

토양 중 미규제된 유기오염물질 분석연구 (다환방향족탄화수소 16종을 중심으로)

김종향[†] · 강종민 · 이방희 · 허종수

경상남도보건환경연구원
(2011년 2월 17일 접수 ; 2011년 3월 21일 채택)

Research on the Analysis of Unregulated Organic Pollutant Compounds in Soil. (Focusing on 16 Polycyclic Aromatic Hydrocarbons)

Jong-Hyang Kim[†] · Jong-Min Gang · Bang-Hee Lee · Jong-Sou Her

133-1 salim-dong changwon-shi gyeongsangnam-do province
Institute of Health & Environment Gyeongnam Provincial Government
(Received February 17, 2011 ; Accepted March 21, 2011)

Abstract : The aim of study was to investigate polluted amounts 16 PAHs in railroad(waste railway ties) area, factory area and land-fill area. All of the samples were analyzed by GC-MSD(SIM mode), and the recovery range, detection limit and standard deviation obtained by this experiment were 73.88 ~ 94.75% , 0.009 ~ 2.252 $\mu\text{g}/\text{kg}$ and 1.861 ~ 12.373, respectively. The concentrations of total PAHs(t-PAHs) and total carcinogenic PAHs(t-PAHcarc) in soils of three area were in the range of 12.54 ~ 3274.95 $\mu\text{g}/\text{kg}$ on a wet weight basis with a mean value of 499.8 $\mu\text{g}/\text{kg}$ and 0 ~ 122.77 $\mu\text{g}/\text{kg}$ with a mean value of 20.16 $\mu\text{g}/\text{kg}$, respectively. The correlation between t-PAHs and t-PAHcarc appeared very high in railroad(waste railway ties) area ($R^2 = 0.8301$), factory area ($R^2 = 0.9217$) except land-fill area($R^2 = 0.3782$), indicated that t-PAHcarc concentration increases in proportion with t-PAHs.

Keywords : total PAHs(t-PAHs), total carcinogenic PAHs(t-PAHcarc), GC-MSD(SIM mode).

1. 서론

산업사회의 급격한 발달로 인해 많은 오염물질들이 대기를 비롯해 수질, 토양으로 방출되

어 환경오염을 유발시키고 있다. 특히 화석연료의 소비증가, 합성화학물질의 대량생산과 이들 제품의 사용들은 환경 오염중에서 잔류시간이 길며, 먹이사슬을 통해 동,식물이 체내에 축적되어 독성이 강한 잔류성 유기오염물질(persistent organic pollutants, POPs)의 배출을 가중시키고 있다[1]. POPs 중 하나인

[†]주저자 (E-mail : drkim320@korea.kr)

PAHs(polycyclic aromatic hydrocarbons ; 다환 방향족 탄화수소류)는 탄소와 수소로 이루어진 화합물 중 5-6개의 탄소원자가 모여 만들어진 고리 형태가 최소한 2개 이상이 결합되어 있는 화합물이며, 이들 물질의 생성은 화석연료, 더 넓게는 탄소와 수소로 구성된 물질이 고온에서 열분해되는 과정 또는 불완전 연소과정에서 주로 발생되며, 산불이나 화산폭발과 같은 자연재해보다는 인간활동으로 인한 화석연료의 이용으로 PAHs의 오염이 광범위하게 일어나고 있다. 특히 PAHs는 자동차 배기가스, 주거 난방시설, 소각장과 발전소 등에서 인위적으로 배출되거나 식물과 미생물의 대사 및 화산활동 등이 자연적으로 생성되는 것으로 알려져 있으며, 대기, 수질 그리고 토양과 저질에 넓게 분포하고 있다[2].

주위 환경에 존재하는 PAHs는 생물학적과정(biological process)이나 인간활동에 의해 생성된다. 인위적인 원인은 원유(crude oil), 셰일유(shale oil) 그리고 석유정제 제품에 존재하는 석유기원(petrogenic)과 화석연료의 연소를 포함한 열처리로 생성되는 열기원(pyrogenic)으로 구별되나, 환경에는 두가지 근원이 함께 존재하기도 하는데[3], 원유는 모암에서 유기물 열적숙성을 거쳐 생성되어 지하 저장고로 이동하고 이 원유에 존재하는 PAHs의 종류와 함량은 초기 유기물의 특성과 숙성도에 의하여 결정되며, 고온·고압에서 장기간 노출되면 더 숙성된 원유가 생성된다. 즉 원유가 더 많이 숙성 될수록 2개 혹은 3개의 벤젠고리를 갖는 PAHs가 많아지는 반면 3개 혹은 4개 벤젠고리의 PAHs는 적어진다. 한편, 해양퇴적물로부터 생성된 원유에는 육상퇴적물로부터 생성된 원유에 비하여 3개 혹은 4개 벤젠고리를 가진 PAHs 가 더 많이 존재한다. 원유가 유전에서 생산되면 대개 550°C 미만의 비접 조건에서 정제되어 여러 석유제품으로 얻어진다. 이 정제과정에서는 새로운 PAHs형성은 거의 없다. 그러나 550°C 이상의 고온 정제과정을 거쳐 생산되는 벵커 C 유에는 benzo(b)fluoranthrene, benzo(k)fluoranthrene, benzo(a)pyrene 등과 같이 벤젠고리를 가진 PAHs 가 생성된다. PAHs가 가장 많이 함유된 석유제품은 콜타르 유(Coal tar oil)이다.

콜타르 유에 존재하는 PAHs는 석탄에 원래 존재하는 naphthalene, phenanthrene,

fluoranthene, pyrene, benzo(a)anthracene, chrysene이 농축되어 있고, 열기원인 benzo(b)fluoranthrene, benzo(k)fluoranthrene, benzo(a)pyrene과 같은 화합물들이 존재한다[4].

PAHs에 관한 연구는 Blumer[5]에 의해서 처음으로 토양에서 검출된 것을 계기로 국내·외적으로 많은 관심을 갖게 되었다. 그 이유는 이 PAHs가 난분해성, 친유성으로 유기화합물이 풍부한 퇴적토 및 토양에 축적되는 것으로 보고 되어있다. 이 PAHs 중 일부는 변이원성 또는 발암성 화합물로 분류되어, 잠재적인 환경 위해 요소로 간주되고 있고, 이로 인해 일부 국가에서는 대기 및 토양에서 PAHs의 잔류기준을 정하고 있다. 이에 따라 PAHs의 배출을 줄이기 위한 노력이 진행되고 있으며, 환경매체들에 의해 광범위하게 확산 및 잔류하는 PAHs에 관한 연구는 위해성 평가에 중요한 요소라고 알려져 있다.

You 등[6]은 해양으로 유입되는 유류오염에 따른 PAHs에 대하여 연구를 하였으며, Park 등[7]은 하수 슬러지 중 중금속 및 PAHs의 함량분석과 Chung 등[8]은 광양만 연안 퇴적토 중의 PAHs의 분포 특성에 대하여 연구를 하였고, Lim 등[9]은 공업지역 주변 농작물 및 농작물 재배 토양에 대하여 PAHs의 잔류성에 대한 연구와, Park 등[10]은 발생원인별 PAHs 배출특성에서 이동오염원으로부터 phenanthrene이 가장 높게 나타났으며, 보일러시설에서는 벵커-C 유 보다 LNG 연료인 경우 PAHs가 2배 이상 발생되었고, 소각시설에서는 benzo(a)pyrene, benzo(a)anthracene 등이 검출되는 것으로 보고 되었다.

본 연구에서는 200 여개의 이성체가 존재한다고 알려진 PAHs 중 미국 환경보호청[11]에서 주요 오염물질로 분류하고 있는 다환 방향족 탄화수소류중에서 검출빈도가 높은 16종 naphthalene(Nap), acenaphthylene(Acy), acenaphthene(Ace), fluorene(Flu), phenanthrene(Phe), anthracene(Ant), fluoranthene(Fla), Pyrene(Pyr), Benzo(a)anthracene(BaA), Chrysene(Chr), Benzo(b)fluoranthrene(BbF), benzo(k)fluoranthrene(BkF), benzo(a)pyrene(BaP), indeno(1,2,3-cd)pyrene(IcP),

dibenzo(a,h)anthracene(DaA), benzo(ghi)perylene(BghiP)을 대상으로 2010년도 경상남도 20개 시·군에서 토양 오염도조사 사업에서 선정된 교통관련 시설 중에서 철도 차량부지(폐침목), 공장지역 그리고 쓰레기 매립지역의 주변 토양들을 대상으로 PAHs의 농도수준 및 환상별 PAHs 물질의 분포 특성 등의 실태 연구를 하였다.

2. 실험

2.1 실험재료

본 실험들은 2010년 4월부터 의뢰된 시료들을 연구대상으로 실험하였다. 교통관련지역 중 철도지역의 폐침목이 설치되어있는 9개 지점, 공장지역의 주변 51개 지점, 쓰레기 매립지역의 주변 81개 지점(표토, 중토, 심토)의 주변토양을 대상으로 하였다.

분석 대상물질인 16개 혼합 표준품(2000ppm, Accu Standard, U.S.A.), 정제용 내부표준물질로 pyrene-d10, 실린지 첨가용 내부표준물질은 phenanthrene-d10을 각각 사용하였다. 추출용

매로 사용된 아세톤 : 헥산(1 : 1, merck, Germany)은 정제없이 사용하였으며, 그 외의 실험에 사용한 시약들은 특급시약을 사용하였다. Fig. 1은 PAHs 16종 물질의 구조식을 나타내었다.

2.2. 실험방법

본 실험은 토양오염공정시험기준(2009.10)[12]을 이용하였다.

토양시료 20.0 g을 적당한 용기에 넣고, 정제용 내부 표준물질을 첨가하고 아세톤 : 헥산(1 : 1)혼합용액 50 mL를 넣고, 1시간 진탕한 후, 초음파조사기를 이용하여, 3분간 초음파추출을 2회 한 다음, 무수 황산나트륨으로 탈수하고, 회전식 감압 농축기를 사용하여 2-3 mL 까지 농축, 이들 시료를 전처리 액으로 한다. 시료의 전처리 액을 4% 함수 실리카겔을 이용하여 정제한 다음, 실린지 첨가용 내부표준물질을 첨가하여 분석용 시료액으로 하였다.

2.3. 분석조건

전처리 및 정제과정을 통과한 최종액의 분석조건을 Table 1에 나타내었다.

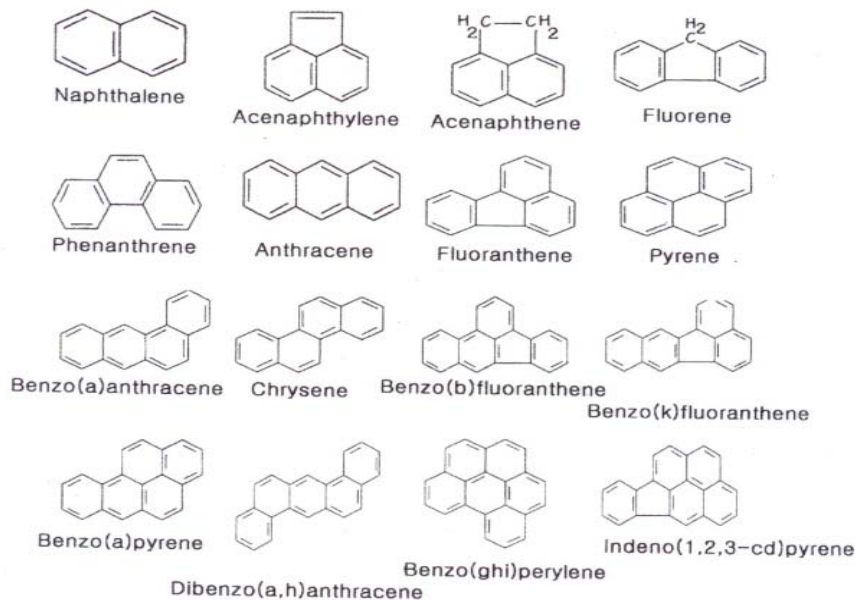


Fig.1. The molecular structures of 16 PAHs.

Table 1. Analytical Condition of PAHs with GC/MSD

| Analytical Items | Analytical Condition | Remark |
|------------------|---|--------|
| Instrument | ◦ HP 5890/ 5972(U.S.A) | |
| Column | ◦ DB-5(30m x 0.25mm x 0.25 μ m) | |
| Oven Temp. | ◦ 80 $^{\circ}$ C(1min),10 $^{\circ}$ C/min, 280 $^{\circ}$ C, post-run 5 min | |
| GC Condition | ◦ Injection port temp : 260 $^{\circ}$ C | |
| | ◦ Injection mode : splitless | |
| | ◦ Carrier gas : He (99.999%) | |
| MSD Condition | ◦ Ionization Voltage : 70 eV | |
| | ◦ Source Chamber Temp : 300 $^{\circ}$ C | |
| | ◦ Method : EI- Selected Ion Monitoring | |

Table 2. Nomenclatures and Physicochemical Properties of 16 PAHs Used in this Study

| Nomenclatures(IUPAC) | Abbreviation | Chemical Formula | Molecular Weight | Melting Point ($^{\circ}$ C) | Boiling Point ($^{\circ}$ C) | Vapor Pressure (Pa at 25 $^{\circ}$ C) |
|------------------------|--------------|---------------------------------|------------------|-------------------------------|-------------------------------|--|
| Naphthalene | Naph | C ₁₀ H ₈ | 128.18 | 80.3 | 218.0 | 11.14 |
| Acenaphthylene | AcPy | C ₁₂ H ₈ | 152.20 | 92~93 | 265~275 | 3.87 |
| Acenaphthene | Acp | C ₁₂ H ₁₀ | 154.20 | 95.0 | 279.0 | 3.07 |
| Fluorene | Flu | C ₁₃ H ₁₀ | 166.23 | 115~116 | 295 | 1.66 |
| Phenanthrene | Phen | C ₁₄ H ₁₀ | 178.24 | 100 | 340 | 1.06x10 ⁻⁴ |
| Anthracene | Ant | C ₁₄ H ₁₀ | 178.24 | 216.4 | 342 | 8.6x10 ⁻⁴ |
| Fluoranthene | Flt | C ₁₆ H ₁₀ | 202.26 | 108.8 | 375 | 8.61x10 ⁻⁴ |
| Pyrene | Pyr | C ₁₆ H ₁₀ | 202.26 | 150.4 | 393 | 5x10 ⁻⁵ |
| Benzo(a)anthracene | BaA | C ₁₈ H ₁₂ | 228.30 | 160.7 | 400 | 5.43x10 ⁻⁴ |
| Chrysene | Chry | C ₁₈ H ₁₂ | 228.30 | 253.8 | 448 | 4.0x10 ⁻⁶ |
| Benzo(b)fluoranthrene | BbF | C ₂₀ H ₁₂ | 252.32 | 168.3 | 481 | 5.0x10 ⁻⁷ |
| Benzo(k)fluoranthrene | BkF | C ₂₀ H ₁₂ | 252.32 | 215.7 | 480 | 5.2x10 ⁻⁸ |
| Benzo(a)pyrene | Bap | C ₂₀ H ₁₂ | 252.32 | 178.1 | 310 | 6.0x10 ⁻⁸ |
| Indeno(1,2,3-cd)pyrene | Ind123 | C ₂₂ H ₁₂ | 276.34 | 163.6 | 536 | NR |
| Dibenzo(a,h)anthracene | DahA | C ₂₂ H ₁₄ | 278.36 | 266.6 | 524 | 1.33x10 ⁻⁸ |
| Benzo(ghi)perylene | BghiP | C ₂₂ H ₁₂ | 276.34 | 278.3 | 545 | 1.38x10 ⁻⁸ |

NR indicated that data nor reported

3. 결과 및 고찰

3.1 PAHs의 물리화학적 특성

PAHs는 다환 방향족 화합물로서 같은 분자량의 유기화합물에 비해 휘발성이 더 크다. 일반적으로 물에 잘 녹지 않으며, 환경 중에 잔류성이 있다. PAHs의 종류, 약어 및 물리·화학적 특성을 Table 2에 표기하였다.

3.2. 검출한계, 회수율, 표준편차 및 검량선

토양오염 공정시험의 기준에 따라 PAHs 16종 물질에 대한 회수율, 검출한계, 표준편차는 Table 3에 나타내었다. 회수율 범위는 73.88 ~ 94.75% 이었고, 검출한계는 0.009 ~ 2.252 μ g/kg, 표준편차는 1.861 ~ 12.373의 값을 나타내었다.

Table 3. Recovery, RSD and Detection Limit of Soil

| Materials | Recovery(%) | RSD(%) | Detection Limit(ng/g) |
|------------------------|-------------|--------|-----------------------|
| Naphthalene | 90.45 | 4.622 | 0.009 |
| Acenaphthylene | 82.48 | 3.314 | 2.948 |
| Acenaphthene | 85.70 | 7.135 | 0.506 |
| Fluorene | 78.61 | 6.887 | 0.818 |
| Phenanthrene | 90.24 | 1.861 | 0.628 |
| Anthracene | 84.95 | 6.625 | 0.482 |
| Fluoranthene | 85.06 | 8.566 | 0.840 |
| Pyrene | 82.86 | 4.888 | 0.345 |
| Benzo(a)anthracene | 83.09 | 8.657 | 0.630 |
| Chrysene | 94.75 | 11.898 | 0.254 |
| Benzo(b)fluoranthrene | 83.41 | 12.373 | 0.828 |
| Benzo(k)fluoranthrene | 85.69 | 12.073 | 0.487 |
| Benzo(a)pyrene | 73.88 | 8.307 | 0.388 |
| Indeno(1,2,3-cd)pyrene | 88.83 | 9.242 | 0.479 |
| Dibenzo(a,h)anthracene | 85.95 | 9.180 | 0.645 |
| Benzo(ghi)perylene | 91.77 | 5.937 | 2.252 |

3.3. 토양의 정량분석

GC/MSD로 토양에서 검출된 물질들의 정량은 SIM 모드를 이용하여, 정량이온들을 확인하

여 정량을 하였으며, 각 물질들의 머무름 시간을 Fig. 2 에 나타내었다.

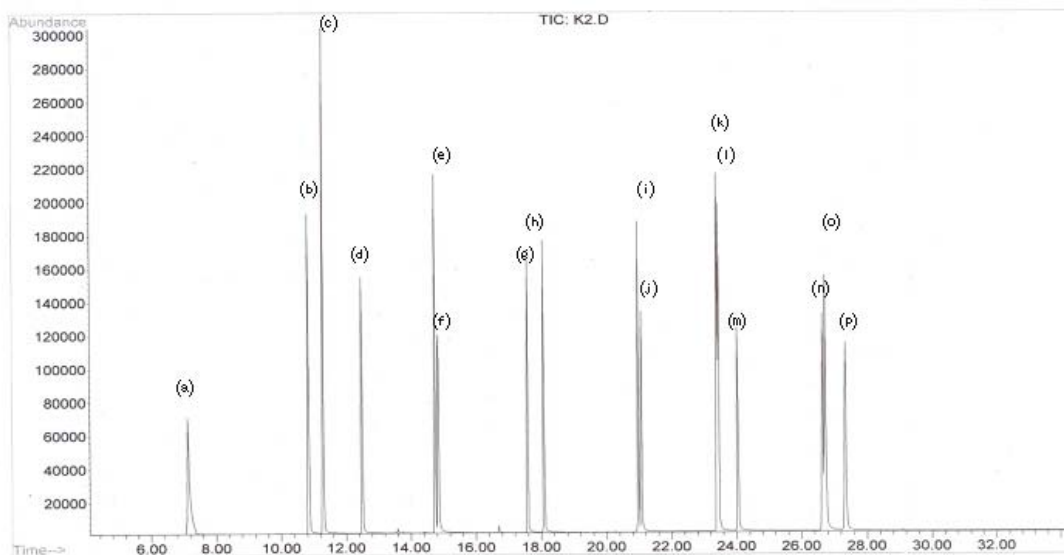


Fig. 2. Total ion chromatogram of PAHs ((a)naphthalene, (b)acenaphthylene, (c)acenaphthene, (d)fluorene, (e)phenanthrene, (f)anthracene, (g)fluoranthene, (h)pyrene, (i)benzo, (a)anthracene (j)chrysene, (h)benzo (b)fluoranthrene, (l)benzo (k)fluoranthrene, (m)benzo (a)pyrene, (n)indeno(1,2,3-cd)pyrene, (o)dibenzo(a,h)anthracene, (p)benzo(ghi)perylene

Table 4. The Selected Ions for PAHs

| Materials | Selected ions | Confirm ions |
|------------------------------|---------------|--------------|
| Naphthalene | 128 | 127 |
| Acenaphthylene | 152 | 151 |
| Acenaphthene | 154 | 153 |
| Fluorene | 166 | 165 |
| Phenanthrene | 178 | 179 |
| Anthracene | 178 | 176 |
| Fluoranthene | 202 | 203 |
| Pyrene | 202 | 203 |
| Benzo(a)anthracene | 228 | 229 |
| Chrysene | 228 | 229 |
| Benzo(b)fluoranthrene | 252 | 253 |
| Benzo(k)fluoranthrene | 252 | 253 |
| Benzo(a)pyrene | 252 | 250 |
| Dibenzo(a,h)anthracene | 276 | 277 |
| Benzo(ghi)perylene | 278 | 279 |
| Indeno(1,2,3-cd)pyrene | 276 | 277 |
| pyrene-d ₁₀ | 212 | |
| phenanthrene-d ₁₀ | 188 | |

Table 5. Concentration Levels of PAHs in Railroad(Waste Railway Ties) Area (unit : $\mu\text{g}/\text{kg}$ Wet wt.)

| PAHs | Railroad Area Concentration | | | | | | | |
|--|-----------------------------|-------|--------|---------|-------|---------|-------|---------|
| | R1 | R2 | R3 | R4 | R5 | R6 | R7 | R8 |
| Nap | ND | ND | 0.21 | 0.31 | ND | 0.19 | ND | 0.26 |
| Acy | ND | 15.63 | 1.49 | 49.03 | ND | ND | ND | 12.90 |
| Ace | ND | ND | 0.64 | 0.84 | ND | 0.93 | ND | 0.90 |
| Flu | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND |
| Phe | ND | ND | 1.67 | 4.30 | ND | 5.76 | ND | 5.22 |
| Ant | ND | 3.58 | 2.47 | 24.09 | 1.40 | 4.22 | ND | 5.15 |
| Fla | ND | ND | 4.62 | 13.96 | 1.13 | 27.60 | 1.06 | 17.50 |
| Pyr | 31.14 | 46.93 | 250.53 | 1598.64 | 61.72 | 3116.20 | 87.29 | 2010.96 |
| BaA | ND | ND | 3.27 | 24.09 | 1.15 | 32.02 | 0.77 | 21.59 |
| Chr | ND | ND | ND | ND | ND | 19.93 | 0.87 | 16.73 |
| BbF | ND | ND | 3.04 | 38.63 | 1.11 | 20.83 | ND | 27.06 |
| BkF | ND | ND | ND | ND | ND | 3.63 | ND | ND |
| BaP | ND | ND | 3.10 | 32.01 | 1.06 | 34.40 | ND | 36.79 |
| IcP | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND |
| DaA | ND | 2.15 | ND | 28.04 | ND | 9.24 | ND | 17.89 |
| BghiP | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND |
| ΣPAHs | 31.14 | 68.29 | 217.04 | 1813.94 | 67.57 | 3274.95 | 89.99 | 2172.95 |
| $\Sigma\text{PAH}_{\text{carc}}$ | 0 | 2.15 | 9.41 | 122.77 | 3.32 | 100.12 | 0.77 | 103.33 |
| $\frac{\Sigma\text{PAH}_{\text{carc}}}{\Sigma\text{PAHs}}(\%)$ | 0 | 3.15 | 4.33 | 6.77 | 4.91 | 3.06 | 0.85 | 4.76 |

본 실험에 사용된 SIM 모드의 이온들을 Table 4에 나타내었다.

3.4. PAHs의 농도수준

본 연구에서 교통시설, 공장지역 그리고 폐기물 매립장 주변토양을 대상으로 하여 US EPA에서 우선적 오염물질(priority pollutants)로 권장되고 있는 16종의 PAHs의 각각의 검출농도, 다환방향족 탄화수소류의 총농도(Σ -PAHs)와 현재 IARC(International Agency for Research on Cancer)[13]에서 발암물질로 간주하고 있는 6종의 PAHs(BaA, BbF, BkF, BaP, IcP, DaA)의 총 농도(Σ -PAH_{CARC}) 등을 비교 검토하였다.

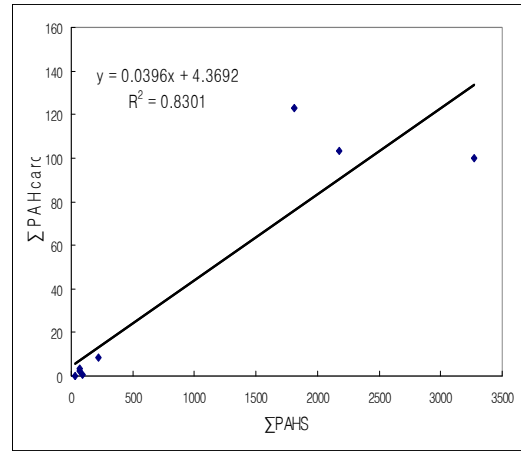
3.4.1. 철도지역 주변토양

본 시료는 철도지역에서 폐침묵이 설치되어 있는 주변토양을 대상으로 분석한 결과이다. 총 9개 지점에서 8개 지점이 검출되었고, PAHs 16종에서 13종이 검출되었으며, 이들의 실험결과를 정리하여 Table 5에 나타내었다.

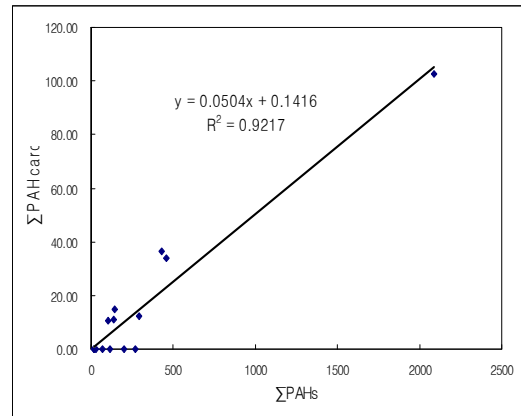
교통지역에서의 t-PAHs의 농도는 부산지역 40 ~ 5,830 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 서울 149.6 ~ 1029.7 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 으로 이것은 이동통행량 및 기상적 복합적인 요인이라고 Jin 등[14]은 보고하였다. 그러나 본 연구에서 이 지역은 교통관련 지역에 해당은 되지만, PAHs 함유가 예상되는 철도차량의 폐침묵이 설치되어있는 주변토양을 대상으로 연구를 함으로서 타 지역의 교통지역 자료와는 비교가 어려운 결과이다.

Table 5에서 보는 바와 같이 pyrene이 각 지역마다 모두 검출되었으며, t-PAHs의 농도범위는 31.14 ~ 3274.95 $\mu\text{g}/\text{kg}$ (평균 : 966.98 $\mu\text{g}/\text{kg}$)으로 나타났고, 발암물질로 간주하고 있는 6종의 발암성 다환방향족 탄화수소류 총농도(Σ -PAH_{CARC})의 범위는 0 ~ 122.77 $\mu\text{g}/\text{kg}$ (평균 : 42.73 $\mu\text{g}/\text{kg}$)로 t-PAHs에 대해 0 ~ 6.77 % (평균 : 3.48 %)의 비율로 분포하고 있었다.

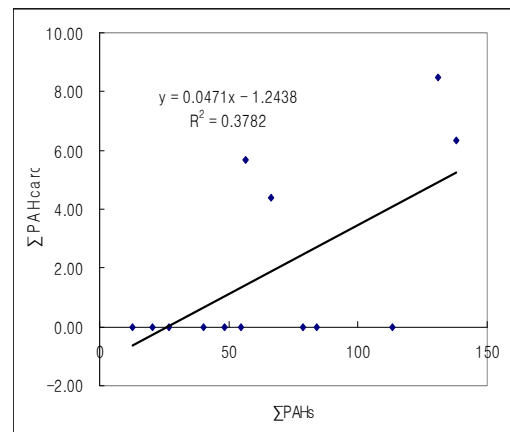
t-PAHs와 t-PAH_{CARC} 사이의 관련성을 알아보기 위해 이들 사이의 상관성(결정계수 $R^2 = 0.8301$)을 검토하여 그 결과를 Fig. 3(a)에 나타내었다.



(a) Railroad(waste railway ties) Area.



(b) Factory Area



(c) Land-fill Area

Fig. 3. Relationship between t-PAHs and t-PAH_{CARC} concentrations in soil of Gyeongnam Area.

3.4.2. 공장지역 주변 토양

본 시료는 공장지역 주변 토양을 대상으로 분석한 결과이다. 총 51개 지점을 분석하여 14개 지점에서 PAHs 16종 중 11종이 검출되었다. PAHs종의 실험결과들을 정리하여, Table 6에 나타내었다.

Table 6에서 보는 바와 같이 pyrene이 공장지역에서 16.02 ~ 417.00 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 의 범위로 모두 검출되었으며, t-PAHs의 농도범위는 16.02 ~ 2088.6 $\mu\text{g}/\text{kg}$ (평균 : 315.51 $\mu\text{g}/\text{kg}$)으로 나타났다. 이중 발암물질로 간주하고 있는 6종의 총농도 (t-PAH_{carc}) 범위는 0 ~ 102.46 $\mu\text{g}/\text{kg}$ (평균 : 15.84 $\mu\text{g}/\text{kg}$)로 t-PAHs에 대해 0 ~ 10.28 % (평균 : 3.84 %)의 비율로 분포되어 있다. t-PAHs와 t-PAH_{carc} 사이의 관련성을 알아보기 위해 이들 사이의 상관성(결정계수 $R^2 = 0.9217$)을 검토하여, 그 결과를 Fig.3(b)에 나타내었다. t-PAHs의 농도범위를 참고로 하여 타 지역의 공장주변 토양과 비교해보면 제주지역은 34.0 ~ 161.3 $\mu\text{g}/\text{kg}$ (평균 : 80.8 $\mu\text{g}/\text{kg}$), 창원시의 공단지역 69.01 ~

836.29 $\mu\text{g}/\text{kg}$ (평균 : 306.24 $\mu\text{g}/\text{kg}$), 서울시의 공장지역은 274.01 ~ 1,221.34 $\mu\text{g}/\text{kg}$ (평균: 772.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$)였다. 본 연구에서의 결과와 기존 자료들을 평균값으로 비교해보면, 창원시 공단지역의 평균농도보다 약간 높지만, 서울시의 공장지역 평균농도보다 1/2수준의 농도임을 알 수 있었다. 이러한 차이는 공장규모 및 지역분포 차이에 의한 것이라고 Jin 등[14]은 보고하였다.

3.2.3. 폐기물 매립장 주변지역

경상남도내의 폐기물 매립장 33개 지역 중에서 표토, 중토, 심토를 포함, 81개 지점을 대상으로 분석한 결과 13개소에서 PAHs 16종 중 7종이 검출되었으며, 대부분 표토에서 검출되었다. PAHs 16종의 실험결과들을 정리하여, Table 7에 나타내었다.

Table 7에서 나타난 바와 같이 pyrene이 폐기물 매립장 지역마다 12.54 ~ 126.88 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 의 범위로 모두 검출되었으며, t-PAHs의 농도범위는 12.54 ~ 137.87 $\mu\text{g}/\text{kg}$ (평균 : 66.98 $\mu\text{g}/\text{kg}$)

Table 6. Concentration Levels of PAHs in Factory Area (unit : $\mu\text{g}/\text{kg}$ Wet wt.)

| PAHs | Factory Area Concentration | | | | | | | | | | | | | |
|--|----------------------------|--------|--------|-------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|-------|--------|-------|--------|
| | F1 | F2 | F3 | F4 | F5 | F6 | F7 | F8 | F9 | F10 | F11 | F12 | F13 | F14 |
| Nap | ND | 0.33 | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND |
| Acy | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND |
| Ace | ND | 3.48 | 0.81 | ND | ND | ND | 0.83 | 0.69 | ND | ND | ND | ND | ND | ND |
| Flu | ND | 1.85 | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND |
| Phe | ND | 19.3 | 2.10 | ND | 0.93 | 0.65 | 1.54 | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND |
| Ant | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND |
| Fla | ND | ND | 6.81 | ND | 1.89 | 2.63 | 4.62 | 1.38 | 1.3 | 2.47 | 0.84 | 1.81 | ND | 3.1 |
| Pyr | ND | 1941.0 | 375.91 | 16.02 | 198.10 | 119.37 | 417.00 | 87.33 | 113.27 | 265.39 | 70.20 | 125.81 | 17.23 | 269.40 |
| BaA | ND | 20.47 | 4.23 | ND | ND | 1.76 | 7.58 | 1.84 | ND | ND | ND | 1.38 | ND | 2.96 |
| Chr | ND | 20.21 | 7.72 | ND | ND | 2.59 | 1.34 | 2.61 | 1.83 | 1.48 | ND | 1.70 | ND | 2.97 |
| BbF | ND | 27.29 | 10.09 | ND | ND | 3.87 | 10.91 | 4.05 | ND | ND | ND | 2.92 | ND | 3.6 |
| BkF | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND |
| BaP | ND | 32.82 | 13.71 | ND | ND | 5.58 | 15.45 | 4.77 | ND | ND | ND | 5.59 | ND | 5.93 |
| IcP | ND | 21.88 | 8.45 | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | 4.75 | ND | ND |
| DaA | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND |
| BghiP | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND |
| ΣPAHs | 25.76 | 2088.6 | 429.8 | 16.02 | 200.92 | 135.80 | 459.27 | 103.63 | 116.40 | 269.34 | 71.04 | 143.96 | 17.23 | 289.15 |
| $\Sigma\text{PAH}_{\text{carc}}$ | 0 | 102.46 | 36.48 | 0 | 0 | 11.21 | 33.94 | 10.66 | 0 | 0 | 0 | 14.64 | 0 | 12.49 |
| $\frac{\Sigma\text{PAH}_{\text{carc}}}{\Sigma\text{PAHs}}(\%)$ | 0 | 4.90 | 8.48 | 0 | 0 | 8.25 | 7.39 | 10.28 | 0 | 0 | 0 | 10.17 | 0 | 4.32 |

Table 7. Concentration Levels of PAHs in Land-fill Area

(unit : $\mu\text{g}/\text{kg}$ Wet wt.)

| PAHs | Land-fill Area Concentration | | | | | | | | | | | | |
|--|------------------------------|--------------|---------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|---------------|
| | L1 | L2 | L3 | L4 | L5 | L6 | L7 | L8 | L9 | L10 | L11 | L12 | L13 |
| Nap | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND |
| Acy | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND |
| Ace | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND |
| Flu | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND |
| Phe | 0.74 | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND |
| Ant | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND |
| Fla | 2.27 | ND | 1.32 | 0.99 | ND | 0.89 | ND | 1.02 | 1.29 | ND | 1.3 | 0.9 | 1.29 |
| Pyr | 126.88 | 53.56 | 110.71 | 81.53 | 12.54 | 39.51 | 20.48 | 47.16 | 77.26 | 26.94 | 60.71 | 49.87 | 121.19 |
| BaA | 1.57 | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | 1.57 | 2.13 | 2.88 |
| Chr | 1.64 | 1.25 | 1.1 | 1.52 | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND |
| BbF | 2.31 | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | 2.83 | 3.53 | 5.6 |
| BkF | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND |
| BaP | 2.46 | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND |
| IcP | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND |
| DaA | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND |
| BghiP | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND |
| ΣPAHs | 137.87 | 54.81 | 113.13 | 84.04 | 12.54 | 40.40 | 20.48 | 48.18 | 78.55 | 26.94 | 66.41 | 56.43 | 130.96 |
| $\Sigma\text{PAH}_{\text{carc}}$ | 6.34 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 4.40 | 5.66 | 8.48 |
| $\Sigma\text{PAH}_{\text{carc}}/\Sigma\text{PAHs}(\%)$ | 4.59 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 6.62 | 10.03 | 6.47 |

으로 나타났으며, 이중 발암물질로 간주하고 있는 6종의 총농도 ($t\text{-PAH}_{\text{carc}}$) 범위는 0 ~ 8.48 $\mu\text{g}/\text{kg}$ (평균 : 1.93 $\mu\text{g}/\text{kg}$)로 $t\text{-PAHs}$ 에 대해 0 ~ 10.03 % (평균 : 2.13 %)의 비율로 분포되어있다. $t\text{-PAHs}$ 와 $t\text{-PAH}_{\text{carc}}$ 사이의 관련성을 알아보기 위해 이들 사이의 상관성(결정계수 $R^2 = 0.3782$)을 검토하여, 그 결과를 Fig.3(c)에 나타내었다. $t\text{-PAHs}$ 의 농도범위는 12.54 ~ 137.87 $\mu\text{g}/\text{kg}$ (평균 : 66.98 $\mu\text{g}/\text{kg}$)는 제주시 토양 21.7 ~ 264.2 $\mu\text{g}/\text{kg}$ (평균 : 87.2 $\mu\text{g}/\text{kg}$)보다 낮은 농도를 나타내었다. 또한 Fig.3(c)와 같이 상관성 (결정계수 $R^2 = 0.3782$)이 0.6 이하로 폐기물 매립장 주변지역에서 조사된 $t\text{-PAHs}$ 와 $t\text{-PAH}_{\text{carc}}$ 와는 상관성이 없는 것으로 조사되었다.

3.5. 환상별 PAHs 화합물의 분포특성

Fig. 4는 지역별로 환상별 PAHs의 분포특성을 검토하기 위하여 각 환상별 농도의 합을 $t\text{-PAHs}$ 에 대한 비율로 나타내었다. 2-Ring(Nap), 3-Ring(Acy,Ace,Flu,Phe,Ant),

4-Ring(Fla,Pyr,BaA,Chr), 5-Ring(BbF,BkF, BaP,DaA), 6-Ring(BaP,IcP)의 비율은, 교통관련시설의 철도지역(폐침목) 주변토양에서는 2-Ring 6.7%, 3-Ring 30%, 4-Ring 38.3%, 5-Ring 25.0%로 이루어져 있으며, 4-Ring > 3-Ring > 5-Ring > 2-Ring 순서로 나타났다. 이러한 이유들을 명확히 설명하기는 어려우나, 폐침목 표면에는 콜타르가 묻어있는 침목들이 거의 대부분으로, Potter 등[4]에 의하면 콜타르 유에는 naphthalene, phenanthrene, fluoranthene, pyrene, benzo(a)anthracene, chrysene이 있고, 열기원인 benzo(b)fluoranthrene, benzo(k)fluoranthrene, benzo(a)pyrene과 같은 화합물들이 존재한다고 보고되어 있는 결과들과 유사한 물질들이 존재하고 있음을 확인할 수 있었다.

공장 주변지역에서는 2-Ring 2.85%, 3-Ring 15.7%, 4-Ring 57.1%, 5-Ring 24.3%로 이루어져 있으며, 4-Ring > 5-Ring > 3-Ring > 2-Ring 순서로 나타났다. 중.고비점의 4 ~ 5 Ring의 PAHs가 높은 비율로 나타났고 저비

점의 2 ~ 3 Ring PAHs가 낮은 비율로 나타나고 있는데, 이는 PAHs의 주요 오염원이 화석 연료의 연소에 기인하고, 사용한 연료와 종류, 연소의 온도 등이 영향이라고 생각되며, 4 ~ 5 Ring이 전체의 81.4%를 차지하고 있는 결과들은 Kim 등[15]이 서울시의 공장주변 토양을 대상으로 한 결과와 유사함을 알 수 있었다. 그리고 폐기물 매립장 주변지역에서는 3-Ring 2.77 %, 4-Ring 83.3 %, 5-Ring 13.9 % 로 구성되어 있으며, 주로 4-Ring이 80 % 이상을 차지하고 있음을 알 수 있었다. 이 지역은 상관성 (결정계수 $R^2 = 0.3782$) 등의 자료를 근거로 명확한 설명은 어려운 것으로 생각되며, 주변지역에는 오염물질이 없는 것으로 판단된다.

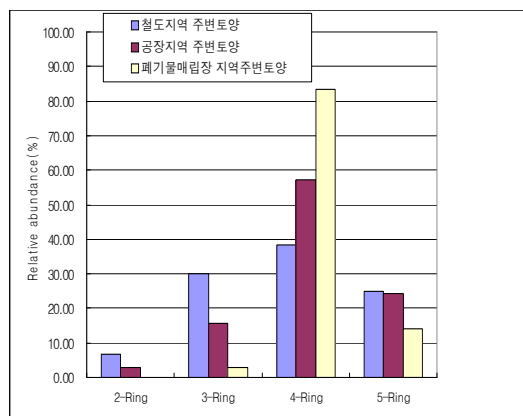


Fig. 4. Relative abundance(%) of individual PAHs to t-PAHs concentration in area.

4. 결론

본 연구에서 200여개의 이성체가 존재한다고 알려진 PAHs 중 미국 환경보호청에서 주요 오염물질로 분류하고 있는 다환 방향족 탄화수소류 중에서 검출빈도가 높은 16종을 2010년도 경상남도 20개 시·군에서 토양 오염도 연구 사업에서 선정된 교통관련시설 중 철도지역(폐침목), 공업지역 그리고 폐기물매립 지역의 토양들을 대상으로 PAHs의 농도수준 및 환상별 PAHs 화합물의 분포특성 등을 분석한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 교통관련시설 주변토양 중 철도지역(폐침목)의 토양을 대상으로 분석한 결과, 총 9개 지역중 8개 지역에서 PAHs 16종 중 13종 검출되었고, t-PAHs의 농도범위는 31.14 ~ 3274.95 $\mu\text{g}/\text{kg}$ (평균 : 966.98 $\mu\text{g}/\text{kg}$)으로 나타났다. 발암물질로 간주하고 있는 6종의 농도(t-PAHcarc) 범위는 0 ~ 122.77 $\mu\text{g}/\text{kg}$ (평균 : 42.73 $\mu\text{g}/\text{kg}$)로 t-PAHs와 비교하여 0 ~ 6.77 % (평균 : 3.48 %)의 비율로 나타났다.
2. 공장지역의 주변 토양을 대상으로 분석한 결과, 총 51개 지역을 분석하여 14개 지역에서 PAHs 16종 중 11종이 검출되었다. t-PAHs의 농도범위는 16.02 ~ 2088.6 $\mu\text{g}/\text{kg}$ (평균 : 315.51 $\mu\text{g}/\text{kg}$)으로 나타났다. 발암물질로 간주되고 있는 6종의 농도 (t-PAHcarc) 범위는 0 ~ 102.46 $\mu\text{g}/\text{kg}$ (평균 : 15.84 $\mu\text{g}/\text{kg}$)로 t-PAHs와 비교하여 0 ~ 10.28 % (평균 : 3.84 %)의 비율로 나타났다.
3. 폐기물 매립장의 33개 지역 중 표토, 중토, 심토를 포함하여 81개 지역을 대상으로 분석한 결과 13개소에서 PAHs 16종 중 7종이 검출되었고, 대부분 표토에서 검출되었으며, t-PAHs의 농도범위는 12.54 ~ 137.87 $\mu\text{g}/\text{kg}$ (평균 : 66.98 $\mu\text{g}/\text{kg}$)으로 나타났다. 발암물질로 간주하고 있는 6종의 농도 (t-PAHcarc) 범위는 0 ~ 8.48 $\mu\text{g}/\text{kg}$ (평균 : 1.93 $\mu\text{g}/\text{kg}$)로 t-PAHs에 대해 0 ~ 10.03 % (평균 : 2.13 %)의 비율로 나타났다.
4. 각 지역별 t-PAHs와 t-PAHcarc 사이의 상관성에서는 교통관련시설의 주변토양 중에서 철도지역(폐침목)의 토양 (결정계수 $R^2 = 0.8301$), 공장지역 (결정계수 $R^2 = 0.9217$), 폐기물매립장 지역 (결정계수 $R^2 = 0.3782$)에서 나타났다.
5. 지역별로 환상별 PAHs의 분포특성에서는 교통관련시설의 철도지역(폐침목)주변토양에서 2-Ring 6.7%, 3-Ring 30%, 4-Ring 38.3%, 5-Ring 25.0%, 공장지역에서 2-Ring 2.85%, 3-Ring 15.7%, 4-Ring 57.1%, 5-Ring 24.3%, 그리고 폐기물 매립장 지역에서 3-Ring 2.77 %, 4-Ring 83.3%,

5-Ring 13.9 % 로 나타났으며, 세 지역 모두 4, 5-Ring의 값들이 비교적 높은 비율로 나타났다.

참고문헌

1. S. Y. Kim, Y. H. Chung, and G. Ok, Concentration Levels and Distribution Characteristics of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons(PAHs) at Soils in Changwon City, *J. Korea Soc. Environ. Anal.*, **3(3)**, 171(2000).
2. C. A. Menzie, B. B. Potocki, and J. Santodonato, Exposure to Carcinogenic PAHs in the Environment, *Environ. Sci. Technol.*, **36**, 1278(1992).
3. P. Garrigues, H. H. Soclo, M. P. Marniesse and M. Ewald, Origin of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Recent Sediments from the Continental Shelf of the Golfe de Gascogne (Atlantic Ocean) and in the Gironde Estuary, *Intern. J. Environ. Anal. Chem.*, **28**, 121(1987).
4. T. L. Potter and K. E. Simmons, Total Petroleum Hydrocarbon Criteria Working Group Series-Composition of Petroleum Mixtures, Vol. 2, U.S.A.(1998).
5. M. Blumer, Benzoprenes in Soils, *Science*, **134**, 474(1961).
6. Y. S. You, H. S. Cho and Y. C. Choi, A Study on the Pollution of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons(PAHs) in the Surface Sediments around Gwangyang Bay, *J. Kor. Soci. of Marine Environ.*, **13(1)**, 9(2007).
7. J. M. Park, M. J. Kim, J. P. Kim, S. B. Lee, O. S. Kwon and S. H. Lee, Concentration of Heavy Metals and PAHs in Sewage Sludge, *J. Korean Soc. for Environ. Anal.*, **11(4)**, 275(2008).
8. H. H. Chung, H. S. Jeong and S. W. Choi, Distribution Characteristics of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in the sediments of Kwangyang Bay in Korea, *J. Kor. Ind. Eng. Chem.*, **17(2)**, 210(2006).
9. J. S. Lim, S. S. Kim, D. S. Park, J. H. Joo, C. K. Lim, and J. H. Hur, Monitoring of Polycyclic Aromatic Hydrocarbon Residues in Environmental Samples in Korea, *J. of Korea Pesticide Sci.*, **11(2)**, 95-105(2007).
10. C. K. Park, J. S. Yoon, M. Y. Kim, J. Y. Soon and S. Y. Mo, PAHs Source Fingerprints for Municipal Incinerator Motor Vehicle and Industrial Boilers Emission, *Kor. Soci. for Atom. Environ.*, **20(3)**, 331(2004).
11. H. Budzinski, I. Jones, J. Bellocq, C. Z. Pierard and P. Garrigues, Evaluation of Sediment Contamination by Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in the Gironde Estuary. *Mar. Chem.*, **58**, 89(1997).
12. Minister of Environment, Standard of Soil Pollutants, p. 157-172 (2009, 10).
13. IARC, IRAC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans, Diesel and Gasoline Engine Exhausts and Some Nitroarenes, Monographs, **46**, 41(1989).
14. Y. K. Jin, M. G. Lee and S. K. Kam, Distribution Characteristics of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons(PAHs) in Soil in Jeju City of Jeju Island, *Korean, J. Environ. Sci.*, **15(5)**, 405(2006).
15. D. H. Kim and G. Ok, Survey on Concentration Characteristics of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Soil in Seoul, *J. Environ. Sci.*, **14(1)**, 81(2005).