of PAHs calibration graphs by 2nd derivate synchronous spectrofluorimetry

Compound	Equation	R	Linear range, ppb
Acenaphthene	ISF=0.40c + 0.18	0.9999	0.8 ~ 150
Anthracene	ISF=0.50c - 0.076	0.9996	0.4 ~ 141
Benzo[a]pyrene	ISF=1.40c + 0.40	0.9998	0.7 ~ 32.8
Chrysene	ISF=0.075c - 0.12	0.9996	0.6 ~ 115
Fluoranthene	ISF=1.43c + 1.10	0.9996	0.7 ~ 131
Perylene	ISF=0.98c + 0.66	0.9993	0.8 ~ 166
Phenanthrene	ISF=0.76c + 0.25	0.9999	0.5 ~ 109

3.3. GC 및 동시 형광분광법에 의한 환경시료의 분석

차량용 폐윤활유에 함유된 PAHs 성분들을 각각 동시형광분광법과 GC-FID법으로 정량 분석하였다.

폐윤활유 시료는 차량의 종류별로 VPM (경차, 800 cc이하), VPC (소형차, 1,500 cc이하), VPG (중형차, 1800 cc이상), VTC (LPG용 Taxi), VPR (RV승합차, recreation vehicle), VTB-D (city bus, diesel), VTB-L (city Bus, LNG), VTG (5 ton 이하 cargo), VTT (5 ton 이상 trailer), 중장비 및 기차(train) 등에서 총 28개의 시료를 무작위로 수집하였다. 수집된 폐윤활유 시료에 함유된 PAHs 함량을 GC-FID로 조사한 결과, 미국 EPA에서 중점관리 항목으로 규정하는 16종의 성분들 중에서 15종의 성분들이 부분적으로 검출되었다. GC-FID 법과 형광분광법으로 측정된 시료 중의 PAHs의 총량은 800 cc이하의 경차 (VPM), 소형차 (VPC), 중형차 (VPG), 시내버스 (VTB), 대형 트레일러 (VTT) 및 5톤이하 트럭 (VTG)에서는 각각 59.51 $\mu\text{g/g}$, 86.9~307.8 $\mu\text{g/g}$, 1.0~147.8 $\mu\text{g/g}$, 13.7~ 38.1 $\mu\text{g/g}$, 90.4~185.8 $\mu\text{g/g}$ 및 92.6 $\mu\text{g/g}$ 등으로 검출되었다.

Benzo(a)pyrene의 함량은 일정시간동안 한 장소에서 움직이는 중장비의 폐윤활유에서 13.3 $\mu\text{g/g}$ 으로 가장

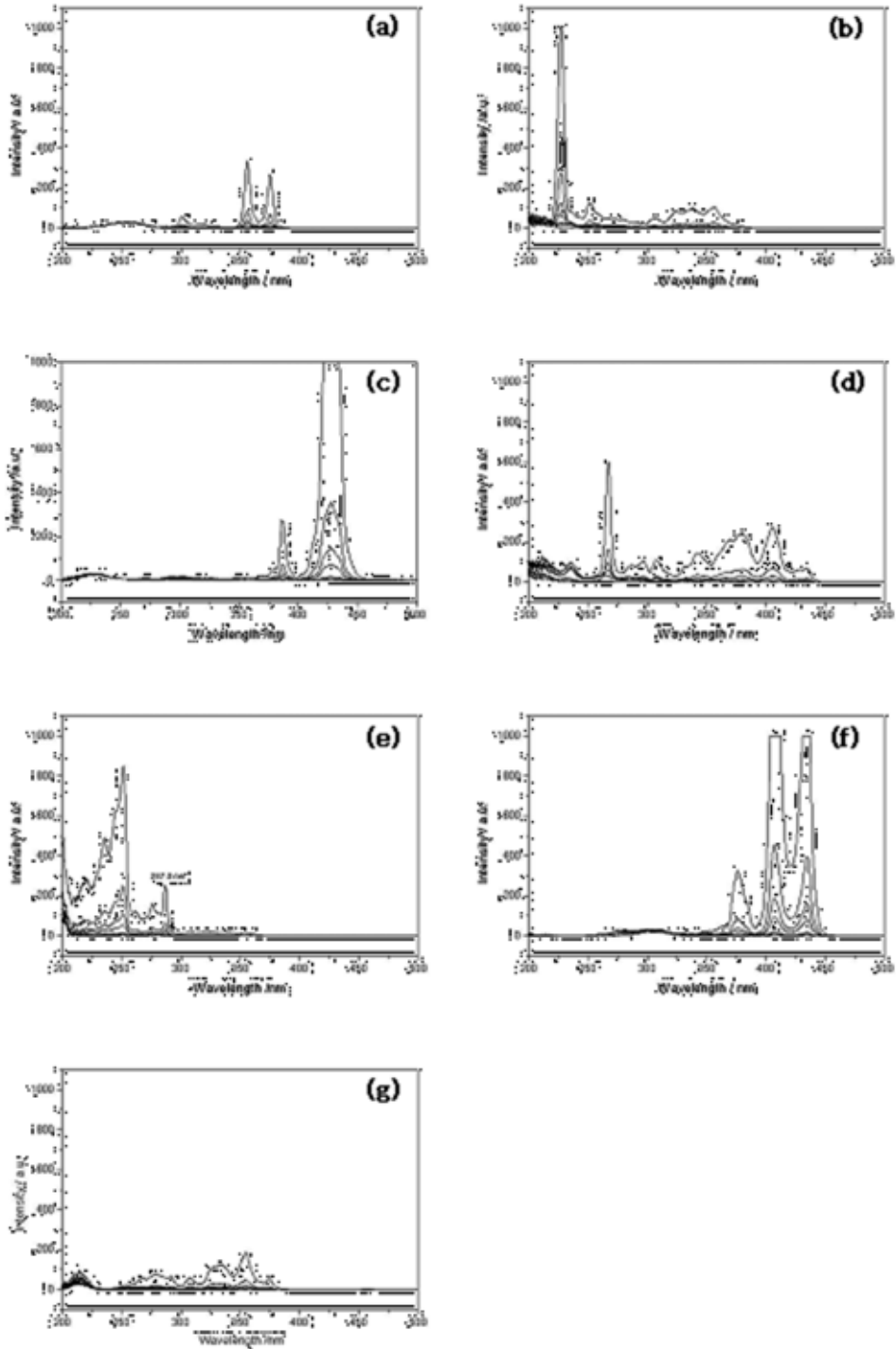


Fig. 4. Synchronous fluorescence spectra of 7 PAHs(0~100 ppb) in acetonitrile. (a) anthracene($\Delta\lambda$, 20nm), (b) acenaphthene($\Delta\lambda$, 95nm), (c) benzo[a]pyrene($\Delta\lambda$, 15nm), (d) chrysene($\Delta\lambda$, 95nm), (e) fluoranthene($\Delta\lambda$, 200nm), (f) perylene($\Delta\lambda$, 30nm), and (g).

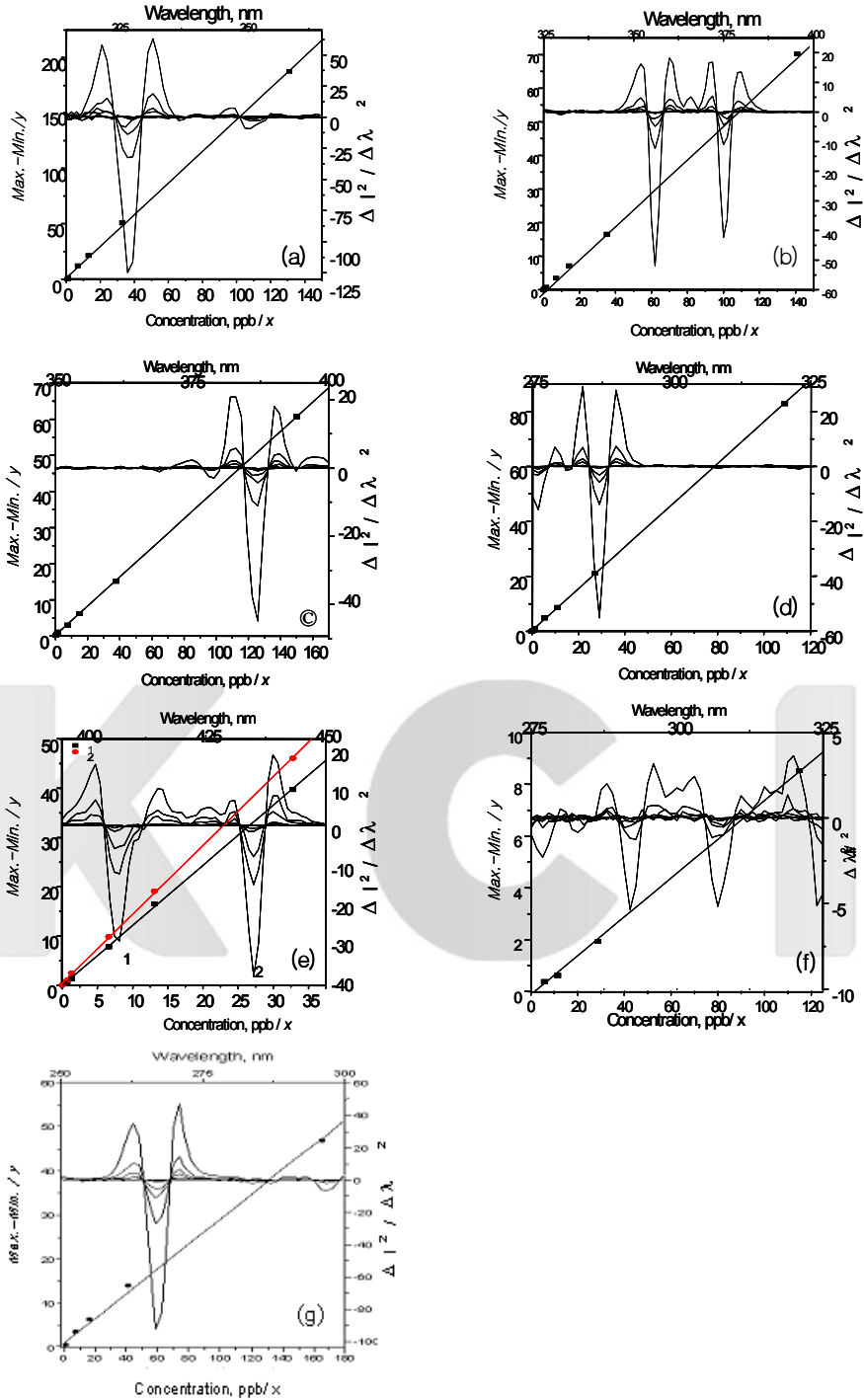


Fig. 5. Calibration curves of 7 PAHs by synchronous 2nd derivate spectrofluorimetry. (a) acenaphthene, (b) anthracene, (c) benzo(a)pyrene, (d) fluoran thene, (e) perylene, (f) phenanthrene, and (g) chrysenene.

높게 검출되었으며, 경차와 소형차의 윤활유에서는 2.9~7.7 $\mu\text{g/g}$ 의 범위에서 측정되었고, 1800 cc이상의 승용차에서는 검출되지 않았다. 많은 양의 BaP가 검출될 것으로 예상한 RV차량이나 5 ton이상의 트레일러에서는 1.0 $\mu\text{g/g}$ 이하의 비교적 낮은 농도로 검출되었다. 또한 경유를 연료로 사용하는 시내버스(VTB-D)와 LNG를 연료로 사용하는 시내버스(VTB-L)에서는 각각 0.6~1.8 $\mu\text{g/g}$ 와 0.3~0.5 $\mu\text{g/g}$ 의 농도로 측정되었으며, LNG를 연료로 사용하는 시내버스의 폐윤활유에서 BaP가 더 낮은 농도로 검출되었고, LPG를 연료로 사용하는 영업용 taxi에서는 0~0.6 $\mu\text{g/g}$ 의 농도로 LNG용 버스와 유사한 수준으로 검출되었다. 일반적으로 LNG나 LPG처럼 가스를 연료로 사용하는 차량에서는 휘발유나 경유를 사용하는 차량들보다 낮은 농도의 BaP가 검출되었으며, 이것은 액체 형태의 연료를 분무하여 연소시키는 액체 연료 차량 보다 가스를 연료로 사용할 경우에는 균일분산 등으로 인하여 연소 효율이 월등 증가하기 때문에 상대적으로 BaP의 발생량이 낮아지는 것으로 사료된다.

Phenanthrene은 휘발유 연료 차량의 폐윤활유에서는 검출되지 않았으며, LNG를 연료로 사용하는 시내버스에서는 평균 3.7 $\mu\text{g/g}$ 수준으로 검출되었고, 영업용 taxi에서는 최대 23.80 $\mu\text{g/g}$ 으로서 LNG용 시내버스보다 높은 농도로 검출되었다. 경유를 연료로 사용하는 RV 차량에서는 최저 15.66 $\mu\text{g/g}$ 에서 최고 71.56 $\mu\text{g/g}$ 의 높은 농도로 검출되었고 중장비와 열차의 폐윤활유에서도 각각 65.17 $\mu\text{g/g}$ 과 19.50 $\mu\text{g/g}$ 의 농도로 검출되었다.

Acenaphthene은 휘발유를 사용하는 차량의 폐윤활유 시료 6종 중에서 VPC-3-1과 VPC-3-2 2종의 시료에서만 54.36 $\mu\text{g/g}$ 과 16.77 $\mu\text{g/g}$ 의 농도로 검출되었으며, 가스연료를 사용하는 시내버스와 영업용 taxi에서는 검출되지 않았다. 경유를 사용하는 승합용차량(VPR)과 트레일러(VTT)에서는 각각 22.87~53.30 $\mu\text{g/g}$ 과 11.10~38.93 $\mu\text{g/g}$ 의 농도로 검출되었다. 폐윤활유 중의 PAHs 분석 결과는 Table 3에 정리한 바와 같았다.

IARC에서 2A 그룹으로 분류하고 있는 유력한 인체 발암물질로 규정하고 있는 benz(a)anthracene은 승용차에서는 대부분 검출되지 않았으나, VPC-3-1에서만 10.29 $\mu\text{g/g}$ 의 농도로 검출되었다. 경유를 사용하는 시내버스, 승합차, 중장비 및 열차의 폐윤활유 시료에서는 검출되지 않았지만, 트레일러의 폐윤활유에서는 42.29~83.17 $\mu\text{g/g}$ 로서 다른 시료들보다 비교적 높은

농도로 검출되었다.

인체 발암가능성이 있는 물질로 분류하고 있는 benzo(b)fluoranthene, benzo(k) fluoranthene 및 indeno(1,2,3-c,d)pyrene이 휘발유나 가스를 연료로 사용하는 폐윤활유에서는 검출되지 않았지만, 경유를 연료로 사용하는 승합차, 트레일러 및 버스에서는 수십 $\mu\text{g/g}$ 의 농도가 함유되어 있음을 알 수 있었다. 승합차에서는 benzo(b)fluoranthene은 검출되지 않았으나, 승합차의 폐윤활유의 일부에서 16.13~21.49 $\mu\text{g/g}$ 의 농도로 측정되었고, 5 ton이하 트럭의 폐윤활유에서는 26.88 $\mu\text{g/g}$ 로서 비교적 높은 농도로 함유되어 있음을 확인할 수 있었다. 또한 경유를 연료로 사용하는 시내버스의 폐윤활유에서는 대부분의 시료에서 benzo(b)fluoranthene이 13.58~31.69 $\mu\text{g/g}$ 의 농도로 검출되었으며, VTB-D-3-2와 VTB-D-4에서 benzo(k)fluoranthene이 각각 2.17 $\mu\text{g/g}$ 과 3.95 $\mu\text{g/g}$ 의 농도로 검출되었다. Indeno(1,2,3-c,d)pyrene은 대부분의 폐윤활유에서 검출되지 않았지만, VTG-1의 시료에서만 3.08 $\mu\text{g/g}$ 의 농도로 검출되었다. 이것은 VTG-1차량이 다른 차량들과 비교하여 총 주행거리가 5,000 km로 매우 작았지만 출고가 1996년이라는 것을 고려한다면, 차량의 유지 및 관리 상태에 따라서 PAHs 발생량이 달라지는 것으로 평가된다.

같은 차종일 때에는 윤활유를 교체한 후 운행거리가 많아질수록 PAHs의 함량이 높았으며, 시내버스의 경우에는 사용한 윤활유의 운행거리는 같지만, 경유를 사용하는 차량이 LNG를 사용하는 차량보다 폐윤활유에 포함된 PAHs의 함량이 약 3배에서 4배정도 더 많이 포함되어 있음을 알 수 있었다. 형광 분광법에 의한 7종 PAHs의 총 함량은 RV, 트럭, 시내버스, 일반 승용차 순으로 감소되었다.

폐윤활유 중에 포함되어 있는 PAHs의 농도를 차량별로 사용한 윤활유의 사용거리에 대하여 환산해 보았다. 즉, 2000 cc이상의 승용차(VPG)에서 총 PAHs의 함량이 평균 5.7 ng/km로 가장 낮은 농도로 발생한다는 사실을 알 수 있었으며, LPG를 연료로 사용하는 시내버스의 경우에는 폐윤활유 중에 함유되어 있는 총 PAHs의 농도가 평균 5.5 ng/g이지만 평균 415.4 ng/km로서 LNG를 사용하는 사업용 택시에 사용하는 윤활유의 양보다 15배나 많은 양이 발생하는 것을 알 수 있었다. 이 것은 시내버스는 사업용 택시에 사용하는 윤활유의 양보다 6배나 많은 양을 사용하고 있으며, 단거리를 이동하면서 정차와 출발이 반복적으로 이루어지

고 있기 때문인 것으로 사료된다. 또한 디젤을 연료로 사용하는 시내버스에서는 LNG를 사용하는 시내버스에 비하여 2.5배나 높은 PAHs가 발생되었으며, 대형트레

일러의 폐윤활유에서는 트레일러가 1 km를 주행하는 동안에 1,674 ng의 총 PAHs성분이 발생되며, 중장비 차량을 제외하고 가장 많은 양이 발생되었다.

Table 3. PAHs contents in some lubricating oils used by vehicles

(단위 : $\mu\text{g/g}$)

Sample	Method		Spectrofluorimetry								GC/FID						Sum
	Bap	Anth	Per	Phen	Ace	Chry	Ft	Naph	Acl	Flu	Pyr	BkFt	BbFt	IP	BPer	BaA	
VPM-2-1	3.1	4.3	0.6	ND	ND	3.1	3.8	34.5	6.4	ND	3.7	ND	ND	ND	ND	ND	59.5
VPC-3-1	7.7	4.1	0.7	ND	54.4	ND	18.5	32.6	ND	ND	38.1	ND	ND	ND	ND	10.3	165.8
VPC-3-5	5.0	7.3	0.7	ND	ND	8.6	3.3	32.4	ND	ND	29.5	ND	ND	ND	ND	ND	86.8
VPG-2	ND	ND	ND	ND	ND	147	0.8	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	147.8
VPG-3-2	ND	1.0	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	1.0
VPR-2-1	7.7	ND	0.4	16.2	ND	6.1	3.34	196	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	35.7
VPR-2-2	0.5	2.6	Tr	71.6	53.3	12.3	9.2	ND	ND	ND	27.4	21.5	ND	ND	ND	ND	198.4
VPR-2-3	Tr	0.6	0.1	34.4	22.9	9.5	1.7	ND	ND	ND	1.7	ND	ND	ND	ND	ND	70.9
VPR-4-1	0.2	7.6	0.9	27.1	51.1	7.3	1.8	1.7	ND	1.0	7.3	16.1	ND	ND	ND	ND	122.2
VPR-4-2	0.8	ND	ND	15.7	ND	1.4	5.6	ND	ND	1.4	10.8	ND	ND	ND	ND	ND	35.7
VTC-1	0.6	ND	0.1	ND	ND	0.6	0.6	ND	ND	ND	ND	ND	1.6	ND	ND	ND	3.5
VTC-2	0.2	0.2	Tr	8.0	ND	0.1	Tr	ND	ND	ND	0.4	ND	ND	ND	ND	ND	8.9
VTC-3	Tr	ND	Tr	23.8	ND	1.2	0.3	ND	ND	ND	0.3	ND	ND	ND	ND	ND	25.6
VTC-4	ND	1.8	ND	2.0	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	3.8
VTG-1	4.6	9.5	0.5	20.6	ND	11.0	18.0	1.6	2.0	1.7	19.9	ND	26.8	3.1	ND	ND	119.3
VTT-1	0.3	0.8	ND	15.7	11.1	1.7	0.4	ND	ND	ND	1.6	ND	ND	ND	ND	46.1	77.6
VTT-3	Tr	1.1	Tr	32.6	38.9	18.1	4.4	ND	ND	ND	5.0	2.4	ND	ND	ND	83.2	185.8
VTT-4	0.1	1.1	Tr	ND	26.8	13.9	2.1	ND	ND	ND	4.1	ND	ND	ND	ND	42.3	90.4
heavy lorry	13.3	8.5	1.3	65.2	ND	86.8	0.2	ND	ND	ND	3.0	ND	ND	ND	ND	ND	178.3
열차유	0.6	2.3	Tr	19.5	ND	1.1	0.3	ND	ND	ND	1.6	ND	ND	ND	ND	ND	24.4
VTB-L-2-1	0.4	1.7	ND	3.6	ND	ND	0.1	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	5.8
VTB-L-2-2	0.3	1.4	ND	3.7	ND	0.1	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	5.5
VTB-L-3	0.5	0.7	ND	3.8	ND	ND	0.3	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	5.3
VTB-1	0.2	8.2	1.4	ND	ND	16.3	ND	ND	ND	ND	ND	ND	23.4	ND	ND	ND	49.5
VTB-2	0.6	0.6	Tr	19.4	1.8	Tr	0.7	ND	ND	ND	11.9	ND	ND	ND	ND	ND	35.0
VTB-3-1	0.8	0.7	Tr	ND	ND	6.4	2.6	ND	ND	ND	3.2	ND	13.6	ND	ND	ND	27.3
VTB-3-2	1.1	7.4	ND	2.4	ND	1.6	1.8	ND	ND	ND	10.3	2.2	18.6	ND	ND	ND	45.6
VTB-4	1.8	14.8	Tr	ND	ND	ND	1.5	ND	ND	ND	6.4	4.0	31.7	ND	ND	ND	60.4

* ND : not detected

** Tr : 0.1 ng/g이하

4. 결 론

본 연구에서는 GC-FID법과 동시 형광 2차미분 분광법 (synchronous fluorescence 2nd derivative spectrophotometry)을 이용하여 폐윤활유 중의 PAHs의 분석을 시도하였다. GC-FID 기법은 US-EPA 등에서 추천하고 있는 방법으로써 16종의 PAHs를 모두 좋은 분해능을 가지는 봉우리로 분리할 수 있었으나, 동시 형광 분광법보다 장시간의 분석시간이 소요되며, 검출한계 또한 높은 단점을 가지고 있었다.

여러 가지 PAHs 성분들이 존재할 때에 동시 형광분광법에서는 형광스펙트럼이 서로 간섭하지 않고 각 성분들을 동시에 분석할 수 있는 장점이 있었으며 해당 파장들은 다음과 같았다. 즉, anthracene, benzo(a)pyrene, perylene, phenanthrene 및 fluoranthene 등의 최적 $\Delta\lambda$ 는 각각 20 nm, 15 nm, 30 nm, 70 nm 및 200 nm로서 확인하였으며, acenaphthene과 chrysene은 95 nm에서 동시 정량분석이 가능하였다.

동시 형광분광법으로 작성된 검정선의 농도범위는 다음과 같았다. BaP는 0.80~105 ppb, Anth은 0.43~141 ppb이었으며, Per은 0.80~105 ppb, Phen은 0.60~115 ppb, Ace는 0.70~131 ppb, Chry는 0.80~166 ppb, Ft는 0.50~109 ppb의 농도범위에서 모두 0.99991에서 0.9985이상의 직선상관계수를 보였다.

GC/FID를 이용하여 분석한 Ace, Acl, Fl, Phen, Anth 및 Ft 등은 0.1~0.91 ng범위에서 0.997이상의 좋은 상관계수로 분석할 수 있었으나, Naph, BaA, BbFt, Pyr 및 BaP 등은 0.1~0.45 ng의 범위에서 0.978이상의 상관계수를 보이고 있었다.

동시 형광분광법과 GC/FID를 이용하여 폐윤활유 중의 PAHs를 분석한 결과는 다음과 같았다. 폐윤활유 시료 중에는 15 종의 PAHs가 함유되어 있었으며, 가솔린이나 경유를 연료로 사용하는 차량에서보다 가스를 연료로 사용하는 시내버스나 택시의 폐윤활유에서 PAHs가 월등히 낮은 농도로 함유되어 있음을 알 수 있었다.

감사의 글

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

참고 문헌

1. A. Eschenbach, M. Kastner, R. Bierl, G. Schaefer and B. Mahro, *Chromosphere*, **28**, 683 (1994).
2. A. Saber, G. Morel, L. Paturel, J. Jarosz, M. M. Bouyer and M. Vial, *Fresenius J. Anal. Chem.*, **399**, 716 (1991).
3. J. J. Freeman, R. H. Mckee and R. D. Phyllips, *Toxicol. Ind. Health*, **6(3-4)**, 475 (1990).
4. G. Grimmer and H. Brune, *J. Natl. Cancer Inst.*, **78(5)**, 935 (1987).
5. IARC, Polynulcear Aromatic Compounds, Part 1, IARC Monograph, Vol. 32, Lyons, France, 1983.
6. IARC, Chemicals, Industrial Processes and Industries Associated with Cancer, Lyons, France, 1982.
7. 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.
8. ASTM, The Annual Book of ASTM standards, D 4657-92, PA., U.S.A, 1-9, 1998.
9. W. F. Rogge, L. M. Hildemann, M. A. Mazuzda, G. R. Cass and B. R. T. Simoneit, *Environ., Sci., Technol.*, **27**, 636-651 (1993).
10. H. S. Pyo, J. E. Hong, K. J. Lee, S. J. Park and W. Lee, *Korean Anal. Sci. & Tech.*, **13(4)**, 453 (2000).
11. W. Lee, J. E. Hong, S. J. Park, H. S. Pyo and I. H. Kim, *Korean Anal. Sci. & Tech.*, **11(5)**, 321 (1998)
12. E. L. Inman, Jr., and J. D. Wlnefordner, *Anal. Chem.*, **54**, 2018-2022 (1982).
13. K. Hayakawa, *Biomed. Chromatogr.*, **14**, 397 (2000).
14. E. J. Baicr, "Hazard Infe rmation Bulletins", 19881130, L. Carey, OSHA, U.S.A., 1988.
15. L. Y. Wang, Y. Y. Zhou, L. Wang, C. Q. Zhu, Y.X. Li and F. Gao, *Anal. Chim. Acta*, **466**, 87-92 (2002).