

도시 대기오염물질 중 다환방향족 탄화수소의 배출원 규명을 위한 화학물질 수지모델의 적용

Application of Chemical Mass Balance Model for the Source Apportionment of Polynuclear Aromatic Hydrocarbons in Urban Atmosphere

구 자 공 · 서 영 화

한국과학기술원 토목공학과 환경시스템연구소
(원고접수 : 1992. 10. 18)

Ja-Kong Koo and Young-Hwa Seo

Environmental Systems Research Lab. Dept. of Civil Engineering
Korea Advanced Institute of Science and Technology

(Received 18 October 1992)

Abstract

A receptor model application was performed by using a chemical mass balance (CMB) model to identify and apportion the specific source of airborne organic pollutants, particularly polynuclear aromatic hydrocarbons (PAHs). Source profiles of PAHs produced from the combustion of fossil fuels for CMB modeling were prepared by measuring them in emission gases. The emission sources which were examined for the development of PAH source profiles are a coal-fired furnace using Yontan, a bunker-C oil heating boiler, and gasoline- and diesel engine automobiles. The ambient concentrations of PAHs were determined at four sites in Daejeon city in 1991 with a seasonal variation. Wintertime air samples contained more extractable organic matter than summertime samples. The results of CMB modeling were various depending on the sampling sites and seasons, but the emission from bunker-C oil heating boilers was the predominant factor to affect local air quality throughout the year.

1. 서 론

오염원 기여도 산출을 위한 리셉터 모델인 Chemical Mass Balance (CMB) 모델 응용에 관한 연구는 대기 분진에서 5-10%의 무게를 차지하는 원소 성분을 측정함으로써 시작되었으며 (Friedlander, 1973), 최근에는 미국의 대기 관리법에서 총부유 분진의 규제에서 사람 건강에 직접적으로 영향을 끼치는 $10\mu\text{m}$ 미만의 미세입자를 규제하게 되면서 미세입자들에 많은 관심을 갖게 되었다. 미세 분진 입자들은 가스상 물질로 배출된 물질이 고온 연소나 광화학 반응, 응축등과 같은 여러 가지 변환 과

정을 거쳐 생성된다고 알려져 있으며 독성을 함유한 전이원소들과 유기성 물질로 주로 이루어져 있다. 유기성 화합물들은 탄화수소, 알데하이드, Polynuclear Aromatic Hydrocarbon (PAH) 화합물등으로 그중 PAH 화합물은 연소 과정에서 유기 탄소 화합물이 불완전 연소 되면서 발생하는 부산물로서 그중 일부는 발암성, 염색체 돌연변이원성등 강한 독성을 갖고 있으면서 가스상 및 입자상 형태로 존재한다. PAH 화합물은 벤젠링의 구조가 두개이상 연결된 화합물로서 오염된 대기 시료에서 링의 구조가 두개에서 여덟개 이상까지 발견되며, 또한 수십 종류의 이성질체 구조와 가지 달린 화합물이 동

시에 함유되어 있기도 하다. Sawieki (1962)는 1960년대에 이미 PAH 화합물의 발생량은 연소 특성에 따라 발생하는 정도가 다르다는 것을 제시하였으며, 여러 가지 석탄, 석유등에서 야기된 연료가 서로 다른 연소 기관에서 연소된 후 배출되는 PAH 성분의 연구를 정리한 Daisey et al. (1986)의 고찰에서도 PAH 측정 자료는 추적 모델을 위한 의미있는 자료로 간주되었지만, 그들이 지적한 것처럼 각 배출원마다 PAH의 상대 농도는 수배 차이가 나기도 하며, PAH 화합물은 대기에서 오존이나 질소화합물 또는 햇빛에 의하여 분해 파괴되기도 하여 $C=FX$ 에서 (Coefficient of fractionation)를 1로 가정하여 오염원 기여도를 산출하는 CMB 모델에 적용하기는 상당한 문제점이 지적되었다.

PAH 화합물을 리셉터 모델에 적용한 Daisey (1985)는 PAH 화합물의 총량 측정상의 어려운 문제로 한 가지의 PAH 화합물, 즉 benzo[a]pyrene 만으로 시도하였으며 Draper et al (1991) 도시에 채취된 PAH 화합물중에서 토양과 대기분진에서 기인한 성분간의 차이를 구별하려고 시도하였다. Benner et al. (1989)은 자동차 주행이 많은 터널에서 채취한 대기 분진에서 PAH 화합물을 측정하여 가솔린과 디젤 자동차에 기인된 인자 구분을 하였다.

난화수소 화합물의 배출원 자료를 자체 개발하여 오염원 배출 기여도를 산출한 Scheff et al. (1989)과 Mckee et al. (1990)은 무기 원소들만으로는 오염 발생원을 구별할 수 없는 각종의 탄화수소 화합물을 다량 배출하는 석유 화학 공업에 관련된 오염원을 규명하기도 하였고, 대기 분진중의 원소성 화합물과 탄화수소를 동시에 측정하여 이중으로 화학원소의 물질 수지를 맞추어 탄화수소 배출원 규명을 하기도 하였다. 그러나 CMB 모델에 의하여 오염원 기여도를 산출하는데 있어서 가장 중요한 marker 화합물, 즉 자동차 연료에 함유된 납과 같은 배출원 특성 물질이 대기 정화법에 의해 연료 생산 과정에서 제거 되고 있으며, 또한 Scheff et al.

(1989)이 지적한 바와 같이 원소성 물질로 오염 배출원을 구별할수 없는 배출원 파악을 하기 위하여는 유기 화합물을 응용하여 오염원 기여도를 산출하는 방법의 개발은 절실하다.

본 연구에서는 PAH화합물을 발생시키면서 도시 대기오염도를 좌우하는 난방 배기 가스과 가솔린, 디젤 자동차 배기 가스에서 PAH 화합물을 측정하고, 도시 대기중의 PAH 화합물을 채취하여 채취한 지역에서의 난방과 자동차 배기가스의 오염 배출 기여도를 CMB 모델을 응용하여 산출하였다.

2. 실험방법

2.1 난방 연소기관에서 배기가스의 포집

국내에서 사용되는 난방 연료로 연탄 연소에 의한 배기 가스중 PAH 화합물의 포집은 시판되는 연탄 화덕에 연탄 두장씩을 24시간 동안 연소 시켜 발생 배출되는 배기 가스를 저유속 공기 펌프에 의해 유기 고분자 흡착 트랩에 포집하였는데 흡착제는 연탄 두장 연소 기준으로 교체하였다 (그림 1). 연탄 화덕의 연통에서 측정 위치의 선정은 가스상 및 입자상 상태의 PAH 화합물의 화학적 특성을 고려하여 최대의 샘플링 효율을 갖기 위하여 화덕의 배기 구멍에서 연통의 지름만큼 위로 올라간 위치에서 지름 7mm의 구멍을 뚫은후 유리관을 사용하여 연결하였고, 유리관과 유리관의 연결은 되도록이면 초자 세공으로 하고 부득이한 경우에는 타이콘 튜브로 배기가스와 타이콘 튜브와의 접촉부분을 최소한으로 줄이면서 연결하였다. 공기 펌프의 유속은 유량계로 1.5-2 L/min로 고정 시켰으며 배기가스 중 입자상 물질은 미리 세척된 유리습 트랩에 의하여, 수분은 무수 황산 칼슘 건조제 트랩을 이용하여 제거하였다.

흡착제로는 스틸렌 다이비닐 공중합체 물질이 유리관(7mm i.d.×100mm)에 충전된 시판용 ORBO™-43 (Supelco, Inc. USA) 트랩을 사용하였고 채취시간은 PAH 화합물을 분석하는데 있어서 충분한 농도를 검출할 수 있도록 여러개의 흡착 트랩을 취합하여 추출하였다.

멍커-C유 난방 연소 기관에서 PAH 화합물의 포집은 멍커-C유를 연소시켜 중앙 난방을 공급하는 보일러 굴뚝에서 연탄 연소 배기 가스 채취 방법과 같은 방법으로 시도하였다. 그러나 대기 오염 방지 시설이 없는 보일러 굴뚝에서 채취되는 물질은 (주로 검댕) 순식간에 채취량이 흡착제 총량 무게를 초과하여 흡착제에 흡착된 유기물질을 추출하기보다는 검댕을 추출하게되는 일을 초래하게 되어 펌

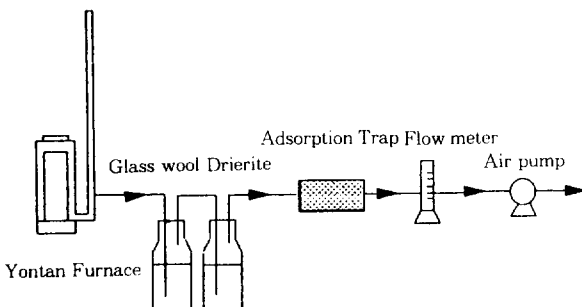


Fig. 1. Emission Gas Sampling Diagram.

프에 의하여 채취된 입자상 및 가스상 물질과 굴뚝 아래로 떨어지는 입자상 물질을 동시에 채취하여 추출하였다.

2.2 자동차 배기 가스에서 PAH 화합물의 포집

자동차 배기 가스의 포집은 샘플링이 가능하고 PAH 화합물 측정의 일관성을 갖기 위하여 유연 휘발유를 사용하는 1984년형 H회사의 소형 승용차와 경유를 사용하는 1986년형 H회사의 2톤 소형 트럭을 이용하였다. 자동차의 엔진을 가동하고 기어를 1단으로 놓고 자동차가 정지된 상태에서 배기관에서 1m 떨어진 지점에서 47mm 유리 섬유 필터 (Gelman AG/E 20×25cm sheet를 직경 47mm 원형으로 잘라 사용, 미국)가 장착된 소형 공기 샘플러와 ORBOTM-43 흡착트랩 순서로 연결하여 공기 펌프로 배기 가스를 포집하였다. 공기 펌프는 model MB-21 (Metal Bellows Corp., 미국) 을 사용하였고 유량은 4-5 L/min 로 유지 하고 총 100-500L 의 배기 가스를 포집하였다. 포집 시간은 20분을 엔진 가동하고 자동차 과열을 막기 위해 끈후 다시 엔진을 가동시키는 방법으로 연속적으로 100분까지 배기 가스를 포집하였다.

2.3 대기 시료의 포집

대기 시료의 포집은 저유속 포터블 공기 샘플러 (MB 21, 미국)를 이용하였다. 저 유속에 의한 대기 중 PAH 화합물의 포집은 Arey 등 (1989)이 사용한 흡착 트랩 (ORBOTM-43)을 사용하여 흡착제에 공기를 분당 2L로 흡입하면서 채취하였는데 GC 에서 충분히 유기성 화합물이 검출되기 위하여 최소 3일간 (8m³) 연속 채취가 요구되었다. 대기 시료가 채취된 지역은 대전역 광장에 위치한 파출소 건물 이층, 주로 주거 지역인 태평동, 대전 공업 단지내 관리 사무소 건물 사측 옥상이며, 1991년 1월, 4월, 8월과 11월 말과 12월에 걸쳐서 기간당, 각 지역에서 2-4 개의 샘플링된 흡착 트랩을 취득하였다. 또한 같은 장소, 같은 시간에 하이볼 샘플러에 의하여 유리섬유필터를 사용하여 총부유분진을 채취하였다.

2.4 PAH 화합물의 분석

직경 47mm 유리 섬유 필터에 채취한 시료와 스틸렌 다이비닐 흡착 트랩은 흡착제만 40ml Screw cap 병에 넣고 10µg-20µg 의 내부기준물 (1000 ppm 의 deuterated pyrene 용액 10µL)을 micro 주사기로 흡착제에 스파이킹 하고 10ml의 혼합 용매 (다이클로로메탄:벤젠=1:1, Burdick & Jackson Lab. 미국)를 넣은 후, 뚜껑을 닫고 초음파 추출에 의하

여 20분간 추출을 하고, 동시에 채취된 유리섬유 필터도 다른 병에 넣어 같은 방법으로 추출하였다. 추출한 용액은 서로 섞어서 실리카 Sep-pak 카트리지에 농축하여 20% 다이클로로메탄이 함유된 펜탄 용매로 용출시킨 후, 실온에서 질소를 불어 넣어 주면서 200-300µL로 농축하였다. 농축된 1µL를 30m SPB-5 케필러리 컬럼(Supelco, Inc.) 이 부착된 가스크로마토그래피/질량 분석기 (HP 5890 II Gas Chromatograph/ HP 5970 Mass Selective Detector, 미국)에 주입하여 분석하였는데 NIST SRM (National Institute of Science and Technology Standard Reference Material) 1647의 GC 머무름 시간과 비교 측정되었다. 연탄 연소 배기가스 시료도 흡착제와 유리솜을 따로 추출하여 위와 같은 방법으로 분석하였다. 지역별 총부유분진이 채취된 유리섬유필터는 두쪽으로 잘라 반은 다른 목적의 실험을 위하여 보관하고 반쪽의 시료를 Soxhlet 추출기에 넣어 100ml 의 혼합용매로 추출을 하여 위와 같은 방법으로 GC 분석을 하였으며, 흡착제에 채취된 대기 시료는 초음파 추출을 하여 GC 분석을 하였다.

PAH 화합물의 정량은 deuterated pyrene 이 함유된 PAH 혼합 표준액을 제조한 후 가스크로마토그래피 분석을 하여 PAH 화합물과 내부 기준물의 면적 비율로 검량선을 작성하고, 시료에서 선택된 PAH 화합물의 내부 기준물과의 면적 비율로 검량선에 의하여 계산되었다.

2.5 배출원 기여도 산출

PAH 화합물의 배출원 기여도는 CMB 모델 (US EPA Version 6.0)을 사용하여 산출하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 난방 연료기관으로부터 배출되는 PAH 화합물의 농도 분포

연탄 연소 배기가스에서 발견된 PAH 화합물의 농도 분포는 (표 1) 시판되는 가정용 연탄을 연소시켰을 때 배출되는 배기 가스 21m³를 포집하여 측정된 결과로써 유허성분이 치환된 dibenzothiophene 과 methylthiophene 등의 다량의 PAH 화합물을 비롯하여 분자량이 작은 나프탈렌, 페난스렌, 알킬 프탈레이트 화합물이 발견된 반면에 분자량이 큰 PAH 화합물은 극미량으로 검출되거나 거의 발견 되지 않았다.

국내에서 생산되는 가정용 연탄은 대부분 0.7% 의 유허 성분을 함유한 무연탄으로 제조되는데 국

Table 1. Concentration of PAHs found from the Emission of Fuel Combustion.

| No. * PAH Compounds | Weight Fraction | | | |
|-----------------------------|-----------------|----------|---------|----------|
| | Diesel | Gasoline | Yontan | Bunker-C |
| 1 Naphthalene | .007800 | .018000 | .002300 | .028000 |
| 2 Acetaldehyde | .017000 | .000280 | .000810 | .000000 |
| 3 Biphenyl | .007600 | .005400 | .001900 | .000000 |
| 4 Acenaphthylene | .043400 | .013000 | .000000 | .000000 |
| 5 Acenaphthene | .012200 | .000000 | .000000 | .000000 |
| 6 Fluorene | .065000 | .012000 | .000200 | .001000 |
| 7 Dibenzofuran | .065000 | .001000 | .000000 | .000000 |
| 8 Fluorenone | .035000 | .000530 | .008800 | .005420 |
| 9 Dibenzothiophene | .252000 | .013000 | .505000 | .012220 |
| 10 Phenanthrene | .193000 | .033300 | .030000 | .000000 |
| 11 Anthracene | .020400 | .012000 | .000000 | .004000 |
| 12 Naphtho[2, 3-b]thiophene | .000000 | .000000 | .000599 | .000673 |
| 13 Methyl dibenzothiophene | .006700 | .000788 | .289000 | .007600 |
| 14 methylphenanthrene | .001000 | .015300 | .000000 | .020000 |
| 15 Phenyl naphthalene | .012000 | .007700 | .004800 | .006300 |
| 16 Fluoranthene | .034000 | .011600 | .000000 | .047500 |
| 17 Pyrene | .016000 | .013400 | .018000 | .010100 |
| 18 Benzo[a]fluorene | .055000 | .000000 | .000000 | .000000 |
| 20 Benzo[a]anthracene | .046300 | .028000 | .003400 | .000000 |
| 21 Chrysene/triphenylene | .066000 | .035000 | .000000 | .005300 |
| 22 Benzo[b]fluoranthene | .042100 | .002700 | .000000 | .005900 |
| 23 Benzo[k]fluoranthene | .016300 | .001000 | .000000 | .000000 |
| 24 Benzo[e]pyrene | .005100 | .001200 | .004200 | .000000 |
| 25 Benzo[a]pyrene | .027000 | .002100 | .000000 | .001400 |
| 26 Benzo[ghi]perylene | .005000 | .000000 | .000800 | .000000 |
| 27 Dibenz[a, h]anthracene | .000453 | .076000 | .000000 | .000540 |
| 28 Alkylphthalate | .034300 | .000451 | .023300 | .000210 |

* Number corresponds to the number of Fig. 2.

내 무연탄 연소시 배출되는 유기 오염물질에 관한 자료는 없어서 비교되지 못하였다. 반면에 여러 종류의 미국산 석탄을 연소 시켜 배출되는 배기 가스에서 PAH 화합물을 측정한 Sanborn et al. (1983)에서는 PAH 화합물의 농도 분포가 석탄의 종류에 따라 가장 크게 좌우하는데 유연탄 연소시에 더 많은 양의 입자상 물질과 유기성 물질이 발견되었다. Grimmer et al. (1980) 에서도 무연탄 연소시에 저 분자량의 PAH 화합물, 즉 가스상 물질이 유연탄 연소 때보다 더 많이 발견되었다. 국내에서 시판되는 연탄을 연소 시켜서 배출되는 PAH 성분과는 석탄의 질, 연소 조건, 배기 가스 샘플링 방법등에 많은 차이가 있어서 위의 미국의 자료와 확실한 비교 분석은 어렵지만 본 실험에서 연탄을 연소 시켰을때 저 분자량의 PAH 화합물이 더 많이 검출되었고, 각각의 PAH 화합물을 benzo[e]py-

rene으로 나눈 값을 Sanborn의 무연탄 자료와 비교 하였을때 비슷한 양상을 발견하였다.

병커-C유 연소 보일러에서 발생되는 PAH 화합물의 농도 분포는 (표 1) 굴뚝에 떨어지는 입자에 한정된 것이며 중량 비율로 환산하여 나타내었다.

충남 대전에 공급되는 병커-C 유는 (동력자원부, 1989) 4% 유탕유가 175만 배럴이고, 1.6% 저유탕유가 151만 배럴으로 절반 이상의 고 유탕 병커-C 유가 난방용이나 상업용으로 사용되고 있으며, 병커-C유중 방향족 탄화수소 성분은 무게 비율로 23-28%로서 배출 가스에서 PAH 화합물의 양상은 연탄 연소 배출 가스에서 발견되는 양상보다 더욱 복잡함을 갖고 있었다. 규명된 화합물은 30 여종으로 표 1의 농도는 이성체의 농도도 포함된 것이다. 시료 채취시에 가스상 물질을 채취하지 못한 취약점으로 인하여 가스상 PAH 화합물 즉 저 분자량의

Table 2. Mean Concentration of Selected Polynuclear Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in filter samples at Daejeon Railroad Station during 1991.

| | Concentration (ng/m ³) | | | |
|--------------------------|------------------------------------|----------------|----------------|----------------|
| | Winter Jan. | Spring Apr. | Summer Aug. | Winter Nov. |
| Total OM* (μg) | 84 | 72 | 57 | 112 |
| Naphthalene | 4.87 | 0.217 | 0.075 | 1.06 |
| Acetaldehyde | 3.88 | | 2.90 | |
| Biphenyl | 2.35 | 1.05 | 0.32 | 2.75 |
| Acenaphthylene | 3.40 | 4.40 | | 1.80 |
| Acenaphthene | 1.00 | 3.03 | | |
| Fluorene | 4.09 | 3.03 | 0.56 | |
| Fluorenone | | 0.066 | | 0.786 |
| Dibenzofuran | 1.82 | 2.02 | 2.02 | 4.08 |
| Dibenzothiophene | 5.40 | 7.00 | 1.74 | 2.80 |
| naphtho[2, 3-b]thiophene | | 0.205 | | 2.54 |
| Methyldibenzothiophene | | 0.834 | | 4.04 |
| Phenylnaphthalene | | 0.008 | | 4.88 |
| Phenanthrene | 3.20 | 11.00 | 4.60 | 7.40 |
| Anthracene | 0.08 | 2.00 | 0.006 | 0.98 |
| Benzo[a]fluorene | 0.03 | 3.03 | 2.95 | 2.77 |
| Methylphenanthrene | 2.90 | 3.03 | | 4.89 |
| Fluoranthene | 1.09 | 1.10 | 4.04 | 3.90 |
| Pyrene | 0.56 | 3.07 | 0.56 | 1.00 |
| Benz[a]anthracene | 1.67 | 3.03 | 2.03 | |
| Chrysene/triphenylene | 0.08 | 1.77 | 3.18 | 0.987 |
| Benzo[b]fluoranthene | 2.90 | 1.05 | 0.785 | 0.785 |
| Benzo[k]fluoranthene | 0.065 | 0.214 | 0.314 | |
| Benzo[e]pyrene | 0.07 | 0.52 | 0.12 | 3.07 |
| Benzo[a]pyrene | 0.14 | 0.02 | 0.064 | 0.55 |
| Dibenz[a, h]anthracene | | | | 1.44 |
| Benzo[ghi]perylene | 0.67 | 0.008 | 0.156 | 2.05 |

*OM : Organic matter

화합물이 적고 입자상 PAH 화합물의 농도가 높으리라고 기대되었지만 fluoranthene 과 methylphenanthrene 등의 분자량 202의 화합물이 다량 검출되었다.

3.2 자동차 배기 가스에서의 PAH 화합물의 농도 분포

자동차 배기 가스로부터 배출되는 오염물질의 성상은 시판되는 자동차의 종류와 생산 연도별, 가솔린의 종류, 주행 조건 등에 따라 차이가 있다고 알려져 있다. 본 연구에서는 유연 가솔린을 사용하는 1984년 H회사의 소형 승용차에 국한하여 47mm 유리 섬유 필터와 흡착 트랩에 채취된 배기 가스 중 PAH 오염 물질의 측정 결과를 표 1에 표시하였다.

배출 가스에서 PAH 화합물의 함유량은 사용된 연료의 PAH 함량과 직접적인 관계가 있으며, 시료 채취 과정, 채취 방법 및 추출 방법에 따라 PAH 화합물의 양상과 그에 따른 농도가 크게 차이가 날 가능성이 있다. 이러한 모든 과정이 아직은 완전히 표준화되어 있지 않아 추출 과정과 PAH 화합물의 규명, 정량하는 과정만 미국 표준국 기준물 (NIST SRM 1647)과 비교 분석하였다.

Westerholm 등 (1988)은 가솔린 자동차 연료에 인위적으로 방향족 화합물을 첨가하여 가솔린 자동차를 주행시켜 배기 가스를 측정하였는데 결과에 의하면 고 비점의 방향족 성분이 많은 연료는 연소 상태를 호의적으로 이끌 수 있기 때문에 연소 후에 배출되는 총 탄화수소의 양은 적지만 PAH 화합물

Table 3. Mean Concentration of Selected Polynuclear Aromatic Hydrocarbons in Filter Samples at Daehwadong Industrial Complex park during 1991.

| | Concentration (ng/m ³) | | | |
|-----------------------------|------------------------------------|----------------|----------------|----------------|
| | Winter Jan. | Spring Apr. | Summer Aug. | Winter Nov. |
| Total OM* (μg) | 124 | 76 | 76 | 118 |
| Naphthalene | 0.20 | 3.67 | 0.20 | 0.20 |
| Biphenyl | 0.30 | 0.30 | 0.30 | 0.30 |
| Fluorene | 1.30 | 1.30 | 1.30 | 1.30 |
| Fluorenone | 4.20 | 4.20 | 4.20 | 4.20 |
| Phenanthrene | 0.30 | 0.30 | 0.30 | 0.30 |
| Anthracene | 2.90 | 2.90 | 2.90 | 2.90 |
| Naphtho[2,3-b]thiophene | 4.70 | 4.70 | 4.70 | 4.70 |
| Methyldibenzothiophene | 7.40 | 7.40 | 7.40 | 7.40 |
| Methylphenanthrene | 0.80 | 7.00 | 0.80 | 0.80 |
| Fluoranthene | 3.20 | 3.20 | 3.20 | 3.20 |
| Pyrene | 1.10 | 1.10 | 1.10 | 1.10 |
| Benzo[a]anthracene | 0.80 | 0.80 | 0.80 | 0.80 |
| Methylpyrene | 3.10 | 3.10 | 3.10 | 3.10 |
| Chrysene/triphenylene | 0.20 | 4.20 | 0.20 | 0.20 |
| Benzo[k]fluoranthene | 0.20 | 5.20 | 0.20 | 0.20 |
| Benzo[e]pyrene | 1.40 | 1.40 | 1.40 | 1.40 |
| Dibenz[a, h]anthracene | 0.80 | 3.80 | 0.80 | 0.80 |
| Perylene | 2.10 | 2.10 | 2.10 | 2.10 |
| alkylphthalate | 3.00 | 1.30 | 3.00 | 3.00 |

* OM : Organic Matter

Table 4. Mean Concentration of Selected Polynuclear Aromatic Hydrocarbons in Filter Samples at Taepyongdong during 1991.

| | Concentration (ng/m ³) | | | |
|-----------------------------|------------------------------------|----------------|----------------|----------------|
| | Winter Jan. | Spring Apr. | Summer Aug. | Winter Nov. |
| Total OM* (μg) | 32.1 | 47.1 | 45.1 | 54.1 |
| Acetaldehyde | | | | 2.89 |
| Propionaldehyde | | | | 4.45 |
| Naphthalene | | | 3.08 | |
| Biphenyl | 2.90 | 3.00 | 1.89 | 3.90 |
| Acenaphthene | 2.74 | 4.04 | | 1.04 |
| Fluorene | 3.95 | 5.05 | 0.78 | 2.89 |
| Dibenzothiophene | | | | 3.07 |
| Phenanthrene | 4.77 | 0.09 | 2.09 | 1.09 |
| Anthracene | 0.18 | 2.02 | 0.66 | 0.82 |
| Fluoranthene | 4.34 | 0.036 | 0.356 | 2.78 |
| Benzo[a]fluorene | 0.78 | 0.97 | 1.89 | 3.00 |
| Benzo[a]anthracene | 0.99 | 0.85 | 0.78 | 0.89 |
| methylpyrene | 4.78 | 2.80 | 2.99 | 3.34 |
| Chrysene/triphenylene | 0.05 | 0.45 | 0.55 | 0.88 |
| Benzo[k]fluoranthene | 0.088 | 0.56 | 0.002 | 0.34 |
| Benzo[e]pyrene | 0.43 | 0.33 | 0.45 | 1.56 |
| Dibenz[a, h]anthracene | | | 1.67 | |
| Benzo[ghi]perylene | | | 0.28 | |

* OM : Organic Matter

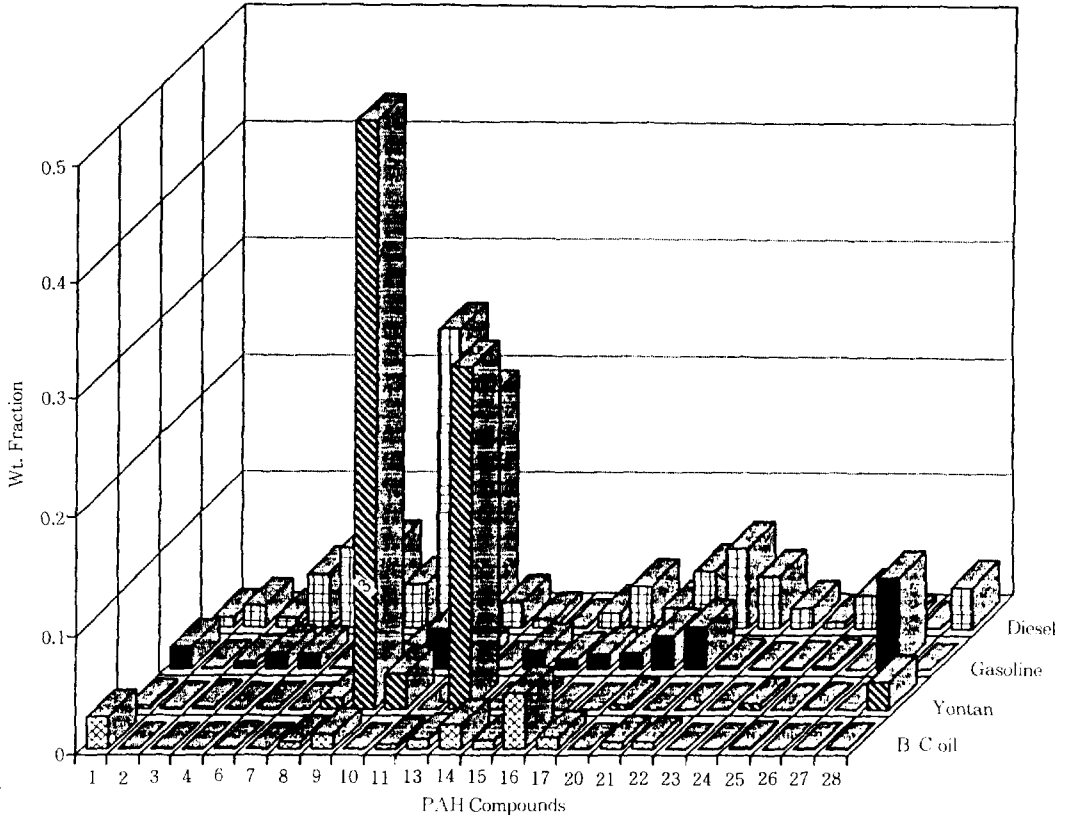


Fig. 2. Wt. Fraction of PAH Compounds from each Emission Source.

을 포함한 입자상 물질은 상대적으로 높아진다고 보고하였다. 본 실험에 사용된 시판 유엔 가솔린을 실험실에서 Apffel (1983) 에서 서술된 가솔린 분석 방법에 의하여 측정된 결과에 의하면 무게 비율로 탄화수소가 53.8%, 불포화 탄화수소가 4.8%, 방향족 탄화수소 성분이 41.4% 가 함유되고, 디젤 연료는 탄화수소가 54.0%, 불포화 탄화수소가 8.3%, 방향족 탄화수소가 37.7% 가 함유된 연료이었다. 국내에서 생산되는 디젤 엔진 자동차는 엔진 자체의 특수성에 의하여 가솔린 자동차보다 많은 입자상 물질을 배출하고 있다 (조강래, 1992). 표 1의 결과에서도 디젤 자동차의 배기 가스에서 검출된 PAH 화합물들은 더욱 다양하고 농도 면에서도 가솔린 자동차에서 배출된 PAH 화합물보다 높음이 관측되었다.

3.3 대기중 PAH 오염 물질의 분포 상황

충남 대전시 네 지역에서 채취한 대기 시료에서 PAH 물질의 계절별 농도 분포를 표 2-4에 정리하

였다. 총 추출된 유기 물질의 양은 GC 에서 검출된 모든 피크중에서 용매 피크를 제외하고 내부기준물의 양과 비교하여 환산하였는데 여름 기간 보다 겨울 기간에 대기 오염도가 큰 대전역 광장과 대전공단 지역이나 높은 양으로 관측이 되었다. 이러한 계절별 큰 차이는 미국 뉴저지주에서 독성 유기오염물질의 양상을 관측한 결과와 같은 현상으로 (Liou, 1986) 겨울 동안에 증가되는 난방 사용과 자동차 배기 가스의 영향으로 사료된다.

3.4 CMB 모델 응용을 위한 배출원 자료의 통계적 조사

CMB 모델에 측정된 배출원 자료를 투입하여 오염원을 추적하고 또한 의미있는 결과를 유출하기 위하여는 각각의 배출원 자료의 상관 계수가 작을수록 측정된 배출원 자료는 유용하다.

실험에서는 최소 30 여종에서 50 여종 까지 PAH 화합물을 규명하여 농도를 분석하였는데 CMB 모델에 투입하기 위하여 선택된 종은 24종으

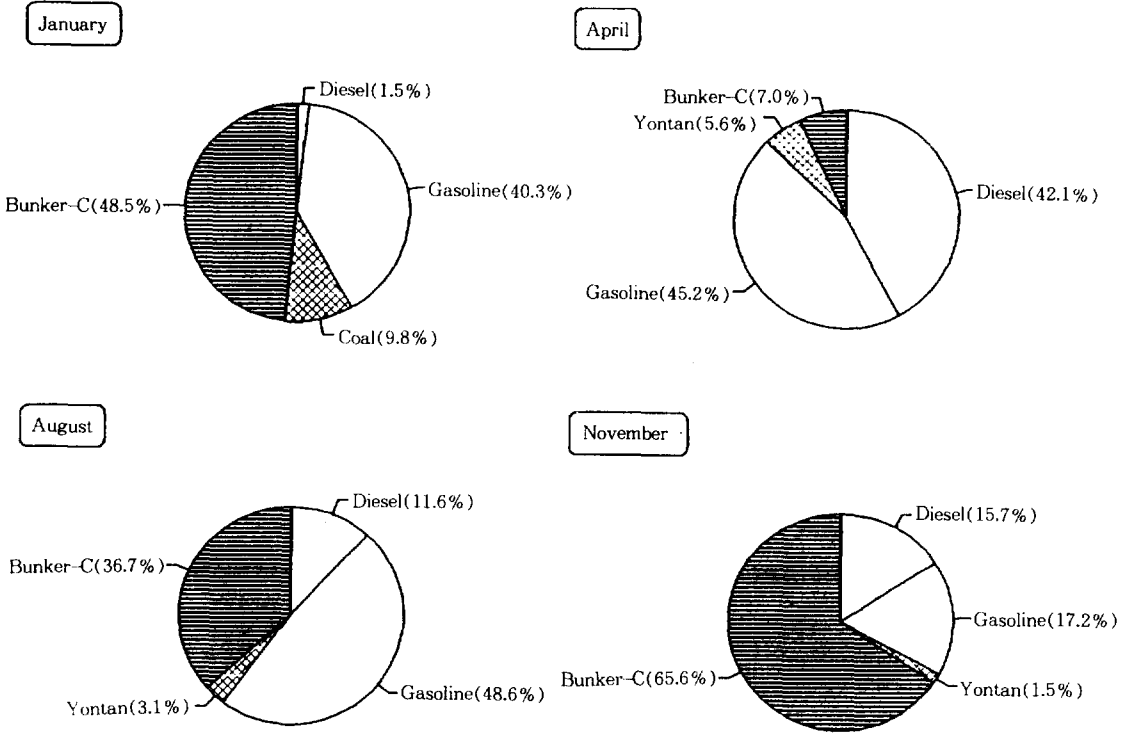


Fig. 3. Chemical Mass Balance Result of Daejeon Station Air Sample.

로 상관 계수가 가장 적게 나오는 세트를 선택하여 모델에 적용하였다. 배출원 자료의 매트릭스별 상관 계수를 표 5에 나타내었고, 선택된 PAH 화합물의 농도 분포를 그림 2에 도시하였다. 디젤 자동차와 연탄 배출 가스의 상관 관계가 다른 어느 배출원과의 상관 관계보다 크게 나타났는데 두 연료 모두 유황 함유량이 커서 연소 후 유황이 함유된 PAH 화합물이 다량 검출된 것에 기인된 것으로 사료된다. 다른 배출원들의 상관 관계는 거의 없을 만큼 낮다고 판단되어 CMB 모델에 오염 배출원 자료로써 적용하였다.

3.5 대기 시료 채취 지역의 배출원 기여도 산출

충남 대전에서 선택된 네 지역의 난방용 연료와 자동차 배기 가스의 기여도를 산출한 결과를 그림 3-5와 같이 Pie 그래프로서 각 배출원의 기여도를 퍼센트로 나타내었다.

CMB 모델에 투입되는 총 에어로솔 무게는 GC에서 검출된 유기물질의 총량으로, 적용되는 화학원소는 각각의 PAH 화합물로 대체하였고, 불확실도는 각각 추출된 시료를 두 번 이상 표준 혼합 기준물과 비교 분석하였을 때의 측정 오차 범위를 투

입하였다. CMB 결과는 선택된 24개의 적용 화합물을 각각 더하거나 제거하였을 때 민감도가 가장 낮은 fitting 세트에서 결정하였다.

대전역 광장에서 채취한 시료에서는 다른 지역의 시료와 비교하여 추출된 총 유기물질의 양이 많고 오염 배출원 자료에 함유된 다양한 PAH 화합물들이 많아서 CMB 모델을 적용하여 결과를 유출하는 과정에서 훨씬 불확실도가 작은 결과들이 유출되었다. 배출원들의 기여도를 보면 (그림 3) 1월에는 벙커-C유 난방 배출가스에 의한 것이 가장 컸으며, 그 다음이 가솔린 자동차에 의한 것이었다. 가솔린 자동차에 의한 년중 기여도는 1월에 40%, 4월에 45%, 8월에 48%, 11월에 17%로, 또한 연탄에 의한 기여도는 1월에 9.8%, 4월에 5.6%, 8월에 3.1%, 11월에 1.5%로 변화도가 다소 다른 배출원보다 낮게 나타났다. 1월 중에 벙커-C유의 사용량은 난방 연료로써 가장 많은데 실제로 오염원 기여도 모델 산출에서도 가장 크게 나타났다. 벙커-C유 기여도가 감소된 4월에는 디젤차에서 기인된 기여도가 1월에 비하여 상당히 증가되었다. 현실적으로 4월에는 대부분의 빌딩이나 가정에서 난방 가동을 대폭 줄이는 시기와 같게 결과가 산출되었다.

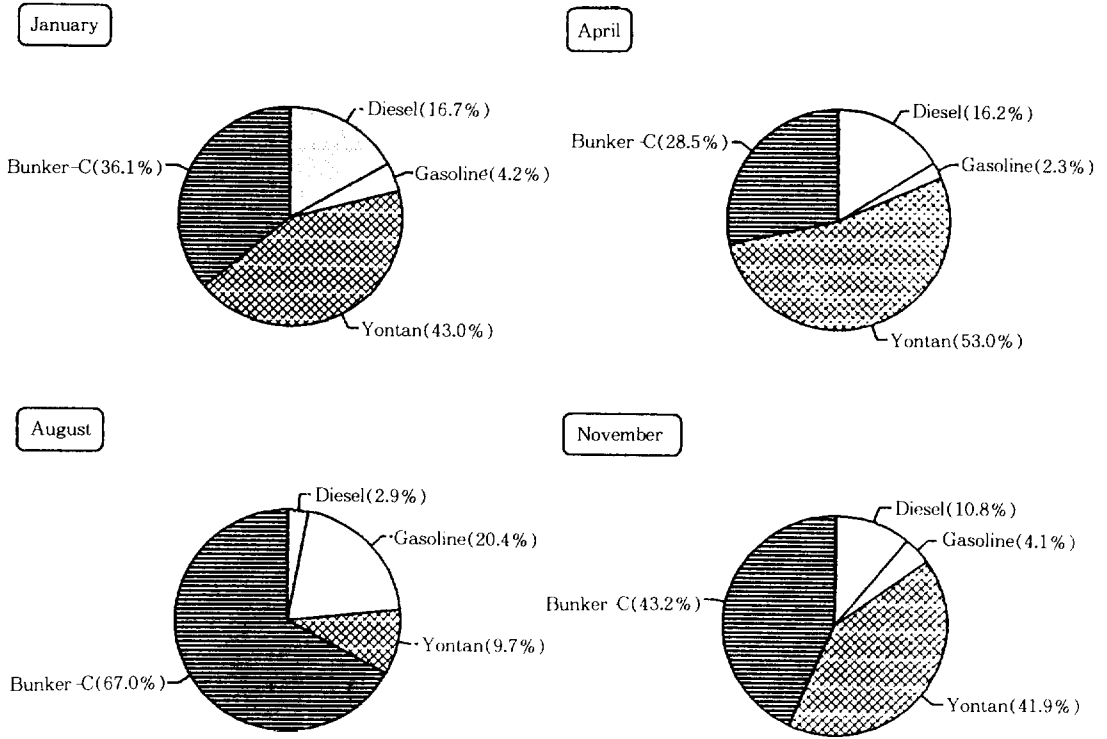


Fig. 4. Chemical Mass Balance Result of Daehwa-dong Industrial Park Air Sample.

연탄 배기 가스의 기여도는 년중 크게 변화하지 않아 대전역 주변에는 연탄에 의한 영향의 변동이 크지 않음이 나타났다. 그러므로 년중 벙커-C유 사용량에 따라 가솔린과 디젤 자동차 오염원에 기인되는 영향은 크게 좌우됨을 볼 수 있었다.

일백 여개의 중소 공장이 위치한 공업단지 중심 지역의 CMB 모델 응용 결과는 (그림 4) 대전역 주변과 같이 벙커-C유의 영향도가 큰 데 그러나 벙커-C유가 미치는 민감도면에는 상당한 차이가 있다. 즉 1 년중 난방이 가동되지 않는 여름철을 제외하고는 큰 변함이 없는데 (1월에 36%, 4월에 29%, 8월에 67%, 11월에 43%) 이것은 공장에서 사용되는 보일러 및 동력원으로서의 벙커-C유 사용량이 년중 일정한데서 오는 원인일 것이라고 본다. 년중 연탄의 기여도가 높은 것은 합당하게 설명이 되지 않으나 가솔린과 디젤 자동차에 기인된 총 기여도는 1월에 21%, 4월에 18%, 8월에 23%, 11월에 15%로서 년중 공단내에서의 대기는 자동차 배기 가스로 인한 대기질의 변동이 작음을 관찰할 수 있었다.

태평동 지역은 주로 거주 지역으로 중서민 아파트와 단독 주택이 대부분이며 조금 떨어진 지역에

대단위 고층 아파트 단지가 자리 잡고 있는 곳으로 자동차의 영향보다 난방 연료의 영향이 크리라고 기대되었다. CMB 모델 결과에서 (그림 5) 년중 연탄의 영향은 1월에 58%, 4월 67%, 8월에 90%, 11월에 2% 이며, 벙커-C유의 영향은 1월에 28%, 4월에 17%, 8월에 4%, 11월에 83%로 난방에 기인된 영향이 이 지역의 년중 대기질을 좌우하고 있음을 알 수 있고 또한 겨울이 시작되는 11월에 대형 건물이나 아파트 단지의 벙커-C유 난방 시작으로 인한 영향이 큼을 보여 주었으며 여름철 8월에는 자동차 및 벙커-C유의 영향이 줄어들면서 연탄으로 인한 기여도가 부쩍 상승되었다.

세 지역의 CMB 결과를 전체적으로 정리하여 보면 (그림 6) 자동차에 의한 년중 평균 영향을 보면 교통의 중심지인 대전역 광장(55.5%), 공단 지역(19.4%), 주거지역(12.5%)순으로, 연탄연소로 인한 영향도를 보면 주거지역 (54.5%), 공단 지역(36.9%), 대전역 광장 (5%) 순서대로 나타났으며, 벙커 C유 연소 영향은 이미 고찰한 바와 같이 공단 지역 (43.7%), 대전역 (39.5%), 주거지역 (33%) 순서대로 세 지역에서 서로 비슷하게 높은 기여도로 나타났다.

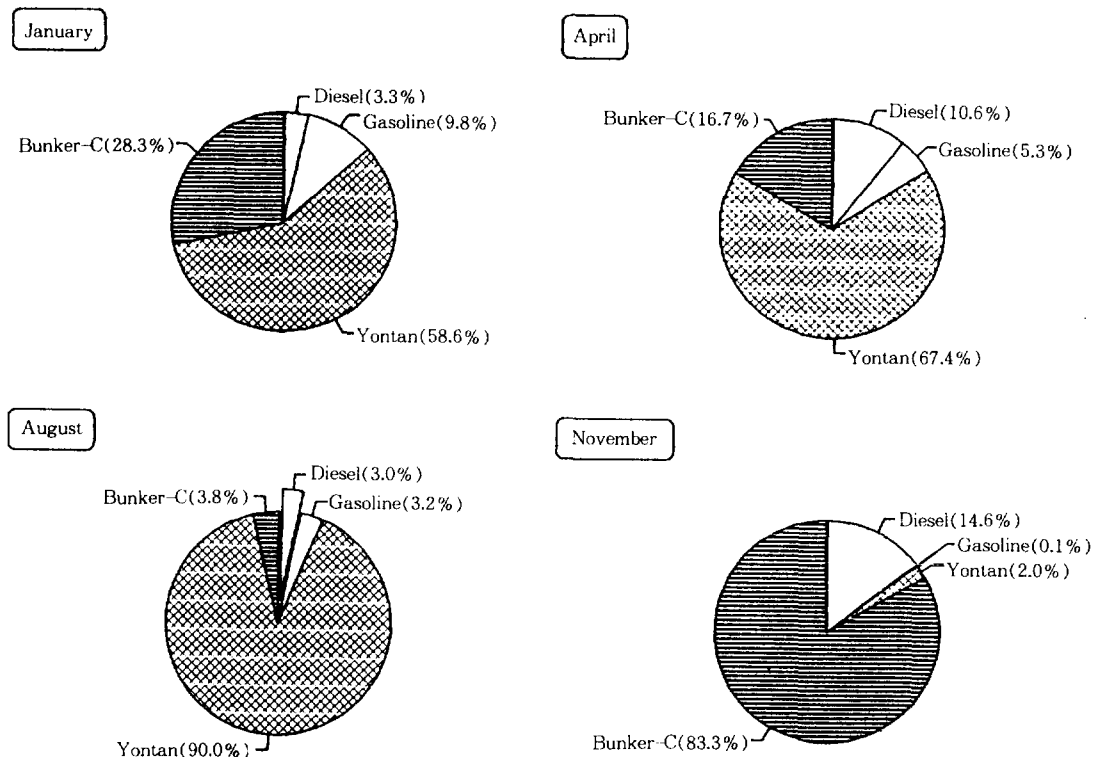


Fig. 5. Chemical Mass Balance of Taepyung-dong Residential Area Air Sample.

Table 5. Correlation Coefficient Matrix of PAH Source Profiles.

| | Source Name | | | |
|----------|-------------|----------|--------|---------|
| | Diesel | Gasoline | Yontan | B-C Oil |
| Diesel | 1.000 | | | |
| Gasoline | 0.0144 | 1.0000 | | |
| Yontan | 0.3849 | 0.0063 | 1.0000 | |
| B-C Oil | 0.0018 | 0.0001 | 0.0081 | 1.0000 |

4. 결 론

본 연구에서는 대도시 공기 중에 오염되어 있는 PAH 화합물을 측정하고, 이러한 PAH 오염 물질을 배출하는 오염원들의 PAH 배출 특성을 조사하여 도시 공기중에 함유된 PAH 오염 물질의 오염원을 추적하고 그 기여도를 산출함으로써 다음과 같은 결론을 얻었다.

CMB 모델을 응용하는데 있어서 PAH 화합물도 원소성 물질과 같이 다양하고 오염 배출원의 특성

을 갖고 있어서 대기 오염도가 큰 지역의 PAH 화합물의 배출원 규명과 그 기여도를 산출할 수 있었다. 그러나 디젤과 연탄 배출원의 독립성이 부족하여 CMB 모델 결과 중 해석이 어려운 부분이 발생하였다.

연구 조사 지역에서의 CMB 모델 결과는 계절별로 난방이나 자동차의 배기 가스 기여도가 다르지만, 각 지역의 실제 특성, 즉 교통과 상업권의 중심지, 공업단지, 주거 지역의 특성과 잘 일치하였으며, 벙커-C유 난방에 의한 배출 가스가 조사 지역에서 대기질을 좌우하는 가장 큰 인자이었다. 모델 결과의 신뢰도는 측정된 PAH 화합물의 수가 많고 그 PAH 화합물의 총량이 클 수록 즉 대기 오염도가 큰 지역의 대기 시료에서 높았다.

현 단계의 본 연구에서는 PAH 오염 물질의 대기 안정도를 고려하지 않아서 CMB 모델 결과를 절대적으로 해석하는 데 난점을 포함하고 있으나 marker 화합물이 사라지고 있는 연료의 연소 방법에 따른 배출원을 구분하는데 기여를 할 수 있다고 본다.

참 고 문 헌

- 동력자원부 (1991), 석유류 소비 현황, 환경 연감, 164-165.
- 조강래 (1992), 자동차와 환경 오염, 화학세계, 32 (8), 740-747.
- Appfel, J.A. and Menair, H. (1983) Hydrocarbon group type analysis by on-line multidimensional chromatography. 2. Liquid chromatography-gas chromatography. Jour. Chromatography, 279, 139-144.
- Arey, J., Atkinson, R., Zielinska, B. and McElroy, P. (1989) Diurnal concentration of volatile polycyclic aromatic hydrocarbons and nitroarenes during a photochemical air pollution episode in Glendora, California. Environ. Sci. & Technol., 23, 321-327.
- Benner, B.A., Gordon, G.E., and Wise, S. A. (1989) Mobile sources of atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons:a road-way tunnel study. Environ. Sci. & Technol., 23, 1269-1278.
- Daisey, J. M. (1985) A new approach to the identification of sources of airborne mutagens and carcinogens:Receptor source apportionment modeling. Environ. Int., 11, 285-291.
- Daisey, J.M., Cheney, J.L. and Lioy, P.J. (1986) Profiles of organic particulate emissions from air pollution sources: Status and needs for receptor source apportionment modeling. J. Air Pollution Control Association, 36, 17-33.
- Draper, D.R., Chrostowski, P., and Greenberg, A. (1991) Apportionment study of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) at an urban developments site. In proceeding of the 84th Annual Meeting & Exhibition of the Air & Waste Management, Vancouver, British Columbia, June 16-21, 1991.
- Friedlander, S. K. (1973) Chemical elements balances and identification of air pollution sources. Environ. Sci. & Technol., 7, 235-241.
- Grimmer, G. (1980) Changes in PAH profiles in different areas of a city during the year. in Polynuclear aromatic hydrocarbons:Chemistry and biology effects. edited by Bjorth, A. and Dennis A., Battelle Press, Columbus, OH, 107-125.
- Lioy, J. and Daisey, J.M. (1986) Airborne toxic elements and organic substances. Environ. Sci. & Technol., 20, 8-14.
- McKee, G.A., Wadden, R.A. and Scheff, P.A. (1990) Development of a two-phase chemical mass balance receptor model. in proceeding of the 83th Annual Meeting & Exhibition of the Air & Waste Management, Pittsburgh, PA, USA, June, 1990.
- Sanborn, C.R., Cooke, M., Bresler, W.E. and Osborne, M.C., (1983) Characterization of emissions of PAHs from residential coal fires space heaters. in proceeding of the 84th Annual Meeting & Exhibition of the Air & Waste Management, Atlanta, GA, June, 1983.
- Sawieki, E. (1962) Analysis for airborne particulate hydrocarbons:Their relative proportions as affected by different types of pollution. National Institute Monographer, 9, 201.
- Scheff, P.A., Wadden, R., Bates, B. A. and Aronian, P.F. (1989) Source fingerprints for receptor modeling of volatile organics. J. Air Pollution Control Association, 39, 469-478.
- Westerholm, R.N., Alsberg, T.E.,Frommelin, A.B., Strandell, M.E.,Rannug, U., Winquist, L., Grigoriadis, V., and Egeback, K. (1988) Effect of fuel polycyclic aromatic hydrocarbon content on the emissions of polycyclic aromatic hydrocarbons and other mutagenic substances from a gasoline-fueled automobile. Environ. Sci. & Technol., 22, 925-930.