

대기 중 PM-10의 오염원 추정을 위한 다환방향족탄화수소와 무기원소자료의 예비통계분석

- 1996년 2월~6월까지 대규모 영통건설지역 주변을 중심으로 -

A Preliminary Statistical Study of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Inorganic Elements Data for Estimation Ambient PM-10 Sources

- Near the Huge Young-Tong Construction Area during
Feb. 1996 to June 1996 -

손 정 화¹⁾ · 황 인 조 · 김 동 술

경희대학교 환경학과 및 환경연구소

(1999년 5월 11일 접수, 1999년 12월 6일 채택)

Jeong-Hwa Son¹⁾, In-Jo Hwang and Dong-Sool Kim

*Department of Environmental Science and Institute of Environmental Studies
Kyung Hee University*

(Received 11 May 1999; accepted 6 December 1999)

Abstract

Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) have known as potentially hazardous air pollutants (HAPs) to human health because of its carcinogenic and mutagenic behaviors. The purpose of this study was to determine the level of 6 PAHs (Fluoranthene, Pyrene, Benzo[a]anthracene, Chrysene, Benzo[b]fluoranthene, and Benzo[a]pyrene) as well as 10 inorganic elements (Cr, Na, K, Zn, Pb, Fe, Cu, Ti, Al and Cd) in the ambient PM-10. The total of 115 samples had been collected from February, 1996 to June, 1996 on quartz fiber filters by a PM-10 high volume air sampler near the Yong-Tong Apartment Complexes.

A statistical analysis was performed for the PAHs and inorganic elements data set using a principal component analysis in order to identify qualitatively the potential sources of PM-10. A total of 6 principal components were separated by intensive data pretreatment and transformation processes, such as soil, refuse incineration, oil burning, coal burning, field burning, vehicle emission sources. The results showed that PAHs were associated with various burning activities like refuse and field burning, coal burning, and oil burning emissions in the study area. These derived sources were well matched with the previously known source profiles in terms of compositional order and level of measured species. The combination data set consisted of both organic and inorganic species might provide more powerful source signature and might increase the number of potentially derived sources than PAHs or inorganic data alone.

Key words : polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs), inorganic elements, receptor model, principal component analysis, Suwon

1) 현재소속 : 신홍기술연구소

1. 서 론

최근 각종 인위적 오염원에 의하여 대기 중으로 방출되는 가스상·입자상 오염물질의 종류와 양이 증가하고 있으며, 이로 인한 인체의 영향이 우려되고 있다. 다환방향족탄화수소(PAHs; polycyclic aromatic hydrocarbons)는 2개 이상의 벤젠고리가 연결되어 있고 치환체가 없는 화합물로서, 자동차, 난방설비, 산업시설, 소각로, 발전소 등에서 사용되는 화석연료의 연소과정에서, 또한 쓰레기 및 폐기물 등의 불완전 연소과정에서 생성된다(김동술, 1994; Rogge *et al.*, 1991; Westerholm *et al.*, 1991). PAHs는 발생원에서 대기 중으로 방출될 때, 대부분이 가스상(gas phase)이지만 대기 중에서 냉각되는 동안 응축과 흡착에 의해 입자상으로 상변환이 일어난다(Broddin *et al.*, 1980). 대기 중으로 배출된 후 상변환이 일어난 PAHs의 대부분은 미세입자 영역에 분포한다(Venkataraman *et al.*, 1994). 일반적으로 공기역학적경으로 1~2 μm 부근에서 최대값을 갖는 단극분포를 보이며 1 μm 보다 작은 입자는 흡착에 의하여 생성된 비휘발성 PAHs이고, 1 μm 보다 큰 입자는 응축에 의하여 생성된 휘발성 PAHs로 구성되는데, 미세영역에서도 2개의 입경분포를 나타내기도 한다(Gardner *et al.*, 1995; Poster, 1995; Baek *et al.*, 1991; Van Vaeck *et al.*, 1984; Colwill *et al.*, 1981). 미세입자는 대부분이 인위적인 발생원에 의하여 생성되며, 빛을 산란시켜 시정(visibility)을 감소시키는 주요 원인물질이기도 하다. 한편, 미세입자는 비표면적이 넓어 거대입자에 비하여 상대적으로 많은 양의 PAHs를 흡착할 수 있고, 대기 중에서의 체류시간이 길며, 사람의 폐에 대한 침투도가 매우 크다. 대부분 PAHs는 반휘발성 물질로서 발암성과 돌연변이 유발성 물질로 알려져 있어(McMurry, 1994) 외국에서는 인간의 건강에 심각한 영향을 미치는 유해대기오염물질(HAP; hazardous air pollutants)로 규정되어 있으며 입자상 PAHs의 돌연변이성이 가스상 PAHs의 돌연변이성보다 훨씬 더 크다고 알려져 있다(Tsai, 1995). 따라서 미세입자의 위해성과 PAHs의 위해성을 동시에 가지고 있는 입자상 PAHs의 위해성은 가스상 PAHs보다 훨씬 심각하다고 할 수 있다(Gardner *et al.*, 1995; Van Vaeck *et al.*,

1984).

PAHs의 반응성에 영향을 미치는 요인은 대기조건, 일사강도, 온도, 습도, NOx, SOx 농도 등이며, 이 중에서 일사강도가 PAHs 감소의 주원인이다. 여름철의 경우, 고온과 강한 일사조건하에서 O₂, OH 반응기와 PAHs와의 광화학 반응에 의해 주로 소멸되며, 겨울철에는 저온조건하에서 NOx, SOx 등의 산화성 물질과 PAHs와의 반응에 의해 대기 중에서도 소멸된다(McDow *et al.*, 1994; Finlayson-Pitts and Pitts, 1986). 또한, 미생물의 신진대사 과정에서도 소멸되며, 분해된 생성물의 일부 중에는 여전히 발암성을 가지는 물질을 함유한다(Edwards, 1989)

일반적으로 수용모델을 응용하여 오염물질의 오염원을 추정할 때 금속원소를 추적자(marker)로 사용한다. 이는 금속원소가 단위시간에 대한 휘발성과 반응성이 유기성 물질과 비교하여 상대적으로 작기 때문이다. 따라서 PAHs만을 추적자로 활용하여 오염원을 추정하고 기여도를 정량적으로 산출할 때 어려움이 따른다. 본 연구에서는 이러한 문제의 한 가지 해결법으로 PAHs와 함께 금속원소를 추적자로 활용하여 오염원을 정성적으로 추정하고자 하였다. 이를 위해 우선 미세입자와 관련된 입자상 PAHs의 농도를 GC/FID로 정성·정량 분석하였고, HPLC와 GC/MSD로 동정·확인하여 입력자료를 확보한 후, PAHs의 농도거동을 살펴보았다. 최종적으로 다변량 통계기법의 하나인 주성분분석(principal component analysis)을 이용하여 연구대상지역의 오염원을 분리하고자 하였다.

2. 연구 및 방법

2.1 시료의 채집

PM-10의 채집은 경희대학교 수원캠퍼스에서 수행되었다. 시료의 채집기간은 1996년 2월부터 동년 6월 중순까지 매일 채집하여, 총 115개의 시료를 채집하였다. 시료 채집장소의 특징은 수원시에서 동쪽으로 약 10km, 경부고속도로 신갈기점에서 서쪽으로 약 4km에 위치하고 있으며, 인근에 저수면적 231ha의 신갈호수가 있으며 신갈호 지천유역에 중소 산업시설이 산재되어 있다. 연구대상 지역내에는 1종 배출업소 5개, 2종 6개, 3종 10개, 4종 10개, 5종 5개 등 총 36개의 업종이 산재하고 있었다(김동술,

1997). 또한, 1994년 이후 최근까지 농경지였던 채 집장소 주변은 대규모의 영통지구 택지개발 공사가 진행되고 있으며, 교통망 또한 급증하고 있다. 본 연구지역은 영통건설지구의 500 m 풍하지역에 위치하는데, 서울시의 주변도시로서 개발이 진행되고 있는 위성도시의 대기질을 대표할 수 있을 것으로 사료된다.

PM-10 분진은 high-volume air sampler (U.S.A., General Metal Works, Model IP10)를 사용하여 평균 1.13 m³/min의 유량으로 평균 24시간동안 채집하였다. 여지는 수정섬유여지 (quartz microfibre filter, QM-A, 8" × 10", Whatman)를 사용하였으며, 채집 후 여지는 38 mm 직경의 펀치 (stainless puncher)를 이용하여 원형으로 5부분을 절취하였다. 절취된 총면적은 전체 여지면적의 약 1/8 정도였다. 이 여지는 전처리 전까지 -20°C에서 냉동 보관하였다. 한편 정확한 흡인유량을 계산하기 위하여 3~4주에 1회 정도 PM-10 HVAS Axial Blower의 carbon brushes (model GB1)를 교환하였으며, Slack-tube® Manometers (U.S.A. Dwyer Instruments Inc.)와 High Volume Orifice Calibration Kit (U.S.A. Graseby/GMW)를 사용하여 EPA Method TO-13의 시료채취 보정절차에 의거하여 유량을 보정하였다.

2.2 시료의 전처리

시료의 전처리는 DCM (dichloromethane)을 용매로 하고, 단시간에 추출할 수 있는 초음파추출법을 이용하여 추출하였다 (심규호, 1994). 구체적인 전처리 과정은 다음과 같다. 시료채집 직후, -20°C에서 냉동 보관된 여지는 DCM을 용매로 하여 초음파추출기로 (ultrasonicator, 28kHz) 추출하고 5 C 여지 (110 mm Quantitative Ashless, Advantec Toyo Co.)로 시료의 잔재물을 여과하였다. 추출효율은 용매의 종류와 초음파 추출기의 추출진동수에 따라 차이가 있지만, 본 연구에서는 15분간 2회에 걸쳐 추출을 하였다. 전처리가 끝난 시료는 분석하기 전까지 다시 -20°C에서 냉동 보관하여 PAHs의 손실을 최소화하였다.

한편, 무기원소를 분석하기 위하여 극초단파 전처리장치 (U.S.A., Questron corp, model Q15 microprep)를 이용하여 전처리를 하였다. 채집된 시료는 직경 38 mm의 펀치를 이용하여 일정한 크기로 절취하여

PFA liner에 넣은 후 질산 7 ml와 염산 3 ml를 가한 후 power 8, 6, 5에서 각각 5분씩 가온하여 무기원소 성분을 추출하였다. 구체적 절차는 문헌을 참고할 수 있다 (황인조와 김동술, 1998).

2.3 시료의 분석

PAHs 분석을 위하여 16종의 PAHs 혼합물이 포함된 표준물질 (U.S.A. Supelco, EPA 610 PAHs Mixture, 4-8743)을 이용하였다. 16종의 PAHs 중 시료에서 검출된 PAHs는 총 13종이었으며, 전체 시료수에 대하여 검출된 회수가 많은 6종의 PAHs에 대해서만 집중적인 분석을 수행하였다. PAHs의 분석은 불꽃 이온화 검출기 (flame ionization detector)가 부착된 gas chromatography (U.S.A. HP 5890 Series II, GC/FID)를 이용하였다. 시료속에 존재하는 각 PAHs의 정성분석은 검출된 PAHs 성분의 체류시간 (retention time)만으로는 부정확하다고 판단하여, 표준물질과 시료를 혼합한 혼합시료를 이용하였다. 즉, 표준물질과 시료를 GC/FID로 각각 분석하고, 표준물질과 시료를 혼합한 혼합시료의 분석결과와도 비교하였다. 혼합시료의 chromatogram에서 표준물질의 peak와 시료의 peak가 겹침을 이용하여 시료에 존재하는 PAHs의 종류를 확인하였다. 표 1은 GC/FID의 분석조건을 나타낸 것이다.

일반적으로 PAHs의 회수율은 각 PAHs의 분자량과 휘발성의 정도에 따라 차이가 있다. 회수율 실험에 사용된 물질은 PAHs 중에서 GC/FID 분석에 가장 민감한 물질인 BaP를 이용하였다. 회수율 실험 과정은 시료를 채집한 여지에 농도를 알고 있는 BaP를 첨가한 시료와 첨가하지 않은 시료를 이용하여 BaP를 GC/FID로 측정하고, 전처리 과정에서 여지에 침액한 BaP의 손실 정도를 측정하여 이루어졌다. 이를 위해 농도가 3.31 (ng/μl)인 BaP을 여지상에 1 μl 첨액하였다. 본 연구에서의 회수율은 90.9%로, 회수율이 85~88%인 환류추출법과 비교하여 상대적으로 높았다. 정도관리의 구체적 내용은 문헌 (김성천 등, 1996)을 참고할 수 있다.

전처리가 끝난 무기원소의 분석은 원자흡광광도계 (AAS; Atomic Absorption Spectrophotometer, Hitachi, model Z-8100)를 사용하여 Cr, Na, K, Zn, Pb, Fe, Cu, Ti, Al, Cd 등 총 10개 항목을 분석하였다. 본 연구에서 standard burner를 사용하여 air-acetylene

Table 1. Analytical condition of GC/FID.

GC Name	Hewlett Packard 5890 Series II
Column	HP-5 cross linked 5% Ph Me silicone (25 m length, 0.2 mm id, 0.11 µm thickness)
Detector (FID) Temp.	290°C
Injector Temp	240°C
Oven Temp	120°C for 4 min, 120 to 280°C at 7°C/min 280°C for 20 min
Carrier Gas	He
Carrier Gas Flow Rate	1 ml/min
He Make-up Gas Flow Rate	20 ml/min
Column Head Pressure	20 psi
Injection Mode	Splittless

flame법으로 Cd, Cr, Pb, K, Fe, Cu, Na, Zn을 측정하였으며, high temperature 방법인 N₂O-C₂H₂ flame법으로 Al, Ti을 측정하였다.

2. 4 통계학적 고찰

PAHs의 농도에 영향을 미치는 오염원을 정성적으로 파악하기 위하여, 오염원 추정에 가장 많이 사용되는 무기원소의 농도를 포함시켜 다변량 통계기법(multivariate analysis) 중 주성분분석을 이용하였다. 여러 개의 독립된 측정변수로 구성된 다변량 자료를 입력대상으로 하는 주성분분석법은 다차원적인 변수들을 차원의 단순화 과정을 거쳐 변수 사이에 내재한 복잡구조를 가시화하는데 그 목적이 있다. 이를 위하여 변수들을 선형화시켜 주성분이라 하는 새로운 변수를 유도한다. 이 때 각 주성분이 보유하는 변이의 크기를 기준으로 그 중요도의 순서를 생각할 수 있는데, 주성분이 원자료에 내재하는 전체 변이 중 가능한 많은 부분을 보유하도록 변환시킴으로서 정보의 손실을 최소화하는 차원의 축약을 유도하는 것이다. 즉, 변수들간의 구조에 대한 해석이 어려워서 서로 상관되어 있는 다변량 변수들을 적절히 변환시켜 소수의 의미가 있는 서로 독립적인 주성분들을 만들어 내고, 그 의미를 해석하는 통계기법이다. 여기서 주성분이라는 것은 공통성(communality)을 가지는 여러 개의 변수들이 하나의 새로운 변수(주성분)로 구성된 것을 의미한다. 또한 이 차원축소 분석결과로 얻어지는 주성분 점수(score)들은 다음 단계의 정량적 통계분석들을 위

한 입력자료로 이용되기도 한다(김기영과 전명식, 1994; 허만형, 1994). 결론적으로 주성분분석의 목적은 서로 상관성이 있는 변수들을 하나로 묶어 차원을 축소하는 것, 주성분으로 포함되지 않거나 포함되더라도 중요도가 낮은 불필요한 변수들을 제거하는 것, 주성분으로 묶인 변수들은 상호 독립적이므로 변수간의 물리화학적 특성을 파악할 수 있다는 것 등으로 볼 수 있다

일반적으로 주성분분석을 수행하면 변수의 수보다는 적은 주성분들이 생성된다. 본 연구에서는 주성분의 수를 결정하기 위해 고유치(eigenvalue)의 값이 큰 쪽으로 떨어지는 점에서 주성분의 수를 결정하는 score test 방식을 이용하였다. 각 변수들의 주성분 적재량이 어느 특정 주성분에 높게 적재되지 않고 분산되어 있다면 해당변수가 어느 주성분에 포함되는지를 판단하기 곤란하다. 이와 같은 경우, 일반적으로 주성분의 축을 회전시켜 물리적 해석가능성을 살피보게 된다. 본 연구에서는 Kaiser (1958)에 의해 제안된, 주성분 패턴행렬의 각 열을 중심으로 각 열에서 각 계수제곱의 분산의 합이 최소가 되는 varimax 회전을 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

3. 1 PM-10의 농도분포와 기상자료

본 연구기간은 1996년 2월부터 6월까지로 일방적 대기오염관리를 위한 조사 기간인 1년을 채우지 못한 한계점이 있으며, 농도의 계절별 분석은 수행하지 못하였다. 그럼에도 불구하고 대상기간 중 총

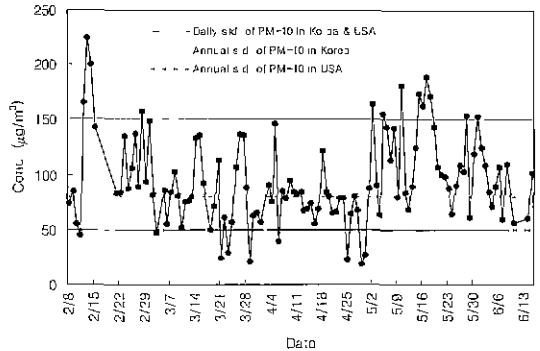


Fig. 1. The trend of PM-10 concentration during the sampling period.

Table 2. Correlation coefficients between PM-10 concentration and meteorological data (N=115).

	Temp. ^a (°C)	R.H. ^b (%)	W.S. ^c (m/s)	Prec. ^d (mm)	PM-10 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)
Feb.	-0.2	69.5	1.5	1.5	115.7
Mar	4.6	71.2	1.7	98.4	81.5
Apr.	9.9	65.5	1.9	51.1	72.6
May	17.6	69.8	1.5	26.5	118.4
Jun.	22.5	73.1	1.2	50.2	88.4
Correlation Coefficient	-0.1	0.2	-0.5	-0.4 ^e	

a : Temperature b : Relative humidity
 c : Wind speed d : Precipitation
 e : Correlation coefficient between daily precipitation and PM-10 concentration
[†] : Correlation is significant at the 0.05 level (2-tailed)
^{**} : Correlation is significant at the 0.01 level (2-tailed)

자료의 절반 이상이 우리 나라의 PM-10 연간기준치 ($80 \mu\text{g}/\text{m}^3$)를 초과하였으며, 미국의 연간기준치인 $50 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 에 대해서는 거의 대부분의 시료가 이를 초과하였다. 이를 그림 1에 나타내었으며, PM-10의 월 평균은 2월과 5월이 각각 $115.7 \mu\text{g}/\text{m}^3$, $118.4 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 였으며, 3월, 4월 및 6월은 각각 $81.5 \mu\text{g}/\text{m}^3$, $72.6 \mu\text{g}/\text{m}^3$, 및 $88.4 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 2월과 5월에 비하여 다소 낮은 편이었다.

PM-10과 기상자료의 비교에서, PM-10의 농도가 높을 때는 상대적으로 강우량이 적고 풍속이 낮았으며, PM-10의 농도가 낮을 때는 상대적으로 강우량이 많고 풍속이 높았다. 즉, PM-10의 농도경향과 강우량 및 풍속사이의 상관계수는 각각 -0.383 , -0.454 로 다른 기상자료(기온, 상대습도 등)에 대하여 상대적으로 강한 음의 상관관계를 나타내었으며, 기온은 상관도가 매우 낮았고, 상대습도는 약한 양의 상관관계를 나타내었다. 즉, 강수의 세정효과에 의해 PM-10이 소멸됨을 알 수 있다. 또한 TSP와는 달리 풍속이 클수록 PM-10의 농도는 떨어짐을 알 수 있었다. 표 2에 PM-10의 농도와 기상자료(온도, 상대습도, 풍속 및 강우량)의 월별 평균값과 상관계수를 나타내었다. 여기서 강우량은 월별 총 강우량이며, 상관분석은 일평균 자료에 입각하여 산출하였다.

3.2 입자상 PAHs의 농도분포

그림 2는 6종의 PAHs에 대한 각각의 농도와 기준치를 도식한 것이다. PAHs 중 발암성 물질로 알

려진 BaP (Benzo[a]pyrene)의 경우, 국외 기준 중 가장 엄격한 연평균 기준치인 미국 Pennsylvania주의 $0.7 \text{ ng}/\text{m}^3$ 와 비교하였다. 본 연구지역에서 측정농도는 모두 이 수치를 초과하였으며, Netherlands와 미국 내 여러 주정부의 일반적인 기준치인 $5 \text{ ng}/\text{m}^3$ 에 대해서는 단지 4개만이 기준농도를 초과하였다. 조사대상기간 중 6종의 PAHs 중 FLUR (Fluoranthene), BaA (Benz[a]anthracene), CHRY (Chrysene)은 기준을 초과하지 않았으며, PYR (Pyrene), BbF (Benzo[b]fluoranthene), BaP (Benzo[a]pyrene) 등은 일부 시료가 이 기준을 초과하였다.

그림 3은 6종의 PAHs에 대한 월별농도를 나타낸 것이다. PAHs의 일반적인 농도분포는 2월에서 6월로 갈수록 대체적으로 감소하였다. 이것은 겨울철에 연료사용의 증가, 빈번한 불법소각에 의한 PAHs 발생량의 증가와 여름철의 경우, 겨울철에 비해 상대적으로 감소하는 연료의 사용, 불법소각의 감소, PAHs의 반응성에 의한 농도감소 등에 의한 현상으로 사료되며, PAHs의 일반적인 계절적 농도변화 특성의 경향을 따르고 있었다.

PM-10과 PAHs 농도의 상관성은 표 3에서와 같

Table 3. Correlation coefficient between PM-10 and PAHs.

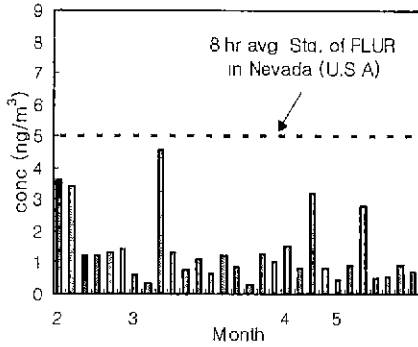
PAHs	Abbreviation	Correlation Coefficient (r)
Fluoranthene	FLUR	0.34
Pyrene	PYR	0.37
Benz[a]anthracene	BaA	0.29
Chrysene	CHRY	-0.03
Benzo[b]fluoranthene	BbF	0.53
Benzo[a]pyrene	BaP	0.29

[†] : Correlation is significant at the 0.05 level (2-tailed).
^{**} : Correlation is significant at the 0.01 level (2-tailed).

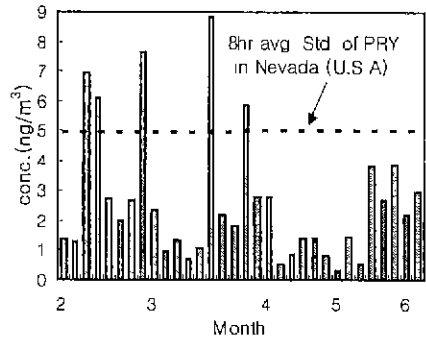
Table 4. Summary of PAHs concentrations data.

PAHs	Mean	S.D	Range	
			Min.	Max.
FLUR	0.34	0.80	0.33	4.55
PYR	0.73	1.64	0.31	8.84
BaA	0.36	1.16	0.43	8.11
CHRY	0.50	1.08	0.54	5.06
BbF	0.67	1.35	0.43	6.36
BaP	1.04	1.55	0.63	7.11

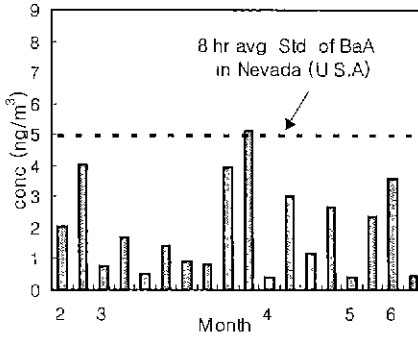
a) Fluoranthene



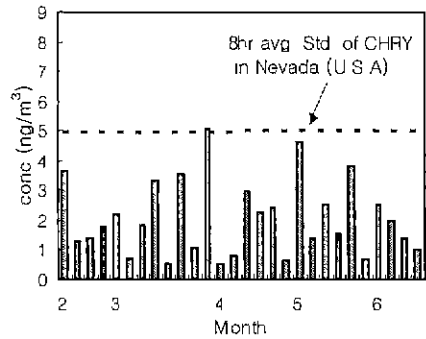
b) Pyrene



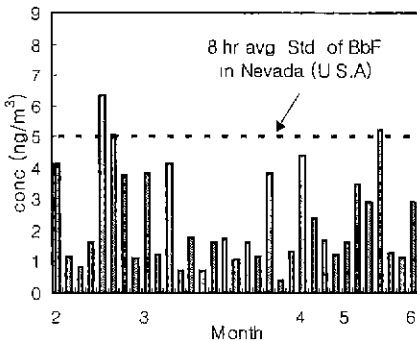
c) Benzo[a]anthracene



d) Chrysene



e) Benzo[b]fluoranthene



f) Benzo[a]pyrene

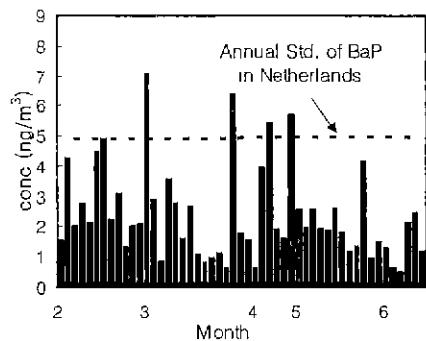


Fig. 2. Concentration variation of 6 PAHs. Each plot shows most stringent annual ambient air quality standard in the world.

이 대체적으로 낮았으며, 이 중에서 BbF와 PM-10의 상관관계는 상대적으로 높았고, CHRY은 PM-

10의 농도와 약한 음의 상관관계를 보였다. 또한 6종의 PAHs들은 서로 매우 약한 상관관계를 보였는

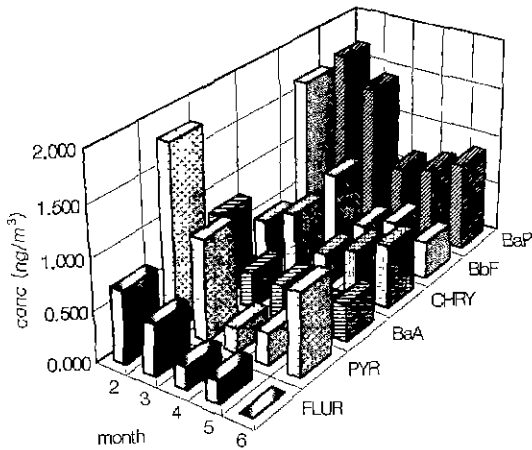


Fig. 3. Monthly variation of 6 PAHs concentration.

데, 유사한 구조의 PAHs들은 서로 강하게 상관되어 있다는 Lewis 등(1995)의 연구결과와는 상이하였다. 본 연구에서 PAHs간의 상관성이 약한 기본적 이유는 PAHs의 비선형적 소멸을 야기시키는 휘발성질과 반응성질 때문인 것으로 사료된다. 이러한 PAHs간의 약상관성은 오염원의 정성 및 정량적 추정을 어렵게 하고 있다. 역으로 Lewis의 연구결과와 같이 강한 상관성이 존재한다면, 이는 PAHs의 소멸시간을 무시할 정도로 확산거리가 짧은 오염원이 인근에 존재하거나 복합오염원의 영향이 작은 지역이라고 해석할 수 있다. 또한, 확산거리가 서로 다른 오염원의 경우 상관성 또한 낮게 추정될 수 밖에는 없다.

조사된 6종의 PAHs에 대한 기간 중 평균농도는 표 4와 같으며, PM-10에 함유된 각 PAH의 비는 매우 낮아, 조사된 전체 PAHs의 총량농도는 PM-10의 약 0.004% 정도만을 차지하였다. BaP의 경우 평균농도는 1.0 ng/m³이었고, 최대값은 7.1 ng/m³로 다른 PAHs의 농도에 비하여 상대적으로 높은 편이었다. 6종의 PAHs의 농도범위는 0.3~7.1 ng/m³이었으며, FLUR의 농도가 상대적으로 낮았다. 이러한 결과는 Smith(1996) 등의 도시, 산업, 시골지역에 대한 PAHs 농도조사결과와 매우 유사하였으며, 특히 이들의 조사에서도 BaP의 농도가 상대적으로 높았다. 일반적으로 BaP는 석탄 연소, 쓰레기 소각, 노천 소각, 자동차, 기름의 연소 등의 오염원에서 방출되

는 것으로 알려져 있는데 (US EPA, 1998; Connel, 1997; Graedel *et al.*, 1986) 본 연구지역 역시 이러한 오염발생원이 존재하는 것으로 추정된다.

3.3 무기원소의 농도분포

연구기간 중 채집된 PM-10 중 Al, Cr, Cu, Cd, Fe, K, Na, Pb, Ti, Zn 등의 무기원소 농도를 AAS로 분석하였다. 표 5는 각 무기원소의 평균농도, 표준편차, 범위 및 PM-10과의 중량농도 백분율로 나타낸 것이며, 그림 4는 이들 무기원소의 월별 농도 경향을 도식한 것이다. 한편, 각 무기원소와 기상자료와의 상관계수를 표 6에 제시하였다. 10개 무기원소 중 Cd, Cu, Zn, Pb, K 등은 2월 중에 6.7, 49.8, 8340.9, 257.3, 3919.0 ng/m³로 최고 농도를 보였는데 이 항목들은 일반적으로 미세입자군에 속하는 원소들로 알려져 있다. 본 조사는 단지 5개월 간 연구를 수행했기 때문에 계절별 농도 경향을 파악하는 것이 무리였지만, 겨울철인 2월에 최고 농도를 보인 Cd, Cu, Zn, Pb, K 등은 인위적 오염원 또는 겨울철에 빈번한 화석연료의 연소, 쓰레기와 목재의 불법 소각 등에 의해 배출된 것으로 사료된다. 또한 Na, Fe, Al은 5월에 4554.2, 2398.3, 3984.7 ng/m³로, Cl, Ti는 4월에 124.7, 101.6 ng/m³로 최고 농도를 보였다. 특히 Na, Fe, Al은 거대입자군에 속하는 원소로 알려져 왔으며 봄철에 높은 농도를 나타내므로, 황사를 포함한 토양성분의 비산 때문으로 사료된다. 특히 본 측정지점은 대규모 주택건설지역인 영등단의 풍하지역에 위치해 건설활동으로 인한 토양비산의 영향을 컸던 것으로 사료된다. PM-10 중 각

Table 5. Summary of inorganic elements concentration data for the study period. (Unit : ng/m³)

Elements	Mean	S.D.	Range		Elements/PM-10 (%)
			Min.	Max.	
Cr	48.5	154.6	0.9	1408.6	0.05
Na	3710.5	1808.1	1703.0	12848.4	3.92
K	3329.9	1693.3	943.8	10047.7	3.49
Zn	4656.6	3977.0	1180.4	31827.0	4.92
Pb	178.6	135.7	5.2	581.9	0.19
Fe	2040.6	1453.7	166.2	9288.6	2.16
Cu	36.7	28.2	3.5	144.5	0.04
Ti	49.2	100.2	1.3	432.1	0.05
Al	3178.3	1205.1	1406.9	7890.6	3.36
Cd	2.9	4.2	0.7	21.4	0.003

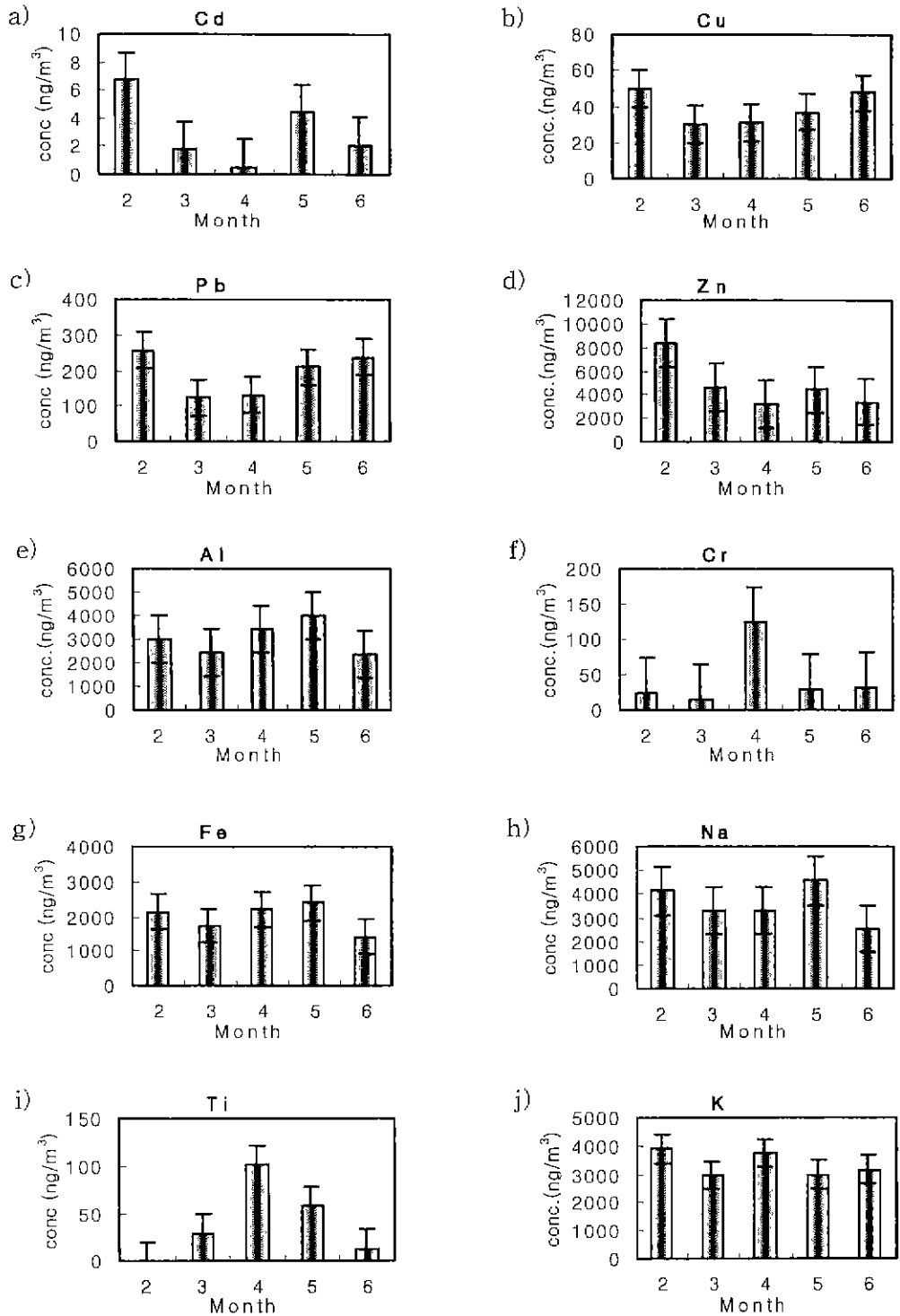


Fig. 4. Monthly mean concentrations of 10 inorganic elements.

Table 6. Correlation coefficients among PM-10, meteorological data, and inorganic elements.

	Cd	Cu	Pb	Zn	Al	Cr	Fe	K	Na	Ti
Temp.	-0.40	0.03	0.13	-0.75	0.08	0.05	-0.29	-0.57	-0.34	0.21
R.H.	-0.37	0.20	0.16	-0.55	-0.52	-0.35	-0.79	-0.67	-0.65	-0.29
WS	-0.36	-0.62	-0.72	-0.01	0.12	0.66	0.35	0.50	0.02	0.57
Prec	-0.78	-0.69	-0.80	-0.58	-0.51	0.01	-0.51	-0.57	-0.56	0.18

Correlation is significant at the 0.05 level (2-tailed)

† Correlation is significant at the 0.01 level (2-tailed)

무기원소의 중량농도비를 살펴보면 (표 5), Cd이 0.003%로 최저 분율을 보였고, Zn이 4.92%로 최고 분율을 보였다. 본 연구에서 측정된 무기원소들의 질량분율은 PM-10 농도의 약 18%를 차지하는 것으로 조사되었다. Zn이 최고 분율을 보여 연구대상 지역 주변에 대규모 또는 지속적인 Zn 발생원이 존재하는 것으로 추정된다.

기상자료와 10개 항목의 무기원소와의 상관분석 결과를 살펴보면, 온도와 무기원소와의 상관성은 전반적으로 낮았다. 습도와 무기원소간의 상관성은 주로 거대입자군 (Al, Cr, Fe, K, Na, Ti)에서 음의 상관성을, 풍속과 Cu, Pb은 음의 상관성을, 풍속과 Cr, Ti은 양의 상관성을 나타내고 있었다. 그리고 강우량과 무기원소간에는 대부분 음의 상관성을 보여 세정효과에 의해 소멸됨을 간접적으로 알 수 있었다.

3. 4 다변량 통계분석의 결과

통계분석을 수행하기 전에 원자료 (raw data)의 분포를 정규분포화 하기 위하여 로그변환을 수행하였다. 농도가 0인 자료는 로그변환을 할 수 없으므로 일반적인 불확실도 (uncertainty) 10^{-3} ng/m^3 을 더하여 로그변환을 시도하였다. 본 연구지역의 주요 오염원의 정성적 존재형태를 파악하기 위하여 변환자료에 입각한 주성분분석을 수행하였다. 최적 주성분의 수를 결정하기 위하여 고유치 (eigenvalue), 공동도 (communality), 누적 기여율 등을 고려하였는데 본 연구에서는 고유치가 10 이상, 누적 기여율이 60% 이상을 기준으로 주성분의 수를 결정하였다. 여기서 고유치란 각 주성분이 영향력을 정성적으로 설명할 수 있는 변수의 분산도를 의미한다. 주성분분석 결과, 주성분의 수는 6개로 조사되었다.

주성분의 수가 결정된 후, 각 성분에 대한 물리적 해석이 용이하도록 varimax 회전을 시도 하였으며

부하량 (loading)을 산출하였다. 표 7은 varimax 회전 후 6개의 주성분과 부하량이 큰 변수를 추출된 주성분의 인자에 맞추어 정리한 것이다 PC 1 (principal component 1)과 관련이 있는 변수는 Al, Na, Fe이며, PC 2는 BaP, Cu, Cd, PC 3은 BbF, Zn, PC 4는 CHRY, Pb, Cr, K, PC 5는 FLUR, PYR, PC 6은 BaA 이 각 주성분의 영향변수로 조사되었다. 주성분이 분리되어 추출된다는 것은 화학적 배출특성이 서로 다른 오염원이 독립적으로 존재한다는 의미이다. 이와 같이 주성분분석은 오염원을 점성적으로 분리 및 확인할 때 유용한 방법이기도 하지만, 각 주성분의 크기 및 각 변수의 부하량이 오염원의 크기 및 오염물질의 배출강도를 정량적으로 결정할 수는 없다

본 연구지역과 같이 복합오염원이 존재하고 측정 조사된 오염물질 즉, 화학변수의 수가 작을 경우 각 주성분에 내재된 오염원의 종류를 확인하기가 용이하지 않았다. 하지만 PC 1은 주로 거대입자쪽에서 토양오염원의 영향을 많이 받은 인자라고 판단되는데, 이는 본 연구의 측정점이 대규모 택지공사장 인근에 위치하므로 토양비산의 영향을 직접적으로 수용하고 한편, 입경이 PM-10에 준한 황사의 영향도 있었을 것으로 추정된다. PC 2의 BaP, Cu, Cd는 쓰레기의 소각행위의 결과로 해석하였다. BaP는 쓰레기 소각에 의해 상당한 양이 배출되며 (Graedel, 1986), 특히 Cu와 Cr의 경우는 쓰레기 소각로에서 주로 배출되는 성분으로 알려져 있기 때문이다 (Hopke, 1985). 실제 본 측정점 인근에 중규모 소각로가 위치하고 있어 이러한 성분이 추출된 것으로 해석된다. PC 3의 BbF, Zn는 기름의 연소 오염원에 의해 방출된 것으로 결정하였다. BbF의 경우 주로 쓰레기의 소각, 경유, 휘발유 차량, 기름의 소각, 기름 보일러 연소 등에서 배출되며 (US EPA, 1998),

기름을 연료로 사용하는 주거지역에서 검출된 BbF가 다른 PAH 항목들에 비해 최대 7배 정도 높게 검출되는 것으로 보고되고 있기 때문이다(Oda *et al.*, 1998). 뿐만 아니라 Zn 역시 기름 연소에 의해 주로 발생되므로(이태정, 1997) PC 3을 기름연소 발생원으로 분류하였다 이 오염원은 측정장소 주변에 산재되어 있는 중소공장들로 사료된다. PC 4의 CHRY, Pb, Cr, K의 경우는 자동차 관련 배출원으로 분류하였다. Khalili(1995) 등에 의하면 미국에서 1년동안 배출되는 주요 PAH 중에서 약 35% 정도가 자동차에 의해 배출된다는 보고가 있으며, CHRY의 경우도 상당한 양이 배출되는 것으로 알려져 있다. 또한 Connell(1997)에 의하면 미국, 스웨덴, 노르웨이에서 1년동안 배출되는 주요 PAH의 약 25%, 9%, 7% 정도가 휘발유, 디젤 자동차에서 배출된다고 한다. Pb의 경우도 준무연휘발유의 사용으로 배출량이 급감하였지만 아직도 배출되고 있는 실정이며 측정기간 당시에는 상당량 방출된 것으로 추정된다. 또한 Cr과 K의 경우도 휘발유 차량에서 보편적으로 배출되는 것으로 알려져 있다(Hopke, 1985). 본 연구의 수행시 채집장소 근처에도 많은 공사차량과 일반차량의 빈번한 통행이 있었으며 이러한 자동차들에 의해 CHRY, Pb, Cr, K 등이 배출되었을 것으로 사료된다. PC 5에서 FLUR과 PYR는 불법소각 관련 배출원으로 분류를 하였다. US EPA (1998)에 의하면, 불법소각에 의하여 PYR이 3.54×10^{-3} g/Mg, FLUR이 3.23×10^{-3} g/Mg 정도로 상당한 양이 배출되며, 특히 Graedel (1986) 등은 목재의 소각시 많은 양의 FLUR이 배출된다고 보고한 바 있다. 본 연구에서 FLUR의 농도가 겨울철과 봄철에 고농도를 보이다가 여름철로 갈수록 농도가 낮아지는 이유는 측정점 근처 대규모 공사장에서 겨울철과 봄철에 난방목적으로 행해지는 폐목재 및 건축폐기물의 소각 때문이라고 사료된다. 또한 인근 농경지에서의 쥐불농기 및 농업폐기물 소각도 큰 영향을 미쳤을 것으로 사료된다. PC 6의 BaA는 석탄연소 관련 배출원으로 분류하였다. Oda (1998) 등의 연구에 의하면 석탄을 주로 연료로 사용하는 주거지역에서 검출된 BaA는 다른 PAH 항목들에 비해 최대 7배정도 더 많이 검출되는 것으로 조사되었으며, 또한 역청탄의 연소시 BaA가 주로 배출된다는 보고도 있다(US EPA, 1998). 수원지역의 석탄 사용량이 1990

Table 7. A result of principal component analysis for 6 PAHs and 10 elements.

	PC 1	PC 2	PC 3	PC 4	PC 5	PC 6
Na	.762	- 010	373	153	-0.007	- 076
Fe	555	442	- .172	- .018	- .072	- 073
Al	863	017	- 100	.128	- .024	113
BaP	- 290	611	051	.001	.321	- .146
Cu	157	753	007	134	- .107	217
Cd	.096	625	.140	- .015	- 209	048
BbF	.112	111	.651	- .010	171	- 010
Zn	.283	454	.536	.045	034	.372
CHRY	- .052	.293	360	432	.061	- .527
Pb	012	- .092	- 238	629	.147	052
Cr	.198	.151	- 033	690	- .145	- 016
K	.127	022	241	.518	- 472	423
FLUR	- .069	- 114	111	.054	732	- .019
PYR	.070	- .016	061	- .098	.607	404
BaA	- 048	.195	019	124	.125	726
Ti	148	045	- 666	.189	.046	032
Implication	Soil Related Source	Refuse Incineration Source	Oil Burning Source	Vehicle Related Source	Field Burning Source	Coal Burning Source

년부터 급격히 감소하는 추세를 나타내고 있지만 아직도 많은 양의 석탄이 사용되고 있어(수원통계연보, 1997) 석탄 연소에 의한 BaA의 배출도 큰 영향을 주었던 것으로 사료된다. 이에 따라 BaA의 월평균 농도가 2월에 최대를 나타내는 것도 석탄 사용량의 증가와 관련이 있을 것을 판단된다.

4. 결 론

대규모 건설공사지역 인근에서 대기 중 PM-10의 주요 오염원을 확인하기 위하여 6종의 PAHs 및 10종의 무기원소를 각각 GC/FID와 AAS로 분석하고 각 화학종의 농도경향을 살펴보았으며 다변량 통계분석기법 중 주성분분석을 수행하였다. 다음은 본 연구결과 도출된 결론을 나열한 것이다.

첫째, PM-10의 농도분포는 2월과 5월이 각각 $115.7 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 과 $118.3 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 우리 나라의 연평균 기준치인 $80 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 를 초과하고 있으며, 5개월간의 조사 대상기간 중 4월의 농도가 $72.6 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 으로 기준치를 약간 밑돌 뿐 대부분 기준치를 초과하였다. 기상변수 중 강우량과 풍속은 PM-10의 농도와 음의 상관성을 가지고 있어, 강우량과 풍속은 PM-10의 농도와 반비례하는 경향을 보였다. 또한, 습도와

무기원소간의 상관성은 주로 거대입자군 (Al, Cr, Fe, K, Na, Ti)에서 음의 상관성을 보였으며, 풍속과 Cu, Pb은 음의 상관성을, Cr, Ti은 양의 상관성을 보였다.

둘째, PAHs의 농도는 대체적으로 낮았으나, BaP은 다른 종류의 PAHs에 비하여 고농도로 조사되었다. PAHs의 월별 농도분포는 2월에서 6월로 갈수록 점차 농도가 감소하는 경향을 보였다 한편, PM-10과 PAHs농도와의 상관성은 매우 낮게 분석되었다.

셋째, 본 연구에서는 PAHs와 더불어 금속원소를 활용하여 오염원을 정성적으로 추정하고자 하였다. 주성분분석의 결과 본 연구지역에서는 6개의 오염원이 정성적으로 확인되었다. 즉, 토양, 쓰레기 소각, 기름연소, 자동차, 노천불법소각, 석탄연소 오염원 등이 커다란 영향을 주는 것으로 조사되었다. 이와 같이 PAHs와 금속원소를 동시에 확인자로 활용할 때 PAHs 또는 금속원소만을 활용할 때보다 오염원의 확인작업이 용이하였으며, 분리된 오염원의 수가 증가되어 분리될 개연성이 높았다. 추후 PAHs의 반응성과 휘발성을 고려한, 또한 화학종 변수가 확대된 자료에 입각하여 오염원이 정량적으로 추정된다면 동 지역에서 합리적인 대기질 관리가 이루어질 것이다.

참 고 문 헌

김기영, 전명식 (1994) 다변량통계자료분석, 자유아카데미, 서울, p 130-150.
 김동술 (1994) 유해대기오염물질의 규제 및 관리에 관한 조사연구 한국환경기술개발원
 김동술 (1997) 수원지역분진오염의 화학적 분석 및 발생원 조사, 삼성전자주식회사.
 김성천, 이태정, 김동술 (1996) GC/FID를 이용한 PM-10 추출물 중의 다환방향족 탄화수소의 농도결정, 한국대기보전학회지, 12(3), 101-112
 수원통계연보 (1997) 수원시
 심규호 (1994) 다환방향족탄화수소 (PAHs)의 실내의 농도 조사에 관한 연구, 한양대학교 환경과학대학원 석사논문.
 이태정 (1997) 수원지역 입자상 오염물질 중 화학원소의 농도경향 및 기여도 추정에 관한 연구, 경희대학교 일반대학원 환경학과 박사학위논문
 허만형 (1994) SPSS와 통계분석, 교학사, p 237-297
 황인조, 김동술 (1997) Submicron 부유분진의 화학적 조성 및 분포에 관한 연구, 한국대기보전학회지, 14(1),

11-23
 Baek, S O., M.E. Goldston, P.W.W Kirk, J.N. Lester, and R. Perry (1991) Phase distribution and particle size dependency of PAHs in the urban atmosphere, Chemosphere, 22, 503-520
 Broddin, G., W. Cauteels and K.A. Van Cauwenberghe (1980) Extraction of spiked versus native PAH from heterogeneous environmental samples using supercritical fluid extraction and sonication in dichloromethane. Anal. Chem., 65, 1497-1505
 Colwill, D.M., J.D. Butler, and P. Crossley (1981) *Polynuclear Aromatic Hydrocarbons in the Atmosphere in Birmingham*, TRRL R656, Transport and Road Research Laboratory.
 Connell, D W. (1997) *Basic Concepts of Environmental Chemistry*, Lewis publishers, New York, p 205-216.
 Edwards, N T (1989) Fate and effects of PAHs in the terrestrial environment - an overview, Journal of the Air & Waste Management Association, 39(1), 25-30
 Gardner, B., N Hewitt, and K C Jones (1995) PAHs in air adjacent to two island water bodies, Environmental Science & Technology, 29(9), 2405-2413
 Graedel, T E., D T. Hawkins, and L.D. Claxton (1986) *Atmospheric Chemical Compound Sources, Occurrence, and Bioassay*, Academic Press, Inc.
 Hopke, P.K. (1985) *Receptor Modeling in Environmental Chemistry*, Wiley Interscience, New York
 Kaier, H F (1958) The varimax criterion for analytic rotation in factor analysis, Psychometrika, 23(3), 187-200
 Khalil, N.R., P.A. Scheffl, and T.M. Holsen (1995) PAH source fingerprints for coke ovens, diesel and gasoline engines, highway tunnels, and wood combustion emissions Atmospheric Environment, 29(4), 533-542
 Lewis, A.C., D. Kupiszewska, K.D. Bartle, and M.J. Pilling (1995) City centre concentrations of PAHs using supercritical fluid extraction, Atmospheric Environment, 29(13), 1531-1542.
 McDow, S R., Q.R. Sun, M. Valentianen, Y.S. Hong, Y.L. Yao, T. Fister, R.Q. Yao, and R M Kamens (1994) Effect of composition and state of organic components on polycyclic aromatic hydrocarbon decay in atmospheric aerosols, Environmental Science & Technology, 28 (12), 2147-2153.
 McMurry J (1994) *Fundamentals of Organic Chemistry*, A Division of Wadsworth, Inc., California, p. 160-

165.

- Oda, J., I. Maeda, T. Mori, A. Yasuhara, and Y. Saito (1998) The relative proportions of polycyclic aromatic hydrocarbons and oxygenated derivatives in accumulated organic particulates as affected by air pollution sources, *Environmental Technology*, 19, 961-976.
- Pitts, F.B.J. and J.N. Pitts (1986) *Atmospheric Chemistry*, John Wiley & Sons, New York, p 928-942.
- Poster, D.L. (1995) Measurement of the particle-size distributions of semivolatile organic contaminants in the atmosphere, *Environmental Science & Technology*, 29(8), 1990-1997
- Rogge, W.F., L.M. Hildemann, M.A. Mazurek, G.R. Cass, and B.R.T. Simoneit (1991) Source of fine organic aerosol: I. Charbroilers and meat-cooking operations. *Environmental Science & Technology*, 25(6), 1112pp.
- Smith, D.J.T., R.M. Harrison, L. Luhana, C.A. Pio, L.M. Castro, M.N. Tario, S. Hayat, and T. Quraishi (1996) Concentrations of particulate airborne polycyclic aromatic hydrocarbons and metals collected in Lahore, Pakistan, *Atmospheric Environment*, 30(23), 4031-4040.
- Tsai, J.H. (1995) Effects of open-air burning of metal scrap on ambient PAHs concentrations, *Science of the Total Environment*, 164, 9-17.
- U.S. EPA (1998) Locating and estimating air emissions from sources of polycyclic organic matter, EPA-454/R-98-014.
- Van Vaeck, L. and K.A. Van Cauwenberghe (1984) The gas-particle distribution of organic aerosol constituents: measurement of the volatilisation artifact in Hi-Vol cascade impactor sampling, *Atmospheric Environment*, 18, 417-430
- Venkataraman, C., J.M. Lyons, and S.K. Friedlander (1994) Size distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons and elemental carbon. 1. Sampling, measurement methods, and source characterization, *Environmental Science & Technology*, 28(4), 555-562.
- Westerholm, R., J. Almen, H. Li, U. Rannug, K.E. Egeback, and K. Gragg (1991) Chemical and biological characterization of particulate-, semivolatile-, and gas phase-associated compound in diluted heavy-duty diesel exhausts, a comparison of three different semivolatile-phase samplers, *Environmental Science & Technology*, 25(2), 332-338.