

창원시 토양 중 다환방향족탄화수소화합물(PAHs)의 농도수준 및 분포특성

김상조 · 정용현 · 옥 곤
부경대학교 지구환경과학부

Concentration Levels and Distribution Characteristics of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons(PAHs) at soil in Changwon City

Sang-Jo Kim, Yong-Hyun Chung and Gon Ok

Faculty of Earth Environmental Sciences, Pukyong National University Nam-gu Daeyeon-3dong 599-1, Pusan 608-737, Korea

This study was carried out to investigate the concentration levels and distribution characteristics of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons(PAHs) in soil samples in Changwon city. The samples were collected at 12 sites both industrial and residential area in September, 1999. The result indicated that there was the difference of PAHs concentration as followed local characteristics. Total concentration of 16 PAHs in soil ranged from 31.40 ng/g dry wt. to 835ng/g dry wt. for all sites. The concentrations of 16 PAHs at industrial area were higher than those of 16 PAHs at residential area. The result of 16 PAHs profile patterns indicated that lower compounds, especially, Naphthalene, Acenaphthylene, Acenaphthene, Fluorene were not detected or very low, but every sites have middle-higher compounds. This study could be convinced of the distribution characteristics of PAHs using multivariate statistic analysis, PCA and CA respectively.

Key words: Polycyclic Aromatic Hydrocarbons, industrial and residential area, Naphthalene, multivariate statistic analysis

1. 서 론

산업화와 고도의 경제성장에 따른 연료 소비의 증가로 인한 다량의 오염물의 배출로 인해 도심 지역에서의 환경오염에 대한 심각성이 지적되고 있다. 특히, 환경 중 잔류 시간이 길며, 그 독성 또한 강하여 더욱이 문제화되고 있는 잔류성 유기오염물질(Persistent Organic Pollutants, POPs) 중 다환방향족탄화수소(Polycyclic Aromatic Hydrocarbons, 이하 PAHs)는 현재 세계적 관심의 대상 물질이 되고 있다.

PAHs란 2개 이상의 벤젠링 구조를 가지는 방향족 탄화수소로서, 벤젠고리가 2개~4개인 물질은 기체나 고체에 흡착된 형태로, 5개 이상인 물질은 주로 고체에 흡착된 형태로 환경 중에 존재하게 된다. 구성 성분에 따라 200여 물질이 있지만, US EPA, NIOSH 등에서 관심을 가지는 대상 물질로는 17종, 또는 여기에 Benzo

(e)pyrene를 제외한 16종(EPA method 610)을 선정하고 있다¹⁾.

PAHs는 탄소와 수소를 포함하고 있는 유기물질의 불완전 연소과정 중에 주로 발생되며, 주요 배출원으로는 석탄, 석유 등과 같은 화석연료를 사용하는 가정난방, 발전소와 각종 산업시설²⁻⁴⁾ 등이 지적되고 있으며, 특히 자동차의 경우는 도시지역 PAHs의 주 발생원 중의 하나로 지적되어, 전체 대기 중 방출량의 36%를 차지하며 기타 알루미늄 제조업과 산불에 의한 발생량이 각각 17%, 가정난방, 발전소, 소각장 등이 각각 12%, 7%, 3%로 추정되고 있다^{5,6)}.

발생원으로부터 배출된 PAHs는 습식침적 과정인 강수 등에 의한 wash out과 rain out에 의해 토양이나 식생등으로 유입되며, 또한 건식침적 과정으로서 대기 중으로 방출되어 대기 수송·변환 과정 중 대기 부유분진에 흡착되거나, 가스상의 형태로 지표면으로 유입되

는 과정을 추정할 수가 있다⁷⁾.

따라서, 토양은 대기 중으로 배출된 오염물질의 최종 정착지로서 토양 중 PAHs 분석에 의한 대기로부터의 농도를 추정할 수 있으며⁸⁾, 나아가 인체에 대한 위해도 평가의 기초 자료로 활용할 수 있다.

본 연구의 목적은 공업단지와 주거단지가 서로 공존하는 창원시의 지역적 특성을 고려하여 채취된 토양 중 PAHs 농도 수준 및 분포 특성에 관한 연구결과를 보고하고자 한다.

2. 실험방법

2.1. 시료 채취

본 연구에 토양 중 PAHs의 농도수준 및 분포특성을 파악하기 위한 기초연구로서 실시하였다. 시료의 채취는 1999년 9월에 창원시의 지역적 특성을 고려하여 공단 지역에서 7지점, 주거 지역에서 5지점으로 총 12개 지점에서 30 cm × 30 cm × 5 cm의 크기로 시료를 채취하였다. 채취지점을 Fig. 1에 나타내었다.

2.2. 분석방법 및 조건

각 지점별로 채취한 토양 시료는 알루미늄 호일로 포장하여 실험실로 가져온 후 실온에서 충분히 건조하여 나무와 풀, 돌맹이 등을 제거한 뒤 막자사발과 채를 이용하여 250 μm이하로 토양입자를 균질화하였다. 균질화 한 토양 시료 일정량을 분취하여 무게를 측정 한 뒤, Toluene 200 ml를 사용하여 6시간 동안 환류 추출(Reflux extraction)하였다. 추출이 끝난 시료는 뜨거운 상태에서 필터링하여, Rotary evaporator(EYELA社)로 약 10 ml까지 농축하였다. 이 중 1 ml를 분취하여 PAHs 분석용 시료로 하였다. 시료 정제를 위해 시료

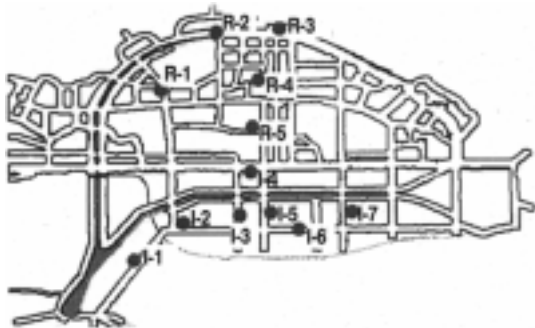


Fig. 1. The locations of each soil sampling site in Changwon city.

Table 1. Analytical Condition of HRGC/LRMS for PAHs

Items	Condition
GC/MS	GC-17A/MS-QP5050A
Column	HP-5 (30 m × 0.32 mm × 0.25 μm)
Oven	80°C(1min)→5°C/min→280°C(20min)
Carrier Gas	Helium, 1.2 ml/min
Injection Mode	Splitless
Ionization Mode	EI+
Injector Temp.	280°C
Transfer Temp.	280°C

2 ml에 n-Nonane 100 μl를 첨가한 후 실온에서 Toluene 냄새가 완전히 없어 질 때까지 질소(N₂) 가스를 불어 넣어서 농축한 후, n-Hexane으로 1 ml로 용매전환을 하였다. 용매 전환한 시료는 600°C에서 2시간 활성화한 실리카겔 칼럼을 이용하여 정제하였다. 용출은 1st fraction은 n-Hexane 6 ml로 용출하였고, 2nd fraction은 10% CH₂Cl₂/n-Hexane 50 ml로 용출시켰으며, 2nd fraction 용출물을 Rotary evaporator로 농축한 후, 최종 농축량 100 μl로 표선하여 HRGC/LRMS-SIM (Selected Ion Monitoring)으로 분석하였으며, 사용한 칼럼은 HP-5(30 m × 0.32 mm × 0.25 μm)이다. Table 1에는 기기분석 조건을 나타내었다⁹⁾.

3. 결과 및 고찰

3.1. 지역별 PAHs의 농도수준비교

본 연구에서 얻어진 창원시 12개 지점에서 채취된 토양 중 총 16종 PAHs의 농도와 현재 IARC에서 발암 관련화합물로 간주하고 있는 6종 PAHs의 농도를 Table 2에 나타내었다.

먼저, 공업 지역에서의 농도수준을 보면, I-2지점이 835.29ng/g dry wt.으로 가장 높은 농도를 나타내었으며, 전체적으로 I-1, 2, 3지점의 PAHs 농도가 높은 것으로 나타났는데 이는 이 지점들은 공단 내에서도 철강 및 금속공업지역이 밀집하였으며, 공단 내에서도 교통량이 많은 이유에 기인한 것으로 사료되었다. 하지만, 이 농도수준은 부산시에서 조사된 PAHs 연구결과에서 자동차의 영향을 많이 받는 지역의 농도 0.94~5.83 ug/g에 비해서는 낮은 농도이었다⁸⁾. 그리고 I-5지점은 공단 내에서도 69.01 ng/g dry wt.으로 가장 낮은 농도를 나타내었으며, 이 농도수준은 주거 지역과 비슷한 수준인 것으로 나타났다. 그리고 IARC에서 보고한 16종 PAHs 화합물 중 발암가능성을 가진 6종의 PAHs

Table 2. Concentration levels of PAHs at each sampling site in Changwon (unit:ng/g dry wt.).

16 PAHs		Industrial area						Residential area					
		I-1	I-2	I-3	I-4	I-5	I-6	I-7	R-1	R-2	R-3	R-4	R-5
Napthalene	NaP	0.16	0.20	0.21	0.50	0.10	0.12	N.D.	0.17	0.12	N.D.	0.49	0.24
Acenaphthylene	AcPy	0.19	0.86	2.88	0.11	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
Acenaphthene	AcP	1.16	5.74	11.67	0.35	0.56	0.27	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
Fluorene	Flu	2.03	7.08	15.90	0.83	1.38	1.19	0.23	0.20	N.D.	0.35	N.D.	0.52
Phenanthrene	PhA	42.10	76.70	148.10	19.90	18.21	23.12	7.82	7.95	1.35	6.60	3.97	8.73
Anthracene	AnT	0.65	3.57	14.12	N.D.	N.D.	0.74	N.D.	0.18	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
Fluoranthene	FluA	53.28	125.80	55.55	20.78	10.77	29.29	10.12	10.59	1.16	10.32	6.00	11.54
Pyrene	Pyr	49.98	109.13	51.53	20.64	8.19	29.59	9.72	11.83	1.17	10.27	4.08	10.00
Benzo(a)anthracene	B(a)A	20.95	50.51	17.77	3.94	1.20	8.82	2.27	2.91	0.16	1.44	0.40	0.58
Chrysene	Chr	36.41	73.82	32.16	16.75	7.48	19.73	9.59	9.22	1.60	7.87	5.49	9.33
Benzo(b)fluoranthene	B(b)F	41.81	86.92	33.53	13.05	7.72	18.64	10.22	8.87	1.88	7.67	4.41	8.27
Benzo(k)fluoranthene	B(k)F	22.24	81.97	13.15	5.54	2.97	8.03	3.25	3.27	1.14	2.78	1.91	2.68
Benzo(a)pyrene	B(a)P	12.12	53.51	16.02	2.24	0.01	7.64	1.84	2.10	N.D.	0.73	N.D.	0.00
Indeno(1,2,3-c,d)pyrene	InP	27.58	60.21	19.89	7.72	3.84	12.06	4.64	5.54	0.91	4.47	2.03	4.12
Dibenzo(a,h)anthracene	dB(ah)A	4.15	8.53	2.72	0.87	0.30	1.66	0.54	0.66	0.09	0.36	0.23	0.37
Benzo(g,h,i)perylene	B(ghi)P	43.88	90.73	43.48	21.50	6.28	27.66	11.23	14.49	1.33	10.50	2.39	7.87
Σ PAH _{CARC}		128.86	341.65	103.09	33.36	16.04	56.85	22.76	23.36	4.19	17.44	8.99	16.03
Σ PAHs		358.69	835.29	478.71	134.73	69.01	188.56	71.47	77.98	10.90	63.36	31.40	64.26

Σ PAH_{CARC}: B(a)A+B(b)F+B(k)F+B(a)P+InP+dB(ah)A (IARC probable and possible human carcinogens).

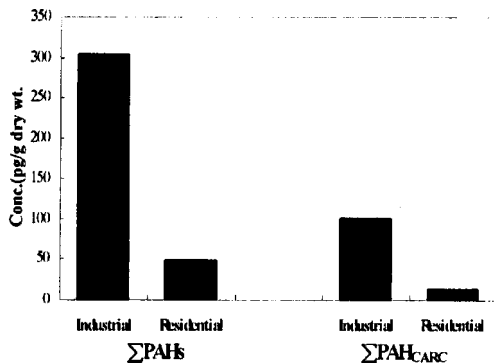


Fig. 2. Comparison of Σ PAHs and Σ PAH_{CARC} concentration at industrial and residential area.

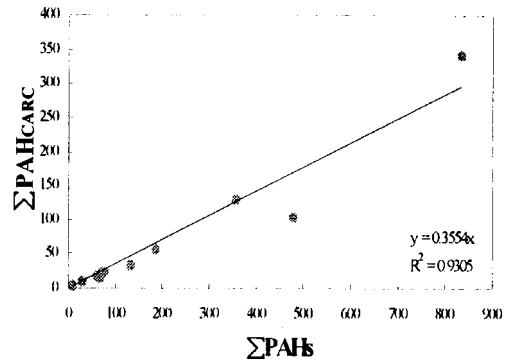


Fig. 3. Correlation for Σ PAHs and Σ PAH_{CARC} concentration at each sampling site.

농도 또한 I-2지점이 가장 높고 I-5지점이 가장 낮은 것으로 나타났다. Σ PAHs 농도에 대한 Σ PAH_{CARC} 농도가 차지하는 범위는 평균 32.89%인 것으로 나타났다. 공업지역에서의 평균 Σ PAHs와 Σ PAH_{CARC}는 305.21, 100.37 ng/g dry wt.으로 각각 나타났다(Fig. 2)

주거 지역의 경우 R-1지점이 77.98 ng/g dry wt.으로 가장 높았으며, R-2지점은 10.90 ng/g dry wt.으로 가장 낮은 것으로 나타났다. Σ PAH_{CARC} 농도 또한 같은 순으로 나타났으며, Σ PAHs 농도에 대한 분포비는 28.24%로서 공업지역과 비슷한 분포비를 보였다. 주거지역

에서의 평균 Σ PAHs와 Σ PAH_{CARC}는 49.58, 14.00 ng/g dry wt.으로 각각 나타났다(Fig. 2). 이러한 Σ PAHs와 Σ PAH_{CARC} 사이의 상관관계는 Fig. 3에서 알 수 있듯이 뚜렷한 양의 상관을 나타내는 것으로 나타났다.

3.2. 지역별 PAHs 분포 특성

PAHs 화합물 중 벤젠고리를 2~3개 가지고 있는 저비점 화합물들, Napthalene, Acenaphthylene, Acenaphthene, Fluorene 등은 공업지역과 주거지역의 전체 체

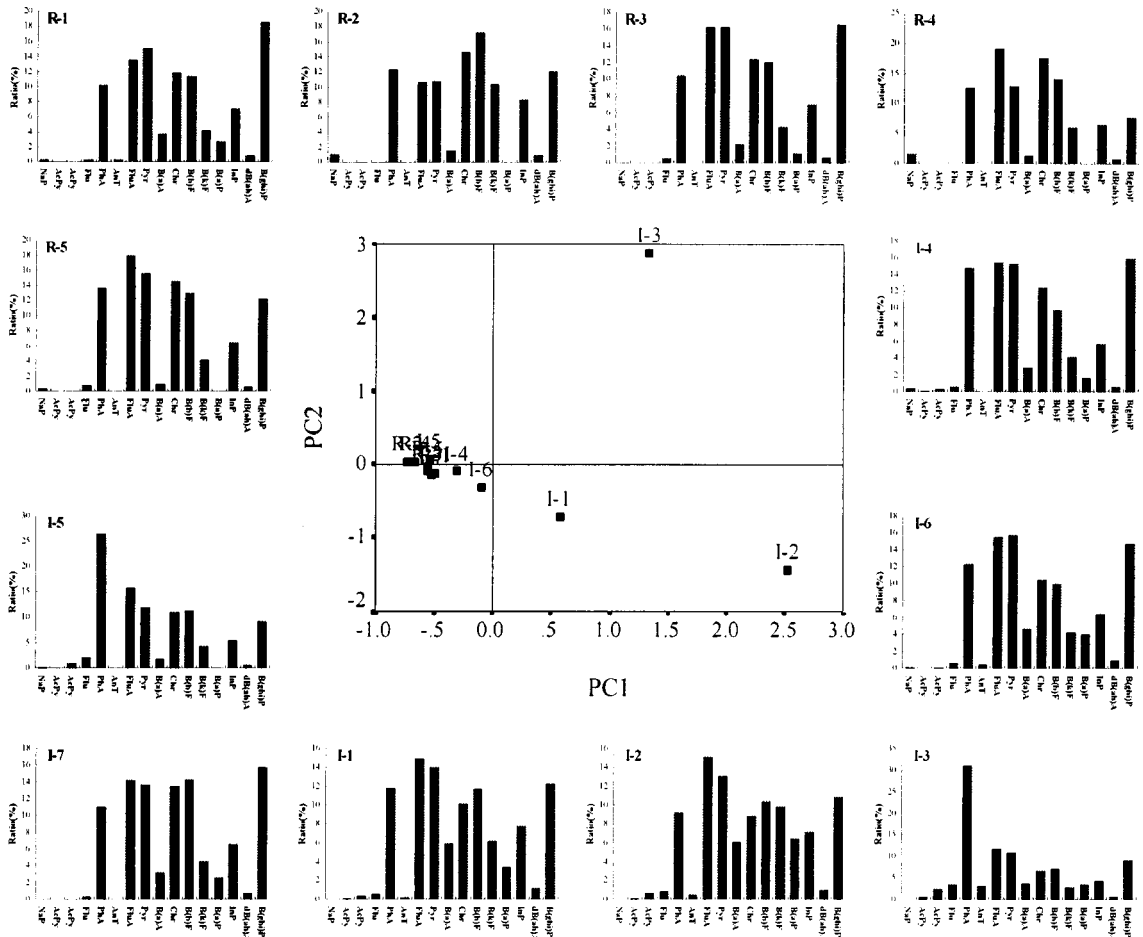


Fig. 4. Plot of first two principal components and profiles of 16 PAHs at each sampling site.

취지점에서 검출되지 않았거나 또는 아주 낮은 농도를 나타내었다. 이에 대한 PAHs 화합물의 ΣPAHs에 대한 분포비를 Fig. 4에 각각 나타내었다. 그리고 중·고비점 화합물은 모두 검출되었으며, 특히 공업지역(I)이 주거지역(R)보다 고비점화합물(벤젠고리 5개 이상)의 분포가 많음을 알 수 있었다. 하지만 많은 채취지점별 화합물들의 분포비를 직접적으로 비교분석하기에는 그 객관성이 부족함을 알 수 있다. 따라서 이러한 문제점을 극복하기 위한 방법으로 다변량 통계분석법(multivariate statistic analysis) 중 주성분 분석법(principle component analysis)과 군집 분석법(cluster analysis)이 많이 사용되고 있다^(10,11). 본 연구를 위해 사용한 통계분석 프로그램으로는 SPSS 10.0 for Windows를 사용하였다.

주성분분석법으로 산출된 결과를 Fig. 4의 가운데에 나타내었다. Fig. 4에서 보면, I-1, 2, 3 지점을 제외하고, 크게 한 무리로 모여 있는 것을 확인할 수 있다.

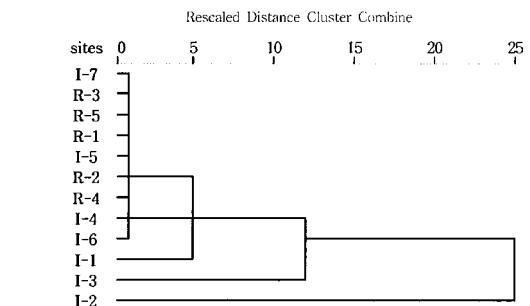


Fig. 5. Dendrogram of PAHs at each site.

여기서 I-1, 2, 3지역은 공단 내에서도 높은 농도수준인 곳이다. 공단 내 지점들이 전부 한 집단으로 모여 있지 않는 것과 I-1, 2, 3지점들도 plot상에서 서로 흩어져 있다는 것은 공단 내에서도 서로 다른 배출원의 영향을 받고 있다는 것으로 판단되며, 몇몇 공단 내 지점과

함께 주거지역의 모든 지점이 한 집단으로 모여 있다는 것은 공단으로부터 주거지역으로의 배출 기여에 따른 결과인 것으로 판단된다. 이는 군집 분석법에 따른 결과에서도 마찬가지로의 결과를 얻을 수 있었다(Fig. 5). 이러한 결과를 통해 각 지점별 PAHs 분포비 그래프에서 중·고비점 화합물의 분포비에 따른 차이에서 오는 결과인 것임을 확인할 수 있다.

4. 결 론

본 연구는 창원시의 지역적 특성을 고려하여 채취된 토양 중 PAHs 농도 수준 및 분포 특성을 파악하기 위하여, 총 12개 지점에서 채취된 토양 시료를 분석하였으며, 그 결과는 다음과 같다. 공업 지역에서의 농도 수준을 보면, I-2지점이 835.29 ng/g dry wt.으로 가장 높은 농도를 나타내었으며, I-5지점은 공단 내에서도 69.01 ng/g dry wt.으로 가장 낮은 농도를 나타내어, 이 농도수준은 주거 지역과 비슷한 수준인 것으로 나타났다. 주거 지역의 경우 R-1지점이 77.98 ng/g dry wt.으로 가장 높았으며, R-2지점은 10.90 ng/g dry wt.으로 가장 낮은 것으로 나타났다. 그리고 IARC에서 보고한 16종 PAHs 화합물 중 발암가능성을 가진 6종의 PAHs 농도에 대한 $\Sigma\text{PAH}_{\text{CARC}}$ 농도가 차지하는 범위는 공단에서 평균 32.89%, 주거지에서 평균 28.24%인 것으로 나타났다. 이러한 ΣPAHs 와 $\Sigma\text{PAH}_{\text{CARC}}$ 사이의 상관성 조사에서는 뚜렷한 양의 상관을 나타내는 것으로 나타났다. 16종 PAHs 화합물의 분포비 조사결과에서는 저비점 물질인 Napthalene, Acenphthylene, Acenaphthene, Fluorene 등은 검출되지 않았거나 아주 낮은 농도를 나타내었으며, 전반적으로 중·고비점 화합물의 분포가 많은 것으로 나타났다. 각 지점별 PAHs 화합물

의 분포비는 공단지역과 주거지역에서 몇몇 지점과는 차이를 보였으나, 일부 지점들간의 유사성을 확인할 수 있었으며, 또한 이를 통계분석 기법으로 증명 할 수 있었다. 또한 이러한 통계분석법이 이들 환경오염물질의 분포특성 파악을 위한 하나의 방법으로서 유용함을 확인할 수 있었다.

참고문헌

- 1) International Agency for Research on Cancer. IARC, *Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans*. 1991, 43-53.
- 2) M. L. Lee, N. Novotny, and K. D. Bartle, *Anal. Chem.*, 1976, 48, 1566-1572.
- 3) V. Chander, M. L. James, and K. F. Sheldon, *Environ. Sci. Technol.*, 1994, 28, 555-562.
- 4) J. H. Crispin, J. C. Peter, J. D. Brian, B. Vitoria, S. W. Keith, H. J. Peter, and C. J. Kevin, *Environ. Sci. Technol.*, 1994, 28, 2380-2386.
- 5) R. K. Nasrin, A. S. Peter, and M. H. Thomas, *Atmos. Environ.*, 1994, 29, 534-542.
- 6) W. Roger, and L. Hang, *Environ. Sci. Technol.*, 1994, 28, 965-972.
- 7) D. Colomb, D. Ryan, J. Underhill, T. Wade, and S. Zemba, *Atmos. Environ.*, 1997, 9, 1361-1368.
- 8) 옥 곤, 지성희, 문효방, 양한섭, *한국환경분석학회지*, 1998, 1(3), 257-263.
- 9) 옥 곤, 석현진, 지성희, 문효방, 이협희, *한국환경분석학회지*, 1998, 1(1), 33-40.
- 10) H. Hagenmaier, C. Lindig, and J. She, *Chemosphere*, 1994, 29, 2163-2174.
- 11) H. Fiedler, C. Lau, L. O. Kjeller, and C. Rappe, *Chemosphere*, 1996, 32, 421-432.