

토양 재활용을 위한 통계적 분석의 PAHs 농도 예측

김종오 · §이만승*

목포대학교 환경교육과, *목포대학교 신소재공학과

Prediction of PAHs Concentration using Statistical Analysis for Soil Recycling

Jongo Kim and §Manseung Lee*

Department of Environmental Education, Mokpo National University

**Department of Advanced Materials Science and Engineering, Mokpo National University*

요 약

본 연구에서는 토양내 BaA 농도로부터 BaP, DahA와 ΣPAH의 농도 예측식 개발과 토양 재활용을 위하여 통계적 접근을 시도하였다. 회귀분석 결과 높은 상관성($R^2 > 0.90$)과 BaA와 BaP(또는 DahA) 농도 사이에 밀접한 연관성을 보였다. 또한 개발된 회귀식을 다른 검증 연구에 적용한 결과 유사한 예측값을 얻었다. 통계적 분석에서 BaA가 BaP 예측에 높은 상관성을 보였으며 PAHs 예측에 중요한 인자로 여겨진다. 이들 예측식을 적용 할 경우 BaA 농도만을 이용하여 평균적인 BaP, DahA나 ΣPAH 농도를 빨리 계산 할 수 있다.

주제어 : BaA (Benz(a)anthracene), BaP (Benzo(a)pyrene), DahA (Dibenz(a,h)anthracene), 다환방향족탄화수소, 회귀분석, 토양 재활용

Abstract

This study investigated the feasibility of a statistical approach for soil recycling through the prediction of BaP, DahA and total PAH (ΣPAH) concentrations from BaA concentration. As results of regression, excellent linear correlations ($R^2 > 0.90$) were observed between BaA and BaP (or DahA) concentrations. When a developed prediction equation was applied to other investigations as a validation study, good prediction results were obtained. The predictive model showed very good correlation between the measured and calculated BaP. From this equation, BaA was an apparently important hydrocarbon for the prediction of PAHs. This model might provide a potentially useful tool for the calculation of average BaP, DahA and ΣPAH without additional tests.

Key words : BaA (Benz(a)anthracene), BaP (Benzo(a)pyrene), DahA (Dibenz(a,h)anthracene), PAHs (Polycyclic aromatic hydrocarbons) Regression Analysis, Soil Recycling

· Received : June 19, 2017 · Revised : July 7, 2017 · Accepted : July 14, 2017

§ Corresponding Author : Man-Seung Lee (E-mail : mslee@mokpo.ac.kr)

Department of Advanced Materials Science & Engineering, Mokpo National University, 1666 Yeongsan-ro, Cheonggye-myeon, Mu-an-gun, Chonnam, 58554, Korea

© The Korean Institute of Resources Recycling. All rights reserved. This is an open-access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0/>), which permits unrestricted non-commercial use, distribution and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

1. 서 론

다환방향족탄화수소(Polycyclic aromatic hydrocarbons, PAHs)는 물질의 불완전 연소과정에서 부산물로 생성되는데, 자연 발생원에는 화산, 숲의 화재 등이 있고, 인위적 발생원으로는 화석연료를 사용하는 자동차의 배출가스, 화력발전소의 석탄연소, 자동차 폐오일, 담배연기 등이 있다^{1,2)}. 독성이 알려진 화합물로는 Benzo(a)pyrene (BaP)의 50종으로 밝혀졌고, 미국 환경청³⁾에서는 발암성을 기준으로 BaP와 Dibenz(a,h)anthracene (DahA)는 가장 독성이 강한 것으로 간주하여 독성계수를 1.0으로 부여하였다.

화석연료 종류에 따라서 불완전 연소되는 과정에서 배출되는 PAHs 화합물을 조사한 결과가 발표되었다. 석유제품 연소에서 배출되는 Benz(a)anthracene (BaA)는 BaP 발생농도와 서로 연관성이 있는 것으로 나타났다^{4,5)}. Chagger et al.⁴⁾은 여러 종류의 석탄이 불완전 연소할 경우 다양한 PAHs가 발생하는데, 높은 농도로 BaA, BaP, Pyr, Chr이 생성된다고 밝혔다. 낮은 온도에서 운전 할 경우 더 높은 농도의 PAHs가 검출되는 결과를 보였다. Christie et al.⁵⁾은 여러 종류의 연료(Jet A-1, Sasol 합성연료, Shell 등유, Jet A-1/GTL 혼합등유)에서도 PAHs가 발생하는 조사를 하였으며 연료량과 이들 농도 연관성을 발표하였다. 연료 연소과정에서 발생된 PAHs가 토양에 침전되는데 배출원이 어디인지를 추적하는 연구도 활발하게 진행되었다⁶⁻⁹⁾. PAHs의 연소기원을 추적하기 위해서 통계적인 주성분분석, 요인분석, 다

중회귀분석이 시도되어 화석연료에 의한 연소가 원인인지 산불과 같은 자연발생원 인지를 구분하는 논문이 제시되었다¹⁰⁻¹²⁾. PAHs의 토양으로의 주요 유입경로는 대기로부터의 확산오염원에 의한 침전인데 국내외적으로 대기중 농도분포, 발생원 추적, 통계적 분석에 관한 많은 연구가 발표되었다¹³⁻¹⁵⁾. 그리고 Lee와 Kim¹⁶⁾은 Pyrene (Pyr) 농도에 따른 BaP와 ΣPAH의 예측식을 제시하였고 서로 상관성이 있는 결과를 제시하였다.

통계적 분석에 의한 발생원 추적연구는 많으나 PAHs 농도를 예측하는 연구가 거의 없는 상황에서, 기존에 발표된 토양내 BaA 측정 자료를 사용하여 BaP, DahA와 ΣPAH의 예측을 위하여 선형회귀 분석을 시도하였다. 이는 화석연료의 연소기원 과정에서 발생하는 PAH 화합물 간의 연관성과 예측 가능성을 알아보고 처리 필요성을 검토하는데 목적이 있다. 개발된 회귀식을 사용하여 PAH 농도 예측에 적합한지 검증 연구를 동시에 수행하였다.

2. 실험재료 및 방법

2.1. 기존발표 데이터

Table 1은 PAHs 측정을 한 국가, 시료개수, 통계 분석을 위한 자료 개수를 요약한 것으로 기존 발표 자료이다. Bucheli et al.¹⁷⁾이 발표한 스위스 23개 지점만 개별적 16종류 PAHs를 발표하였고 그 외 지역인 20개 데이터는 지역별 평균 PAHs 농도를 제시하였다. Jiang et al.¹⁸⁾은 중국 상해를 도로지역, 그린벨트지역, 공원,

Table 1. Location of the sites studied, number of soil samples, soil type, and literature sources

Site location (Functional region)	No. of samples	Soil type	Data applied	Reference
Swiss, Urban area (Swiss Soil Monitoring Network)	23	-	Each sample	Bucheli et al. (2004)
Republic of Korea (Seoul; Metropolitan, mountain, inland, coastal, plain, and iron processing plant regions)	226	-	One Mean	Nam et al. (2003)
China, Beijing (Urban area)	233	-	One Mean	Peng et al. (2011)
China, Shanghai (main roadside, greenbelt, park, residential and commercial regions)	55	TOC: 3.04-7.61%	Each region mean	Jiang et al. (2009)
Hong Kong (woodlands, grasslands, farmland, wetland, urban parks)	53	TOC: 0.53-2.92%	Each region mean	Zhang et al. (2006)
Brazil (Amazon; Terra firme, Várzea, and Igapó, Pantanal, Cerrado, Mata Atlântica, and Caatinga regions)	46	TOC: 1.4-5.3%	Each region mean	Wilcke et al. (2003)

주거 및 상업지역으로 나누어 각각 평균값, Peng et al.¹⁹⁾은 북경의 총 233개 도시 지점을 전체 평균하여 PAHs를 1개 발표하였다. 홍콩²⁰⁾과 브라질²¹⁾ 자료는 지역 특성을 나누어 각 지역별로 5개 및 8개 나누어 평균 PAH 농도를 나타내었다. Nam et al.²²⁾은 한국 전국도를 대상으로 226개 지점 토양을 조사하여 1개 평균값을 발표하였다.

2.2. 검증 데이터 및 통계분석

본 연구에서 개발된 회귀식을 이용하여 이미 발표된 PAH에 검증과정을 시도하였다. 중국의 발표결과²³⁾를 사용하였으며, SPSS 통계 프로그램(Version 23.0)을 이용하여 Pearson 상관계수, 회귀분석을 하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 기존발표 PAHs 분포

기존에 발표된 42개 데이터(상해 도로지역 제외)을 사용하여 PAHs 분포와 특징을 검토하였다. 발표된 논

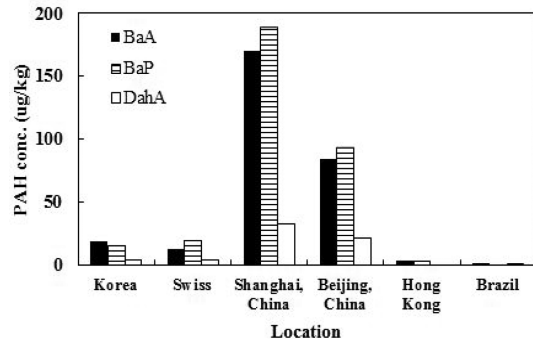


Fig. 1. Arithmetic means of BaA, BaP, and DahA concentrations in 6 locations.

문에서 각 시료채취 지점별 개별 PAH 자료는 매우 적었으며 스위스 지역만 유일하게 23개 지점의 16종류 개별 농도 수집이 가능하였고¹⁷⁾, 나머지 지역인 19개 데이터는 지역별 평균값이다.

Fig. 1에서는 6개 지역의 평균 BaA, BaP, DahA 농도를 보여주고 있는데 중국 상해지역¹⁸⁾ 결과가 가장

Table 2. Pearson correlation coefficients of each PAH by the previously reported data

PAHs	Nap	Acy	Ace	Fl	Phe	Ant	Flu	Pyr	BaA	Chr	BbF	BkF	BaP	InP	DahA	BghiP
Nap	1	.187	.227	.300	.266	.218	.166	.166	.177	.162	.160	.145	.141	.137	.152	.145
Acy	.187	1	.781**	.905**	.820**	.896**	.741**	.739**	.770**	.753**	.712**	.851**	.729**	.761**	.789**	.766**
Ace	.227	.781**	1	.884**	.865**	.891**	.852**	.864**	.862**	.852**	.842**	.836**	.818**	.831**	.846**	.846**
Fl	.300	.905**	.884**	1	.898**	.955**	.868**	.860**	.899**	.872**	.812**	.850**	.813**	.812**	.831**	.826**
Phe	.266	.820**	.865**	.898**	1	.960**	.963**	.961**	.957**	.965**	.955**	.957**	.948**	.953**	.960**	.958**
Ant	.218	.896**	.891**	.955**	.960**	1	.948**	.947**	.964**	.950**	.926**	.945**	.927**	.927**	.941**	.936**
Flu	.166	.741**	.852**	.868**	.963**	.948**	1	.998**	.994**	.999**	.985**	.934**	.976**	.962**	.960**	.969**
Pyr	.166	.739**	.864**	.860**	.961**	.947**	.998**	1	.991**	.996**	.991**	.940**	.982**	.970**	.966**	.976**
BaA	.177	.770**	.862**	.899**	.957**	.964**	.994**	.991**	1	.994**	.970**	.928**	.967**	.950**	.950**	.958**
Chr	.162	.753**	.852**	.872**	.965**	.950**	.999**	.996**	.994**	1	.984**	.942**	.976**	.966**	.964**	.971**
BbF	.160	.712**	.842**	.812**	.955**	.926**	.985**	.991**	.970**	.984**	1	.949**	.991**	.984**	.979**	.987**
BkF	.145	.851**	.836**	.850**	.957**	.945**	.934**	.940**	.928**	.942**	.949**	1	.963**	.982**	.987**	.978**
BaP	.141	.729**	.818**	.813**	.948**	.927**	.976**	.982**	.967**	.976**	.991**	.963**	1	.993**	.987**	.994**
InP	.137	.761**	.831**	.812**	.953**	.927**	.962**	.970**	.950**	.966**	.984**	.982**	.993**	1	.997**	.998**
DahA	.152	.789**	.846**	.831**	.960**	.941**	.960**	.966**	.950**	.964**	.979**	.987**	.987**	.997**	1	.996**
BghiP	.145	.766**	.846**	.826**	.958**	.936**	.969**	.976**	.958**	.971**	.987**	.978**	.994**	.998**	.996**	1
ΣPAH	.201	.773**	.864**	.873**	.976**	.959**	.994**	.996**	.988**	.995**	.992**	.962**	.988**	.982**	.981**	.987**

* 상관관계가 0.05 수준에서 유의함.
 ** 상관관계가 0.01 수준에서 유의함.

높은 PAHs 농도를 보였다. 도로지역 한 곳에서 최고 ΣPAH 농도는 6,280 ug/kg로 다른 국가나 지역에 비해 수십~수백 배 높은 수준이어서, 이 결과는 통계와 회귀 분석에서 배제하였다. 상해지역 토양의 평균 BaA, BaP, DahA 농도는 각각 170, 189, 32.5 ug/kg이었다. BaP와 DahA는 벤젠고리가 5개이고 독성계수가 가장 높은 (1.0) 화합물인데 고농도를 보이고 있다. 한국²²⁾과 스위스는 평균 PAHs 분포는 거의 유사하게 조사되었는데 한국 전 지역의 시료채취 지점은 226개 이었고 평균 BaA, BaP, DahA 농도는 각각 18.6, 16.3, 3.2 ug/kg이었다. 홍콩²⁰⁾과 브라질²¹⁾의 PAHs 농도분포는 다른 4개 지역에 비해 낮게 검출되는 것으로 발표하였다.

3.2. Pearson 상관관계

기준에 발표된 6개 지역 개별 PAH의 42개 데이터를 사용한 Pearson 상관계수를 Table 2에 표기하였는데, 선형회귀분석 전에 상호 PAHs 사이에 유의미한 연관성이 있는 화합물을 검토하기 위해서다. BaA는 Flu, Pyr, Chrysene (Chr)과 상관계수가 0.99이상이었으며 매우 유의한(p < 0.01) 수준이었고 BaP (R = 0.967), DahA (R = 0.950)와도 높은 연관성을 보였다. 이들 화합물은 자동차 연소배출로 간주되고 있다^{6,12)}. ΣPAH는 Flu, Pyr, BaA, Chr과 상관계수가 0.99 이상으로 높았으며 매우 유의한(p < 0.01) 수준으로 분석되었다. 앞에서 언급하였듯이, 화석 연료연소에서 배출되는 PAHs 농도 사이에는 서로 연관성이 있었는데 ΣPAH 농도와도 높은 상관성을 보여 통계적으로 의미가 있었다. Pearson 상관성 분석을 통하여 자동차 연소에 의한 PAHs간에는 매우 밀접한 관련성을 발견 할 수 있었다.

3.3. 농도에 따른 선형회귀분석

첫째, 이미 발표된 42개 지역 개별 PAH를 이용하여 선형회귀분석을 시행하였다. 회귀분석은 토양내 BaA 농도에 따라 BaP, DahA와 ΣPAH의 예측을 위하여 회귀 분석을 시도한 결과를 Fig. 2에 나타내었다. BaA와 BaP (R²=0.94, p < 0.001), BaA와 ΣPAH (R²=0.98, p < 0.001) 사이에 높은 상관성을 보였고, 상대적으로 DahA와는 낮았다. Table 3은 회귀 분석을 요약한 것으로 상관계수는 0.90이상이었다. 앞에서 언급하였듯이, 연료연소에서 배출되는 PAH 농도는 서로 연관성이 있어 개별 PAH 농도가 유사하게 토양에 흡착되어 검출되는 것으로 여겨진다.

불완전 연소과정에서 동시에 생성되는 Phenanthrene

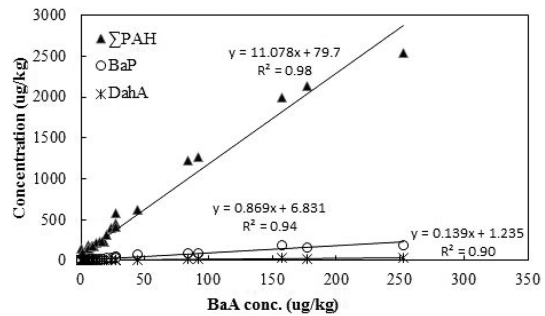


Fig. 2. Linear regression results for BaP, DahA and ΣPAH according to BaA concentration.

Table 3. A proposed regression equation for PAHs according to BaA concentration

PAH	Regression equation	R ²
BaP	y = 0.869x + 6.831	0.9351
DahA	y = 0.139x + 1.235	0.9033
ΣPAH	y = 11.078x + 79.7	0.9769

R²: Correlation coefficient.

y: BaP, DahA or ΣPAH conc., x: BaA conc.

A statistical significance (p < 0.001) was utilized for all regression equations.

(Phe)에 의한 회귀 분석을 추가로 수행한 결과는 Fig. 3에서 보여주고 있다. Phe는 BaA, BaP와 함께 연소기 원으로 알려져 있어 통계적 연관성을 조사하였다. 그림에서와 같이, Phe 농도와 상관계수가 BaP (R²=0.89, p < 0.001), ΣPAH (R²=0.95, p < 0.001)로 BaA에 비하여 약간 낮았지만 상관성이 있는 것을 알 수 있었다.

본 연구에서 개발된 회귀식은 PAH중에서 가장 독성이 높은 것으로 알려진 BaP, DahA와 ΣPAH 농도 예

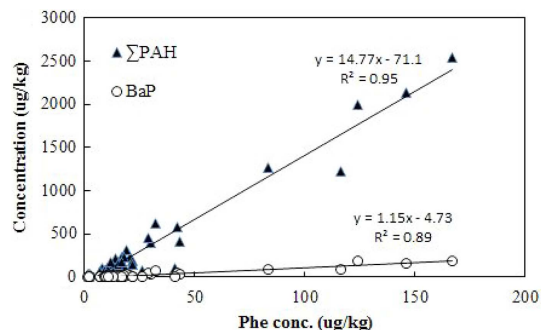


Fig. 3. Linear regression results for BaP and ΣPAH according to phenanthrene concentration¹⁶⁾.

Table 4. Comparison of measured and calculated PAHs from regression equations

PAH	Measured (ug/kg)	Calculated (ug/kg)	Relative error (%)	Measured reference
BaP	105	112	6.7	Li et al., 2006
DahA	33	18.1	-45.2	Li et al., 2006
ΣPAH	1,636	1,420	-13.2	Li et al., 2006

측을 대략적으로 빠르게 할 수 있는 식이 될 것이다. 고분자 PAHs인 BaP와 DahA는 낮은 휘발성과 높은 옥탄올-물 분배 계수의 특성을 갖고 있어 저분자 PAH에 비하여 토양에 오래 동안 잔류하며 흡착되는 것으로 보고되고 있다^{24,25}).

3.4. 회귀식 검증

본 연구에서 개발된 회귀식을 이용하여 이미 발표된 PAH에 검증과정을 시도하였다. Table 4에서와 같이, 중국의 발표결과²³)을 사용한 결과 실제 측정된 BaP와 계산된 BaP는 각각 105 ug/kg, 112 ug/kg으로 상대오차는 6.7%로 매우 유사한 결과를 얻었다. 실제 측정된 ΣPAH와 산출된 ΣPAH는 각각 1,636 ug/kg과 1,420 ug/kg으로 약간의 차이가 있었다. Table 4에 요약한 것과 같이, 회귀식을 이용할 경우 전체적 상대오차는 -45.2~6.7%로 DahA에서 큰 차이가 있는 것으로 연구되었다. 비록 BaP나 ΣPAH 예측에 어느 정도가 한계가 있을 수 있으나 개발된 회귀식을 이용할 경우 추가적인 실측 없이 PAH를 대략적으로 알 수 있는 장점이 있을 것으로 여겨진다.

4. 결 론

본 연구에서는 기존에 발표된 BaA 농도 데이터를 이용하여 토양내 BaP, DahA와 ΣPAH의 예측을 위하여 선형회귀 분석을 수행하였다. 회귀분석 결과, BaA와 BaP ($R^2=0.94$), BaA와 ΣPAH ($R^2=0.98$) 농도 사이에 아주 밀접한 상관성을 보여주었다. 개발된 회귀식을 적용한 다른 PAH 측정값에 검증 연구에서 높은 예측값을 얻을 수 있었다. 통계적 분석에서 BaA가 BaP 및 DahA와 서로 상관성이 높은 것으로 밝혀져 이들 화합물 모두 연소기원 형태로 분류할 수 있을 것으로 여겨진다. 이들 예측식을 적용할 경우 BaA 농도만을 이용하여 빠르게 대략적인 토양에서 BaP나 ΣPAH 농도 알

수 있는 특징이 있다.

감사의 글

본 연구는 2016년도 산업통상자원부의 재원으로 한국에너지기술평가원(KETEP)의 지원을 받아 수행한 연구 과제입니다(No. 20165010100880).

References

1. Ministry of Environment (MOE), 2012 : 2012 Soil survey network and soil pollution investigation.
2. Ministry of Food and Drug Safety (MFDS), 2010: Polycyclic aromatic hydrocarbons.
3. US EPA, <https://www.epa.gov/risk/relative-potency-factors-carcinogenic-polycyclic-aromatic-hydrocarbons-pahs> [accessed 16.11.03].
4. Chagger, H. K., et al., 1999 : *Emission of volatile organic compounds from coal combustion*, Fuel, 78, pp. 1527-1538.
5. Christie, S., et al., 2012 : *Polycyclic aromatic hydrocarbon emissions from the combustion of alternative fuels in a gas turbine engine*, Environ. Sci. Technol., 46, pp. 6393-6400.
6. Sofowote, U. M., McCarr, B. E., and Marvin, C. H., 2008 : *Source apportionment of PAH in Hamilton Harbour suspended sediments: comparison of two factor analysis methods*, Environ. Sci. Technol., 42(16), pp. 6007-6014.
7. Wang, X.-T., et al., 2013 : *Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in urban soils of the megacity Shanghai: Occurrence, source apportionment and potential human health risk*, Sci. Total Environ., 447, pp. 80-89.
8. Xu, J., et al., 2014 : *Historical trends of concentrations, source contributions and toxicities for PAHs in dated sediment cores from five lakes in western China*, Sci. Total Environ., 470-471, pp. 519-526.
9. Park, S.-H., et al., 2016 : *Characterization and emission sources of PAHs for industrial complex soils in Jeollanamdo*, J. Soil Groundwater Environ., 21(3), pp. 49-57.
10. Yunker, M. B., et al., 2002 : *PAHs in the Fraser River basin: a critical appraisal of PAH ratios as indicators of PAH source and composition*, Org. Geochem., 33, pp. 489-515.
11. Ray, S., Khillare, P. S., Agarwal, T., and Shridhar, V., 2008 : *Assessment of PAHs in soil around the international airport in Delhi, India*, J. Hazard. Mater., 156, pp. 9-16.
12. Zhang, Y., et al., 2012 : *Potential source contributions and risk assessment of PAHs in sediments from Taihu Lake, China: comparison of three receptor models*, Water Res., 46(9), pp. 3065-3073.

13. Khalili, N. R., Scheff, P. A., and Holsen, T. M., 1995 : *PAH source fingerprints for coke ovens, diesel and gasoline-engines, highway tunnels, and wood combustion emissions*, Atmos. Environ., 29, pp. 533-542.
14. Simcik, M. F., Eisenreich, S. J., and Lioy, P. J., 1999: *Source apportionment and source/sink relationships of PAHs in the coastal atmosphere of Chicago and Lake Michigan*, Atmos. Environ., 33, pp. 5071-5079.
15. Guo, H., et al., 2003 : *Particle-associated polycyclic aromatic hydrocarbons in urban air of Hong Kong*, Atmos. Environ., 37(38), pp. 5307-5317.
16. Lee, W.-B. and Kim, J., 2017 : *Prediction of BaP and total PAH in soil from Pyr concentration using regression analysis*, J. Korean Soc. Environ. Eng., 39(3), pp. 118-123.
17. Bucheli, T. D., et al., 2004 : *Polycyclic aromatic hydrocarbons, black carbon, and molecular markers in soils of Switzerland*, Chemosphere, 56, pp. 1061-1076.
18. Jiang, Y., et al., 2009 : *Levels, composition profiles and sources of polycyclic aromatic hydrocarbons in urban soil of Shanghai, China*, Chemosphere, 75, pp. 1112-1118.
19. Peng, C., et al., 2011 : *Polycyclic aromatic hydrocarbons in urban soils of Beijing: Status, sources, distribution and potential risk*, Environ. Pollut., 159, pp. 802-808.
20. Zhang, H. B., et al., 2006: *Distributions and Concentrations of PAHs in Hong Kong Soils*, Environ. Pollut., 141, pp. 107-114.
21. Wilcke, W., et al., 2003 : *Polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) patterns in climatically different ecological zones of Brazil*, Org. Geochem., 34, pp. 1405-1417.
22. Nam, J. J., et al., 2003 : *Distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in agricultural soils in South Korea*, Chemosphere, 50, pp. 1281-1289.
23. Li, X., et al., 2006 : *Polycyclic aromatic hydrocarbon in urban soil from Beijing, China*, J. Environ. Sci., 18, pp. 944-950.
24. Yang, S. Y. N., et al., 1991 : *Polycyclic aromatic hydrocarbons in air, soil and vegetation in the vicinity of an urban roadway*, Sci. Total Environ., 102, pp. 229-240.
25. Jung, K., et al., 2013 : *The effect of pH on citric acid leaching of soil contaminated with heavy metals*, J. of Korean Inst. of Resources Recycling, 22(5), pp. 13-19.

김 종 오

• 현재 목포대학교 사범대학 환경교육과 교수

이 만 승



• 현재 목포대학교 신소재공학과 교수
• 당 학회지 제11권 1호 참조
