

토양 중 다환방향족탄화수소(PAHs)의 분포 특성

옥 곤 · 지성희 · 문효방 · 양한섭*

부경대학교 지구환경과학부, *부경대학교 해양과학부

Distribution Characteristics of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons(PAHs) in Soil

Gon Ok, Sung-Hee Ji, Hyo-Bang Moon and Han-Soeb Yang*

Faculty of Earth Environmental Sciences, Pukyong National University

*Faculty of Ocean Sciences, Pukyong National University

Nam-gu Daeyeon3-dong 599-1, Pusan 608-737, Korea

To investigate the distribution characteristics of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons(PAHs) in soil, the samples were collected at 24 sites in Pusan city during the period of May to June 1997 and 1998. As a result, there was a big difference of PAHs concentration as followed local source characteristics. Total concentration of 16 PAHs in soil ranged from 0.05 $\mu\text{g/g}$ to 5.93 $\mu\text{g/g}$ for all sites. Yangjeong site represented the highest concentration level and Myeongji site had the lowest level as compared with other sites. The concentration distribution by sources was appeared in the concentration order of Traffic>Stationary>Park>Rural site. The result of 16 PAHs profile showed that the concentration of Pyrene and Fluoranthene predominated for Traffic site, Phenanthrene, Fluoranthene, and Pyrene for Stationary site, Naphthalene for Rural site, and Park site had a similar pattern with Traffic site having vehicle source.

Key words : PAHs, soil, concentration level, concentration distribution, Traffic, Stationary, Park, Rural

1. 서 론

급격한 산업 발달에 의한 인구의 도시 집중과 대량생산, 대량소비 등으로 다양한 오염물질이 대기 중으로 방출되고 있으며, 특히 화석연료의 소비 증가를 비롯한 합성 화학물질의 생산과 이들 제품의 사용, 교통량의 증가에 기인한 오염물질의 생성 배출은 다환방향족탄화수소(Polycyclic Aromatic Hydrocarbons, 이하 PAHs)의 대기 중 배출 농도의 증가와 대기로 부터의 제거과정의 침착에 의한 토양 오염 농도의 초래를 가져올 우려가 있다. PAHs의 발생원은 석탄, 석유등과 같은 화석연료를 사용하는 가정난방, 발전소와 각종 산업시설 등¹⁻³이 지적되고 있으며, 특히 자동차의 경우는 도심지역 PAHs의 주 발생원 중의 하나로 지적되어, 전체 대기 중 방출량의 36%를 차지하며 기타 알루미늄

늄 제조업과 산불에 의한 발생량은 각각 17%, 가정 난방, 발전소, 소각장 등이 각각 12%, 7%, 3%로 추정되고 있다.^{4,5} 松-下秀鶴의 PAHs의 변이원성과 발암성에 대한 연구 결과⁶에 의하면, PAHs 중 Benzo(a)Pyrene, Chrysene, Benzo(a)anthracene, Benzo(b)fluoranthene, Dibenz(a,h)anthracene 등을 발암성 물질로 보고하고 있다. 이들 물질 중 특히 Benzo(a)Pyrene의 경우 단일종으로도 발암성을 일으킬 수 있는 대표적인 물질 중의 하나로 거의 모든 실험 동물에서 가능한 모든 경로를 통해 암을 일으키는 물질로 주목되고 있으며, 최근 환경호르몬성 물질 중의 하나로 지적되고 있다. 토양은 대기 침적물의 최종 축적지이며, 과거에서 현재까지의 전체 유입량의 적분치로 토양 중 PAHs는 과거에서 현재까지의 축적된 농도로서 환경오염 수준 평가의 중요한 자료로 사용될 수 있다. 대기에서

토양으로의 PAHs의 자연적인 유입은 크게 2가지 경로로 유입되는 것으로 추정할 수 있다. 첫째는, 습식침적 과정인 강수 등에 의한 wash out에 의해 토양으로 유입되며, 둘째는 건식침적 과정으로서 대기 중으로 방출된 PAHs가 대기 수송·변환 과정 중 대기 부유분진에 흡착되거나, 가스상의 형태로 토양으로 유입되는 과정을 추정할 수 있다.⁷ 유입된 PAHs의 토양에서의 보존은 토양 중 무기물과 유기물이 혼합된 토양일수록 잘 보존되며, 토양의 흡착능력은 유기탄소의 존재 여부, 자연적인 무기물의 존재, 토양 중 수분의 양, 토양 중 용매의 존재 등에 의해 지배된다. 이와 같이 토양은 대기 중으로 배출된 오염물질들의 최종 종착지이며, 모든 유기물의 보존체계이므로 토양 중 PAHs 분석에 의한 대기로부터의 농도를 추정할 수 있으며 나아가 인체에 대한 위해도 평가의 기초 자료로 활용할 수 있다.

따라서 본 연구에서는 PAHs의 배출원이 다수 존재하는 도시지역 중 부산광역시와 인근 공단 지역 토양 중 PAHs 농도 수준 및 분포 특성에 관한 연구결과를 보고하고자 한다.

2. 실험방법

2.1 시료채취

본 연구는 토양 중 PAHs의 농도 수준 및 분포 특성을 파악하기 위한 기초 연구로서 실시하였다. 시료의 채취 기간은 1997년 5월~6월, 1998년 5월~6월 사이에 부산 시내 각 지점에서 30cm×30cm×5cm의 크기로 시료를 채취하였으며, 시료 채취는 각 지역별 특성에 따라, 고정 발생원의 영향이 예상되는 부경대학교 인근지역(폐철강 제조 공장 주변), 교통량이 많은 지역, 공원지역, 시 외곽지역, 기타지역으로 구분하여 채취하였고 각 구분별 채취점 수와 위치를 Fig. 1과 Table 1에 각각 나타내었다.

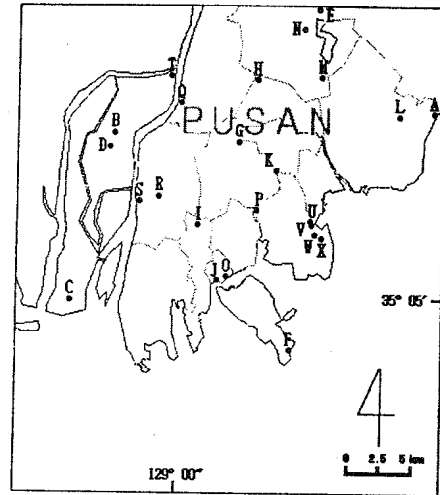


Fig. 1. The location of sampling sites.

Table 1. Classification of 24 sampling sites by source characteristics.

Sampling sites	Symbol	Classification
Songjeong	A	
Daeju 1	B	
Myoengji	C	Rural
Daeju 2	D	
Dugu	E	
Taejongdae	F	
Seongjikkok	G	
Kumgang	H	Park
Daechung	I	
Yongdusan	J	
Kumryeon	K	
Haeundae	L	
Kumsa	M	MSWI, Golf course
Tongrae country	N	
Joongang	O	
Yangjeong	P	
Duckcheon	Q	
Kamjeon	R	Traffic
Nakdong	S	
Hwamyong	T	
PKNU 1	U	
PKNU 2	V	
Yongho 1	W	Stationary
Yongho 2	X	

2.2. 분석방법

각 지점별로 채취한 시료는 알루미늄 호일로 포장하여 실험실로 가져온 후 토양 표층의 나무와 풀, 돌맹이들의 조대물 등을 제거하여 상온에서 건조하였다. 건조한 시료는 막자사발, 채 등을 이용하여 100 μm 크기의 입자로 균일화하였고, 이 중 20 g을 분취하여 분석용 시료로 사용하였다. 분취한 시료는 환류추출 장치에서 Toluene 200 ml로 8 시간 동안 추출하였으며, 추출이 끝난 시료는 뜨거운 상태에서 필터링하여 10 ml까지 농축 한 후, 이 중 2ml를 분취하여 PAHs 분석을 위한 시료로 하였다. 시료 정제를 위해 시료 2 ml에 n-Nonane 100 μl 를 첨가한 후 실온에서 Toluene 냄새가 완전히 없어 질 때까지 질소(N_2) 가스로 purge 한 후 n-Hexane 1 ml로 용매 전환 하였다. 용매 전환한 시료는 실리카겔 칼럼을 이용하여 정제하였다. 용출은 1st fraction은 n-Hexane 6 ml로 용출하였고, 2nd fraction은 10% CH_2Cl_2 /n-Hexane 50 ml로 용출 시켰으며, 2nd fraction 용출물을 Rotary

evaporator(EYELA社)로 농축한 후 최종 농축량 0.5 ml로 표선하여 HRGC/HRMS 분석하였다. Fig. 2는 본 연구에서 사용한 분석방법을, Table 2에는 기기분석 조건을 나타내었다.

Table 1. Analytical condition of HRGC/HRMS for PAHs.

Items	Condition
GC/MS	HP6890 II GC/JMS700MS
Column	HP-5 (30m \times 0.32mm \times 0.25 μm)
Oven	80 $^\circ\text{C}$ (1 min) \rightarrow 5 $^\circ\text{C}/\text{min}$ \rightarrow 280 $^\circ\text{C}$ (20 min)
Carrier Gas	Helium, 1.5ml/min
Injection Mode	Splitless
Ionization Mode	EI+
Ionization Energy	70eV
Injector	280 $^\circ\text{C}$
Ion Source	280 $^\circ\text{C}$
Resolution	10,000

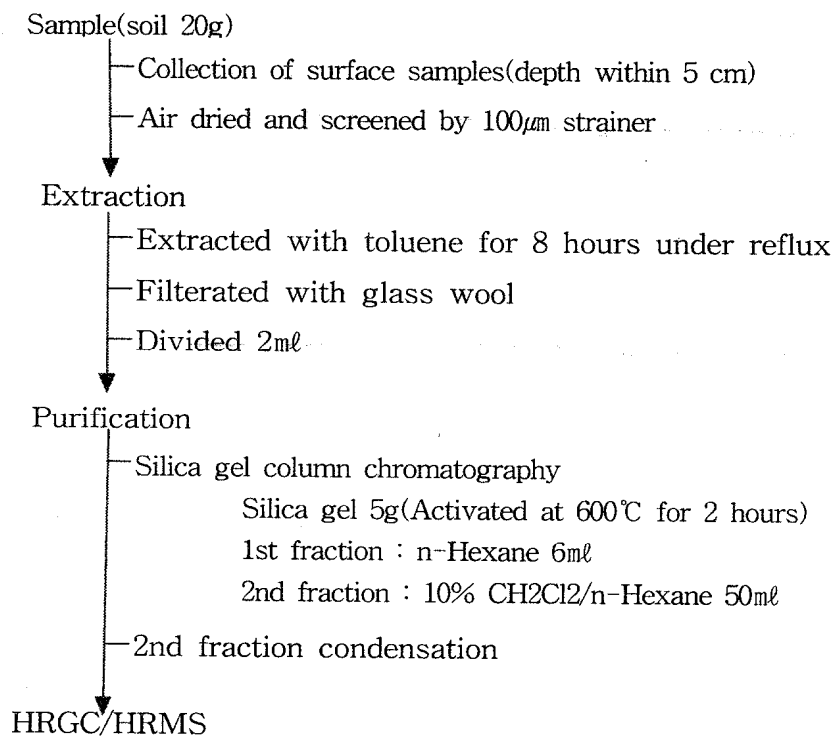


Fig. 2. Outline of analytical method for PAHs in soil.

3. 결과 및 고찰

3.1. 지역별 PAHs의 농도 수준 비교

본 연구는 부산시 토양 중 PAHs의 농도분포를 조사하였으며, 지역별 특성과 발생원에 따른 농도 분포를 조사하였다. Fig. 3은 본 연구에서 조사한 24지점의 16종 PAHs의 총농도를 나타내었다. 총 농도는 양정 지점(P)이 $5.83 \mu\text{g/g}$ 으로 가장 높은 농도를 나타내었으며, 부경대학교2 지점(V)이 $1.34 \mu\text{g/g}$, 용호1 지점(X)이 $1.18 \mu\text{g/g}$, 중앙동 지점(O)이 $0.94 \mu\text{g/g}$ 의 농도 순으로 나타났으며, 비교적 농도가 낮은 지역은 명지 지점(C)으로 $0.04 \mu\text{g/g}$ 의 농도 수준을 나타내었다. Nielsen 등의 보고⁸에 의하면, 도심지역에서의 PAHs의 주 배출원은 자동차 운행에 따른 오염의 기여도가 가장 큰 것으로 보고하고 있는데, 본 연구 결과와 비교 검토해 보면 양정(P), 덕천동(Q), 중앙동(O) 지점의 농도가 각각 $5.83 \mu\text{g/g}$, $1.5 \mu\text{g/g}$, $0.94 \mu\text{g/g}$ 으로 나타나 자동차에 의한 PAHs 농도 기여를 잘 보여주고 있다. 특히 양정 지점(P)은 본 연구에서 조사된 부산시 전체 지역 중에서 가장 높은 농도 수준을 나타내었다. 양정 지점(P)은 자동차의 통행이 많으며, 특히 출퇴근 시간인 아침, 저녁 시간의 경우 교통정체가 극심한 구역으로, 이로 인한 PAHs 화합물의 오염이 큰 것으로 판단된다.

고정 발생원의 영향이 예상되는 부경대학교와 용호동 지역의 경우는 발생원 부근 방향에 따라 4 지점을 선택하여 조사하였다. 이 지점에서의 PAHs의 농도는 용호1 지점(W)이 $1.18 \mu\text{g/g}$, 용호2 지점(X)이 $0.4 \mu\text{g/g}$, 부경대학교1 지점(U)이 $0.46 \mu\text{g/g}$, 부경대학교2 지점(V)이 $1.34 \mu\text{g/g}$ 으로 나타났다. 본 연구 지점 중 부경대학교2 지점(V)에서 가장 높은 농도를 나타내었으며, 이 지점의 경우 자동차 도로와 인접해 있으며, 또한 고정 발생원의 영향권 내에 위치하고 있어 비교적 높은 농도를 나타낸 것으로 사료되며, 용호1 지점(X)도 마찬가지로 고정 발생원의 영향권에 가까운 지점으로 $1.18 \mu\text{g/g}$ 로 다소 높은 농도를 나타낸 것으로 판단된다.

부산시 외곽 농촌 지역의 PAHs의 농도는 대저1 지점(B)이 $0.16 \mu\text{g/g}$, 대저2 지점(D)이 $0.07 \mu\text{g/g}$,

명지(C) $0.04 \mu\text{g/g}$, 두구동(E) 지점이 $0.05 \mu\text{g/g}$, 송정(A) $0.07 \mu\text{g/g}$ 으로 전체적으로 낮은 농도 분포를 나타냈다. 이들 지점에 있어서는 PAHs의 주발생원이라 할 수 있는 자동차, 공장 등의 영향이 비교적 작아 도심 지역에 비해 그 농도가 낮은 것으로 조사되었다.

부산시 주요 공원의 경우는 발생원은 주로 자동차의 영향으로 사료되며, 본 연구의 결과에 있어서도 자동차의 통행량이 많은 용두산 공원(J)이 가장 높은 $0.3 \mu\text{g/g}$ 으로 나타났고, 금강 공원(H)이 $0.24 \mu\text{g/g}$, 대청 공원(I) $0.23 \mu\text{g/g}$, 성지곡 공원(G) $0.21 \mu\text{g/g}$, 금련산 수련원(K) $0.19 \mu\text{g/g}$ 의 농도 수준을, 그리고 도심지와 가장 멀리 떨어져 있으며 자동차의 통행량이 타 공원에 비해 비교적 적으며 해풍의 영향을 많이 받는 태종대(F)에서 가장 낮은 $0.11 \mu\text{g/g}$ 의 농도 수준 및 분포를 나타내었다. 그러나 공원 지역의 경우는 동일권역 도심 지역의 다른 지점들과 비교할 때 비교적 낮은 농도 수준을 나타내는 것으로 조사되었다.

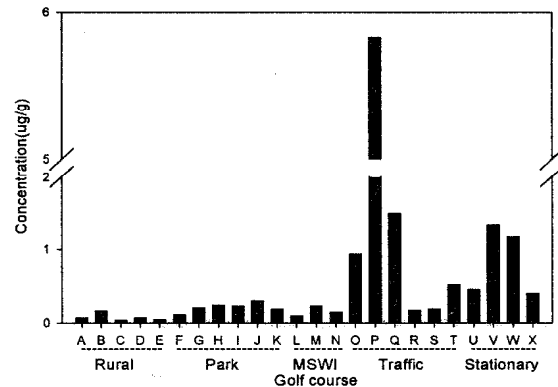


Fig. 3. Total concentration of 16 PAHs for each site.

3.2. PAHs 각 화합물의 지역 특성별 농도 분포 특성 Profile

본 연구는 16종 PAHs 각 화합물들이 차지하는 지역 특성별 농도 분포를 비교 검토하였다. 16종 PAHs 화합물 중 Acenaphthylene, Acenaphthene, Fluorene 등의 화합물은 검출되지 않았거나 아주

낮은 농도를 나타내었다. 이는 이들 물질이 다른 물질들에 비해 비점이 낮아 기상 조건에 따라 토양으로부터 대기로의 휘발이 있는 것으로 사료된다. 각 발생원에 따른 PAHs 화합물의 분포도를 Fig. 4에 나타내었다.

부산시 외곽 지점(Rural-1, 2)들의 경우 저비점 성분인 Naphthalene의 농도가 가장 높게 나타났으며 연소에 의한 발생원이라 할 수 있는 중·고비점, 고비점 화합물의 농도는 아주 낮은 농도 수준으로 조사되었다. 농업 지역들로 간주될 수 있는 시 외곽 지점들의 경우 방충제 등의 농약 기원에 의한 Naphthalene 기여의 영향이 큰 것으로 판단된다. 그러나 이들 지점에서의 농도 수준은 비교적 낮지만, 전체적인 화합물의 Profile은 유사성을 나타내었다. 이는 인근 발생원의 연소에 의한 PAHs 생성보다는 이동 및 고정 발생원에서 배출된 PAHs 화합물이 대기 중 확산 작용으로 인하여 이들 지역으로 유입된 것으로 판단된다.

공원지역(Park-1, 2)의 16종 PAHs의 Profile은 유사한 분포를 나타내었으며, 이들 지역의 경우 Fluoranthene, Pyrene, Phenanthrene 등 중·고비점의 농도 분포가 높았으며, 저비점인 Naphthalene의 농도도 다른 도시지점에 비해 다소 높게 나타났다. 이는 공원지역이 도심지 내에 위치하여 교통을 비롯한 배출원의 지속적인 영향을 받고 있어 이러한 PAHs 화합물의 분포 특성 Profile을 가지는 것으로 판단된다.

교통에 의한 영향이 고려되는 지점인 Traffic-1과 2지점에서는, 저비점인 Naphthalene, Acenaphthylene, Acenaphthene은 나타나지 않았으며, Fluoranthene, Pyrene, Phenanthrene, Chrysene 등 중·고비점 화합물의 농도가 높았다. Smith 등의 겨울철 도심지역 중 PAHs 분포 조사 결과¹⁰에서도 본 연구에서의 결과와 유사한 분포 특성을 보고하고 있어, 도심지에서 PAHs 화합물이 주로 자동차의 영향에 의해 대기 중으로 방출되어 대기 침착 과정에 의해 토양으로 유입되어 나타난 결과임을 잘 설명해 주고 있다.

고정 발생원의 영향권인 부경대학교와 용호동 지점(Stationary-1, 2)에 있어 PAHs 각 화합물의 분포 특성을 살펴 보면, 이 지점에 있어서도 Naphthalene

을 제외한 저비점 화합물의 농도는 낮은 결과를 보였으며, 중·고비점인 Phenanthrene, Fluoranthene, Pyrene, Chrysene 등의 농도가 높게 나타났다. 하지만 이들 지점에 있어서는 고비점 화합물의 분포가 높았고, Dibenz(a,h)Anthracene을 제외한 모든 고비점 화합물들이 검출되었다. 특히, 용호 2지점의 경우는 고비점 화합물인 Benzo(b)Fluoranthene, Benzo(k)Fluoranthene 등의 농도가 부경대학교 2지점에 비해 높게 나타났으며, 이는 이 지점의 경우 발생원인 인근의 철강공장의 주풍에 가장 가까운 지점이며, 이로 인하여 고온의 연소 과정에 의해서 생성된 고비점 화합물들의 분포가 높게 나타난 것으로 사료된다.

4. 결 론

본 연구는 도심지역 토양 중 PAHs의 농도 수준 및 분포 특성을 파악하기 위하여 부산시 토양을 각 지역 배출원 특성별로 분류하여 시료를 채취 분석하였으며, 그 결과는 다음과 같다. 부산시 토양 중 PAHs의 농도는 지역에 따라 큰 차이가 있었으며, 농도 수준은 양정 지점(P)이 $5.93\mu\text{g/g}$ 으로 가장 높았고, 고정 발생원 근처의 부경대학교2 지점(V), 용호1(W), 중앙동 지점(O)의 농도 순서를 나타내었다. 농도가 가장 낮게 나타난 지점은 명지 지점(C)으로 $0.04\mu\text{g/g}$ 의 농도 수준으로 조사되었다. 발생원에 따른 농도 분포는 자동차 발생원 > 고정 발생원 > 공원지역 > 시외곽지역 순서의 농도 분포를 나타내었으며, 이는 도심지역 PAHs의 농도는 자동차에 기인한 영향이 큰 것으로 사료된다. 16종 PAHs 화합물의 Profile의 조사 결과, 저비점 물질인 Acenaphthylene, Acenaphthene, Fluorene 등은 검출되지 않았거나 아주 낮은 농도를 나타내었으며, PAHs 화합물의 Profile이 발생원에 따라 차이가 있었으며, 자동차의 영향을 주로 받는 지점은 Pyrene, Fluoranthene의 농도가 매우 높게 나타났으며, 고정발생원 부근 지역은 Phenanthrene, Fluoranthene, Pyrene 등의 농도가 높았으며, 고비점 화합물의 존재비가 자동차의 영향을 받는 지점에 비해 높게 나타났다. 시외곽 지점은 도심지역과

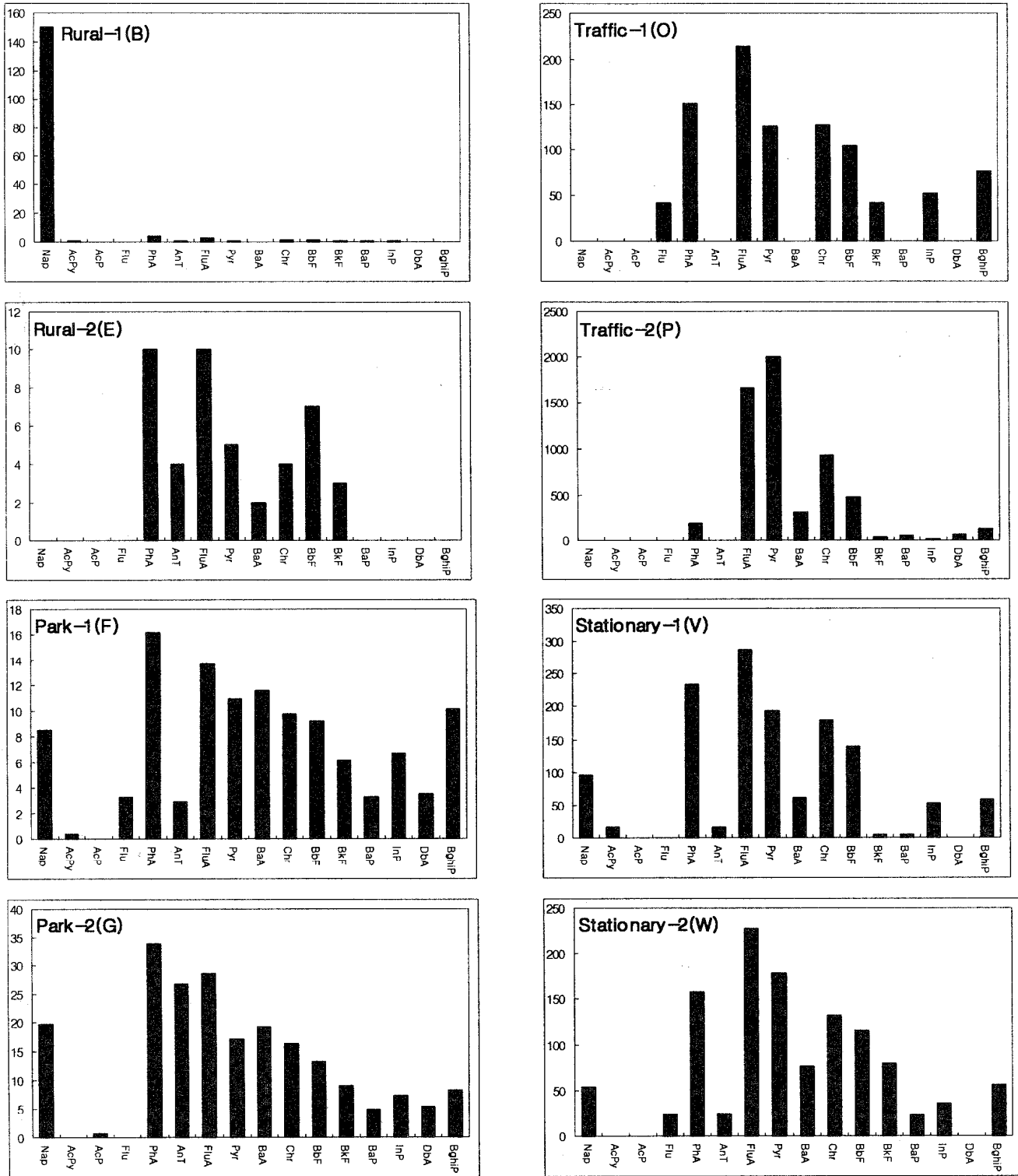


Fig. 4. Typical profiles of PAHs for source characteristics(ng/g).

는 다르게 저비점 화합물인 Naphthalene의 농도가 가장 높았으며, 중·고비점 화합물의 농도는 매우 낮게 나타났다. 공원지점의 경우는 중·고비점의 농도 분포가 높았으며, 이는 도심지 내에 위치하고 있어 자동차 등과 같은 배출원의 지속적인 영향에 의한 결과로 판단된다.

<감사의 글>

본 연구는 부경대학교 중점연구소지원 연구과제(기초과학연구소,1997)로 수행되었으며 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. Lee. M. L., Novotny N. and Bartle K. D., *Anal. Chem.*, 1976, 48, 1566-1572
2. Chander V., James M. L. and Sheldon K. F., *Environ. Sci. Technol.*, 1994, 28, 555-562
3. Crispin J. H., Peter J. C., Brian J. D., Vitoria B., Keith S. W., Peter H. J. and Kevin C. J., *Environ. Sci. Technol.*, 1994, 28, 2380-2386
4. Nasrin R. K., Peter A. S. and Thomas M. H., *Atmos. Environ.*, 1994, 29, 534-542
5. Roger W. and Hang L., *Environ. Sci. Technol.*, 1994, 28, 965-972
6. 松下秀鶴, 大氣汚染學會誌, 1989, 5·6, 418-429
7. Colomb D., Ryan D., Underhill J., Wade T. and Zemba S., *Atmos. Environ.*, 1997, 9, 1361-1368
8. Torben Nielsen, *Atmos. Environ.*, 1996, 30, 3481-3490
9. D. J. Smith, Roy M. Harrison, L. Luhana, Casimiro A. Pio, L. M. Castro, M. N. Tariq, S. Hayat and T. Quraishi, *Atmos. Environ.*, 1996, 30, 4031-4040