

회귀분석을 통한 토양 내 Pyr 농도로부터 BaP와 총 PAH의 예측기법

Prediction of BaP and Total PAH in Soil from Pyr Concentration using Regression Analysis

이우범 · 김종오*[†]

Woo-Bum Lee · Jongo Kim*[†]

전남대학교 환경시스템공학과 · *목포대학교 환경교육과

Department of Environmental System Engineering, Chonnam National University

*Department of Environmental Education, Mokpo National University

(Received April 4, 2016; Revised May 26, 2017; Accepted February 28, 2017)

Abstract : This study investigated the feasibility of a statistical approach for the prediction of BaP and total PAHs as pyrogenic sources. As results of regression, excellent linear and multiple correlations ($r^2 > 0.94$) were observed between BaP (or Σ PAH) and Pyr concentrations. When a developed prediction equation was applied to other investigations as validation and application studies, outstanding prediction results were obtained. The predictive model showed very good correlation between the measured and calculated Σ PAH. From this equation, Pyr was an apparently important hydrocarbon for the prediction of PAH. This model might provide a potentially useful tool for the calculation of average BaP and Σ PAH in a certain region without additional tests.

Key Words : PAHs, Pyrogenic, Regression Analysis, BaP, Soil

요약 : 본 연구에서는 기존에 발표된 PAH 데이터 세트를 이용하여 BaP와 총 PAH의 예측을 위하여 통계적 분석을 시행하였다. 선형회귀 및 다중회귀 분석 결과, Pyr과 BaP ($R^2 = 0.94$), Pyr과 Σ PAH ($R^2 = 0.99$) 사이에 매우 높은 상관성을 보여주었다. 개발된 회귀식을 이용하여 다른 PAH 측정값과 비교하기 위하여 검증과 적용 연구를 시도한 경우, 예측한 PAH 농도는 서로 유사하였다. 통계적 분석을 통해서 Pyr과 BaP가 서로 상관성이 높은 것으로 조사되어 이들 화합물 모두 연소기원 형태로 분류 할 수 있을 것으로 여겨진다. 비록 BaP나 Σ PAH 예측에 어느 정도가 한계가 있을 수 있으나 개발된 회귀식을 이용할 경우 추가적인 측정 없이 PAH를 빠르게 대략적인 값을 계산 할 수 있는 장점이 있다.

주제어 : PAHs, 연소기원, 회귀 분석, BaP, 토양

1. 서론

미국 환경청(US EPA, 2015)은 발암성에 근거하여 여러 가지 Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs)중 우선 대상물질로 16종을 정하였다.¹⁾ PAHs는 화석연료의 연소과정에서 주로 발생하는데, 최근에는 고온에서 숯을 이용하여 식품을 구울 때나 음식물이 타는 과정 중에서도 함유할 수 있는 것으로 밝혀지고 있다.²⁾ 대부분의 PAHs는 증기압이 낮고 화학적으로 안정적이며 토양에 흡착이 잘되는 소수성 화합물이다. 분자량이 크고 벤젠고리가 5~6개인 PAHs들은 대부분 발암성 물질로 알려져 있다. 그 중에서 benzo(a)pyrene (BaP)와 dibenz(a,h)anthracene (DahA)는 가장 독성이 강한 것으로 간주하여 미국 환경청에서는 독성계수를 1.0으로 부여하였다.¹⁾

많은 연구에서 화석 연료가 연소되는 과정에서 생성되는 BaP, DahA, Pyrene (Pyr)는 발생원 농도가 서로 연관성이 있는 것으로 나타났다.^{3,4)} Chagger 등³⁾은 여러 종류의 석탄이 불완전 연소할 경우 상대적으로 높은 농도인 Pyr이 배출되고 BaP도 함께 나오는 것으로 발표했다. Catallo⁴⁾는 플라스틱 제조에 사용되는 석유화학제품인 1,3-butadiene 연소과정에서 Pyr과 BaP가 생성된다고 하였다. 1 g의 1,3-butadiene이

연소하여 Pyr이 99 ug과 BaP가 58 ug이 생성되며 총 PAHs는 353 ug이 발생하였다. Christie 등⁵⁾은 여러 종류의 연료 (Jet A-1, Sasol 합성연료, Shell 등유, Jet A-1/GTL 혼합등유)에서도 PAH가 발생되는 조사를 하였으며 연료량과 이들 농도 연관성을 발표하였다. 연료 연소과정에서 발생된 PAHs가 토양에 침전되는데 배출원이 어디인지를 추적하는 연구가 활발하게 진행되었다.⁶⁻⁸⁾ Sofowote 등⁶⁾은 캐나다 온타리오주 해밀턴 항구 퇴적물내 PAHs를 5년간 조사하고 요인 분석을 통하여 발생원을 알아보는 연구를 하였고, Xu 등⁸⁾은 중국의 서부지역에 위치한 5개 호수 퇴적물에 있는 PAHs 농도와 발생원을 발표하였다. PAHs의 배출원을 추적하기 위해서 통계적인 주성분분석, 요인분석, 다중회귀분석이 시도되어 화석연료에 의한 연소가 원인인지 산불과 같은 자연 발생원 인지를 구분하는 논문이 발표되었다.⁹⁻¹¹⁾

본 연구에서는 기존에 발표된 PAH 데이터를 이용하여 BaP와 총 PAH의 예측을 위하여 새롭게 선형회귀 및 다중회귀 분석을 시행하였다. 이는 연소기원 과정에서 발생하는 PAH 화합물 간의 연관성과 예측 가능성을 알아보려는데 목적이 있다. 회귀분석은 토양내 Pyr 농도에 따라 두 가지로 나누었는데 $0 < \text{Pyr} < 100 \text{ ug/kg}$ (저농도)인 경우와 $0 <$

[†] Corresponding author E-mail: jongokim@mokpo.ac.kr Tel: 061-450-2782 Fax: 061-450-2789

Pyr < 400 ug/kg로 구분하였다. 주성분분석에서 Pyr과 BaP 상호 연관성을 근거로 회귀분석을 시도 하였으며 보다 정확성을 높이기 위하여 저농도 및 고농도 포함 Pyr 농도 조건으로 세분화하였다. 개발된 회귀식을 사용하여 PAH 농도 예측에 적합한지 검증과 적용 연구를 동시에 수행하였다. 적용 연구는 본 실험에서 분석한 전라남도 지점의 토양 시료를 채취하여 측정된 PAH 농도를 이용하였다.

2. 실험재료 및 방법

2.1. 기존문헌 자료수집

Table 1은 기존에 발표된 조사이며 PAH 측정을 한 국가, 시료개수, 통계 분석을 위한 자료 개수를 요약한 것을 보여 주고 있다. Bucheli 등¹²⁾이 발표한 스위스 23개 지점만 개별적 16종류 PAH를 발표하였고 그 외 지역인 20개 데이터는 지역별 PAH 평균 결과를 제시하였다. Jiang 등¹³⁾은 중국 상해를 도로지역, 그린벨트지역, 공원, 주거 및 상업지역으로 나누어 각각 평균값, Peng 등¹⁴⁾은 북경의 총 233개 도시 지점을 전체 평균하여 16종류 PAH를 1개씩 발표하였다. 홍콩¹⁵⁾과 브라질¹⁶⁾ 자료는 지역 특성을 나누어 각 지역별로 5개 및 8개 나누어 평균 PAH 농도를 나타내었다. Nam 등¹⁷⁾은 한국 전 국토를 대상으로 226개 지점 토양을 조사하여 1개 평균값만 발표하였다.

2.2. 본 연구 시료 및 회귀분석

본 연구의 회귀식 적용 연구를 위하여 2014년 전라남도 대규모 산업단지과 화력발전소가 위치한 동부권에서 여러 지점 토양시료를 분석하였다. 시료채취는 환경부가 정한 토양측정망을 대상으로 하였으며¹⁸⁾ 세부적으로는 사람활동 지역(주거 및 상업지역), 오염영향지역(도로, 철도 등), 산업단지 및 농촌 지역을 중심으로 권역별 특성을 고려한 여러 배출원의 영향이 예상되는 27개 지점이다. 구체적 지역인 동부권은 구례군, 순천시, 광양시, 여수시, 고흥군 (5개 시 군)이다. 통계분석에는 마이크로소프트사의 Excel (2013, USA)이 사용되었으며 통계적 중요성(p < 0.001)이 적용되었다.

2.3. 시료준비 및 분석

시료의 채취는 각 지점에서 30 cm × 30 cm × 5 cm의 크기로 시료를 채취하였다. 토양 시료 채취는 PAHs가 대부분 토양 표면에 강하게 흡착하고 있음을 감안하여 토양 표층을 채취하였으며, 채취한 토양은 뚜껑이 테프론으로 이루어진 병에 담아서 밀봉하고 PAHs 분석 전까지 -20℃에서 보관하였다. 토양 중의 PAHs를 준비하는 과정은 크게 용매 추출과 정제 단계로 이루어졌다. 채취한 시료는 2~3일 동안 실온에서 방치하여 건조 후 표층의 조대 물질을 제거하였다. 건조된 시료는 2 mm 체로 거른 후 4℃에서 저장 보관하였다. 균일화 된 시료를 전자저울로 20 g을 달아 분석용 시료로 하였다. 용매추출에서는 균일화된 시료를 셀룰로스 팁볼에 넣고 여기에 내부표준물질을 첨가하였다. 이를 속실렛 추출장치에 담고 아세톤 : 헥산(1 : 1v/v) 혼합 유기용매 200 mL를 이용하여 1회 용매 순환속도가 4~6분이 되도록 속실렛 추출장치 온도를 맞추고 16시간 이상 추출하였다. 속실렛 추출장치로 추출된 혼합 유기용매 전량을 회전식 증발농축기로 약 30℃의 수욕상태에서 약 1~2 mL까지 농축하고 이를 3회에 걸쳐 헥산을 이용하여 대체하였다. 그리고 농축된 용액을 실리카겔 칼럼을 이용하여 정제하였다. 16종류의 PAHs 화합물을 검출하기 위한 기기는 GC-MS (Agilent 6890, 5973N, USA)를 사용하였다. 칼럼은 모세관 칼럼인 HP-5 (Agilent, USA)를 사용하였으며, 칼럼(내경 0.25 mm, 필름두께 0.25 μm, 길이 30 m)은 5% phenyl, 95% methyl polysiloxane으로 충전 되어 있는 것을 이용하였다. 칼럼 승온 조건은 처음 80℃에서 1분 동안 머무르게 하였고, 이후 1분당 5℃씩 올려 280℃까지, 10분당 10℃씩 올려 300℃까지 올린 후 10분간 머무르게 하였다. 시료 주입방법은 1 uL를 Splitless 주입법으로 하였고, 운반기체는 헬륨(He: 99.999%)을 이용하여, 분당 1.0 mL로 흘려주었다. 검출하는 방법은 특정 질량을 가지는 이온만을 선택하여 검출하는 방법인 SIM (Selected Ion Monitoring) 조건을 이용하였다. 시료의 정성 및 정량분석은 16종의 PAHs가 혼합된 표준용액을 이용하여 시료 각 성분의 체류 시간과 피크 면적을 대체표준물질의 피크 면적과 비교한 내부 표준법에 의해서 수행하였다. 검출한계는 2.5~9.9 pg이었다.

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

Site location (Functional region)	No. of samples	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	Mean	Nam et al. (2003)
China, Beijing (Urban area)	233	Mean	Peng et al. (2011)
China, Shanghai (main roadside, greenbelt, park, residential and commercial regions)	55	Each region mean	Jiang et al. (2009)
Hong Kong (woodlands, grasslands, farmland, wetland, urban parks)	53	Each region mean	Zhang et al. (2006)
Brazil (Amazon; Terra firme, Várzea, and Igapó, Pantanal, Cerrado, Mata Atlântica, and Caatinga regions)	46	Each region mean	Wilcke et al. (2003)

3. 결과 및 고찰

3.1. 수집 문헌의 PAHs 농도분포

기준에 발표된 6개 지역 개별 PAH의 43개 데이터를 사용하여 회귀분석을 시도하기 전에 이 화합물 분포와 특성을 검토하였다. 발표된 논문에서 각 시료채취 지점별 개별 PAH 자료는 매우 적었으며 스위스 지역만 유일하게 23개 지점의 개별 농도 수집이 가능하였고,¹²⁾ 나머지 지역인 20개 데이터는 지역 평균값이다. Fig. 1에서는 6개 지역의 평균 Pyr, BaP, DahA 농도를 보여주고 있는데 중국 상해지역 결과¹³⁾가 가장 높은 PAH농도를 보였다. BaP와 DahA는 벤젠고리가 5개이고 독성계수(TEF)가 가장 높으면서 고농도로 검출되고 있다. 상해 공업지역의 55개 토양 시료를 분석하였는데 평균 Pyr, BaP, DahA 농도는 각각 397, 189, 32.5 ug/kg이었다. 평균 ΣPAH 농도는 6,280 ug/kg로 다른 지역에 비해

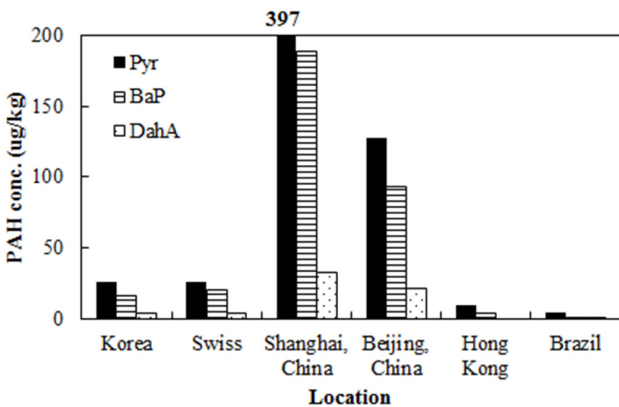


Fig. 1. Arithmetic means of Pyr, BaP, and DahA concentrations in 6 locations.

매우 높은 수준으로 많은 화석연료가 연소되는 도로변 및 공장 인근의 시료가 원인으로 여겨진다. 이 지역의 Pyr/BaP 비는 1.6이었는데 Catallo⁴⁾가 연료연소에 의한 Pyr/BaP비가 1.7이라고 발표한 값과 유사하였다. 모든 6개 지역에서 Pyr/BaP비는 1 이상이었다. 한국¹⁷⁾과 스위스는 평균 PAH 분포는 거의 유사하게 조사되었는데 한국 전 지역의 시료채취 지점은 226개 지점이었고 평균 Pyr, BaP, DahA 농도는 각각 26, 16.3, 3.2 ug/kg이었다. 홍콩¹⁵⁾과 브라질¹⁶⁾의 PAH 농도분포는 다른 4개 지역에 비해 낮게 검출되는 것으로 발표하였다. 이와 같이, 중국 상해지역의 개별 PAH 농도가 다른 5개 지역에 비해 수십~수백 배 높은 값을 보인 특이성을 나타내고 있으며 Pyr이 100 ug/kg 이상인 데이터는 6개 이었다.

3.2. 본 연구지역 PAHs 농도분포

대도시 인근 지역인 전라남도 동부권의 27개 지점 토양 시료를 분석하였다. 각 권역을 세분화하면 오염영향지역(5개 지점), 산업단지(11개 지점), 사람활동지역(6개 지점), 농촌지역(5개 지점)으로 구분할 수 있다. Table 2는 각 지역의 16종류 PAHs의 농도 분포를 나타내고 있다. 전라남도 동부권 토양 중 ΣPAH 농도는 14.5~1,738.5 ug/kg dry(평균 133.1 ug/kg dry)나타났다. Fluoranthene (Flu)가 가장 높은 농도인 461 ug/kg로 측정되었고, 다음으로 Pyr 농도가 0~356 ug/kg으로 검출되었다. 평균 Pyr, BaP, DahA 농도는 각각 21.4, 7.6, 1.4 ug/kg이었다. 평균 농도로 Flu, Pyr, Phe가 약 20 ug/kg 이상 높게 검출되어 이 지역이 화석연료 연소에 의한 지역임을 알 수 있었다.⁹⁾ 세부적으로는 오염영향지역은 17.6~860.7 ug/kg, 산업단지는 17.6~1,738.5 ug/kg으로 사람활동

Table 2. Individual PAH concentration in Jeollanamdo soils

PAHs	Abb.	Range (ug/kg)	Mean (ug/kg)	Median (ug/kg)	SD (ug/kg)
Naphthalene	Nap	N,D-4.0	1.9	1.8	1.0
Acenaphthylene	Acy	N,D-14.1	1.2	0.3	2.6
Acenaphthene	Ace	N,D-25.2	1.6	0.3	4.3
Fluorene	Fl	N,D-16.0	2.4	1.0	3.8
Phenanthrene	Phe	N,D-220	19.8	5.0	49.6
Anthracene	Ant	0.2-49.1	4.2	0.9	9.8
Fluoranthene	Flu	0.9-460.9	25.7	4.0	78.6
Pyrene	Pyr	0.9-356.0	21.4	3.6	61.3
Benz(a)anthracene	BaA	0.3-219.1	12.4	1.6	37.2
Chrysene	Chr	0.8-169.7	11.5	2.1	29.5
Benzo(b)fluoranthene	BbF	0.3-90.4	6.5	1.9	14.9
Benzo(k)fluoranthene	BkF	N,D-16.2	2.2	0.8	3.7
Benzo(a)pyrene	BaP	N,D-74.9	7.6	1.9	16.2
Indeno(1,2,3-cd)pyrene	InP	N,D-42.5	5.6	2.3	9.3
Dibenz(a,h)anthracene	DahA	N,D-14.2	1.4	0.0	3.0
Benzo(g,h,i)perylene	BghiP	0.1-62.4	7.7	4.4	11.7

*N,D: Not detected; SD: Standard deviation

지역에 비해 매우 높은 PAH 농도를 보였다.

전체적으로 산업단지외 오염영향지역에서 ΣPAH뿐만 아니라 개별 PAH 농도가 높았다. 본 연구 농도범위(14.5~1,738.5 ug/kg)는 스위스 전역 토양의 50~619 ug/kg¹²⁾ 결과와 비교하면 전라남도 일부 지역에서 매우 높았으나 전라남도 평균 ΣPAH 농도(133.1 ug/kg)는 공업지역을 조사한 중국 북경(1,228 ug/kg) 보다는 매우 낮았다.¹⁴⁾ 이는 다른 연구에서는 PAHs의 직접적인 배출원이 있는 지역의 토양을 채취한 반면, 본 연구에서는 환경부가 지정한 토양측정망을 대상으로 측정하여 낮은 것으로 여겨진다.

3.3. 단순 회귀분석

첫째 이미 발표된 43개 지역 개별 PAH를 이용하여 단순 선형회귀분석을 시행하였다. 회귀분석은 토양내 Pyr 농도에 따라 두 가지로 나누었는데 0 < Pyr < 400 ug/kg인 경우와 0 < Pyr < 100 ug/kg로 구분하였다. 이는 Pyr 농도가 대부분 100 ug/kg 이하이고 6개 데이터만 고농도 자료이어서 고농도를 포함할 경우 상관성에 차이가 있어 구분하였다. 모든 데이터가 이용된 Pyr < 400 ug/kg 조건의 경우, Fig. 2에서와 같이 Pyr과 BaP 사이에 아주 높은 상관관계(R² = 0.96, p < 0.0001)를 보였다.

다음은 발표된 Pyr 데이터가 대부분 100 ug/kg이어서 스위스 실험결과¹²⁾인 23개를 사용하여 다시 회귀분석을 시도한 결과(0 < Pyr < 100 ug/kg)를 Fig. 3에 나타내었다. Pyr과 BaP (R² = 0.94, p < 0.0001), Pyr과 ΣPAH (R² = 0.99, p < 0.0001) 사이에 매우 높은 상관성을 보여주었다. Table 3은 두 조건에 따른 회귀 분석을 요약한 것이다. 모든 조건에서 상관계수는 0.94 이상이였다. 앞에서 언급하였듯이, 연료연소에서 배출되는 PAH 농도는 서로 연관성이 있어 개별 PAH 농도가 유사하게 토양에 흡착되어 검출되는 것으로 여겨진다.

Pyr과 함께 고농도로 검출된 Phe에 의한 회귀 분석을 추가로 수행한 결과를 Fig. 4에 나타내었다. Phe는 Pyr, BaP와 함께 연소기원으로 알려져 있어 통계적 연관성을 조사하였다. 그림에서와 같이, Phe 농도와 상관계수가 BaP (R² = 0.89, p

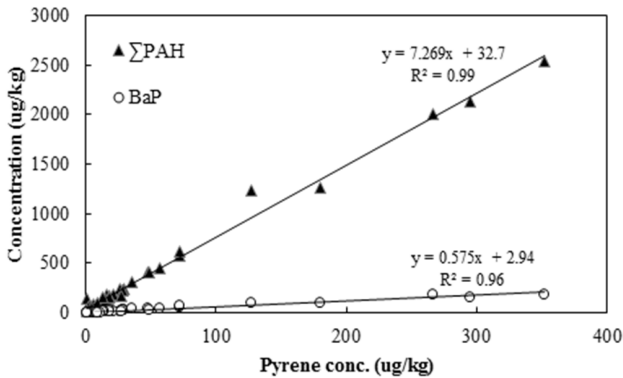


Fig. 2. Linear regression results for BaP and ΣPAH at 0 < Pyr < 400 ug/kg.

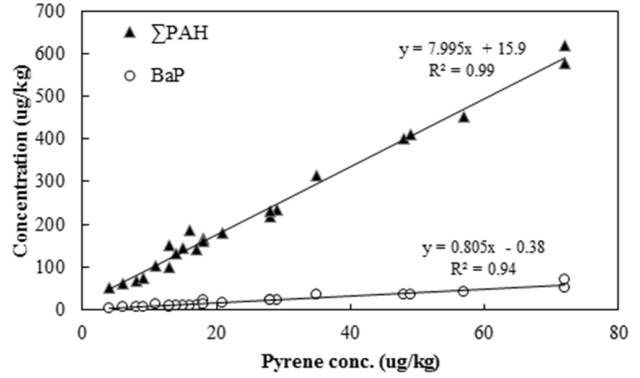


Fig. 3. Linear regression results for BaP and ΣPAH at 0 < Pyr < 100 ug/kg.

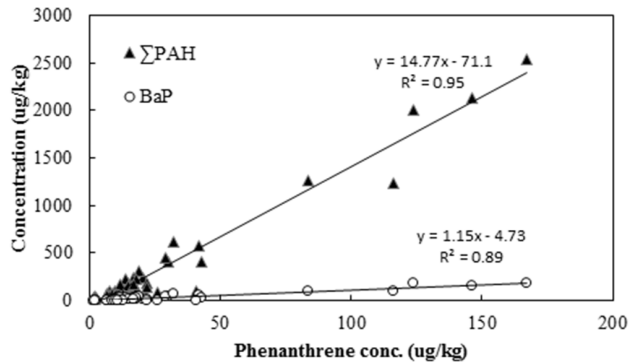


Fig. 4. Linear regression results for BaP and ΣPAH according to phenanthrene concentration.

Table 3. A proposed regression equation for BaP and ΣPAH concentrations at different Pyr in soil

PAH	Regression equation	R ²	Comment
BaP	y = 0.805x ₁ -0.38	0.94	Linear, 0 < Pyr < 100 ug/kg
BaP	y = 1.03x ₁ -0.5x ₂ +2.9	0.96	Multiple, 0 < Pyr < 100 ug/kg
BaP	y = 0.575x ₁ +2.94	0.96	Linear, 0 < Pyr < 400 ug/kg
ΣPAH	y = 7.995x ₁ +15.9	0.99	Linear, 0 < Pyr < 100 ug/kg
ΣPAH	y = 7.5x ₁ +1.09x ₂ +8.75	0.99	Multiple, 0 < Pyr < 100 ug/kg
ΣPAH	y = 7.269x ₁ +32.7	0.99	Linear, 0 < Pyr < 400 ug/kg

R²: Correlation coefficient, y: BaP or ΣPAH conc. (ug/kg), x₁: Pyr conc. (ug/kg) and x₂: Phe conc. (ug/kg).

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

< 0.0001), ΣPAH (R² = 0.95, p < 0.0001)로 Pyr에 비하여 약간 낮았다.

본 연구에서 개발된 회귀식은 PAH중에서 가장 독성이 높은 것으로 알려진 BaP와 ΣPAH 농도 예측을 대략적으로 빠르게 할 수 있는 식이 될 것이다. 고분자 PAH인 Pyr과 BaP는 낮은 휘발성과 높은 옥탄올-물 분배 계수의 특성을 갖고 있어 저분자 PAH에 비하여 토양에 오래 동안 잔류하며 흡착되는 것으로 보고되고 있다.¹⁹⁾ 그리고 토양내 고분자 PAH 농도는 대기에 존재하는 입자상물질 PAH와 밀접한 연관성이 있는 연구도 발표되었다.^{17,20)}

3.4. 다중 회귀분석

두번째 같은 43개 지역의 개별 PAH를 이용하여 다중 회귀분석을 시행하였다. 회귀분석 결과 Phe가 상관 계수를 높이는 추가 항목으로 선정되었다. Table 3은 BaP 농도를 위한 다중회귀식을 나타내고 있으며 단순회귀식에 비해 약간 증가한 상관계수($R^2 = 0.96$, $p < 0.0001$)를 얻을 수 있었다. Σ PAH는 단순 및 다중 회귀 모든 분석에서 상관계수가 0.99이었다. 이 회귀식에는 Pyr과 Phe가 포함되어서 낮은 Pyr 조건($\text{Pyr} < 100 \text{ ug/kg}$)에서 더욱 정확한 BaP와 Σ PAH 예측이 가능하였다. 이미 앞 절에서 Phe도 PAH 농도와 밀접한 관련이 있음을 보여주었다(Fig. 4). 다중 회귀 분석에서도 Phe와 Pyr가 연소기원으로 서로 연관성 있는 것으로 여겨지며 다른 연소기원 화합물 예측에 서로 상관성이 있는 것으로 조사되었다.

3.5. 회귀식 검증

본 연구에서 개발된 회귀식을 이용하여 이미 발표된 PAH에 검증과정을 시도하였다. 하나는 낮은 Pyr (26 ug/kg)이 검출된 한국의 발표자료¹⁷⁾이고 다른 하나는 높은 농도 (183 ug/kg)인 중국의 발표결과²¹⁾이다. 토양에서의 BaP와 Σ PAH 농도가 Pyr에 따라 회귀식이 결정되기 때문에 Pyr 조건에 따라 서로 다른 회귀식이 사용되었다. Table 4에서는 두 개 지역에서의 실제 측정된 것과 예측한 BaP와 Σ PAH의 값 및 상대 오차를 보여주고 있다. 높은 Pyr 조건($\text{Pyr} < 400 \text{ ug/kg}$)이 사용된 중국 결과의 경우, 실제 측정된 BaP와 계산된 BaP는 각각 105 ug/kg, 108 ug/kg으로 상대오차는 3%로 매우 유사한 결과를 얻었다. 실제 측정된 Σ PAH와 산출된 Σ PAH는 각각 1,636 ug/kg과 1,363 ug/kg이었다. 낮은 Pyr 조건($\text{Pyr} < 100 \text{ ug/kg}$)의 경우, BaP와 Σ PAH의 상대오차는 각각 26.1%와 -5.1%로 조사되었다. Table 4에 요약되었듯이, 회귀식을 이용할 경우 전체적 상대오차는 -5.1~26.1%이었다. 비록 BaP나 Σ PAH 예측에 어느 정도가 한계가 있을 수 있으나 대부분 상대오차는 20% 이하로 개발된 회귀식을 이용할 경우 추가적인 측정 없이 PAH를 빠르게 대략적인 값을 계산할 수 있는 장점이 있을 것으로 여겨진다.

3.6. 회귀식 적용

이번에는 개발된 회귀식을 본 연구에서 측정된 전라남도

지역의 PAH 농도에 적용하였다.²²⁾ 앞에서 언급하였듯이, 이 지역의 Pyr 농도가 0.9-356 ug/kg(평균: 21.4 ug/kg) 범위 이어서 낮은 Pyr조건($\text{Pyr} < 100 \text{ ug/kg}$)의 경우를 이용하여 BaP와 Σ PAH의 예측농도를 결정하였다. Fig. 5는 측정된 것과 예측한 BaP 농도를 나타낸 그림이다. 그림에서 실선은 모든 측정값과 예측값이 정확히 일치할 경우($R^2 = 1.0$)를 나타내는 이상적인 45° 선을 의미한다. 그림에서와 같이, 10 ug/kg 범위 내에서 측정값과 예측치가 유사한 경향을 보였다. Fig. 6은 측정된 것과 예측한 Σ PAH 농도를 나타낸 그림이다. 이 경우도 예측한 Σ PAH 농도는 100 ug/kg 미만에서 실측한 것과 비슷한 경향을 보였다. 전라남도 지역 중에서 산업단지 두 개 시료가 다른 지역에 비해 수백 배 높은 특징이 있어 이 시료들을 제외한 실제 평균 BaP와 Σ PAH 농도는 각각 5.3 ug/kg, 75.2 ug/kg인데, 예측한 값은 6.0 ug/kg, 87.1 ug/kg으로 유사한 결과로 예측되었다. 따라서 Pyr 농도만을 이용하여 추가적인 시료분석 없이 BaP나 Σ PAH

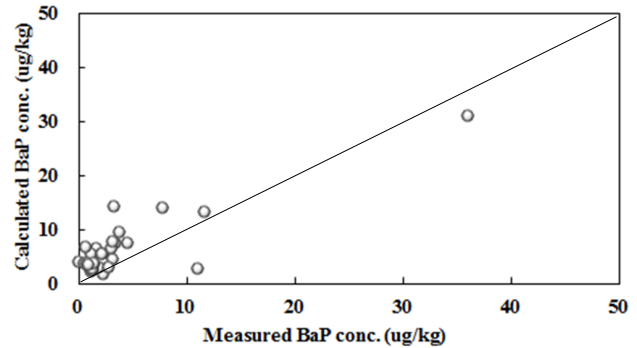


Fig. 5. Comparison of measured and calculated BaP.

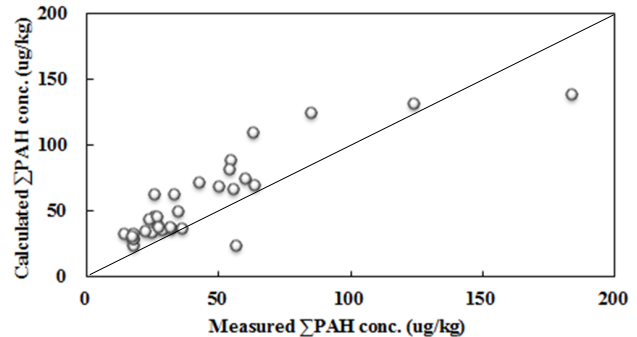


Fig. 6. Comparison of measured and calculated Σ PAH.

Table 4. Comparison of measured and calculated PAHs from equations

PAH	Measured (ug/kg)	Calculated (ug/kg)	Relative error (%)	Comment	Measured reference
BaP	16.3	20.5 ^a	26.1	0 < Pyr < 100 ug/kg	Nam et al., 2003
BaP	16.3	19.5 ^b	19.5	0 < Pyr < 100 ug/kg	Nam et al., 2003
BaP	105	108 ^a	3	0 < Pyr < 400 ug/kg	Li et al., 2006
Σ PAH	235	224 ^a	-5.1	0 < Pyr < 100 ug/kg	Nam et al., 2003
Σ PAH	235	226 ^b	-4.1	0 < Pyr < 100 ug/kg	Nam et al., 2003
Σ PAH	1,636	1,363 ^a	-16.7	0 < Pyr < 400 ug/kg	Li et al., 2006

a: result from linear equation, b: result from multiple equation.

농도를 대략적으로 알 수 있는 도구로 사용 할 수 있다. 회귀식에 의한 연구 결과, Pyr과 BaP가 서로 밀접한 상관성이 높은 것으로 분석되어 이들 화합물 모두 연소기원 형태로 분류로 추정하는 결과도 얻었다.

4. 결론

본 연구에서는 기존에 발표된 PAH 데이터 세트를 이용하여 BaP와 ΣPAH의 예측을 위하여 선형회귀 및 다중회귀 분석을 수행하였다. 회귀분석 결과, Pyr과 BaP ($R^2 = 0.94$), Pyr과 ΣPAH ($R^2 = 0.99$) 농도 사이에 아주 밀접한 상관성을 보여주었다. ΣPAH는 단순 및 다중 회귀분석에서 상관계수가 0.99 이상이었다. 그리고 개발된 회귀식을 이용한 다른 PAH 측정값에 검증과 적용 연구에서 높은 예측값을 얻을 수 있었다. 통계적 분석에서 Pyr과 BaP가 서로 상관성이 높은 것으로 밝혀져 이들 화합물 모두 연소기원 형태로 분류할 수 있을 것으로 여겨진다. 결론적으로, 이들 회귀식을 이용할 경우 어느 지역이든 관계없이 Pyr 농도만을 이용하여 추가적인 시료분석 없이 BaP나 ΣPAH 농도 빠르게 알 수 있는 장점이 있을 것으로 사료된다.

KSEE

Reference

1. US EPA, <http://www.epa.gov/iris/>(2015).
2. Ministry of Food and Drug Safety, Polycyclic aromatic hydrocarbons(2010).
3. Chagger, H. K., Jones, J. M., Pourkashanian, M., Williams, A., Owen, A. and Fynes, G., "Emission of volatile organic compounds from coal combustion," *Fuel*, **78**, 1527~1538(1999).
4. Catallo, W. J., "Polycyclic aromatic hydrocarbons in combustion residues from 1,3-butadiene," *Chemosphere*, **37**, 143~157(1998).
5. Christie, S., Raper, D., Lee, D. S., Williams, P. I., Rye, L., Blakey, S., Wilson, C. W., Lobo, P., Hagen, D. and Whitefield, P. D., "Polycyclic aromatic hydrocarbon emissions from the combustion of alternative fuels in a gas turbine engine," *Environ. Sci. Technol.*, **46**, 6393~6400(2012).
6. Sofowote, U. M., McCarry, B. E. and Marvin, C. H., "Source apportionment of PAH in Hamilton Harbour suspended sediments: comparison of two factor analysis methods," *Environ. Sci. Technol.*, **42**(16), 6007~6014(2008).
7. Wang, X.-T., Miao, Y., Zhang, Y., Li, Y.-C., Wu, M.-H. and Yu, G., "Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in urban soils of the megacity Shanghai: Occurrence, source apportionment and potential human health risk," *Sci. Total Environ.*, **447**, 80~89(2013).
8. Xu, J., Guo, J.-Y., Liu, G.-R., Shi, G.-L., Guo, C.-S., Zhang, Y. and Feng, Y.-C., "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**, 519~526(2014).
9. Yunker, M. B., Macdonald, R. W., Vingarzan, R., Mitchell, R. H., Goyette, D. and Sylvestre, S., "PAHs in the Fraser River basin: a critical appraisal of PAH ratios as indicators of PAH source and composition," *Org. Geochem.*, **33**, 489~515(2002).
10. Ray, S., Khillare, P. S., Agarwal, T. and Shridhar, V., "Assessment of PAHs in soil around the international airport in Delhi, India," *J. Hazard. Mater.*, **156**, 9~16(2008).
11. Zhang, Y., Guo, C. S., Xu, J., Tian, Y. Z., Shi, G. L. and Feng, Y. C., "Potential source contributions and risk assessment of PAHs in sediments from Taihu Lake, China: comparison of three receptor models," *Water Res.*, **46**(9), 3065~3073(2012).
12. Bucheli, T. D., Blum, F., Desaulles, A., Gustafsson, Ö., "Polycyclic aromatic hydrocarbons, black carbon, and molecular markers in soils of Switzerland," *Chemosphere*, **56**, 1061~1076(2004).
13. Jiang, Y., Wang, X., Wang, F., Jia, Y., Wu, M., Sheng, G. and Fu, J., "Levels, composition profiles and sources of polycyclic aromatic hydrocarbons in urban soil of Shanghai, China," *Chemosphere*, **75**, 1112~1118(2009).
14. Peng, C., Chen, W., Liao, X., Wang, M., Ouyang, Z., Jiao, W. and Bai, Y., "Polycyclic aromatic hydrocarbons in urban soils of Beijing: Status, sources, distribution and potential risk," *Environ. Pollut.*, **159**, 802~808(2011).
15. Zhang, H. B., Luo, Y. M., Wong, M. H., Zhao, Q. G. and Zhang, G. L., "Distributions and Concentrations of PAHs in Hong Kong Soils," *Environ. Pollut.*, **141**, 107~114(2006).
16. Wilcke, W., Amelung, W., Krauss, M., Martius, C., Bandeira, A. and Garcia, M., "Polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) patterns in climatically different ecological zones of Brazil," *Organic Geochem.*, **34**, 1405~1417(2003).
17. Nam, J. J., Song, B. H., Eom, K. C., Lee, S. H. and Smith, A., "Distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in agricultural soils in South Korea," *Chemosphere*, **50**, 1281~1289(2003).
18. Ministry of Environment, 2011 Soil survey network and soil pollution investigation(2012).
19. Yang, S. Y. N., Connel, D. W., Hawarker, D. W. and S. I. Kayal, S. I., "Polycyclic aromatic hydrocarbons in air, soil and vegetation in the vicinity of an urban roadway," *Sci. Total Environ.*, **102**, 229~240(1991).
20. Zuo, Q., Duan, Y. H., Yang, Y., Wang, X. J. and Tao, S., "Source apportionment of polycyclic aromatic hydrocarbons in surface soil in Tianjin, China," *Environ. Pollut.*, **147**(2), 303~310(2007).
21. Li, X., Ma, L., Liu, X., Fu, S., Cheng, H. and Xu, X., "Polycyclic aromatic hydrocarbon in urban soil from Beijing, China," *J. Environ. Sci.*, **18**, 944~950(2006).
22. Park, S.-H., Lee, W.-B., Kim, S.-W. and Kim, J., "Concentration and Emission Source of PAHs in Jeollanamdo Soils," *J. Korea Soc. Waste Manage.*, **33**(3), 248~256(2016).