

서울지역 대기 중 다환방향족탄화수소의 발생원별 기여도 평가 Contributive Estimation of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons by Emission Source in Seoul Area

박찬구* · 윤중섭 · 어수미 · 신정식 · 김민영 · 손종열¹⁾ · 모세영²⁾

서울시보건환경연구원, ¹⁾고려대학교 보건대학 환경위생과

²⁾충북대학교 환경공학과

(2005년 11월 21일 접수, 2006년 6월 8일 채택)

Chan-Koo Park*, Joong-Sup Yun and Soo-Mi Eo

Jeong-Sik Shin, Min-Young Kim, Jong-Ryeul Sohn¹⁾ and Sae-Young Mo²⁾

Seoul Metropolitan Government Research Institute of Public Health and Environment,

¹⁾Department of Environmental Sanitation College of Health Science Korea University,

²⁾Department of Environmental Engineering, Chungbuk University

(Received 21 November 2005, accepted 8 June 2006)

Abstract

PAHs (Polycyclic Aromatic Hydrocarbons), one of the carcinogenic materials in environment, were investigated in this study. The standardized analysis conditions were tested, and then various factors which affect to the ambient PAHs concentration in Seoul were estimated. Moreover, the emissions of PAHs from major stationary sources were investigated to determine the quantitative relationships between ambient PAHs concentrations and emission sources.

From the factor analysis, three factors relevant to the ambient PAHs in Seoul were found. Factor 1 was related to the concentrations of chrysene, pyrene, indeno (1, 2, 3-cd)pyrene, benzo[b]fluoranthene, benzo[k]fluoranthene, and benzo prerylene which were mainly emitted from gasoline and diesel fueled cars. Factor 2 showed higher loadings in phenanthrene and anthracene which were due to LNG and BC oil combustion in industry and home. And factor 3 included dibenz(a, h)anthracene and acenaphthene which were emitted from open burning and municipal solid waste incineration.

Conclusively, all of three factors were consisted in 82% of total variance. The contribution of mobile sources in ambient air in Seoul was estimated at 64%, that of industrial and home sources at 17%, and that of open burning and municipal incineration at 1%.

Key words : PAHs, Source profile, Receptor model, Factor analysis, Emission factor

*Corresponding author.
Tel : +82-(0)2-570-3356, E-mail : pcgksy@yahoo.co.kr

1. 서 론

도시 대기중의 다환방향족탄화수소(Polycyclic Aromatic Hydrocarbons, PAHs 이하 PAHs)는 저농도 수준으로 항시 대기중에 체류하고 있으며, 최초로 발암 가능성에 대한 평가가 진행되어 왔던 대기오염물질의 하나이기도 하다. 또한 현재 화학적 발암가능성이 있는 물질로 알려진 것 중 단일그룹으로는 가장 큰 부류로 알려지고 있다(Freeman and Cattell, 1990). PAHs가 인체에 미치는 이러한 영향 때문에 많은 연구자들이 지속적으로 대기중 PAHs에 대한 관심을 가지고 있으나, 다양한 배출원에서 배출되는 PAHs가 대기 중에 미치는 영향과 이로 인해 나타나는 인체 영향을 파악하려는 시도는 매우 소수에 불과한 실정이다. 지난 수십년 간의 연구에 의하면 PAHs는 연료와 연소방식의 차이에 따라 PAHs 구성비에 상당한 차이가 있다고 알려져 있다(Gordon, 1988; Byran, 1980). 다양한 발생원에서 배출되는 PAHs 구성비에 대한 신뢰할 만한 자료가 충분히 확보되면, 화학질량수지모델(CMB receptor model)이나 요인 분석(factor analysis)의 배출원 확인모델(source identification model)을 통해 각 발생원들에 대한 PAHs 배출특성(fingerprint) 파악이 가능하게 된다. 배출원 확인모델에서 결정된 fingerprint를 요인분석이나, 화학질량수지모델에 적용하면 각 배출원에서 배출된 PAHs가 특정지역(receptor site) 대기중에 미치는 기여도를 정량적으로 평가할 수 있게 된다(Yang *et al.*, 1998; Harrison *et al.*, 1996; Nasrin *et al.*, 1995). 본 연구에서는 이러한 이론들을 바탕으로 하여 서울시 대기 중 PAHs 농도에 영향을 주는 발생원들과 이의 영향을 받는 수용체 지역의 관계를 규명한 후 요인분석을 통한 기여도평가를 하고자 한다.

2. 연구 방법

2.1 배출원 선정

도시 대기에 영향을 주는 PAHs 배출원은 매우 다양하다. 그러나 이러한 배출원 들에서 발생하는 PAHs 배출특성에 대한 자료는 매우 한정되어 있으며, 또한 이 자료들 조차도 일부 국가에 국한되어 있

다. 특히 국내에서는 이러한 배출원들에 대한 조사 자료를 거의 찾아볼 수 없다. 본 연구에서는 국외에서 연구된 자료들(U.S. EPA, 1995; Nasrin *et al.*, 1995)과 서울시의 연간 연료사용량을 참조하여 다음과 같이 대상을 선정하였다. 이동오염원을 대표하는 자동차 배기가스의 영향을 알아보기 위하여 자동차 전용 터널을 선정하고, 고정 오염원은 소각시설 2개 지점과 산업 시설 중 도시가스(LNG)와 중질유(B-C oil)를 사용하는 보일러 시설을 선정하였으며, 이러한 선정이유에 대한 상세한 설명은 기 연구된 논문에 이미 제시한 바 있다(박찬구 등, 2004).

2.2 수용체 지역 선정

Papageorgopoulou 등은 분지가 아닌 그리스 북쪽 6개 도시의 PAHs 농도를 주성분 분석(Principle component analysis)으로 분석한 결과 각 도시간과 도시내의 PAHs 농도 특성은 각 지역의 생활환경이 유사한 경우, 차이가 나타나지 않았다고 보고한 바 있다(Papageorgopoulou *et al.*, 1999). 또한 다른 연구자들의 연구 결과에서도 이와 유사한 경향을 나타내었다(Müller *et al.*, 1998; Samara *et al.*, 1995).

서울 지역은 좁은 면적에 많은 인구가 밀집되어 있으며, 주변은 북한산, 도봉산, 인왕산, 관악산 등 500 m 내외의 산과 구릉이 자연성벽과 같이 둘러싸여 분지를 형성하고 있다. 또한 대기환경에 악영향을 미치는 다양한 산업시설과 많은 수의 자동차가 다량 혼재되어 있으며, 대도시 지역에서 나타나는 열섬효과 등에 의해 대기중으로 배출된 가스상 물질의 확산과 이동이 제한을 받는 지역이라고 이미 규명된 바 있다. 분지 내에 위치하고 있어 기류의 이동이 더 제한적인 서울시 대기중의 PAHs 농도도 이와 같은 특성을 나타내리라 생각되었으나, 본 연구에서는 외부 영향을 받지 않고 서울시 전체대기를 대표하는 정확한 지점(수용체 지역)을 선정하고자 지역별 특성과 풍배 방향을 고려하여 9개 지점을 선정하였다. 그리고 선정된 9개 지점에서 채취된 시료 분석 결과를 바탕으로 수용체 지역을 결정하였다.

2.3 시료 채취

PAHs는 상온에서 가스/입자상의 두 가지 형태의 상 형태로 존재한다. 이러한 특성을 가진 PAHs 시료를 터널과 대기에서 채취하기 위하여 본 연구에서는

중 용량공기채취기 (Middle Volume Sampler, Grasby Andersen GMW PS 1, U.S.A.)를 사용하였다. 가스상 시료 채취를 위해서는 수 제작된 유리칼럼 (ID: 6 cm × L: 9 cm)안에 polyurethane foam (PUF)을 사이에 두고 약 50 g의 XAD 2 (Sigma, 20/60 mesh) 수지를 가운데 충전 후 사용하였다. 또 입자상 PAHs는 흡착칼럼의 입구에 석영섬유여지 (Whatman QMA, 4")를 장착하여 채취하였다. 표준 하이볼륨샘플러를 이용할 경우 필터상에서 공기시료가 통과하는 여과 속도는 약 2.25 cm/sec이며, 본 연구에서도 이와 같은 수준을 유지하기 위하여 채취유량을 180 L/min으로 조정하여 시료 당 23~24시간 채취하였다.

산업체와 소각장에서의 시료채취는 CAE (clean air express) isokinetic stack sampling system 장비를 사용하여, 입자상 시료는 원통여지 (thimble filter: 88R 25 × 90 Toyo Roshi Kaisha, Ltd.)에 가스상 시료는 XAD 2와 PUF에 흡착되도록 하였다. 배출구 측정공의 배출가스 유속은 연돌의 종류에 따라 8.7~12.5 m/sec 범위를 나타내었다. 시료는 등속흡입 상태 (약 10 L/min)로 5~6시간 동안 3~4 m³ 정도의 시료를 채취하였다.

2.4 분석대상물질 및 분석 방법

본 연구에서는 1,896개의 이성체가 존재한다고 알려진 (Zander, 1983) PAHs 중 EPA에서 선정한 16종을 대상으로 하였다.

시료 분석은 Hewlett Packard사의 HP 6890 series GC와 HP 5973 Mass Selective Detector가 직렬로 연결된 GC/MSD에 HP 6890 auto injector 및 controller가 연결된 시스템을 사용하였다. 필터와 PUF에 흡착된 PAHs 추출은 Dionex사의 ASE 200 (Accelerated Solvent Extractor 200)을 사용하였고 XAD 2 수지에 흡착된 PAHs는 썬시렛 방식으로 추출하였다 (박찬구 등, 2000).

GC/MSD에 의한 PAHs 분석은 내부표준법으로 정량하였으며, 내부표준물질로는 acenaphthene-d₁₀, chrysene-d₁₂, phenanthrene-d₁₀, perylene-d₁₂ (U.S.A. Supelco, EPA 525 PAHs Internal Std. Mix. 48242) 4종을 사용하였다. 자세한 실험방법과 기기분석 조건은 선행 연구논문에 제시되어 있다 (박찬구 등, 2001). 기기분석의 검출한계 (instrumental detection limit, IDL)는 16종의 PAHs 모두에서 10 pg 주입시 S/N 비

가 5 이상이었다. 정량한계 (method detection limit, MDL)는 치환된 정량용 내부 표준물질 4종을 200 pg 씩 실제 시료에 주입하여 분석 (5회 반복)하였을 때, S/N 비가 80 (acenaphthene-d₁₀)에서 160 (chrysene-d₁₂) 정도였다. 이때 각 물질의 상대표준편차는 10% 이하로 나타났다. 이 수준을 본 실험의 정량한계로 설정하였으며, 이는 대기 중 PAHs 농도가 0.01 ng/m³ 이상 존재할 때 분석할 수 있는 수준이다.

3. 결과 및 고찰

3.1 수용체 지역

서울시 인접지역에서 유입되는 PAHs가 서울시 대기중에 어떤 영향을 나타내는지를 파악하고자, 지역별 특성과 풍배 방향을 고려하여 9개 지점을 선정하였다. 각 지점에서 3회에 걸쳐 에어로졸 시료를 동시에 채취하여 분석한 결과 남가좌와 구로 지역은 다른 7개 지역과 독립적으로 움직이고 있다는 사실이 확인되었다. 특히 남가좌 지역은 chrysene을 제외한 15종의 물질이 다른 지역과 완전한 독립성을 나타내었다 (박찬구 등, 2001).

월경성 (transboundary) 오염물질의 이동이 서울시 대기중 PAHs 농도에 미치는 영향을 규명하고자, 황사기간 인 2000년 3월 28일부터 4월 24일에 걸쳐 aerosol 시료를 채취하여 분석하였다. 결과, benzo (b)fluoranthene, chrysene, benzo(k)fluoranthene 3종의 연소관련 물질이 비황사기간과 비교하여 통계적으로 유의성의 차이가 크게 나타났다. 기상인자들을 포함하는 일반적인 대기질 상태변수들과 PAHs 농도와의 관계를 알아보기 위하여 상관분석을 실시한 결과에서도 연소관련 오염물질들과 PAHs의 상관관계가 높게 나타났다. 이는 현재 급격히 사용량이 증가하고 있는 중국의 화석연료 사용과도 무관하지 않다는 결론을 얻을 수 있었다 (박찬구 등, 2001). 이러한 점들을 고려하여 채취된 시료의 PAHs 농도가 평균값에 가장 근접하며, 각 물질들의 지역간 (구로, 남가좌 제외) 편차가 비교적 적게 나타난 서울시 서초구 양재동 지점을 수용체 지역으로 선정하였다. 연구기간 중 (2000년 3월 28일~4월 24일) 총 25회에 걸쳐 채취된 시료중에서 황사가 발현했거나, 강우, 강풍이 동반된 날을 제외한 나머지 19회의 평균 PAHs 농도를 표 1에 나타내었다.

Table 1. Mean concentrations of PAHs in the ambient of receptor area (n=19).

PAHs EPA No.	Compound	Concentration (ng/m ³)		
		Filter conc.	PUF conc.	Total conc.
55	Naphthalene	0.33±0.03	8.18±0.84	8.51±0.87
77	Acenaphthylene	0.03±0.02	0.77±0.52	0.81±0.55
1	Acenaphthene	0.12±0.03	1.11±0.24	1.23±0.26
80	Fluorene	0.08±0.03	8.36±3.34	8.44±3.37
81	Phenanthrene	0.81±0.07	17.39±1.45	18.20±1.52
78	Anthracene	0.93±0.11	3.62±0.42	4.55±0.53
39	Fluoranthene	0.95±0.21	5.26±1.16	6.21±1.37
84	Pyrene	1.06±0.25	4.78±1.11	5.84±1.36
72	Benzo(a)anthracene	0.66±0.14	0.18±0.04	0.85±0.18
76	Chrysene	1.18±0.27	1.82±0.41	3.00±0.68
74	Benzo(b)fluoranthene	1.31±0.38	0.05±0.02	1.37±0.40
75	Benzo(k)fluoranthene	1.08±0.36	0.01±0.00	1.10±0.37
73	Benzo(a)pyrene	0.72±0.31	NA	0.73±0.31
79	Benzo(g, h, i)perylene	0.47±0.14	NA	0.47±0.14
82	Dibenz(a, h)anthracene	0.10±0.05	NA	0.10±0.05
83	Indeno(1, 2, 3-cd)pyrene	0.58±0.15	NA	0.58±0.15

NA: means compound was not quantified

3.2 PAHs source profile 특성

수용모델에 적용할 각 발생원들의 PAHs Source profile을 설정하기 위한 연구 결과 다음과 같은 결과를 얻을 수 있었다.

이동오염원의 PAHs 배출특성을 파악한 결과 터널 내의 16종 PAHs 총 농도 (Σ PAHs)는 391.41 ng/m³ 이었다, 각 물질들의 농도는 phenanthrene이 101.27 ng/m³로 가장 높았고, 다음으로 pyrene, fluoranthene, anthracene, naphthalene의 순으로 나타났다.

보일러에서 배출되는 PAHs는 B-C 유를 사용하는 시설에서 16종 PAHs 총 농도가 11,056.61 ng/Sm³으로, LNG를 연료로 사용하는 시설 (6,582.57 ng/Sm³)보다 2배 이상 높게 나타났다. 두 시설 모두에서 주로 배출되는 물질은 고리 3개 이하의 PAHs로 질량 비율로 계산하면 98% 이상을 나타내었다. 특히 이 중에서도 고리 2개인 naphthalene이 차지하는 비중은 약 90% 정도였다. 또한 각 물질별 배출특성을 비교 해본 결과 B-C 유를 사용하는 시설에서는 naphthalene 90% 다음으로 phenanthrene, anthracene, acenaphthylene, pyrene 순으로 나타났다. 반면에 LNG에서는 naphthalene, phenanthrene, anthracene, acenaphthylene 까지는 B-C 유를 사용하는 보일러와 동일한 양상을 나타 내었으나, pyrene은 거의 검출되지 않은 반면 fluorene은 크게 증가된 특성을 나타내었다.

도시쓰레기 (municipal solid waste, MSW)를 소각하는 소각시설에서는 대기오염 방지시설 (air pollution control device, APCD)을 통과한 시료와 통과하지 않은 시료에서의 PAHs 배출특성은 큰 차이를 나타내었다. 배출되는 총 PAHs 양은 APCD를 통과한 시료가 통과하지 않은 시료에 비하여 3배 가량 높은 농도를 나타내었다. 그러나 고리 4개 이상의 물질들에서는 APCD를 통과하기 전에 채취된 시료에서의 농도가 benzo(a)pyrene은 3배, benzo(a)anthracene은 4배 이상으로 APCD를 통과하기 전에 채취된 시료에서의 농도가 통과한 후의 시료보다 높은 농도를 나타내었다. 이러한 사실들에서 소각시설 연소과정에서 발생된 PAHs는 APCD에서 일부 (입자상 물질에 흡착된 PAHs) 물질이 제거되는 것으로 추정된다. 또한 연소과정에서 발생된 고리수가 적은 PAHs와 그 전구물질들도 이러한 과정에서 좀더 고리수가 많은 PAHs로 성장하는 것으로 판단되나, 이러한 현상에 대한 명확한 원인을 규명하기 위해서는 추가적인 연구가 필요한 것으로 사료된다(박찬구 등, 2004).

3.3 기여도 평가

3.3.1 PAHs 배출계수

배출계수는 단위 생산 당 또는 단위 원료 당 배출되는 물질 (조사하고자 하는)의 양이다. 배출계수는

대기오염 방출량을 추정하는데 좋은 지침이 되며, 최근까지도 대기오염대책에 사용되는 비용 파악, 국가 및 국제 환경정책, 환경보호 전략 및 규제를 세우는 데 매우 중요한 자료로 이용되고 있다. 이러한 배출계수는 몇 가지 요소에 의해서 좌우된다. 즉, 공정에 투입되는 연료, 첨가제, 제조공정, 대기오염 방지시설에 따라 같은 산업 공장인 경우에도 배출계수는 같지 않을 수가 있다. 이는 영향을 주는 요소가 다양하기 때문이며, 이러한 요소들 중에서도 연료가 가장 중요하다고 알려지고 있다. 과거에는 이러한 요소들의 변동이 그리 크지 않아 이러한 배출계수 값이 시간의 경과에 따라 큰 차이를 나타내지 않았다. 그러나 대기오염 방지시설과 생산공정이 급격히 변화하는 현재에는 일정시간이 지나면 배출계수를 계속 수정하여야 한다는 문제가 제기되고 있다 (Skeaff and Dubreuil, 1997). 특히 배출원에서 다양한 이성체 형태로 배출되며, 그 이성체간 구성비에 따라 배출원의 배출특성을 파악하는 PAHs 같은 물질에 적용하기에는 더욱 많은 문제점을 내포하게 된다. 비록 최근 연

구들에서 이를 바탕으로 각 배출원의 지표 특성을 나타내고 있지만 고정 발생원에 비하여 비교적 많이 연구되고 있는 이동오염원에 대한 PAHs 배출계수 조차에서도 현재에는 실제 배출의 변화를 반영할 수 없다고 알려지고 있다. 이러한 예로 EPA에서 각 발생원의 PAHs 배출계수 연구 결과들을 정리한 자료에서 자동차의 배출계수 신뢰도를 6단계 등급 중 4 단계인 D (below average)급으로 평가하고 있다 (U.S. EPA, 1998). 또한 최근에 Linsey가 조사한 자료에서는 경유를 사용하는 자동차의 배출계수와 PAHs 농도간에는 아무런 상관관계가 나타나지 않았으며, 휘발유를 사용하는 자동차에서는 일부물질들에서 낮은 상관관계가 있는 것으로 제시하였다 (Linsey *et al.*, 1999). 물론 특정 발생원에서 연속적으로 배출계수를 모니터링하거나 직접적으로 배출실험을 해서 얻은 자료는 배출원의 배출계수를 추정하는데 가장 이상적이다. 그러나 각 발생원에서 직접 측정 한 자료를 항상 얻을 수 있는 것이 아니며, 그렇더라도 그들이 시간에 따른 실제 배출의 변화를 반영할 수 없을 수

Table 2. Average concentration of individual (homologue) PAHs in sampled sources in Seoul. (Unit: ng/Sm³)

PAHs \ Source	Tunnel	Inc A	Inc B	LNG	B-C	YS	Atmos phere
Naphthalene	23.27	10513.57	3933.63	5951.73	9797.47	15.57	8.51
2-Ring Sum	23.27	10513.57	3933.63	5951.73	9797.47	15.57	8.51
Acenaphthylene	2.28	121.24	59.43	114.55	170.47	2.27	0.81
Acenaphthene	3.81	307.57	13.20	0.26	0.56	1.25	1.23
Fluorene	43.90	107.82	6.44	91.22	5.44	20.80	8.44
Phenanthrene	101.27	289.12	141.35	204.21	474.90	30.88	18.20
Anthracene	28.58	241.62	142.00	189.25	410.23	7.61	4.55
3-Ring Sum	179.84	1067.37	362.42	599.49	1061.60	62.81	33.23
Fluoranthene	69.13	0.32	0.96	0.17	0.22	9.34	6.21
Pyrene	81.49	60.93	27.97	2.87	139.24	7.39	5.84
Benzo(a)anthracene	12.46	5.59	19.79	9.50	10.76	1.02	0.85
Chrysene	13.54	1.25	1.48	1.35	1.72	5.97	3.00
4-Ring Sum	176.62	68.09	50.20	13.89	151.94	23.72	15.90
Benzo(b)fluoranthene	3.59	0.43	1.99	1.29	1.22	3.44	1.37
Benzo(k)fluoranthene	2.34	0.74	1.50	0.50	1.19	1.92	1.10
Benzo(a)pyrene	2.05	0.76	2.20	0.54	1.05	0.65	0.73
5-Ring Sum	7.98	1.93	5.69	2.33	3.46	6.01	3.20
Benzo(g, h, i)perylene	1.37	0.20	1.29	0.70	1.41	1.08	0.47
Dibenz(a, h)anthracene	0.05	0.06	0.86	0.04	0.23	0.25	0.10
Indeno(1, 2, 3-cd)pyrene	2.28	20.97	38.58	14.39	40.50	1.00	0.58
6-Ring Sum	3.70	21.23	40.73	15.13	42.14	2.33	1.15
Total	391.41	11672.19	4392.67	6582.57	11056.61	110.44	61.99

YS : Yellow Sand Phenomenon; LNG : Factory using Liquefied Natural Gas Boiler; B-C : Factory using B-C fule
Inc A : Incinerator through APCD (Air pollution Control Device); Inc B : Incinerator before APCD.

도 있다. 이러한 문제점들 때문에 본 논문에서는 배출원들의 지표물질 (Indicator PAHs) 특성을 파악하기 위한 자료로 단위 생산 당, 또는 단위 원료 당 배출되는 배출계수를 사용하지 않고, 각 배출원의 연돌에서 배출되는 Sm³당 PAHs 양 (ng)을 사용하였다. 표 2의 결과들은 각 배출원을 대표하는 특성을 갖게 하기 위하여 List wise 소거방식 (산술평균농도±표준편차의 3배)을 사용한 것이다.

3. 3. 2 Indicator PAHs

종류가 다른 연료 연소 시 배출되는 PAHs의 구성성분의 차이가 배출원 확인에 이용될 수 있다고 여러 문헌들에서 제안되고 있으며 (Daisey *et al.*, 1986; Daisey, 1985), 이러한 특성 (구성성분의 차이)을 이용하여 배출원 규명을 위한 추적자로서 사용할 가능성도 동시에 제기되고 있다 (Daisey *et al.*, 1986). 그러나 연소발생원에서 배출되는 PAHs를 추적화합물로 사용할 경우, 그 비는 대부분 변동이 매우 심하게 나타나며, 또한 같은 PAHs가 각각 다른 발생원으로부터 생성될 수도 있는 문제점을 내포하게 된다. 또 다른 연구들에서는 어떤 특정 PAHs 또는 각 PAHs의 비를 이용하여 배출원 확인에 이용할 수 있음을 제시하기도 하였다 (Creteny *et al.*, 1985). 본 논문에서는 각 발생원 간 PAHs 패턴의 차이를 이용하여 발생원을 확인하였으며, 다음의 식에 의해 indicator PAHs를 정의하였다 (Wu, 1996).

$$\text{Ratio}_{ij} = \frac{(X_i/\sum X)j}{(X_i/\sum X)\text{min}}$$

여기에서 X_i는 i번째의 PAH (가스상+입자상) 농도이고 (X_i/∑X)_j는 배출원 j에서의 i번째 PAH 농도를 16 PAH 농도의 합으로 나눈 값이다.

또 (X_i/∑X)_{min}은 모든 배출원중에서 PAH 농도가 가장 낮은 것으로 i번째 PAH 농도를 16 PAHs 농도 합으로 나눈 값이다.

식에서 Ratio_{ij}의 값이 크다는 것은 배출원 j에서부터 i번째 PAH의 농도가 다른 source보다 더 높다는 것을 의미한다.

각각의 배출원에서 배출된 PAHs가 수용체 대기 중에 어느 정도 기여 하는지를 알아보기 위한 첫 번째 단계는 배출원에 따른 indicator PAH를 결정하는 것이다. 표 3은 위 식에 의해 구한 각 발생원에

Table 3. Indicator PAHs for various major sources.

Category	Detail information	Indicator PAHs
Stationary sources	B-C fule	PHE, ANT
	Liquefied Natural Gas	ANT, PHE, ACY
	Incinerator (through APCD)	ACN, FLN, DBA
	Incinerator (before APCD)	ACN, DBA
Mobile sources	Tunnel	PYE, CHR, BGP, FLU, BKF, BBF, BAP

따른 indicator PAHs이다.

3. 3. 3 PAHs의 기여도 평가

요인분석은 도출된 다양한 변수들을 묶어서 하나의 새로운 변수를 만드는 과정으로, 자료 행렬의 차원을 감소시키는데 사용할 수 있는 방법이다. 따라서 요인 분석은 소수의 실질적인 원인 (fewer casual force)을 밝히고, 이것을 해석하는데 이용할 수 있다. 본 연구에서는 서울지역에 소재하는 다양한 배출원들에서 나오는 PAHs 배출 농도와 PAHs 배출계수를 조사한 후 이를 이용하여 서울시 수용체 지역에 가장 크게 영향을 미치는 발생원을 요인분석 (SAS 이용)을 통하여 추정하였다. 먼저 각 자료 (변수)들의 정규성을 파악하기 위하여 샤피로 윌크 검정 (Shapiro-Wilk Test)을 실시하였다. 도출된 자료를 검정한 결과 각 변수들의 정규성이 낮게 나타났고 이를 지수변환 한 결과 대부분의 변수들이 Pr<0.05 이하로 정규분포를 나타내었다. 이는 대기 중 PAHs 농도와 배출원에서 배출되는 PAHs 농도 차이가 크기 때문인 것으로 보인다. 또한 대부분이 증기상 형태로 대기중에 체류하는 naphthalene 등, 고리 3개 이하 물질들과 주로 입자상 물질에 흡착되어 존재하는 benzo(a)pyrene 등 고리 5개 이상인 물질군들 사이에 입자상과 기상 물질의 농도 차가 크기 때문이라 생각된다. 이 지수변환된 자료들 (직교인자모형)에 대해 수용체의 농도를 종속 변수로 하고, 모든 배출원의 농도를 예측 변수로 하여 회귀 분석을 실시하였다. 이 자료를 바탕으로 주 성분분석을 수행한 결과 (16종 PAHs 상관계수행렬)를 표 4에 나타내었다. 표 4에서 16종 PAHs간에는 주로 LNG와 B-C유 연소 시 발생하는 phenanthrene과 anthracene이 높은 상관관계를 나타내었다. 또한 휘발유와 디젤자동차 연소 시 주로 발

Table 4. Result of correlation analysis between PAHs.

	NAP	ACY	ACN	FLN	PHE	ANT	FLU	PYE	BAA	CHR	BBF	BKF	BAP	IND	DBA	BGP
NAP	1.00															
ACY	-0.09	1.00														
ACN	0.42	0.00	1.00													
FLN	0.68	-0.21	0.27	1.00												
PHE	-0.16	0.45	-0.06	-0.74	1.00											
ANT	0.09	0.34	-0.05	-0.61	0.96*	1.00										
FLU	-0.55	0.77	0.03	-0.78	0.71	0.53	1.00									
PYE	-0.86*	0.56	-0.06	-0.69	0.33	0.08	0.85*	1.00								
BAA	0.19	-0.42	-0.44	0.57	-0.35	-0.31	-0.66	-0.48	1.00							
CHR	-0.87*	0.56	-0.08	-0.69	0.33	0.08	0.85*	1.00*	-0.46	1.00						
BBF	-0.69	0.73	0.16	-0.72	0.49	0.28	0.96*	0.95*	-0.65	0.95*	1.00					
BKF	-0.75	0.66	-0.02	-0.80	0.55	0.34	0.96*	0.96*	-0.62	0.96*	0.99*	1.00				
BAP	-0.69	0.61	-0.10	-0.89*	0.69	0.50	0.97*	0.89*	-0.67	0.88*	0.95*	0.98*	1.00			
IND	-0.78	0.58	0.12	-0.44	0.05	-0.19	0.72	0.95*	-0.44	0.95*	0.89*	0.85*	0.73	1.00		
DBA	-0.33	-0.82*	-0.07	-0.23	-0.04	-0.04	-0.39	-0.17	0.45	-0.16	-0.37	-0.25	-0.19	-0.32	1.00	
BGP	-0.73	0.65	0.21	-0.46	0.12	-0.12	0.77	0.95*	-0.51	0.95*	0.92*	0.88*	0.76	0.99*	-0.40	1.00

Note : Printed values are multiplied by 100 and rounded to the nearest integer. Values greater than 0.8 have been flagged by an '*'.

생하는 fluoranthene, pyrene, chrysene, benzo (b)fluoranthene, benzo(k)fluoranthene benz(a)pyrene, indeno(1, 2, 3-cd)-pyrene, benzo(g, h, i) perylene들 간에 비교적 높은 상관성이 나타남을 알 수 있었다.

이러한 상관행렬을 바탕으로 varimax 회전방법에 의한 요인분석을 실시하였다. 이 결과 값에서 고유값이 1이상인 요인 적재량 (factor loading)을 구하였으며, 요인 적재량이 0.80 이상인 것을 하나의 집단으로 만든 후에 이것을 주요 PAH로 선정하였다. 이 결과를 표 5에 나타내었다.

표의 결과와 같이 요인분석에서 3개의 인자가 도출되고, 총 분산의 82% 설명력을 보였다.

이러한 요인분석에서 주성분이 구분되어 나타나는 것은 주로 그 발생원 차이에 기인한다. 그러나 Raat 등은 주성분들의 분리가 상대적인 반응성의 차이에도 기인할 수 있음을 제시하고 있다 (De Raat and De Meijere, 1997).

본 연구 결과에서 나타난 주성분 구분이 어디에 기인되는지 파악하고자 관련 문헌들 (Yang *et al.*, 1998; Jenkins *et al.*, 1996; Nasrin *et al.*, 1995; U.S. EPA, 1995)과 비교해 본 결과 본 연구의 결과는 상대적인 반응성의 차이보다는 그 발생원 차이에 기인됨을 알 수 있었다.

본 연구의 요인분석 결과, 첫째 인자에는 주로 휘발유 차량과 디젤차량의 배출 물질인 chrysene,

Table 5. Result of factor analysis for receptor.

PAHs	Factor number		
	Factor 1	Factor 2	Factor 3
PYE	0.993*	0.111	-0.001
CHR	0.992*	0.101	-0.027
BGP	0.946*	-0.212	0.237
IND	0.945*	-0.292	0.135
FLU	0.944*	0.289	0.086
BBF	0.893*	0.374	0.242
BKF	0.871*	0.484	0.078
BAP	0.741*	0.668*	0.019
FLN	-0.706*	-0.666*	0.135
NAP	-0.927*	0.029	0.360
ANT	0.021	0.982*	0.005
PHE	0.237	0.937*	-0.010
DBA	0.544	-0.818*	0.843*
ACN	-0.056	-0.091	0.971*
BAA	-0.486	-0.398	-0.621*
ACY	0.382	0.274	-0.841*
Eigenvalue	9.7	2.6	2.1
Variance (%)	64.7	17.0	1.4
Major PAH	CHR, PYE, IND, BGP, BKF, BBF, FLU	ANT, PHE	ACN, DBA
Pollution sources	Mobile sources	B-C fule, LNG	Incinerator A & B

Note : Printed values are multiplied by 100 and rounded to the nearest integer. Values greater than 0.6 have been flagged by an '*'. Incinerator A : through APCD, Incinerator B : before APCD

pyrene, indeno (1, 2, 3 cd)pyrene, benzo(b)fluoranthene, benzo(k)fluoranthene, benzo(g, h, i)perylene 등이 큰 적재 값을 나타내었다. 그리고 둘째 인자에는 phenanthrene과 anthracene 이 큰 적재값을 나타내었다. 이는 LNG 및 B-C유 등 주로 화석연료를 사용하는 산업체등에서 나타나는 복합적인 배출원의 영향으로 판단된다. 끝으로 셋째 인자에는 주로 도시 소각 시설이나, 노천소각(불법소각) 등에서 주로 발생하는 dibenz(a, h)anthracene과 acenaphthene이 큰 적재값을 나타내었다. 이러한 요인분석 결과를 종합하여 보면 서울시 대기 중 PAHs 농도에 영향을 주는 요인들은 이동오염원인 자동차의 기여도가 가장 크고(약 64%), 다음으로 화석연료 연소(산업체)의 기여도(17%), 끝으로 도시쓰레기 소각과 노천소각에 기인한 영향(약 1%)이 큰 것으로 추정된다. 이러한 결과는 다른 연구자들, EPA, IARC에서 조사한 내용(Yang *et al.*, 1998; Nasrin *et al.*, 1995; U.S. EPA, 1995; IARC, 1983)들과도 상당 부분 일치하고 있어, 본 연구의 결과는 대체적으로 유효성을 나타내고 있음을 알 수 있었다.

4. 결 론

서울시에 소재한 각 발생원에서 배출된 PAHs가 서울시 대기 농도에 미치는 영향을 파악하고자 주요 발생원들의 PAHs Source profile을 설정하였으며, 또한 수용모델에 적용할 수용체 지역을 선정하였다. 이 자료들을 바탕으로 요인분석을 실시한 결과 첫째 인자에는 chrysene, pyrene, indeno(1, 2, 3-cd)-pyrene, benzo(b)fluoranthene, benzo(k)fluoranthene, benzo(g, h, i)perylene이 높은 적재값을 나타내었고, 이는 주로 휘발유 차량과 디젤차량과 관련이 있는 것으로 나타났다. 둘째 인자에는 phenanthrene과 anthracene이 높은 적재 값을 나타내었고, 이는 LNG 및 B-C 유를 주로 사용하는 산업체 등에 의한 배출원의 영향을 받고 있는 것으로 판단된다. 셋째 인자에는 주로 도시소각시설이나, 노천소각(불법소각)에서 많이 발생하는 dibenz(a, h)anthracene과 acenaphthene이 높은 적재 값을 나타내었다. 이러한 결과를 종합하면 서울시 대기 중 PAHs 농도에 영향을 주는 요인들은 자동차에 기인된 기여도가 약 64%, 화석연료 연소에 기인하여

17%, 도시쓰레기 소각과 노천소각에 기인한 영향이 약 1%로 나타났다. 이 결과는 유사한 환경에서의 연구된 논문들과 상당히 일치하고 있어, 본 연구결과가 큰 무리가 따르지 않음을 확인할 수 있었다. 추후 좀 더 다양한 배출원(가정난방 등)들에 대한 장기간 관측된 결과와 PAHs의 생성, 변환, 소멸 등의 반응기구에 대한 연구가 뒷받침된다면 훨씬 더 유효성이 큰 기여도 평가가 가능할 것으로 기대된다.

참 고 문 헌

- 박찬구, 김민영, 정동균, 모세영 (2000) 대기중 다환방향족탄화수소류의 분석방법간 비교연구, 한국대기환경학회지, 16(6), 595-606.
- 박찬구, 어수미, 기원주, 김기현, 모세영 (2001) 황사가 서울시 대기중 PAHs 농도에 미치는 영향, 한국대기환경학회지, 17(2), 179-192.
- 박찬구, 윤중섭, 김민영, 손종열, 모세영 (2004) 발생원별에 따른 PAHs 배출특성, 한국대기환경학회지 20(3), 331-343.
- Byran, M. (1982) An Exposure and Risk Assessment for Benzo[a]pyrene and Other Polycyclic Aromatic Hydrocarbons: EPA-440/4-85-020, 4-29.
- Creteny, J.R., H.K. Lee, G.J. Wright, W.H. Swallow, and M.C. Taylor (1985) Environmental Science Technology 19, 397-412.
- 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., J.L. Cheney, and P.J. Liroy (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.
- De Raat, W.K. and F.A. De Meijere (1997) Polycyclic aromatic hydrocarbon concentrations in ambient airborne particles from local traffic and distant sources; variation of the PAH profile, Sci. Total Environment, 103, 1-17.
- Freeman, D.J. and C.R. Cattel (1990) Wood burning as a source of atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons. Environmental Science Technology 24, 1581-1585.
- Gordon, G.E. (1988) Receptor models. Environmental Science

- Technology 22, 1132-1142.
- Harrison, R.M., D.J.T. Smith and L. Luhana (1996) Source Apportionment of Atmospheric PAHs Collected from an Urban Location in Birmingham, U.K. *Environmental Science Technology* 30, 825-832.
- IARC (1983) *Polynuclear Aromatic Compounds*, Lyon, France. V.32.
- Jenkins, B.M., A.D. Jones, S.Q. Turn, and R.B. Williams (1996) Emission factors for polycyclic aromatic hydrocarbons from biomass burning, *Environmental Science Technology* 30(8), 2462-2469.
- Linsey, C.M., T.W. Kirchstetter, and R.A. Harley (1999) Characterization of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in motor Vehicle Fuels and Exhaust Emissions, *Environmental Science Technology*, 33, 3091-3099.
- Müller, J.F., D.W. Hawker, and D.W. Connel (1998) Polycyclic aromatic hydrocarbons in the atmospheric environment of Brisbane, Australia. *Chemosphere*, 37, 1369-1383.
- Nasrin, R.K., P.A. Scheff, and T.M. Holsen (1995) PAH source fingerprints for coke ovens, diesel and gasoline engines, highway tunnels, and wood combustion emissions, *Atmospheric Environmental*, 29(4), 533-542.
- Papageorgopoulou, A., E. Manoli, E. Touloumi, and C. Samara (1999) Polycyclic aromatic hydrocarbons in the Ambient air of greek towns in Relation of other atmospheric pollutants, *Chemical*, 39(13), 2183-2199.
- Samara, C., E. Manoli, and A.M. Kipopoulou (1995) Profile analysis of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in Airborne Particulate Matter of the Area of Thessaloniki, Greece. Third International Conference on Air Pollution, AIR POLLUTION 95, Porto Carras, Greece, Sept. 1995. Proceedings. Vol. 2, *Air Pollution, Engineering and Management* (H. Power, N. Moussiopoulos, C.A. Brebbia, Eds.), 161-176.
- Skeaff, J.M. and A.A. Dubreuil (1997) *Atmospheric Environmental*. 31, 1449.
- U.S. EPA (1995) *Locating and estimating air emission from sources of polycyclic organic matter*. External review draft report, Research Triangle Park, North Carolina, Radian 298, 130-43.
- U.S. EPA (1998) *Locating and estimating air emissions from sources of polycyclic organic matter*, US EPA-454/R-98-014.
- Wu, H.H. (1996) *The Application of Neural Network on Receptor Model*, Master Thesis, Graduate Institute of Environmental Engineering, National Taiwan University, 54-65.
- Yang, H.H., W.J. Lee, S.J. Chen, and S.O. Lai (1998) PAHs emission from various industrial stacks, *Journal of Hazardous Materials* 60, 159-174.
- Zander, M. (1983) *Physical and chemical properties of polycyclic aromatic hydrocarbons*. Marcel Dekker, New York, 1-25.