

부산시내 토양중 다환방향족탄화수소류(PAHs)의 분포특성

최유정[†] · 유은희 · 김미희
폐기물분석과

Characteristics of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons(PAHs) Distribution in Busan Soils

Choi You-jeung[†], Yoo Eun-hee and Kim Mi-hee
Industrial Waste Analysis Division

Abstracts

Samples were collected from 23 sites of Railroad facilities area(RA1), Traffic facilities area(TA), Industrial area(IA1), Iron scraps fields area(IA2), Waste treatment facilities area(WA), Residential area(RA2) and Agricultural area(AA) in Busan soils. The concentration of PAHs was widely distributed between 30.7 ng/g and 1896.6 ng/g. The highest concentration of PAHs appeared in IAI and RA1. It was considered as the results from the automobile combustion of the main PAHs contamination sources. Comparing with the distribution ratio of ring PAHs among 16 PAHs, it decreased in the order of 4-ring>5-ring>3-ring>6-ring>2-ring in all areas. The correction coefficient between total PAHs and Σ PAH_{carc} was very high($R^2=0.925$) and indicated that the concentration of Σ PAH_{carc} increased in proportion with that of total PAHs. Potential source of PAHs in ambient were identified using the phenanthrene(PhA) concentration, Flu/Pyr and PhA/Ant ratio and BgP/InP ratio. The main contributors were supposed to vehicular emissions and combustion of fossil fuel. The correction coefficient between total PAHs and TPH was high($R^2=0.773$).

Key words : PAHs, Soils, TPH, Busan

서 론

산업혁명이후 인간의 산업활동에 의해 많은 유기물질들이 생성되어 대기, 수질, 토양 등 주변 환경 등을 오염시키며, 사람의 건강뿐만 아니라 생태계에 많은 피해를 미치고 있다. 이러한 화학물질 중에서는 환경 내에서 광화학적, 생물학적 또는 화학적으로 분해가 느리게 진행되고 환경내에 오랫동안 잔류하면서 생물체에 농축하며 최종적으로 인간에게 위해를 끼치는 화학물질들을 잔류성유기오염물질(POPs ; Persistent Organic Pollutants)이라고 하며, 이러한 잔류성유기오염물질들은 환경 내에 반감기가 길어 잘 분해가 되지 않고 먹이사슬을 통해 축적

되며 장거리 이동특성을 갖고 있는 유기화합물들이다^{1,2)}. 최근 PAHs (Polycyclic Aromatic Hydrocarbons, 다환방향족탄화수소류)는 환경독성학적인 관점에서 변이원성과 발암성을 초래하는 것으로 알려져 잔류성 유기오염물질로 새롭게 분류되고 있음에 따라 스톡홀름 협약에서 POPs 물질들 중의 하나로 추가로 논의되고 있으며, ECE(United Nations Economic Commission for Europe)에서는 이미 규제대상물질로 선정된 물질들이다³⁾. PAHs는 다양한 경로를 통하여 환경 중으로 배출되는데 주로 산업공정이나 석탄연소 배출물, 자동차 연료 및 배출가스, 자동차 폐오일, 담배연기 등 인위적으로 발생되며, 화산이나 산불 또는 원유 등 자연적으로도 발생한

[†] Corresponding author, E-mail : junghigh2@korea.kr
Tel : +82-51-309-2942, Fax : +82-51-309-2929

다고 알려져 있다. PAHs는 벤젠고리가 2개 이상인 화합물의 총칭으로 약 200여종의 이성질체가 존재하며, 이중 미국 환경청(US-EPA)에서는 16종(Benzo(e)pyrene을 제외해서 16종임)을, 그리고 WHO에서는 33종(31개 PAH 및 2개의 알킬 유도체)을 관리하고 있다⁴⁾.

PAHs는 분자량이 낮은 경우 자연환경에서 생분해되지만 대부분 안정적인 화합물로서 높은 용점과 끓는점을 가지는 강한 불용성 물질이다. 벤젠고리의 수가 증가함에 따라 휘발성이 낮아지며, 따라서 먼지 등에 흡착되어 입자상 물질로 존재하는 경향이 많다.

이러한 PAHs의 일반적인 특징은 비점이 높고, 끓는점 또한 높으며 증기압이 낮다. 또한 탄소와 수소의 비율이 커질수록 화학적으로 안정하며, 이러한 안전성은 벤젠고리가 밀집된 형태에서 나타난다. 그러나, 벤젠고리가 직선형태로 배열된 경우에는 분자량이 증가할수록 화학적으로 불안정하다. 또한, 탄소 중 비틀어진 위치의 탄소가 화학적으로 약한 이중결합을 하고 있어 반응성이 크다. 그리고 PAHs는 화합물의 종류에 따라 입자상 또는 기체상으로 존재하면서 두 상간에 서로 분배되는 관계에 있다. 입자상과 기체상에 분배하는 정도는 주위의 온도나 습도 또는 분자의 형태 등 여러 가지 조건에 의존한다⁵⁾.

PAHs는 석탄이나 석유 등 화석연료를 사용하는 가정 난방이나 발전소, 자동차 및 각종 산업시설들에서 환경중으로 배출된 후 습식침적 과정인 강수 등에 의해 토양이나 식생 등으로 유입되며, 또한, 건식침적 과정으로 대기중으로 방출되어 대기 부유분진에 흡착되거나, 가스상의 형태로 지표면으로 유입된다⁶⁾.

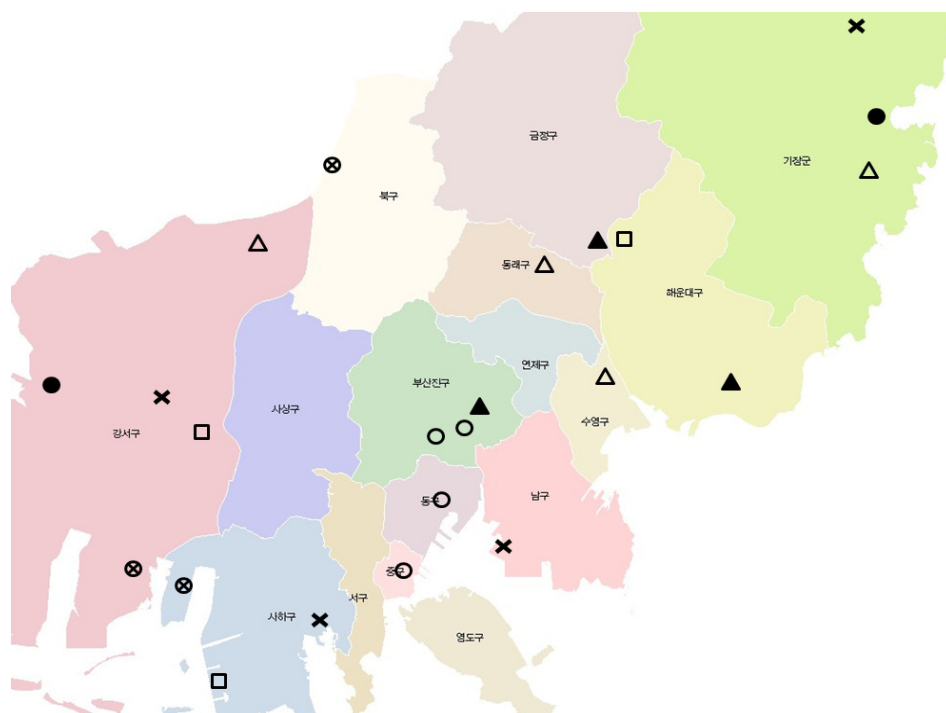
따라서, 본 연구에서는 부산지역 주요 지역별 토양에 대해 잔류성 유기오염물질의 일종인 PAHs의 농도와 분포특성을 규명하고, 관련 항목인 TPH 등과의 상관성을 검토하여 부산시내 토양오염도 등을 평가하고자 한다.

재료 및 방법

연구대상

본 연구대상은 2012년 부산시내의 토양오염실태조사 토양시료를 대상으로 용도별, 지역별 중요도를 고려하여 총 7개지역 23개 지점을 대상으로 하였으며, 이중 농경지역은 2개 지점토양실태조사에 포함되지 않고 강서구, 기장군 농경지를 대상으로 자체 시료채취하였다.

또한, 토양깊이별 PAHs농도 분포현황을 알아보고자



○ 철도관련시설 지역(RA1), △ 교통관련시설 지역(TA), × 산업단지 등 지역(IA1), □ 원광석,고철 관련지역(IA2),
 ⊗ 폐기물처리시설 지역(WA), ▲주거(어린이놀이터 등) 지역(RA2), ●농경 지역(AA)

Fig. 1. Location of the sampling sites.

유류오염이 의심되는 4개 지역에 대해 지역별 한 개 지점을 선정하여 표토, 중간토, 심토를 대상으로 같이 분석하였다. 연구대상 지역 구분은 철도관련시설 지역(Railroad facilities area, RA1), 교통관련시설 지역(Traffic facilities area, TA), 산업단지 등 지역(Industrial area, IA1), 원광석, 고철 관련지역(Iron scraps fields area, IA2), 폐기물처리시설 지역(Waste treatment facilities area, WA), 주거(어린이놀이터 등) 지역(Residential area, RA2), 농경 지역(Agricultural area, AA)으로 구분하였으며, 지역별 채취 개소수 및 현황도는 Fig. 1과 Table 1에 나타내었다.

분석항목 및 분석방법

PAHs 분석

PAHs의 분석방법은 토양오염공정시험기준⁷⁾의 벤조

(a)피렌 분석법 및 US-EPA method 610⁸⁾을 참조하여 시료를 용매 추출, 정제후 GC/MS로 분석하였으며, US EPA에서 우선관리대상물질로 선정한 16종 PAHs 화합물(Table 3)에 대하여 조사하였다.

냉동 보관된 시료를 상온으로 방냉한 후 헤파물과 큰 입자를 제거하여 시료 5~10g을 가속추출용매장치(ASE200, DIONEX)에 Dichloromethane을 이용하여 추출하고 추출용액은 질소농축한 후 Hexane으로 용매치환하였다. 정제과정은 칼럼 충전제로 dry oven(Eyela, Japan)을 이용하여 200℃에서 18시간 동안 건조시켜 활성화시킨 실리카겔(Merck, 70~230 mesh ASTM)을 사용하였으며, 전개용매로는 Dichloromethane : Hexane(1:1, V/V)을 사용하였다.

정제된 시료의 PAHs 분석을 위하여 DB-5^{MS}가 장착된 GC/MS(HP 7890/5975C MSD)를 사용하였으며 기기분석 조건은 Table 2와 같다. PAHs 표준물질(Supelco 4-8743, 16종 혼합 표준품)을 이용하여 50-2000

Table 1. Sampling sites and number in Fig. 1

Sampling area	Sampling No.			
	Total	depth(m)		
		0	1-2	3~
Total	31	23	4	4
철도관련시설 지역(Railroad facilities area, RA1)	6	4	1	1
교통관련시설 지역(Traffic facilities area, TA)	6	4	1	1
산업단지 등 지역(Industrial area, IA1)	6	4	1	1
원광석, 고철 관련지역(Iron scraps fields area, IA2)	5	3	1	1
폐기물처리시설 지역(Waste treatment facilities area, WA)	3	3	-	-
주거(어린이놀이터 등) 지역(Residential area, RA2)	3	3	-	-
농경 지역(Agricultural area, AA)	2	2	-	-

Table 2. GC/MSD operating conditions for PAHs analysis

Items	Conditions
GC/MS	Agilent 7890N/5975MSD
Column	DB-5MS(30m × 0.25mm × 0.25μm)
Oven	80℃(1min) → 5℃/min → 280℃ → 10℃/min → 300℃(10min) → 320(4min)
Carrier Gas	Helium 1.0ml/min
Injection Mode	Splitless
Injector	280℃
Ion Source	280℃

ug/Kg의 농도로 검량선을 작성하였으며 물질별 정량이 온과 검출시간(R.T.)은 Table 3과 같다.

또한, PAHs의 농도를 건조중량(Dry Weight, dw)으로 나타내기 위해 여분의 토양시료로 토양오염공정시험기준 ES07301.01에 따라 수분함량을 측정하였다.

총석유계탄화수소류(TPH) 분석

TPH의 분석방법은 토양오염공정시험기준 ES07552.1에 따라 측정하였으며, TPH 표준물질(AccuStandard, DRH-FTRPH in n-H)을 사용하여 정량하였다. 구체적인 기기분석 조건은 Table 4와 같다.

결과 및 고찰

PAHs 지역별 농도

부산시내 7개 지역별 23개 토양 표토에 대하여 PAHs 16종을 조사한 결과를 Table 5~7와 Fig. 2에 나타내었다.

각 지점별 t-PAHs의 농도범위는 30.7~1896.6 ng/g로 나타났으며, 지역별 평균 t-PAHs농도는 산업단지 지역(IA1) 669.7 ng/g, 철도관련시설지역(RA1) 604.3 ng/g, 원광석,고철 관련지역(IA2) 527.1ng/g 순으로 높았으며, 농경지역(AA)이 35.1 ng/g으로 가장 낮게 나타났다.

지점별 t-PAHs농도를 살펴보면, 같은 지역군이라도 지점별 농도 편차가 심하였으며, 이는 진 등⁹⁾이 연구한 결과와 비슷한 것으로 그 원인은 채취지점별 PAHs 발생원이 상이하고 위치한 지점별 대기기상여건에 따른 확산의 영향으로 판단된다. 이 중 최고값을 보인 IA1-2지점은 산업지역내 발전시설이 위치한 인근 지역으로 화석연료 사용에 따른 오염원 노출로 인해 높게 나타난 것으로 사료된다.

Table 3. Retention Time(R.T.), Mass Ions of PAHs analysis

Compound (native)	R.T. (min)	M(ratio)	M+(ratio)	Formular
Naphthalene	8.84	128(100.0)	127(19.7)	C ₁₀ H ₈
Acenaphthylene	12.88	153(100.0)	154(95.5)	C ₁₂ H ₈
Acenaphthene	13.34	153(100.0)	154(95.5)	C ₁₂ H ₁₀
Fluorene	14.57	166(100.0)	165(91.4)	C ₁₃ H ₁₀
Phenanthrene	16.85	178(100.0)	179(15.2)	C ₁₄ H ₁₀
Anthracene	16.95	178(100.0)	179(15.2)	C ₁₄ H ₁₀
Fluoranthene	19.70	202(100.0)	203(17.3)	C ₁₆ H ₁₀
Pyrene	20.21	202(100.0)	203(17.3)	C ₁₆ H ₁₀
Benzo(a)anthrathene	23.22	228(100.0)	229(19.5)	C ₁₈ H ₁₂
Chrysene	23.34	228(100.0)	229(19.5)	C ₁₈ H ₁₂
Benzo(b)fluoranthene	27.45	252(100.0)	253(21.7)	C ₂₀ H ₁₂
Benzo(k)fluoranthene	27.45	252(100.0)	253(21.9)	C ₂₀ H ₁₂
Benzo(a)pyrene	29.01	252(100.0)	253(21.6)	C ₂₀ H ₁₂
Indeno(1,2,3-c,d)pyrene	33.45	276(100.0)	277(23.7)	C ₂₂ H ₁₂
Dibenz(a,h)anthracene	33.59	278(100.0)	279(23.9)	C ₂₂ H ₁₄
Benzo(g,h,i)perylene	34.22	276(100.0)	277(23.7)	C ₂₂ H ₁₂

Table 4. GC operating conditions for TPH analysis

Items	Conditions
GC/MS	Agilent 7890
Column	HP-5(30×0.25mm×0.25μm)
Oven	50℃(3min) → 8℃/min → 320℃(12min)
Carrier Gas	Helium 1.0ml/min
Injection Mode	Splitless
Injector	300℃

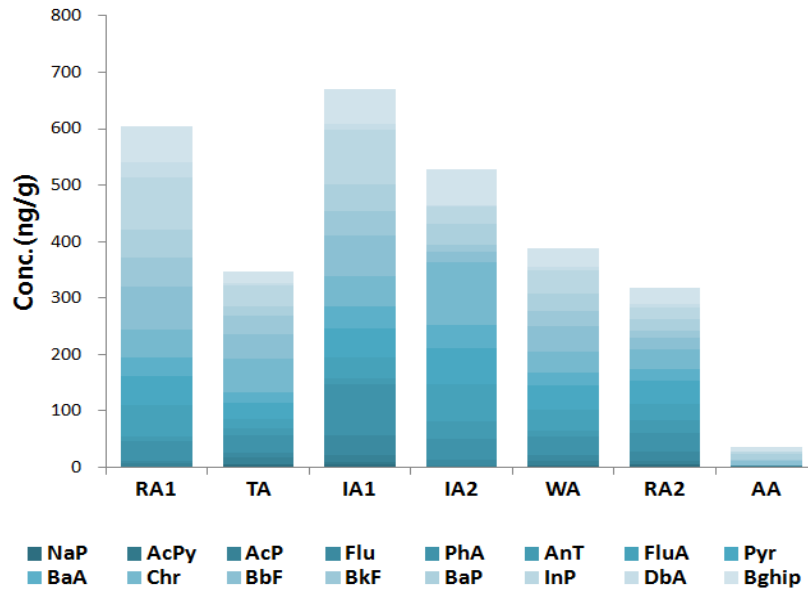


Fig. 2. Sum of Individual PAH concentrations according to the sampling group.

Table 5. Average PAHs concentrations(ng/g) according to the sampling sites(1)

Compounds	Abb.	Railroad facilities area, RA1					Traffic facilities area, TA				
		RA1-1	RA1-2	RA1-3	RA1-4	Mean	TA-1	TA-2	TA-3	TA-4	Mean
Naphthalene	NaP	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	16,6	4,2
Acenaphthylene	AcPy	2,7	0,0	0,8	0,0	0,9	0,0	0,0	0,0	3,6	0,9
Acenaphthene	AcP	4,1	3,9	6,5	5,6	5,0	5,9	13,2	10,6	17,7	11,8
Fluorene	Flu	6,3	0,0	9,9	7,7	6,0	7,6	15,2	0,0	14,7	9,4
Phenanthrene	PhA	15,7	13,0	59,2	46,6	33,6	14,8	21,1	42,4	38,9	29,3
Anthracene	AnT	7,4	5,7	11,9	7,5	8,1	7,6	12,9	14,1	18,1	13,2
Fluoranthene	FluA	34,6	14,1	88,8	83,7	55,3	8,3	2,0	20,7	37,3	17,1
Pyrene	Pyr	22,0	15,6	89,4	86,2	53,3	18,0	18,7	37,6	40,8	28,8
benz[a]anthracene	BaA	9,4	6,5	57,1	55,5	32,1	6,1	6,7	28,7	32,6	18,5
Chrysene	Chr	19,0	19,0	84,7	70,9	48,4	17,3	15,5	30,6	177,0	60,1
Benzo(b)fluoranthene	BbF	60,9	54,2	98,8	96,0	77,5	39,0	2,2	1,8	123,9	41,7
Benzo(k)fluoranthene	BkF	34,6	30,9	86,0	54,7	51,6	22,6	13,7	27,8	70,6	33,7
Benzo(a)pyrene	BaP	26,2	6,7	95,8	66,4	48,8	13,2	17,8	16,3	18,5	16,5
Indeno(1,2,3-c,d)pyrene	InP	53,5	14,0	153,4	150,0	92,7	44,5	23,2	31,0	47,9	36,7
Dibenz(a,h)anthrathene	DbA	51,3	5,4	27,7	20,3	26,2	6,0	6,7	0,0	5,0	4,4
Benzo(g,h,i)perylene	Bghip	42,4	14,5	102,3	100,0	64,8	27,5	15,4	19,8	23,0	21,4
<i>PAHcarc(mg/Kg)</i>		235,8	117,7	518,8	443,0	328,8	131,3	70,2	105,6	298,5	151,4
<i>t-PAH(mg/Kg)</i>		390,0	203,6	972,3	851,3	604,3	238,4	184,1	281,4	686,3	347,5

Table 6. Average PAHs concentrations(ng/g) according to the sampling sites(2)

Compounds	Abb.	Industrial area, IA1					Iron scraps fields area, IA2			
		IA1-1	IA1-2	IA1-3	IA1-4	Mean	IA2-1	IA2-2	IA2-3	Mean
Naphthalene	NaP	0.0	8.1	12.3	0.0	5.1	0.0	0.0	0.0	0.0
Acenaphthylene	AcPy	0.4	8.0	8.7	0.0	4.3	0.0	0.0	0.0	0.0
Acenaphthene	AcP	4.6	28.1	15.6	0.0	12.1	0.0	6.8	0.0	2.3
Fluorene	Flu	0.0	85.9	54.1	0.0	35.0	20.3	10.5	0.0	10.3
Phenanthrene	PhA	9.0	258.0	73.2	19.3	89.9	23.6	37.9	50.5	37.3
Anthracene	AnT	4.8	16.3	9.1	11.1	10.3	27.3	9.9	57.9	31.7
Fluoranthene	FluA	0.0	95.0	57.4	0.0	38.1	57.3	52.7	88.8	66.3
Pyrene	Pyr	7.0	125.3	54.4	14.4	50.3	53.8	52.9	82.1	62.9
benz[a]anthracene	BaA	0.0	126.1	34.2	0.0	40.1	48.1	30.8	46.8	41.9
Chrysene	Chr	0.0	135.3	62.6	12.2	52.5	136.2	35.7	159.3	110.4
Benzo(b)fluoranthene	BbF	0.6	208.7	76.4	8.0	73.4	0.0	54.5	0.0	18.2
Benzo(k)fluoranthene	BkF	4.2	119.2	43.5	1.6	42.1	0.0	36.4	0.0	12.1
Benzo(a)pyrene	BaP	6.3	134.8	36.3	12.8	47.6	20.8	17.5	73.3	37.2
Indeno(1,2,3-c,d)pyrene	InP	11.7	327.5	48.5	0.0	96.9	22.3	50.3	19.0	30.5
Dibenz(a,h)anthrathene	DbA	3.5	24.6	10.4	0.0	9.6	0.0	9.4	0.0	3.1
Benzo(g,h,i)perylene	Bghip	6.3	195.7	37.9	9.6	62.4	59.5	40.1	88.8	62.8
<i>PAHcarc(mg/Kg)</i>		26.4	940.9	249.3	22.4	309.8	91.2	198.9	139.1	143.1
<i>t-PAH(mg/Kg)</i>		58.5	1896.6	634.6	89.0	669.7	469.3	445.5	666.6	527.1

Table 7. Average PAHs concentrations(ng/g) according to the sampling sites(3)

Compounds	Abb.	Waste treatment facilities area, WA				Residential area, RA				Agricultural area, AA		
		WA-1	WA-2	WA-3	Mean	RA2-1	RA2-2	RA2-3	Mean	AA-1	AA-2	Mean
Naphthalene	NaP	9.1	0.0	0.0	3.0	0.0	13.1	0.0	4.4	0.0	0.0	0.0
Acenaphthylene	AcPy	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
Acenaphthene	AcP	6.0	6.1	12.5	8.2	0.0	8.9	9.0	5.9	6.1	0.0	3.0
Fluorene	Flu	8.1	9.5	13.9	10.5	38.1	16.3	0.0	18.1	0.0	0.0	0.0
Phenanthrene	PhA	20.0	56.3	20.8	32.4	47.4	47.0	0.0	31.5	0.0	0.0	0.0
Anthracene	AnT	5.8	10.2	13.2	9.7	63.0	8.5	0.0	23.8	0.0	0.0	0.0
Fluoranthene	FluA	10.2	96.1	4.6	37.0	48.7	36.6	0.0	28.4	0.0	0.0	0.0
Pyrene	Pyr	17.4	97.4	19.9	44.9	52.2	57.8	13.4	41.1	0.0	0.0	0.0
benz[a]anthracene	BaA	4.7	60.0	3.9	22.9	37.5	13.4	9.6	20.2	0.0	0.0	0.0
Chrysene	Chr	13.9	72.6	19.2	35.2	64.0	24.2	15.3	34.5	0.0	0.0	0.0
Benzo(b)fluoranthene	BbF	28.1	79.3	32.3	46.6	0.0	48.6	16.2	21.6	12.6	4.9	8.8
Benzo(k)fluoranthene	BkF	15.9	45.2	18.2	26.4	0.0	27.5	8.9	12.1	0.9	2.6	1.8
Benzo(a)pyrene	BaP	7.0	67.5	16.3	30.2	32.0	17.1	12.6	20.6	11.5	6.6	9.0
Indeno(1,2,3-c,d)pyrene	InP	21.0	79.2	22.3	40.8	24.5	21.0	18.8	21.4	0.0	11.6	5.8
Dibenz(a,h)anthrathene	DbA	5.0	7.9	7.2	6.7	0.0	13.4	0.0	4.5	0.0	0.0	0.0
Benzo(g,h,i)perylene	Bghip	13.5	69.0	19.9	34.1	36.3	41.0	13.0	30.1	8.3	5.0	6.6
<i>PAHcarc(mg/Kg)</i>		81.7	339.0	100.2	173.6	94.0	141.2	66.0	100.4	25.0	25.7	25.4
<i>t-PAH(mg/Kg)</i>		185.6	756.2	224.1	388.6	443.7	394.7	116.6	318.3	39.4	30.7	35.1

도심에서 PAHs의 오염원은 크게 자동차 등의 이동오염원¹⁰⁾과 화석연료를 사용, 배출하는 고정오염원으로 나눌 수 있는데 산업단지 지역(IA1) 및 원광석, 고철 관련 지역(IR2)의 경우 고정오염원에 의해 높은 결과를 보인 것으로 보이며, 철도관련시설지역은 철도차량 등에 이동오염원 및 연료의 누출 등 복합적이 요인으로 높은 결과를 보인 것으로 사료된다. 그 외 교통관련시설 지역, 폐기물처리시설 지역 및 주거지역의 t-PAHs 평균은 각각 347.5 ng/g, 388.6 ng/g, 318.3 ng/g로 거의 유사하게 조사되었으며, 이들의 오염원들은 대부분 자동차 운행 및 화석연료 등에서 발생하여 도시내 대기 확산 등에 의하여 희석 등으로 유사한 분포를 보인 것으로 사료된다. 가장 낮은 농도를 보인 농경지역의 경우, 도심지 외곽에 위치하여 차량 등 PAHs의 오염원과 떨어져 있어 매우 낮게 조사되었으며 도심지 PAHs 오염도 검토시 대조시험군으로 의의가 있다고 할 수 있었다.

외국 토양에 대한 PAHs 농도 및 기준 비교

국내외 타지역의 농도와 비교하기 위해 여러 연구결과 자료를 Table 8에 나타내었다. 본 조사시 부산시 토양의 t-PAHs농도 범위는 30.7~1896.6 ng/g였으며, 평균은 446.0 ng/g였는데 국내 전반에 대한 결과³⁵⁾와 비교하면

농도 범위는 유사하였으나 평균은 다소 높게 나타났음을 알 수 있었다.

국내외 자료와 비교해 보면, 국내의 서울¹¹⁾, 국외의 스페인¹²⁾, 일본¹³⁾과 유사하였으며, 제주⁹⁾나 창원¹⁴⁾에 비해 다소 높은 값을 보였는데 이는 도심지 PAHs농도는 자동차 영향을 많이 받는다는 유²⁶⁾의 결과를 토대로 검토해 보면, 부산, 서울의 경우, 유동인구가 많은 도심지역이며, 자동차 통행 등이 많은 지역여건 때문으로 사료된다.

국내 및 국외의 PAHs의 환경 및 기타 기준을 Table 9, 10에 나타내었다. 국내 토양기준은 현재 인체독성이 가장 크고 발암성이 알려진 Benzo(a)pyrene에 대해 기준을 선정되어 있는 실정으로 향후 발암성, 독성가중치를 고려하여 다른 항목의 기준을 정비하여야 할 것이다.

PAHs 화합물중 발암성 물질에 대한 고찰

조사한 16개 PAHs 중 IARC에서 발암성 물질로 분류하고 있는 물질은 총6개 항목(Benzo(a)anthracene, Benzo(b)fluoranthene, Benzo(k)fluoranthene, Benzo(a)pyrene, Indeno(1,2,3-c,d)pyrene, Dibenzo(g,h,i)perylene, PAHcarc.)으로 발암성과 돌연변이성을 유발할 수 있는 이들 물질은 대부분이 중, 고비점 화합물임을 알 수 있다. 특히, BaP(Benzo(a)pyrene)의 경우 PAHcarc. 물질 중

Table 8. Comparison of PAHs concentrations(ng/g dw) in soils of this study with those in other domestic and foreign areas

Location	n ^a	Range(Mean)	References
Jeju City(Korea)	16	22~264(87)	Jin et al. ⁹⁾
Korea	16	23~2,834(236)	Nam et al. ¹⁵⁾
Ulsan City (Korea)	16	4~2,672	Lee ¹⁶⁾
Seoul(Korea)	16	15~1,221(482)	Kim ¹¹⁾
Changwon City(Korea)	16	11~835(199)	Kim et al. ¹⁴⁾
Tarragona Country(Spain)	16	112~1,1002(504)	Nadal et al. ¹²⁾
Tian Jin(China)	16	7.9~969(229)	Tao et al. ¹⁷⁾
Takushima(Japan)	13	9~1,640(442)	Yang et al. ¹³⁾
Zelzate(Belgium)	7	3,000~14,000	Bakker et al. ¹⁸⁾
Chiang-mai(thailand)	16	(781)	Takashi ¹⁹⁾
Kohtla-Järve(Estonia)	12	(12,390)	Trapido ²⁰⁾
Tallinn	12	(2,200)	Trapido ²⁰⁾
Harjumaa	12	(32)	Trapido ²⁰⁾
Bangkok	20	12~380(129)	Wilcke et al. ²¹⁾
Welsh	14	108~54,500(2,325)	Kavin et al. ²²⁾

n^a: number of PAHs analyzed in each study.

단일종으로도 발암성을 일으킬 수 있는 대표적인 물질로서 거의 모든 실험 동물에서 가능한 모든 경로를 통해 암을 일으키는 물질로 주목되고 있으며, 내분비성 교란물질(Endocrine Disruptors, EDs) 즉, 환경호르몬 물질중의 하나로 지적되고 있다⁴⁾.

본 연구결과 지역별 평균 농도는 PAH_{carc.} 25.4~328.8 ng/g으로 총 PAHs와 마찬가지로 지역별 편차가 심하였다. Table 5~7 및 Fig. 3에서 지역별 PAH_{carc.} 평균농도를 보면 RA1 > IA1 > WA > TA > RA2 > AA지역 순으로 철도관련시설지역 및 공업지역에

Table 9. Individual PAH of criteria in soils

PAHs (mg/Kg)	USA New Jersey		Korea		
	토양정화표준 ²³⁾		토양오염우려기준 ²⁴⁾		
	거주지역	비거주지역	1지역	2지역	3지역
Phthalene	6	17	-	-	-
Acenaphthylene	NA	300,000	-	-	-
Acenaphthene	3,400	37,000	-	-	-
Fluorene	2,300	24,000	-	-	-
Phenanthrene	NA	300,000	-	-	-
Anthracene	17,000	30,000	-	-	-
Fluoranthene	2,300	24,000	-	-	-
Pyrene	1,700	18,000	-	-	-
Benz(a)anthracene	0.6	2	-	-	-
Chrysene	62	230	-	-	-
Benzo(b)fluoranthene	0.6	2	-	-	-
Benzo(k)fluoranthene	6	23	-	-	-
Benzo(a)pyrene	0.2	0.2	0.7	2	7
Indeno(1,2,3-c,d)pyrene	0.6	2	-	-	-
Dibenzo(a,h)anthracene	0.2	0.2	-	-	-
Benzo(g,h,i)perylene	380,000	30,000	-	-	-

NA : not available

Table 10. PAHs of criteria²⁵⁾

	Country	PAH	Criteria
Air	이탈리아	Benzo(a)pyrene	1 ng/m ³
	미국	Benzo(a)pyrene등 9종	0.2 ug/L
water	음용수	Benzo(a)pyrene	0.005 ug/L
	토양	Benzopyrene등 6종	1.2 ug/L
Drinking water	WHO	Benzo(a)pyrene	0.7 ug/L
	유럽(EEC)	Benzo(a)pyrene등 6종	0.2 ug/L
	캐나다	Benzo(a)pyrene	0.01 ug/L
	네덜란드	Benzo(a)pyrene등 6종	0.1 ug/L
soils	구소련	Benzo(a)pyrene	0.02 mg/Kg
food	유럽(EEC)	Benzo(a)pyrene	0.03 ug/Kg
	독일	Benzo(a)pyrene	1 ug/Kg
	목재보존재	유럽(EEC)	Benzo(a)pyrene

서의 PAH_{carc.} 농도가 다른 지역에 비하여 상대적으로 더 높게 검출되었기 때문인 것으로 판단되었다.

Table 11는 지역별 PAH _{carc.} 및 BaP 평균농도를 t-PAH에 환산하여 표시한 것으로 지역별 차이를 볼 수 있으며, AA지역의 경우, 저비점의 PAH가 검출되지 않아 상대적으로 높은 수치를 보인 것이며, 다른 지역의 결과는 PAH _{carc.}가 27.1~54.4, BaP 4.7~8.1%의 범위를 보였다.

또한, PAH_{carc.} 항목간의 상관계수를 Fig. 4에 나타내었으며, PAH_{carc.}와 t-PAHs의 상관계수는 0.925로 유등²⁶⁾이 발표한 0.9631가 유사하였다. PAH_{carc.}과 BaP

의 상관계수 역시 0.8001로 높은 상관성을 보였다.

PAHs와 같이 개별 화합물들의 독성기전이 동일할 경우, 이들의 노출평가는 화합물을 대표할 수 있는 물질의 독성을 기준으로 상대독성계수(toxic equivalency factors, TEFs, Table 12)를 정하여 동시노출에 대한 노출평가를 실시하여 평가할 수 있으며, US EPA에서는 독성이 강한 benzo(a)pyrene의 TEF 값을 1로 하여 다른 PAH에 대해 상대적 TEF를 정하고 있는데, 이를 활용하여 식품의약품안전청에서 식품 중 PAHs 함량에 TEF 값을 곱하여 TEQ(Toxic Equivalent) 값으로 독성평가를 실시하여 결과를 공개하기도 하였다²⁷⁾. 본 연구에서도 지

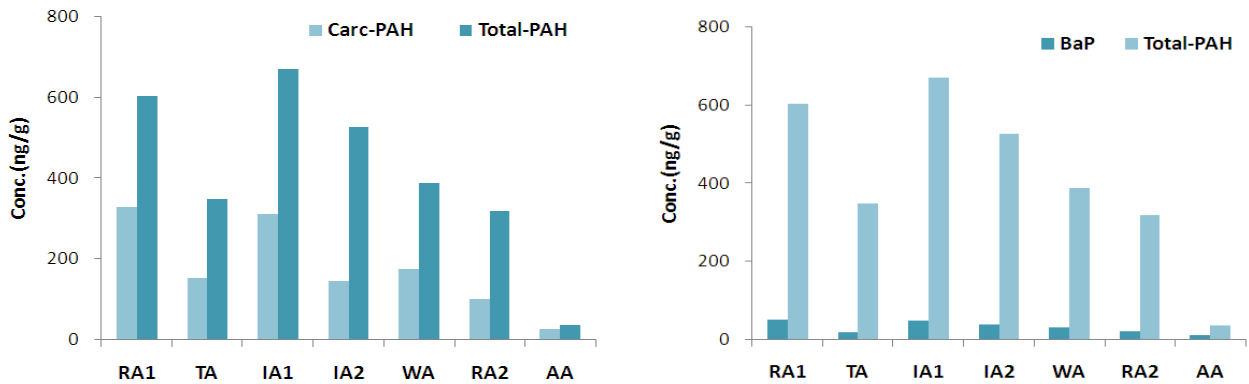


Fig. 3. Concentration of PAH_{carc.}, BaP and t-PAHs.

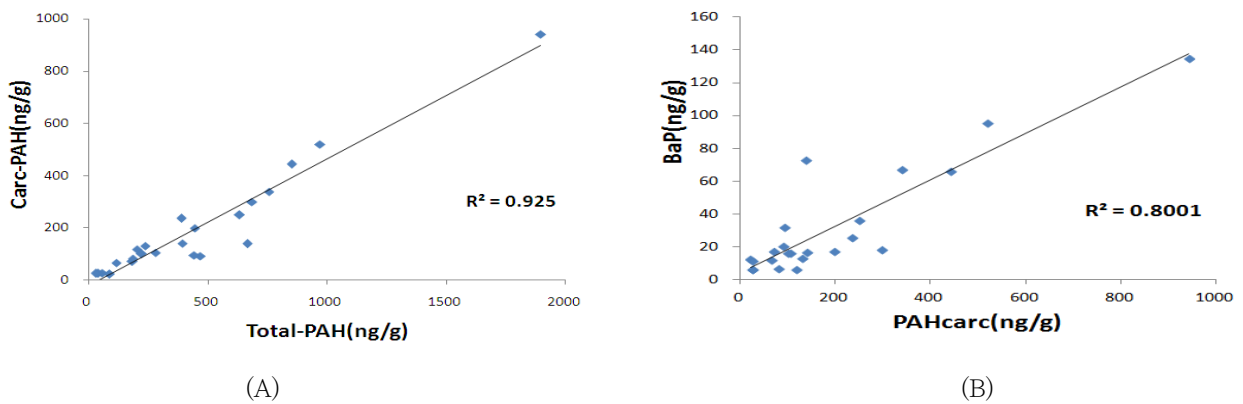


Fig. 4. Correlation of A(PAH_{carc.} and t-PAHs), B(BaP and PAH_{carc.}).

Table 11. Ratio between BaP, PAH_{carc.} and t-PAHs

Ratio	RA1	TA	IA1	IA2	WA	RA2	AA
BaP/t-PAH(%)	8.1	4.7	7.1	7.1	7.8	6.5	25.8
PAH _{carc.} /t-PAH(%)	54.4	43.6	46.3	27.1	44.7	31.5	72.4

역별 평균 t-PAH로 PAHs의 TEQ를 구하여 Table 13에 나타내었으며, 이 표를 보면 t-PAH(ng/g)를 t-PAH(ng TEQ/g)로 환산할 시 큰 수치 변화가 있음을 알 수 있었다. 따라서, t-PAH농도를 나타낼 때 항목별 생성기원 추

정이나 추이검토 과정에서 원농도 표시가 유용하더라도 실제 인체위해성 평가시나 환경기준 선정시는 상대독성계수를 감안한 평가가 유용할 것으로 사료된다.

Table 12. Toxicity Equivalent Factors(TEFs) of PAHs according to WHO, EPA²⁷⁾

PAHs	abb	WHO	EPA
Naphthalene	NaP	-	0.001
Acenaphthylene	AcPy	-	0.001
Acenaphthene	AcP	-	0.001
Fluorene	Flu	-	0.001
Phenanthrene	PhA	-	0.001
Anthracene	AnT	-	0.01
Fluoranthene	FluA	-	0.001
Pyrene	Pyr	-	0.001
benz[a]anthracene	BaA	0.1	0.1
Chrysene	Chr	0.01	0.01
Benzo(b)fluoranthene	BbF	0.1	0.1
Benzo(k)fluoranthene	BkF	0.1	0.1
Benzo(a)pyrene	BaP	1.0	1.0
Indeno(1,2,3-c,d)pyrene	InP	1.0	1.0
Dibenz(a,h)anthrathene	DbA	0.01	0.01
Benzo(g,h,i)perylene	Bghip	0.1	0.1

Table 13. Comparison of t-PAH(ngTEQ/g) and t-PAH(ng/g) by TEFs

PAHs	Toxicity Equivalent Factors(EPA)	RA1	TA	IA1	IA2	WA	RA2	AA	
Naphthalene	NaP	0.001	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	
Acenaphthylene	AcPy	0.001	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	
Acenaphthene	AcP	0.001	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	
Fluorene	Flu	0.001	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	
Phenanthrene	PhA	0.001	0.0	0.0	0.1	0.0	0.0	0.0	
Anthracene	AnT	0.01	0.1	0.1	0.1	0.3	0.1	0.2	
Fluoranthene	FluA	0.001	0.1	0.0	0.0	0.1	0.0	0.0	
Pyrene	Pyr	0.001	0.1	0.0	0.1	0.1	0.0	0.0	
benz[a]anthracene	BaA	0.1	3.2	1.9	4.0	4.2	2.3	2.0	
Chrysene	Chr	0.01	0.5	0.6	0.5	1.1	0.4	0.3	
Benzo(b)fluoranthene	BbF	0.1	7.7	4.2	7.3	1.8	4.7	2.2	
Benzo(k)fluoranthene	BkF	0.1	5.2	3.4	4.2	1.2	2.6	1.2	
Benzo(a)pyrene	BaP	1	48.8	16.5	47.6	37.2	30.2	20.6	
Indeno(1,2,3-c,d)pyrene	InP	1	92.7	36.7	96.9	30.5	40.8	21.4	
Dibenz(a,h)anthrathene	DbA	0.01	0.3	0.0	0.1	0.0	0.1	0.0	
Benzo(g,h,i)perylene	Bghip	0.1	6.5	2.1	6.2	6.3	3.4	3.0	
t-PAH(ngTEQ/g)			165.1	65.5	167.3	82.9	84.7	51.2	16.6
t-PAH(ng/g)			604.3	347.5	669.7	527.1	388.6	318.3	35.1

환상별 개별 PAHs 화합물의 분포 특성

벤젠환별 PAHs 화합물의 분포특성을 검토하기 위하여 지역별로 각 환상별 농도의 합과 전체 PAHs에 대한 분율을 Table 14와 Fig. 5에 나타내었다.

2-ring(NaP), 3-ring(AcPy, AcP, Flu, PhA, AnT), 4-ring(FluA, Pyr, Chr, BaA), 5-ring(BbF, BkF, BaP, DbA), 6-ring(InP, Bghip)의 비율은 RA1 지역의 경우, 0.0, 8.9, 31.3, 33.8, 26.1%의 순으로 5-ring의 PAHs가 가장 높게 나타났으며, TA지역은 1.2, 18.6, 35.8, 27.7, 16.7%로 4-ring의 PAHs가 35.8%로 가장 높은 비율을 차지하고 있었고, 전체 평균을 검토하면 0.6 17.1 35.2 25.8 21.3%로 4-ring > 5-ring > 3-ring > 6-ring > 2-ring의 순으로 나타남을 알 수 있었다. 이는 전반적으로 저비점 화합물의 농도 분포는 낮았으며, 3~4개의 벤젠환을 가지고 있는 중고비점 PAHs 화합물로 갈수록 농도분포가 증가하는 경향을

보이고 있었다. 또한, 벤젠환이 5~6개인 고비점 화합물의 농도에 대해서도 중고비점 화합물이 상대적으로 높은 농도 수준을 나타내고 있음을 알 수 있었다.

PAHs 화합물의 개별 분포특성을 검토하기 위하여 항목별 PAHs의 농도를 Fig. 6에 나타내었으며, 그 결과 Chr, AcP, Flu, DbA순으로 높은 분포를 보이고 있음을 알 수 있었다.

각 지역별 토양의 개별 PAHs의 전체 PAHs에 대한 분율과 개별농도 분포도를 Table 15와 Fig. 7에 나타내었다. 대체적으로 저비점 화합물의 농도분포는 낮았으며, 중고비점 PAHs 화합물로 갈수록 농도분포가 증가하는 경향을 보이고 있었으나 지역별 편차는 존재하였다. 이처럼 지역에 따라 주요 PAHs의 분포에 차이를 보이는 것은 명확히 설명하기는 어려우나 오염원의 종류, 연소시에 사용된 유기물 또는 화석연료의 종류, 연소 온도 등과 생성된 PAHs의 기상확산 등의 복합적인 영향에 의한 것으로 사료된다고 진 등⁹⁾은 언급하였다.

Table 14. Average concentration and ratio of compounds with respect to the benzene ring number with area

PAHs	Total		RA1		TA		IA1		IA2		WA		RA2		AA	
	ng/g	%	ng/g	%	ng/g	%	ng/g	%	ng/g	%	ng/g	%	ng/g	%	ng/g	%
2-ring	2,575	0.6	0.0	0.0	4.2	1.2	5.1	0.8	0.0	0.0	3.0	0.8	4.4	1.4	0.0	0.0
3-ring	76.1	17.1	53.6	8.9	64.6	18.6	151.6	22.6	81.6	15.5	60.8	15.6	79.4	24.9	3.0	8.7
4-ring	157.2	35.2	189.1	31.3	124.5	35.8	181.0	27.0	281.5	53.4	139.9	36.0	124.3	39.0	0.0	0.0
5-ring	115.2	25.8	204.0	33.8	96.2	27.7	172.7	25.8	70.7	13.4	109.9	28.3	58.8	18.5	19.6	55.8
6-ring	94.97	21.3	157.6	26.1	58.1	16.7	159.3	23.8	93.3	17.7	75.0	19.3	51.5	16.2	12.5	35.5

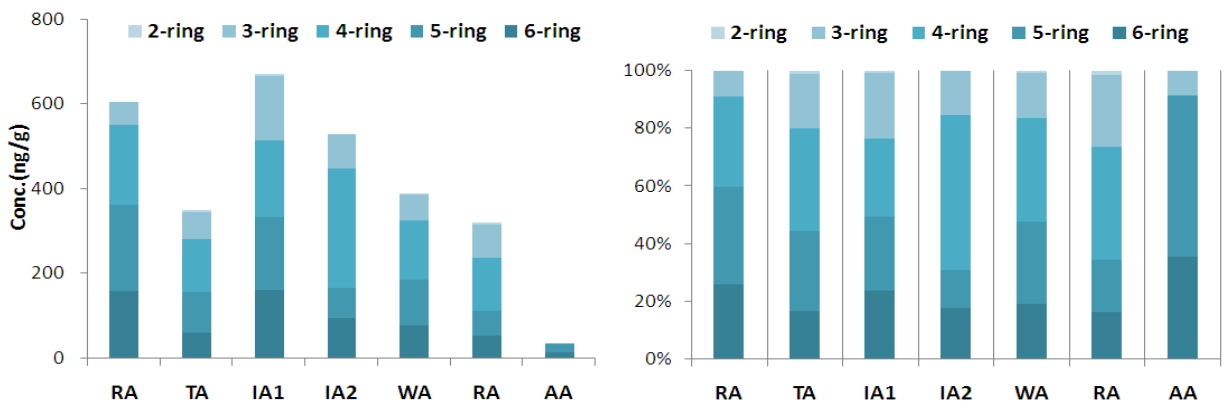


Fig. 5. Average concentration and ratio of compounds with respect to the benzene ring number with area.

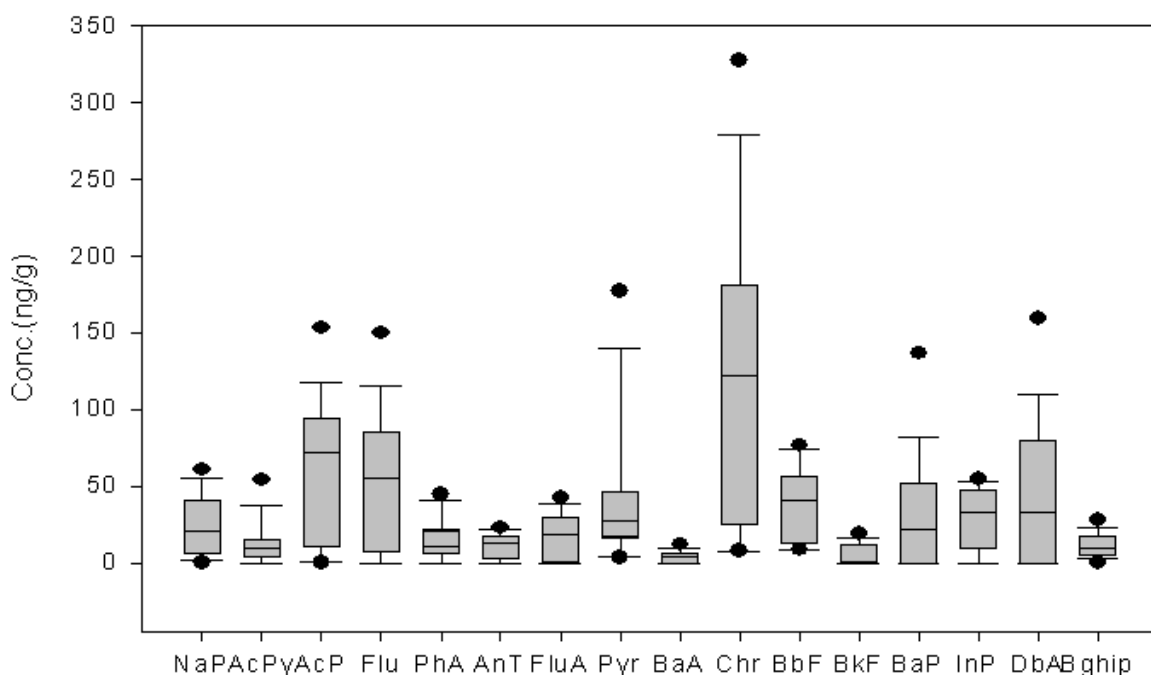


Fig. 6. Individual PAH concentrations.

Table 15. Relative abundance(%) of average individual PAH to average t-PAHs with area

Compounds	RA1	TA	IA1	IA2	WA	RA2	AA
Naphthalene NaP	0.0	1.2	0.8	0.0	0.8	1.4	0.0
Acenaphthylene AcPy	0.1	0.3	0.6	0.0	0.0	0.0	0.0
Acenaphthene AcP	0.8	3.4	1.8	0.4	2.1	1.9	8.7
Fluorene Flu	1.0	2.7	5.2	1.9	2.7	5.7	0.0
Phenanthrene PhA	5.6	8.4	13.4	7.1	8.3	9.9	0.0
Anthracene AnT	1.3	3.8	1.5	6.0	2.5	7.5	0.0
Fluoranthene FluA	9.2	4.9	5.7	12.6	9.5	8.9	0.0
Pyrene Pyr	8.8	8.3	7.5	11.9	11.5	12.9	0.0
benz[a]anthracene BaA	5.3	5.3	6.0	7.9	5.9	6.3	0.0
Chrysene Chr	8.0	17.3	7.8	20.9	9.1	10.8	0.0
Benzo(b)fluoranthene BbF	12.8	12.0	11.0	3.4	12.0	6.8	25.0
Benzo(k)fluoranthene BkF	8.5	9.7	6.3	2.3	6.8	3.8	5.0
Benzo(a)pyrene BaP	8.1	4.7	7.1	7.1	7.8	6.5	25.8
Indeno(1,2,3-c,d)pyrene InP	15.3	10.5	14.5	5.8	10.5	6.7	16.6
Dibenz(a,h)anthrathene DbA	4.3	1.3	1.4	0.6	1.7	1.4	0.0
Benzo(g,h,i)perylene Bghip	10.7	6.2	9.3	11.9	8.8	9.5	19.0

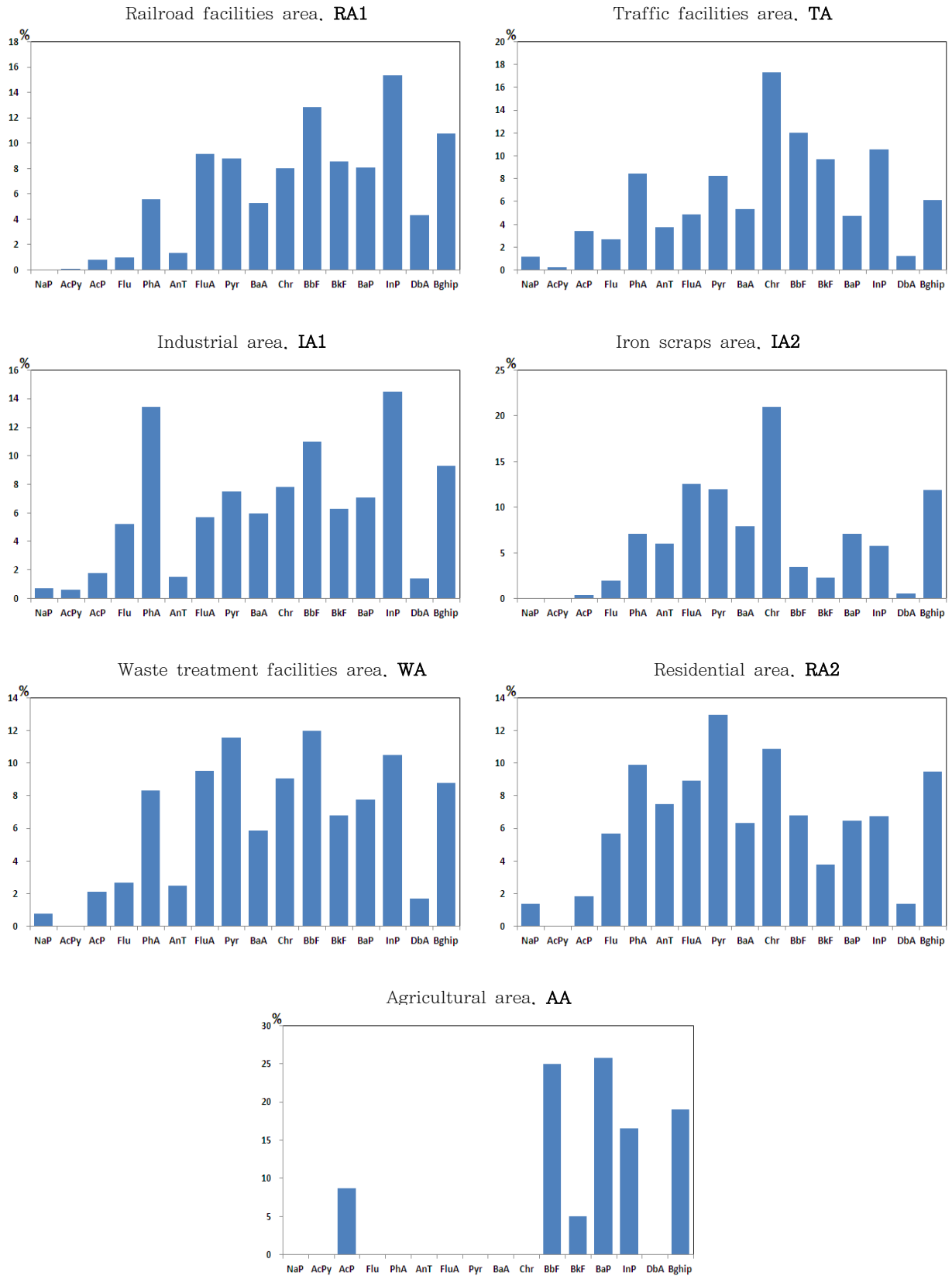


Fig. 7. Individual PAH concentrations according to the sampling group.

PAHs 오염원 파악

Dong and Lee²⁸⁾는 기존 연구자료의 배출원 자료를 이용하여 PhA, FluA는 디젤엔진 자동차, BghiP는 가솔린 엔진 자동차, FluA, Flu, Pyr, BbF, InP 등은 산업시설의 오일연소, AnT, BkF 등은 목재연소에 의한 배출원별 주요 PAHs 성분으로 예측하였다. 지역별 PAHs기원 항목에 대한 함량비(관련 PAH항목에 대한 평균)를 Fig. 8에 나타낸 결과 지역별 오염원 기원은 디젤, 가솔린엔진 자동차에 의한 오염이 거의 대부분이고 오일연소에 의한 오염이 다음으로 높게 나타났으며, 목재에 의한 오염은 다소 낮게 나타남을 알 수 있었다. 이는 Nilsen 등²⁹⁾이 도시지역에서의 PAHs의 주 배출원은 이동오염원에 따른 오염의 기여도가 가장 큰 것으로 발표한 결과와 일치하였다.

16종의 PAHs 중 오염원을 추정할 수 있는 여러 parameter 중 일반적으로 많이 판단하는 parameter가

Phenanthrene/Anthracene(Phe/Ant)의 비와 Fluoranthene/Pyrene(Flu/Pyr)의 비율이다. 일반적으로 Phe/Ant의 비가 10보다 작고, Flu/Pyr의 비가 1보다 크면 오염원은 열분해이고, 반대로 Phe/Ant의 비가 10보다 크고, Flu/Pyr의 비가 1보다 작으면 오염원은 화석연료로 알려져 있는데^{30,31)}, Fig. 9를 살펴보면 대부분 Phe/Ant의 비가 10보다 작고, Flu/Pyr의 비는 1보다 큰 지점들이 다소 분포하여, 이들 지점들은 열분해로 인한 영향을 받는다고 판단되었다. Fig. 9에서 주목할 지점은 IA1-2 지점으로 이 지점은 앞에서 언급했던 것처럼 산업지역내 발전시설이 위치한 인근 지역으로 화석연료 사용에 따른 오염원 노출로 인해 높게 나타난 것으로 사료된다.

또한, Phe/Ant비와 Flu/Pyr비를 이용해 또 다른 방법으로 PAHs의 오염기원을 밝힌 Yang 등³²⁾은 Phe/Ant비가 약 3이면 자동차 배기가스, 50이상이면 유류오염의 기

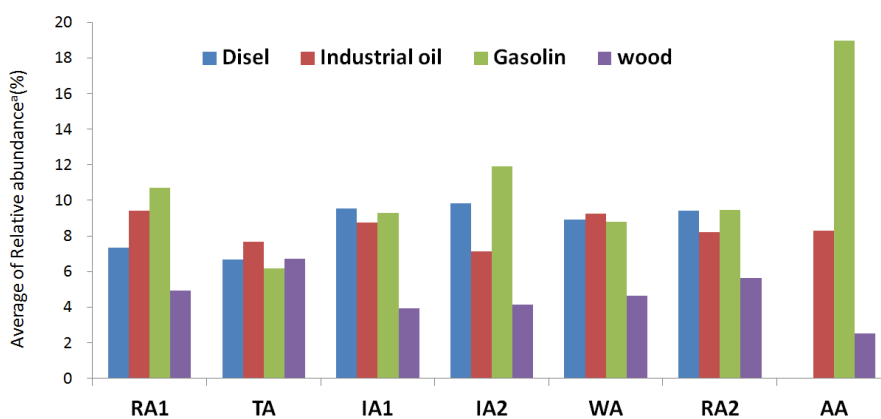


Fig. 8. average of Relative abundance(%)a with area for the PAHs origin.

(^a Relative abundance(%) of average individual PAH to average t-PAHs)

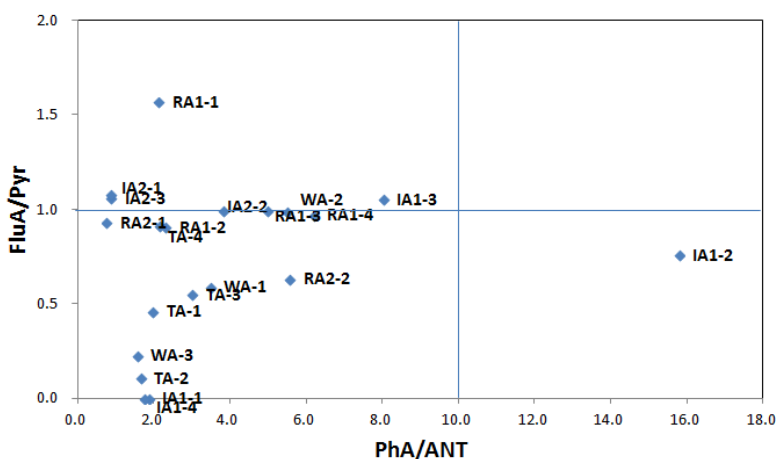


Fig. 9. Relationship between FluA/Pyr and PhA/ANT.

원으로 보고, Fle/Pyr비가 1이하이면 연소기원, 1보다 클 경우에는 유류오염의 기원으로 분류하였다. Fig. 9을 보면, TA와 RA2 전 지점을 포함하여, 많은 지점이 Fle/Pyr비가 1이하로 유류오염 보다는 자동차 배기가스, 화석연료 등의 연소에 의한 기원으로 사료되며, RA1-1, IA2-1, 2I 등 일부 지점들은 유류오염에 의한 기원으로 판단된다. Phe/Ant비 역시 많은 지점들이 2~4로 자동차 배기가스에 의한 오염기원으로 판단되며 앞에서 언급한 것과 유사하였다.

박 등³²⁾과 Guo 등³⁴⁾은 자동차의 영향을 판단하고자 InP/BgP의 비율을 제시하였는데, 디젤과 가솔린 자동차 매연에 의한 기원을 알기 위해서 이 비가 1.1~1.2 정도이면 디젤엔진, 3.5~3.8 정도이면 가솔린엔진의 영향을 받는 것으로 보고하고 있다. 본 연구 결과 Fig. 10에서 나타낸 것처럼 InP/BgP의 비는 약간의 차이는 있었지만 대부분의 지점에서 1.0 부근으로 나타나 본 연구대상의 토양의 PAHs의 배출기원의 대부분은 디젤차량의 영향인

것으로 판단되었다. 또한, Fang et al.³⁵⁾이 제시한 InP/(InP+BghiP)의 비율로 이 비가 0.18 부근이면 가솔린엔진, 0.35~0.7 정도이면 디젤엔진의 영향을 받는 것으로 알려져 있는데, 본 연구에서는 총 23개 지점중 3개지점이 0.27이하였으며, 나머지 지점은 0.34~0.7의 범위로 나타나 이 또한 디젤엔진 자동차의 영향으로 조사되었다.

PAHs와 TPH 상관성 검토

PAHs는 식물과 미생물의 대사 및 화산활동 등 자연적인 오염원과 화석연료 또는 유기물질의 불완전 연소와 기름누출 등 인위적 오염원에 의해 생성되는 것으로 알려져 있다¹⁰⁾. 따라서, 토양 중 유류오염의 지표가 되는 석유계 총탄화수소(TPH)는 토양 중 PAHs 생성의 주요 원인자일 것으로 서로의 상관성을 검토하여 PAHs 생성기작을 살펴보고자 한다.

부산시내 7개지역 23개 지점에 대한 PAHs와 TPH의

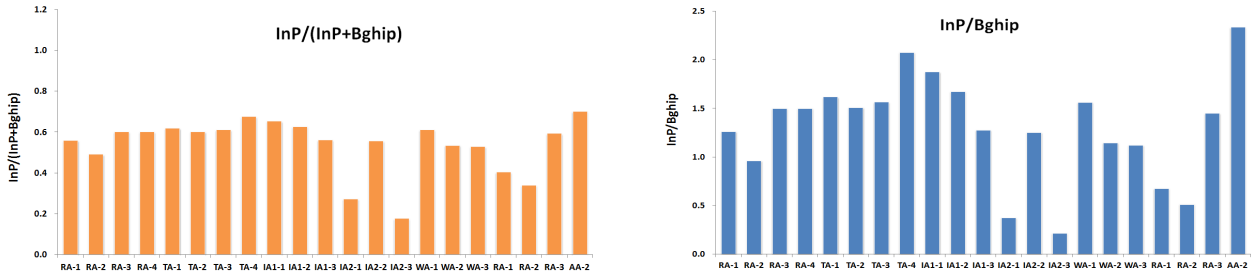


Fig. 10. The ratio of InP/BghiP and InP/(InP+BghiP) according to the sampling sites.

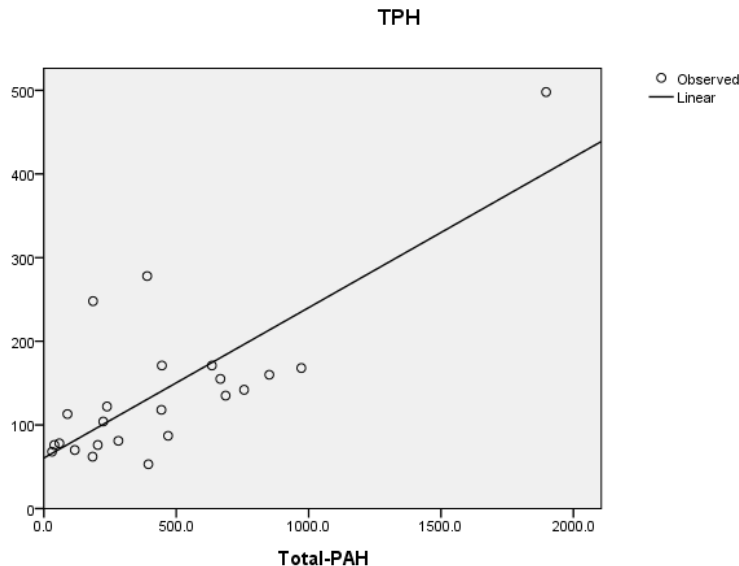


Fig. 11. Correlation between t-PAHs and TPH

상관관계를 Fig. 11과 Table 16에 나타내었다. t-PAHs와 TPH의 상관계수는 0.773으로 높은 상관계수를 보였으며, 이는 백³⁶⁾이 발표한 0.838보다 다소 낮은 수치로 연구대상 선정기준, TPH 노출시간 등 복합적인 요인때문으로 수치의 차이를 보인 것으로 사료된다. 개별 PAH 항목과 TPH와의 상관성을 살펴보면, Phenanthrene(PhA) 0.808, Benzo(b)fluoranthene(BbF) 0.741, Indeno(1,2,3-c,d)pyrene(InP) 0.806, Benzo(g,h,i)perylene(Bghip) 0.748로 4개 항목이 0.7이상의 높은 상관관계를 보였으며, 그 외 다른 항목들도 대부분 0.5이상의 상관성이 있음을 알 수 있었다. 상관성이 낮은 NaP, AnT, Chr는 PAHs 생성기원 물질 및 오염원 노출기간, PAHs의 대기 중 거동에 따른 복합적 원인으로 상관성이 떨어진 것으로 추정된다.

토양깊이별 PAHs의 분포 특성

토양의 깊이별 PAHs 분포 형태를 파악코자 유류 오염 등이 예상되는 PAHs 고농도 예측 지역별 한 지점씩 4개

지점의 표토(0m), 중간토(~2m), 심토(3m~)에 대해 PAHs 및 TPH 농도를 조사해 보았다. 조사 대상 지역은 철도관련시설 지역(Railroad facilities area, RA1), 교통관련시설 지역(Traffic facilities area, TA), 산업단지 등 지역(Industrial area, IA1), 원광석,고철 관련지역(Iron scraps fields area, IA2)이었으며 연구결과는 Fig. 12 및 Table 17과 같다. Fig. 12에서 TA-1, IA1-2 지점은 표토의 t-PAH농도가 높게 나타났으며, 이는 PAHs의 오염경로가 대기확산 오염원에 의한 침적이란 기존 연구결과¹⁸⁾ 등과 일치하였고, TPH농도 앞 항에서 거론한 것과 마찬가지로 서로의 상관성을 보임을 알 수 있었다. 그러나, RA1-1, IA2-2은 표토보다 중간토, 심토의 PAHs 농도가 9배 가량 높은 농도를 보여 토양오염도가 심하였으며, TPH 농도 역시 상관성이 거의 없는 결과를 보였다. RA1-1은 철도관련 시설지역으로 Chrysene, Benzo(b)fluoranthene, Benzo(k)fluoranthene, Indeno(1,2,3-c,d)pyrene의 농도가 높았으며, 이 중 Benzo(b)fluoranthene, Indeno(1,2,3-c,d)pyrene은

Table 16. Correlation between each PAH, t-PAHs and TPH

	NaP	AcPy	AcP	Flu	PhA	AnT	FluA	Pyr	BaA	Chr	BbF	BkF	BaP	InP	DbA	Bghip	t-PAH	TPH
NaP	1.000																	
AcPy	0.595	1.000																
AcP	0.576	0.715	1.000															
Flu	0.458	0.808	0.671	1.000														
PhA	0.350	0.697	0.691	0.856	1.000													
AnT	-0.067	-0.038	-0.218	0.238	0.196	1.000												
FluA	0.127	0.353	0.179	0.463	0.635	0.418	1.000											
Pyr	0.193	0.386	0.346	0.569	0.772	0.377	0.960	1.000										
BaA	0.179	0.517	0.473	0.701	0.880	0.338	0.873	0.933	1.000									
Chr	0.360	0.388	0.276	0.421	0.521	0.570	0.731	0.702	0.732	1.000								
BbF	0.490	0.684	0.719	0.632	0.776	-0.160	0.592	0.663	0.725	0.485	1.000							
BkF	0.418	0.626	0.720	0.576	0.761	-0.155	0.609	0.688	0.738	0.469	0.959	1.000						
BaP	0.064	0.461	0.403	0.581	0.825	0.282	0.853	0.901	0.910	0.606	0.705	0.734	1.000					
InP	0.173	0.565	0.616	0.681	0.886	-0.015	0.664	0.767	0.868	0.446	0.866	0.879	0.879	1.000				
DbA	0.076	0.380	0.246	0.249	0.331	-0.191	0.383	0.342	0.304	0.061	0.564	0.583	0.444	0.538	1.000			
Bghip	0.108	0.468	0.420	0.638	0.866	0.266	0.846	0.907	0.940	0.632	0.734	0.736	0.957	0.913	0.474	1.000		
t-PAH	0.314	0.624	0.583	0.736	0.913	0.245	0.846	0.912	0.961	0.708	0.856	0.857	0.929	0.925	0.464	0.954	1.000	
TPH	0.270	0.655	0.527	0.676	0.808	0.065	0.513	0.562	0.687	0.376	0.741	0.690	0.694	0.806	0.594	0.748	0.773	1.000

공업지역 오일이 오염기원²⁸⁾으로 자체 유류 사용 등에 의한 PAHs 오염이 의심되었다. IA2-2 지점은 고철관련 지역으로 Fluoranthene, Pyrene, Benzo(b)fluoranthene, Indeno(1,2,3-c,d)pyrene가 높게 검출되었으며, 이 중 Pyrene, Benzo(b)fluoranthene, Indeno(1,2,3-c,d)

pyrene은 공업지역 오일이 오염기원²⁸⁾으로 이 지점 역시 유류에 의한 오염이 의심되었다. 이는 최³⁷⁾가 고철지역 유류오염에 대해 보고한 내용과 유사한 결과였으며 이 지점들의 구간별 세부적 오염원 파악을 위해 보다 심도있는 연구가 필요한 것으로 사료된다.

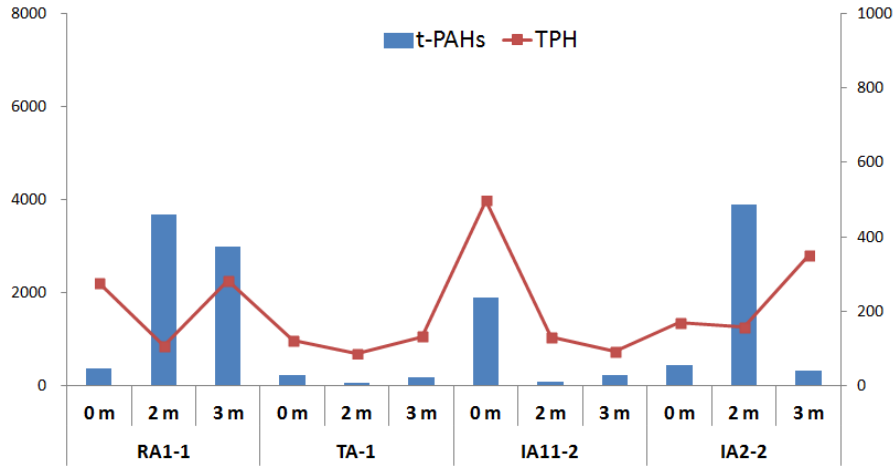


Fig. 12. t-PAHs profiles according to the sampling depth.

Table 17. PAHs concentrations(ng/g) according to the sampling depth

Compounds		RA1-1			TA-1			IA1-2			IA2-2		
		0 m	2 m	3 m~	0 m	2 m	3 m~	0 m	2 m	3 m~	0 m	2 m	3 m~
Naphthalene	NaP	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	7.6	8.1	7.6	8.2	0.0	4.3	12.7
Acenaphthylene	AcPy	2.7	23.5	16.6	0.0	0.0	1.2	8.0	0.0	0.0	0.0	2.0	0.0
Acenaphthene	AcP	4.1	3.7	4.4	5.9	4.4	6.4	28.1	0.0	5.4	6.8	7.1	8.0
Fluorene	Flu	6.3	6.2	12.4	7.6	0.0	8.4	85.9	0.0	11.7	10.5	13.2	11.0
Phenanthrene	PhA	15.7	28.3	88.8	14.8	0.0	15.5	258.0	9.4	35.7	37.9	209.6	34.2
Anthracene	AnT	7.4	40.0	66.0	7.6	0.0	5.9	16.3	4.8	7.7	9.9	52.3	6.4
Fluoranthene	FluA	34.6	148.2	192.4	8.3	0.0	11.1	95.0	0.0	25.7	52.7	631.0	30.1
Pyrene	Pyr	22.0	218.4	208.0	18.0	7.8	20.2	125.3	7.6	35.4	52.9	515.1	36.4
benz[a]anthracene	BaA	9.4	204.3	158.3	6.1	4.2	6.8	126.1	2.7	8.6	30.8	414.0	15.2
Chrysene	Chr	19.0	465.0	263.5	17.3	8.3	15.1	135.3	7.5	21.3	35.7	290.0	28.0
Benzo(b)fluoranthene	BbF	60.9	812.7	490.3	39.0	2.9	23.0	208.7	11.7	19.5	54.5	456.4	61.2
Benzo(k)fluoranthene	BkF	34.6	464.7	280.4	22.6	5.5	11.8	119.2	6.5	11.0	36.4	260.9	35.1
Benzo(a)pyrene	BaP	26.2	35.6	229.8	13.2	7.2	11.3	134.8	7.1	9.6	17.5	323.0	13.1
Indeno(1,2,3-c,d)pyrene	InP	53.5	757.0	609.2	44.5	12.0	23.3	327.5	11.0	19.1	50.3	437.5	11.9
Dibenz(a,h)anthrathene	DbA	51.3	100.7	80.3	6.0	2.8	4.7	24.6	3.9	4.5	9.4	71.5	5.4
Benzo(g,h,i)perylene	Bghip	42.4	378.7	300.3	27.5	8.6	20.7	195.7	14.7	15.6	40.1	204.1	23.3
t-PAH(ng/g)		390.0	3686.9	3000.7	238.4	63.6	192.9	1896.6	94.4	239.0	445.5	3891.8	332.0
TPH(mg/Kg)		278	107	283	122	87	133	498	132	93	171	158	350

결론

부산시내 토양을 용도별, 지역별 중요도를 고려하여 총 7개지역 23개 지점을 대상으로 선정하여 US-EPA에서 관리대상으로 정한 PAHs 16종 및 TPH 농도를 분석한 결과는 다음과 같다.

1. 각 지점별 t-PAHs의 농도범위는 30.7~1896.6 ng/g였으며, 지역별 평균 t-PAHs농도는 산업단지 지역(IA1) 669.7 ng/g, 철도관련시설지역(RA1) 604.3 ng/g, 원광석,고철관련지역(IA2) 527.1 ng/g, 농경지역(AA) 35.1 ng/g 순으로 나타났다.
2. IARC에서 발암가능물질로 지정한 6종의 PAHs(PAHcarc.)의 지역별 농도범위는 25.4~328.8 ng/g였으며, RA1 > IA1 > WA > TA > RA2 > AA지역 순으로 나타났다. 또한, PAHcarc.와 t-PAHs간의 상관계수는 0.925, PAHcarc.과 BaP간의 상관계수는 0.8001로 높은 상관성을 보였다.
3. 지역별 평균 PAH로 PAHs의 TEQ(Toxic Equivalent)를 구한 결과, 16.6~167.3 ngTEQ/g였으며, t-PAH(ng/g)와 다소 차이를 보였다.
4. 벤젠환별 PAHs 화합물의 전체 PAHs에 대한 분율은 4-ring > 5-ring > 3-ring > 6-ring > 2-ring 순이었으며 전반적으로 저비점 화합물의 농도분포는 낮고 3~4개의 벤젠환을 가지고 있는 중-고비점 PAHs 화합물로 갈수록 농도분포가 증가하는 경향을 보였다.
5. PAHs의 오염기원 지역별 검토결과, 디젤, 가솔린엔진 자동차에 의한 오염이 거의 대부분이고 오일연소에 의한 오염이 다음 높게 나타났으며, 목재에 의한 오염기원은 낮은 것으로 나타났다.
6. PAHs와 TPH의 상관관계는 0.773였으며, 개별 PAH 항목과의 상관계수는 Phenanthrene(PhA) 0.808, Benzo(b)fluoranthene(BbF) 0.741, Indeno(1,2,3-c,d)pyrene(InP) 0.806, Benzo(g,h,i)perylene(Bghip) 0.748였다.
7. 토양의 깊이별 PAHs 분석결과, TA-1, IA1-2 지점은 표토의 t-PAH농도가 높게 나타났으나 RA1-1, IA2-2은 표토보다 중간토, 심토의 PAHs 농도가 높게 나타나 자체 유류 사용 등에 의한 PAHs 오염이 의심되었으며, 구간별 세부적인 오염원 파악을 위해 보다 심도 있는 연구가 필요한 것으로 사료된다.

참고문헌

1. 이동수, 신용승, 조규탁, "잔류성유기오염물질의 국제 공동규제에 대한 대응방안", 한국화학공학회지, 18(5), pp.543~550(2000).
2. 유엔환경계획(UNEP), "잔류성유기오염물질의 국제적 규제를 위한 스톡홀름 협약", 유넵프레스(2003).
3. 김지현, "잔류성유기오염물질의 규제협약 대응방안에 관한 연구", 환경정책, 10(1), pp.33~64(2002).
4. IARC, IARC Monographs on the Evaluation of the Carcinogenic Risks to Humans. Diesel and Gasoline Engine Exhausts and Some Nitroarenes, Monographs, 56, pp.41~57(1989).
5. 김태승, 신선경, "환경중의 다환방향족탄화수소류의 배출 및 분석현황", 한국분석과학회지14(4), pp.47A~74A(2001).
6. 옥곤, 문효방, 지성희, 한영호, "대기 부유분진 중 다환방향족탄화수소의 농도 수준 및 특성", 한국환경분석학회지, 1(3), pp.265~274(1998).
7. 환경부, 토양오염공정시험기준(2009).
8. US EPA method 610, "Polynuclear Aromatic Hydrocarbons".
9. 진유경, 이민규, 감상규, "제주시 토양중 다환방향족탄화수소류(PAHs)의 분포특성", 한국환경과학회지 제 15권(제5호), pp.405~415(2006).
10. T. Nielsen, *Atmos. Environ.*, 30, pp.3481~3490(1996).
11. 김상조, 정몽현, 옥곤, "창원시 토양중 다환방향족탄화수소화합물의 농도수준 및 분포특성", 한국환경분석학회지, 제3권(제3호), pp.171~175(2000).
12. Nadal, M., m. Schuhmacher and J. L. Domingo, Level of PAHs in soil and vegetation samples from Tarragona Country, Spain. *Environ. Pollut.*, 131, pp.1~11(2004).
13. Yang, Y., X. X. Zhang and T. Korenaga, Distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in soils of Takushima, Japan, *Water, Air Soil Pollution.*, 138, pp.149~183(2000).
14. Kim, S. J., 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), pp.171~175.
15. Nam, J. J., B. H. Song, K. C. Eom, S. H. Lee

- and A. Smith, Distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in agricultural soils in South Korea, *Chemosphere*, 50, pp.1281~1289(2003).
16. Lee, D. W., Contamination levels of polycyclic aromatic hydrocarbons(PAHs) in soils at Ulsan City, MS Thesis, Graduate School of Industry, Pukyong national University, p.45(2001).
 17. Tao, S., Y. H. Cui, F. L. XU, J. cao, W. X., Liu, B. G. Li, G. Schmitt, X. J. Wang, W. R. Shen, B. P. Qing and R. Sun, Polycyclic aromatic hydrocarbons(PAHs) in agricultural soil and vegetables from Tianjin, *Sci. Total Environ.*, 320, pp.11~24(2004).
 18. Bakker, M. I., B. casado, J., W. Koerselman, J. Toll and C. Koloffel, polycyclic aromatic hydrocarbonin soil and plant samples from vicinity of an oil refinery, *Sci. Total Environ.*, 263, pp.91~100(2000).
 19. Takashi, A., T. Yukari and M. Hidetsuru, A survey on polycyclic aromatic hydrocarbons in soils in Chiang-Mai, Thailand, *Environ. International*, 25, pp.563~572(2004).
 20. Trapido, M., Polycyclic aromatic hydrocarbons in Estonian soil: contamination and profile, *Environ. Pollut.*, 105, pp.67~74(1999).
 21. Wilcke W., S. Muller, N. Kanchanakool, C. Niamskul and W. Zech, Polycyclic aromatic hydrocarbons in hydromorphic soils of the tropical metropolis Bangkok, *Geoderma*, 91, pp.297~309(1999).
 22. Kalvin, C. j., A. S. jennifer, S. W. Keith and B. V. Nils, Oraic contaminants in Welsh soil: polynuclear aromatic hydrocarbons, *Environ. Sci. Technol.*, 23, pp.540~550(1989).
 23. 토양정화표준.
 24. 환경부, 토양환경보전법령집(2009).
 25. 다환방향족탄화수소, 환경자료집, 국립환경연구원(1995).
 26. 유은희, 최유정, 김미희, 부산지역 도로변 노면 퇴적입자의 중금속 및 PAHs 오염특성, 부산광역시 보건환경연구원(2010).
 27. 다환방향족탄화수소 risk profile, 식품의약품, (2010).
 28. Dong, T. T. T. and Lee, B. K. :Characteristics, toxicity, and source appointment of polycyclic aromatic hydrocarbons(PAHs) in road dust of Ulsan, Korea, *Chemosphere*, Vol. 74, pp.1245~1253(2009).
 29. Orben, N., Traffic contribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in the center of a large city, *Atmospheric Environment*, 30, pp.3481~3490(1996).
 30. Juan C. C., Emillen P., Charles B., Michel K. and Jose A. C., "Determination of hydrocarbon sources using n-alkane and polyaromatic hydrocarbon distribution indexes. Case study : Rio de la plata estuary, Argentina", *Environ. Sci. Technol.*, 23, pp.888~894(1989).
 31. 강정원, 김기범, 이창복, "동해 상 대기의 입자상 PAHs 농도수준 : 기단 이동양상과의 관련성", *한국환경분석학회지*, 7(2), pp.53~60(2004).
 32. Yang, S. Y. N, D. W. Connel, D. W. Hawarker and S. I. Kayal, 1991, polycyclic aromatic hydrocarbons in air, soil and vegetation in the vicinity of an urban roadway, *Sci. Total Environ.*, 102, pp.229~240.
 33. 박찬구, 윤중섭, 김민영, 손종열, 모세영, "발생원별에 따른 PAHs 배출특성", *한국대기환경학회지*, 20(3), pp.331~343(2004).
 34. Guo H, Lee S. C., Ho K. F., Wang X. M. and Zou S.C., "Particle-associated polycyclic aromatic hydrocarbons in urban air of Hong Kong", *Atmosphere Environment*, 37(38), pp.5307~5317(2003).
 35. Fang, G.C., Chang, C.N., Chang, Y.S., Fu Peter, P. C., Yang, I. L. and Chen, M.H. : Characterization, identification of air and road dust polycyclic aromatic hydrocarbons in central Taiwan, Taichung, *Science of the Total Environment*, Vol.327, pp.135~146(2004).
 36. 백성우, 폐침묵 사용지역 주변토양의 PAHs 함유실태조사, 울산광역시 보건환경연구원(2011).
 37. 최유정, 부산시 토양오염실태조사 결과보고서, 부산광역시 보건환경연구원(2012).