

## 부산지역 다매체 육상환경 중 다환방향족탄화수소의 분포특성

김기용<sup>1</sup> · 김언정<sup>1,2</sup> · 정태욱<sup>3</sup> · 최성득<sup>4</sup> · 오정은<sup>1,†</sup>

<sup>1</sup>부산대학교 사회환경시스템공학부 환경공학전공, <sup>2</sup>한국과학기술연구원 환경복지연구단,

<sup>3</sup>부산보건환경연구원 환경연구부 수질분석과, <sup>4</sup>울산과학기술대학교 도시환경공학부

### Distribution Characteristics of PAHs in the Multimedia of the Terrestrial Environmental in Busan

Ki Yong Kim<sup>1</sup>, Un-Jung Kim<sup>1,2</sup>, Tae-Uk Jung<sup>3</sup>, Sung-Deuk Choi<sup>4</sup>, and Jeong-Eun Oh<sup>1,†</sup>

<sup>1</sup>Department of Civil and Environmental Engineering, Pusan National University, Busan 609-735, Korea

<sup>2</sup>Center for Environment, Health and Welfare Research, Korea Institute of Science and Technology, Seoul, 136-791, Korea

<sup>3</sup>Busan Metropolitan City Institute of Health & Environment, Busan, 616-110, Korea

<sup>4</sup>School of Urban and Environmental Engineering, Ulsan National Institute of Science and Technology (UNIST), Ulsan, 689-798, Korea

Received April 17, 2015/Revised May 27, 2015/Accepted June 20, 2015

In this research, 16 US-EPA priority PAHs were analyzed to identify their concentrations and congener distribution profiles of various media in Busan. Samples were collected from the major terrestrial media: fresh-water (18 points), soil (20 points), and pine needle (12 points). The levels of  $\Sigma_{16}$ PAHs in soil, water, and pine needle samples ranged from 0.027 to 2,071  $\mu\text{g}/\text{kg dw}$  (mean: 113.9  $\mu\text{g}/\text{kg dw}$ ), 25.1 to 2,665  $\text{ng}/\text{L}$  (mean: 201  $\text{ng}/\text{L}$ ), and 0.680 to 87.05  $\mu\text{g}/\text{kg}$  (mean: 9.981  $\mu\text{g}/\text{kg}$ ), respectively. Different levels and patterns of PAHs were observed with the land use of sampling sites. PAH profiles were compared by principal component analysis (PCA) and diagnostic ratios to observe the influences of various pollution sources. Heavily contaminated sites were directly influenced by different pollution sources. For example, more contaminated soil samples had petrogenic PAHs mostly, whereas highly contaminated pine needle samples contained pyrogenic PAHs. This research could give useful basic data and appropriate analysis procedures of multimedia for probabilistic exposure assessment of organic pollutants in Korea.

**Key words:** PAHs, POPs, Busan, Multimedia

## 1. 서 론

산업화에 따른 환경오염은 지역과 국가를 초월하여 전 지구적 문제로 대두되고 있으며, 우리나라는 주로 중화학 공업 중심의 경제 개발로 인해 환경오염이 발생하였다. 화석연료의 사용으로 배출되는 유해대기오염물질(hazardous air pollutant: HAP)은 환경 중 농도수준은 낮으나 독성과 유해성이 높아 기존에 잘 알려진 대기오염물질에 비해 적은 양으로도 인체에 영향을 크게 미칠 수 있다. 특히, 다환방향족탄화수소(Polycyclic Aro-

matic Hydrocarbons: PAHs)는 다양한 환경매체에서 검출되고 발암성이 있는 것으로 알려졌다.

미국 환경보호청(US environmental protection agency: US EPA)은 검출빈도와 유해성을 고려하여 16종 PAHs를 우선 대상물질로 선정했으며, 세계보건기구(world health organization: WHO)는 33종(31개 PAHs와 2개 알킬유도체)을 선정하여 관리하고 있다.<sup>1-3)</sup> US EPA는 6개 세부 분과, 4개 국가센터, 14개 연구시설을 통해 PAHs의 통합 오염관리를 위한 다매체, 다경로, 다수용체 위해성평가를 수행하고 있다.<sup>3,4)</sup> 반면, 우리나라에서

<sup>†</sup>To whom correspondence should be addressed.

는 PAHs의 다매체 오염특성 조사와 배출원 영향에 대한 종합적인 평가가 미흡하며, 이에 근거한 종합 관리체계가 상대적으로 미약하다.

PAHs는 벤젠 고리의 수(혹은 분자량)이 작을수록 기체상과 용존상에 주로 잔류하고 분자량이 클수록(벤젠 고리 5개 이상) 입자상에 흡착하여 존재하며,<sup>5)</sup> 다양한 물리화학적 특성과 발생원에 따라 농도수준과 분포가 다르게 나타난다. 그러므로 수용체(receptor)가 노출될 수 있는 모든 경로의 매체를 조사하는 것은 통합오염 관리의 필수적인 요소이다.<sup>6)</sup>

우리나라에서는 공단과 도심지역의 대기과 토양에서 PAHs 오염도가 비교적 높은 것으로 알려졌으며, 주요 배출원은 산업공정과 자동차 등의 연소과정으로 파악되었다.<sup>1,7,8)</sup> 그러나 다매체(토양, 식생, 담수) 동시 조사를 통한 지역 특성별 PAHs 분포와 발생원 조사는 부족한 실정이다. 따라서 본 연구에서는 산업, 주거, 산림 지역이 함께 분포되어 있는 부산지역을 연구대상지역으로 선정하여 PAHs의 다매체 환경에서의 농도와 분포를 종합적으로 평가하고자 하였다. 이를 위해 토양, 담수, 식생 시료를 동시에 채취하였으며, 진단비(diag-

nosis ratio)와 주성분 분석(principal component analysis: PCA)을 사용하여 PAHs 오염원 특성도 파악하였다.

## 2. 재료 및 방법

### 2.1. 시료채취

육상환경의 주요 매체인 담수, 토양, 식생시료를 채취하여 PAHs 모니터링을 실시하였다. 시료채취는 2010년 12월 9일부터 24일까지 수행하였다. 담수 채취지점은 부산 내 주요 하천을 중심으로 선정하였으며, 낙동강 합류점 3개소, 서낙동강 3개소, 수영강 2개소, 온천천 2개소, 기타 지천 10개소를 포함하여 총 18지점을 선정하였다. 토양시료는 토지 이용도에 따라 도심, 주거, 상업, 농경, 공업지역으로 구분하여 용도 지역이 고르게 분포되도록 각 지역의 대표지점을 선정하여, 학교용지(3지점), 도로(1지점), 공장용지(1지점), 공원(6지점), 철도용지(1지점), 잡종지(6지점), 대지(2지점)에서 채취하였다. 식생시료는 토양시료 채취지점 인근에서 채취되었다(Fig. 1).

담수시료는 해당지점에 대해 단순채취(grab sampling)

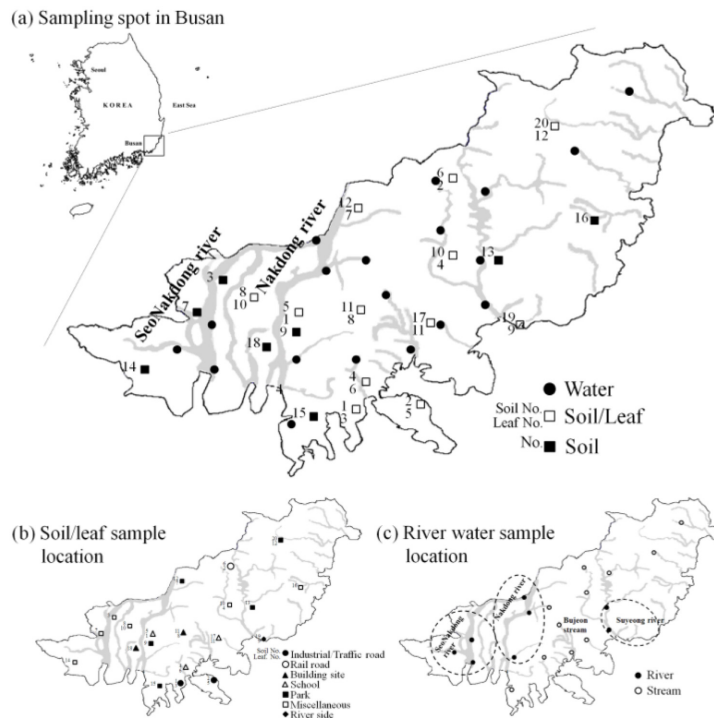


Fig. 1. Map of (a) overall sampling spots in Busan, (b) soil and pine needle sampling locations, and (c) river water sample locations.p

방식을 사용하여 해당지점에서 2 L 이상의 시료를 채취하였으며, 유리섬유여과지(GF/C, 0.45  $\mu\text{m}$ )를 이용하여 부유물질을 제거하였다. 토양시료의 경우, 주변영향을 받지 않은 지점의 토양표면으로부터 3~5 cm 깊이의 토양을 채취하여 500 mL 갈색병에 담은 후 100 mesh 체로 걸러 -20°C에서 보관하였다. 식생시료로는 곶솔(*Pinus thunbergii*)을 선택하였으며, 1.5 m 이상의 높이에 위치한 나뭇가지와 잎을 함께 채취하고, 잎을 선별하여 플라스틱 용기에 담아 -20°C에서 보관하였다.

## 2.2. 기기분석

토양과 식생시료는 동결건조 후 각각 건중량 10 g과 15 g을 가속추출용매장치(ASE300, Dionex, USA)를 이용하여 각각 아세톤/헥산(1:1, v/v)과 디클로로메탄/헥산(1:1, v/v)으로 추출하고, 실리카 칼럼으로 정제하였다. 담수시료는 고체상 추출법(SPE-DEX 4790, Horizon, USA)을 이용하였고, 500 mL의 담수시료를 추출 디스크(50 mm Atlantic C18 extraction disks, Horizon, Salem, NH, USA)를 사용하여 추출정제하였다(Table 1). 디스크는 디클로로메탄(1분)과 아세톤(1분), 증류수(1분 30초)로 활성화시킨 후 사용하였으며, 시료 500 mL를 디스크에 흘려준 후, 디스크의 수분을 제거하기 위해 30분간 건조한 다음 아세톤(3분)과 디클로로메탄(3분)으로 분석대상물질을 용출시켰다. 정제 시료의 PAHs 분석을 위하여 가스크로마토그래프/질량선택검출기(6890 GC/5973 MSD, Agilent, USA)를 사용하였으며, 기기 분석 조건은 Table 2에 나타내었다.

본 연구에서는 US EPA에서 선정된 16종 PAHs인 naphthalene (Naph), acenaphthylene (AcPy), acenaphthene (Acp), fluorene (Flu), phenanthrene (Phen), anthracene (Ant), fluoranthene (Flt), pyrene (Pyr),

**Table 2.** GC/MSD operation conditions for PAH analysis

Items	Conditions
GC/MSD	Agilent 6890GC/5973MSD
Column	HP5-MS (30 m $\times$ 0.25 mm $\times$ 0.25 $\mu\text{m}$ )
Oven	70°C (4 min) $\rightarrow$ 10°C/min $\rightarrow$ 310°C (3 min)
Carrier Gas	Helium 1.0 mL/min
Injection Mode	Splitless
Injector	250°C
Ion Source	250°C

benzo(a)anthracene (BaA), chrysene (Chry), benzo(b+k)anthracene (Bbka), benzo(a)pyrene (BaP), indeno(1,2,3-c,d)pyrene (Ind123), dibenzo(a,h)anthracene (DahA), benzo(g,h,i)perylene (BghiP)을 분석대상 물질로 선정하였다.

수분제거를 위해 무수황산나트륨(Wako, Tokyo, Japan) 특급시약을 사용하였으며, 유기용매(*n*-Hexane, dichloromethane, acetone, J.T. Baker, Philipsberg, USA)는 잔류농약 분석용을 사용하였다. PAHs 정량용 내부표준물질(Naph-d8, Acp-d10, Phen-d10, Chry-d12, perylene-d12 (Per-d12))과 실린지 첨가용 내부표준물질(p-terphenyl-d14)은 Accustandard사(New Heaven, CT, USA)에서 구입하였다.

## 2.3. 정도관리

정량한계는 신호 대 잡음비(SN ratio) 10으로 정의하였으며, 정량한계 이하의 농도는 1/2 정량한계로 대체하여 통계처리에 사용하였다. 토양시료에서 Naph (0.01  $\mu\text{g}/\text{kg}$ )과 DahA (0.05  $\mu\text{g}/\text{kg}$ )을 제외한 나머지 물질은 0.03  $\mu\text{g}/\text{kg}$ , 담수시료에서 Naph과 BghiP (5 ng/L)을 제외한 물질은 1 ng/L, 식생시료에서 Naph (0.1  $\mu\text{g}/\text{kg}$ ), Acp,

**Table 1.** ASE extraction conditions of soil and pine needle samples

Sample weight	Soil	Pine needle
	10 g dry weight	15 g dry weight
Pressure	2,000 psi	2,000 psi
Temperature	140°C	Temp. 1 : 40°C Temp. 2 : 120°C
Extraction condition	Preheating time	5 min
	Heating time	5 min
	Static time	5 min
	Cycle	2
	Flush volume	60%
	Purge time	120 sec
Extraction solvent	Ac:Hx = 1:1	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> :Hx = 1:1

Phen, BbkA, DahA, BghiP (0.01  $\mu\text{g}/\text{kg}$ )을 제외한 나머지 물질은 0.05  $\mu\text{g}/\text{kg}$ 을 적용하였다. 정도관리를 위하여 현장 바탕시료, 운반 바탕시료, 실험실 바탕시료를 분석하였으며, 분석대상물질 대부분은 정량한계 미만으로 나타났으며 일부 지점에서 Naph이 검출되었다.

내부표준물질에 대한 회수율은 다음과 같았다: 토양시료(Naph-d8: 70.5 $\pm$ 9.0%, Acp-d10: 93.8 $\pm$ 20.0%, Phen-d10: 94.5 $\pm$ 19.3%, Chry-d12: 92.9 $\pm$ 16.3%, perylene-d12: 93.7 $\pm$ 19.1%), 식생시료(Naph-d8: 67.9 $\pm$ 7.8%, Acp-d10: 94.5 $\pm$ 12.8%, Phen-d10: 96.6 $\pm$ 13.1%, Chry-d12: 99.2 $\pm$ 18.4%, Per-d12: 93.0 $\pm$ 15.6%), 담수시료(Naph-d8: 70.8 $\pm$ 7.5%, Acp-d10: 97.2 $\pm$ 15.6%, Phen-d10: 94.2 $\pm$ 17.8%, Chry-d12: 92.0 $\pm$ 16.3%, Per-d12: 95.4 $\pm$ 45.9%). 검량선 결정계수( $R^2$ )는 0.999 이상을 만족하였으며, 12시간마다 중간 농도의 표준물질을 주입했을 때 20% 미만의 변화를 보였다.

## 2.4. 통계처리

PAHs의 발생원과 매체 내 분포, 매체 간 분포를 확인하기 위하여 주성분 분석(principle component analysis: PCA)을 사용하였다. 주성분 분석은 많은 변수들을 유사한 항목끼리 모아 차원을 축소하는 요인분석의 일종으로, 본 연구와 같이 다양한 물질의 분포특성과 배출원 영향을 파악하기 위해 자주 사용하는 다변량 통계기법이다.<sup>9)</sup> 통계적인 편향을 제거하기 위해 정량한계 미만의 농도값은 각 매체와 물질별 1/2 정량한계로 대체하였고, 개별물질의 농도를 Z 점수로 표준화하여 분석하였다. 16종 PAHs 중에서 검출빈도가 40% 이상인 7종(Ant, BaA, Flu, Flt, Naph, Phen, Pyr)을 대상으로 주성분 분석을 실시하였다. 모든 통계분석은 SPSS 20.0 (SPSS Inc., USA)을 이용하여 수행하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. 매체별 PAHs 농도수준

각 환경매체에서 얻어진 16종 PAHs 농도수준을 Fig. 2에 나타내었으며 부산의 전반적인 PAHs 오염도를 확인하기 위하여 매체별로 검출된 PAHs의 농도수준을 국내의 선행 연구 결과와 비교하였다.

토양 중 PAHs 농도는 0.027~2,071  $\mu\text{g}/\text{kg}$  dw(평균: 113.9  $\mu\text{g}/\text{kg}$  dw) 범위로 나타났으며, 16종 PAH 총 농도 수준을 과거 국외 연구결과와 비교하였을 때, 영국(42~11,200  $\mu\text{g}/\text{kg}$  dw, 15종 PAHs)과 노르웨이(8.6~

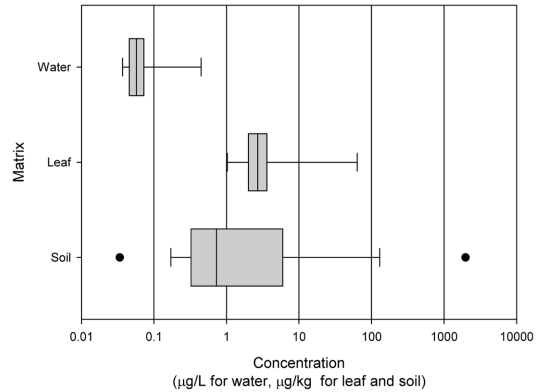


Fig. 2. Ranges of total PAH concentrations ( $\Sigma_{16}$ PAHs) in different types of samples collected in Busan.

1,050  $\mu\text{g}/\text{kg}$  dw, 15종 PAHs),<sup>10)</sup> 프랑스(450~5,650  $\mu\text{g}/\text{kg}$  dw)<sup>11)</sup>와 비슷하거나 약간 낮은 수준을 보였으며, 비교적 낮은 농도수준을 보인 코스타리카(1.1~36  $\mu\text{g}/\text{kg}$  dw)<sup>12)</sup>와 캐나다(2~789  $\mu\text{g}/\text{kg}$  dw)<sup>13)</sup>에 비해 다소 높게 나타났다. 2004년에 보고된 광양만 퇴적토에서의 PAHs의 농도(36~22,699  $\mu\text{g}/\text{kg}$  dw, 평균 2,211  $\mu\text{g}/\text{kg}$  dw)와 비교해서 20배 가량 낮게 검출되었다.<sup>14)</sup> 일부 고농도 검출 지역(기업대지와 철도용지 등)을 제외한 나머지 지역의 농도 수준은 캐나다 산간지역, 국내 거주 지역, 비오염지역 등에 비해 비슷하거나 낮은 수준을 보였다.<sup>12)</sup> 국내 선행연구 결과와 비교했을 때, 도로, 공단, 매립장 등 PAHs 배출원 근처에서 측정된 농도(13~5,930  $\mu\text{g}/\text{kg}$  dw)에 비하여 낮은 수준을 보였으며,<sup>15,16)</sup> 일반지역에서 조사한 대구(82.6~513  $\mu\text{g}/\text{kg}$  dw), 제주도(21.70~264.2  $\mu\text{g}/\text{kg}$  dw) 16종 PAHs 농도수준과 비슷한 수준을 보였다.<sup>17,18)</sup> Wilcke에 따르면 자연적으로 발생하는 PAHs의 토양 중 농도수준은 1~10  $\mu\text{g}/\text{kg}$  수준을 나타내는데,<sup>19)</sup> 이는 본 연구에서 오염원으로 예상되는 지점 근처에서 채취한 시료(차고지, 공장부지)를 제외한 나머지 지역의 농도 수준(11  $\mu\text{g}/\text{kg}$  dw)과 비교하였을 때 부산 지역 토양의 PAHs 오염수준은 자연적으로 존재하는 수준인 것으로 판단된다.<sup>15,17,18)</sup> 또한, 부산 지역 모든 토양 시료에서 확인된 PAHs 농도는 미국해양대기청(national oceanic and atmospheric administration: NOAA)에서 규정하고 있는 퇴적물 권고기준(effect range low: ERL, 4,022  $\mu\text{g}/\text{kg}$  dw)보다 낮게 검출되었다.

담수시료(용존상)에서의 PAHs 농도는 25.1~2,665 ng/L(평균: 201 ng/L, 부전천 제외 평균: 55 ng/L)까지

나타났으며 부전천에서 특히 높게 나타났다. 미국 미시간주(평균: 9 ng/L, 26종 PAHs),<sup>20)</sup> 미국 미시시피강(6~69 ng/L),<sup>21)</sup> 호주(5~12 ng/L)<sup>22)</sup>에서 측정된 담수 중 PAHs 농도에 비하여 높은 수준을 보였지만 중국(70~9,663 ng/L, 10~15종 PAHs)에 비해 상당히 낮은 수준으로 측정되었다.<sup>23,24)</sup> 국내 연구결과와 비교해 보았을 때, 진해(10~128 ng/L),<sup>25)</sup> 한강(11~230 ng/L),<sup>26)</sup> 울산(10~251 ng/L, 15종 PAH),<sup>27,28)</sup> 시화호(16~90 ng/L)<sup>29)</sup> 등에 비해 높은 수준으로 나타났으며, 국내 담수에서 다빈도로 검출되는 것으로 알려진 Flu와 Phen은 부산 담수시료에서는 많이 검출되지 않았다.

식생시료(잎)에서의 PAH 농도는 0.680~87.051  $\mu\text{g}/\text{kg}$  (평균: 9.981  $\mu\text{g}/\text{kg}$ )로 나타났으며, 중국(66~1,650  $\mu\text{g}/\text{kg}$ , 14종 PAH),<sup>30)</sup> 포르투갈(221~1,552  $\mu\text{g}/\text{kg}$ ),<sup>31)</sup> 이탈리아(10~817  $\mu\text{g}/\text{kg}$ , 9종 PAHs)<sup>32)</sup>와 비교하였을 때 평균 20~70배 가량 낮은 결과를 보였다. 식생시료 중 PAHs의 농도는 국내 3개 도시(평택, 안성, 진천)에서 분석한 식생시료 분석결과(39~78  $\mu\text{g}/\text{kg}$ , 평균: 57  $\mu\text{g}/\text{kg}$ )와 비교하여 약 6배 가량 낮은 수준으로 분석되었으며, 이는 부산지역의 위치적 특성과 해풍에 의해 영향을 받은 것으로 판단된다. 과거 국내 연구 중 고농도 지역에서 높은 비율의 Phen, Flt, Pyr, Chry이 분석되는 결과와 동일한 결과가 부산지역 고농도 지역에서도 분석되었다.<sup>33)</sup>

### 3.2. 매체별 PAHs 분포 특성

#### 3.2.1. 매체 내 용지별 분포특성

토양 중 16종 PAHs 농도수준은 시료채취 지점에 따라 현저한 차이를 보였으며 차고지(잡종지)와 기업(대지)관련 지역에서 특히 높게 나타났다(Fig. 3). PAH 분포를 살펴보면 대개 Pyr과 Flt이 높은 비율로 검출되었으며, 저분자 화합물인 AcPy, Flt, Phen 등이 일부 지

역을 제외하고 유사한 비율로 검출되었다. 고농도 지점인 차고지(Flu 비율: 79.4%)와 철산기업(99.1%) 토양시료의 경우 Flu이 특히 높게 나왔다. 용도 지역별 분포를 살펴보면 잡종지와 대지와 같은 지역은 Flu에 의한 오염도가 높은 것으로 나타났으며, 도로, 공장용지, 철도용지와 같은 지역에서는 고분자 PAH가 전체 PAH의 60% 이상을 차지하는 것으로 나타났다. 하천과 공원의 경우 매우 낮은 농도수준으로 Naph, AcPy 등 저분자 화합물이 주요 검출된 반면, 학교 운동장 토양의 경우 전체적인 농도는 낮은 수준이나, 고분자 PAH가 우세하게 검출된 지역을 제외한 시료채취 지점에 비해 Pyr 이상의 고분자 PAH가 높은 비율을 가지고 있는 것으로 조사되었다.

담수시료에서 PAHs의 분포는 고농도 지점인 부전천 지점과 수영강 일부지점을 제외하면 대개 Naph이 60% 이상 나타났다. 반면 부전천 지점과 수영강 일부지점에서는 각각 AcPy, Flu이 높은 농도로 측정되었고 부전천 지점에서 Ind123P이 높게 측정되었는데 이는 복개천인 부전천 주변이 과거 주한미군 하야리아 부대부지, 공장부지, 주택부지 등 다양한 용지로 사용되며 차량통행이 매우 많은 지역이기 때문에<sup>34)</sup> 많은 양의 PAHs가 담수로 유입된 것으로 예상된다(Fig. 4). 전반적으로 담수시료 중 상대적으로 유량이 적고 유속이 빠른 지점에서 높은 평균 PAHs 농도를 보였다. 상대적으로 유량이 많고 유속이 느린 낙동강과 수영강의 경우 비교적 낮은 농도수준을 보였다.

식생시료 중 PAH의 분석결과를 비교하였다(Fig. 5). 시료채취지점 종류에 따라 서로 다른 농도수준을 보였는데 특히 공단지역 내부에 위치한 감연초등학교 지점에서 가장 높게(87.1  $\mu\text{g}/\text{kg}$ ), 기장군 공원 지점에서 가장 낮게(0.68  $\mu\text{g}/\text{kg}$ ) 나타났다. PAH의 분포는 대개 다른 환

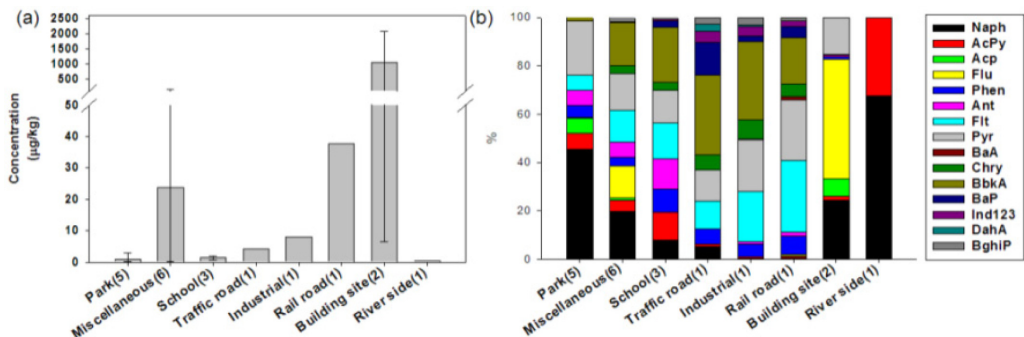


Fig. 3. (a) Concentrations and (b) distribution patterns of 16 PAHs in the soil samples.

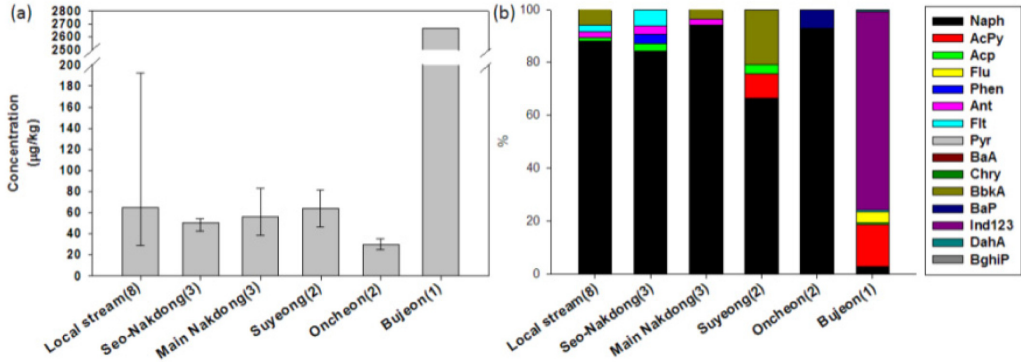


Fig. 4. (a) Concentrations and (b) distribution patterns of 16 PAHs in the water samples.

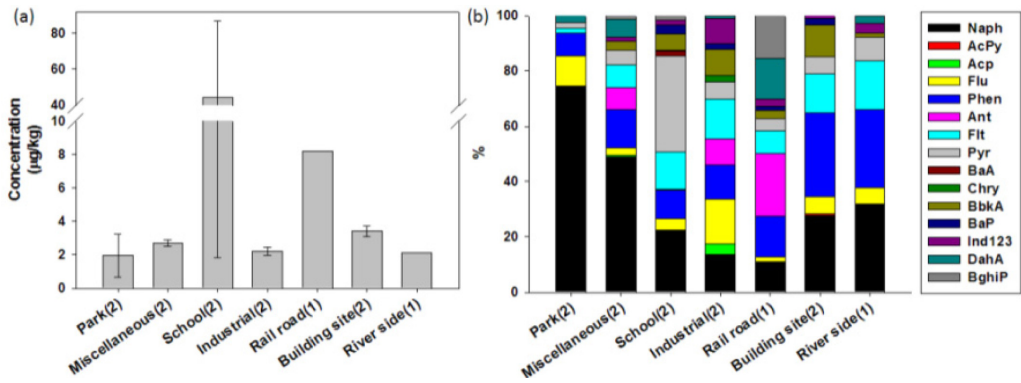


Fig. 5. (a) Concentrations and (b) distribution patterns of 16 PAHs in the pine needle samples.

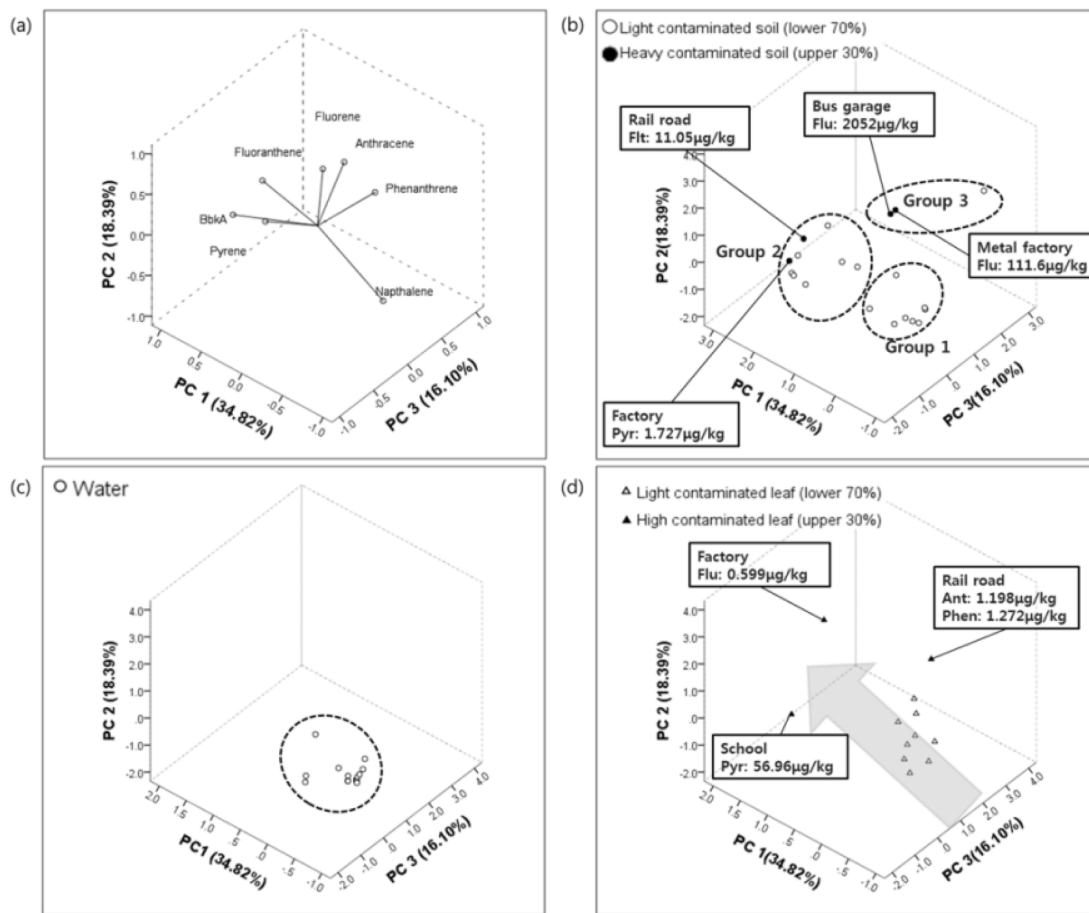
경시료에서와 같이 상대적으로 오염원으로부터 거리가 먼 공원과 강변지역에서 Naph이 우세한 경향을 보였으나, 이외의 지역에서 그 차지비율이 10%에서 90%까지 지점에 따라 매우 다양하게 나타났다. 특히 고농도 지점의 경우는 타 지점에서 주로 우세하게 측정되는 Naph에 비해 Ant과 Flt, Pyr, 기타 고분자 PAH가 높은 비율을 차지하는 것으로 나타나 차이를 보였다.

3.2.2. 주성분분석 기법을 이용한 매체별 PAHs 분포 특성

추출된 주성분 1은 34.82%, 주성분 2는 18.39%, 주성분 3은 16.10%의 누적률을 보였으며, 물질에 따른 loading plot은 Fig. 6a에 나타내었다. Fig. 6a에서 주성분 1에 대해 벤젠고리 3~4개의 비교적 무거운 PAHs (Flt, Pyr, BaA)와 휘발성이 강한 Naph이 크게 기여하였으며 주성분 2에 대해서는 Phen, Ant이, 주성분 3에는

Flu이 기여하여 크게 세 그룹으로 구분되었다.

단순화된 모든 매체 시료의 score plot은 모든 환경 시료 결과를 환경 매체 종류에 따라 Fig. 6b~d에 각각 따로 나타내어 평가하였으며, 토양시료(b)와 식생시료(d)의 경우 상위 농도 30%에 해당하는 시료를 별도로 표시하였다. 토양시료(Fig. 6b)의 경우 저농도 시료 위주의 Naph 우세그룹(Group 1), Flt과 Pyr 우세그룹(Group 2)과 Phen, Ant, Flu 우세그룹(Group 3)으로 구분이 되었다. 한 지점을 제외한 나머지 고농도 지점들은 Flu과 Pyr이 우세하였으며, 지하철 차고지와 공장용지에서 Pyr이, 버스 차고지와 금속가공업체 주변에서 Flu에 의한 오염도가 높은 것으로 나타났다. 특히 버스 차고지의 경우 Flu의 농도가 매우 높게(2,052 µg/kg) 측정되어 관련 산업의 방제 대책이 필요할 것으로 판단된다(Fig. 6b). Fig. 6d에 나타난 식생시료의 경우 역시 고농도 지역에서 Flt과 Phen, Pyr에 의한 오염이 주된 공통원인으로



**Fig. 6.** Result of PCA of target compounds. (a) Loading plot, (b) scatter plots of soil samples, (c) water samples, and (d) pine needle samples. Highly contaminated (upper 30%) samples of soil and pine needle were indicated with filled mark.

보이며, 고농도 지점이 학교와 지하철 차고지, 아파트로 다양한 지역에서 확인되어 토양 지점의 고농도 지점의 특징과 차이를 보였다. 공단 내 위치한 학교 지점에서 Flt와 Pyr이 본 연구에서 조사된 식생 시료의 일반적인 농도에 비해 100배 이상 높게 측정되어 주변 배출원에 대한 추가 조사가 필요할 것으로 판단된다. 담수시료의 경우(Fig. 6c) 저농도 지점에서 주로 분포하는 Naph의 검출비중이 높게 나타났다.

### 3.3. 배출원 분석

PAHs 화합물의 비율을 통해 배출원을 추정할 수 있는 분석방법을 이용하면,<sup>35-37)</sup> 크게 연소(pyrogenic)와 유류(petrogenic)에 의한 오염으로 PAHs 배출원을 구분할 수 있다. 본 연구에서는 이 방법을 이용하여 PCA

에서 나타난 차이를 배출원 분석을 통해 보다 자세히 시료의 오염 원인을 분석하고자 하였다. 모든 환경 매체에서 많이 검출된 (검출빈도 40% 이상)물질 중 Flt/(Flt+Pyr)의 비와 저분자량 화합물의 농도합계(LMW=Phen, Ant, Flt, Pyr)와 고분자량 화합물의 농도합계(HMW=BaA, Chry, BbK, BaP, Ind123, DahA, BghiP)의 비를 계산하여 PAHs 배출원을 파악하고자 하였다. 본 연구에선 PAH가 일부지역에서만 검출된 담수시료의 경우 배출원 분석에서 제외하고 나머지 시료를 대상으로 비를 계산하였다. Flt/(Flt+Pyr)이 일반적으로 0.5보다 크면 목재, 풀, 석탄 등 바이오 폐기물 연소, 0.4보다 크고 0.5보다 작으면 유류 연소, 소각에 의한 복합적 오염, 0.4보다 작으면 유류에 의한 오염으로 분류되며, LMW/(LMW+HMW)이 0.5보다 크면 유류에 의한 오염, 0.5

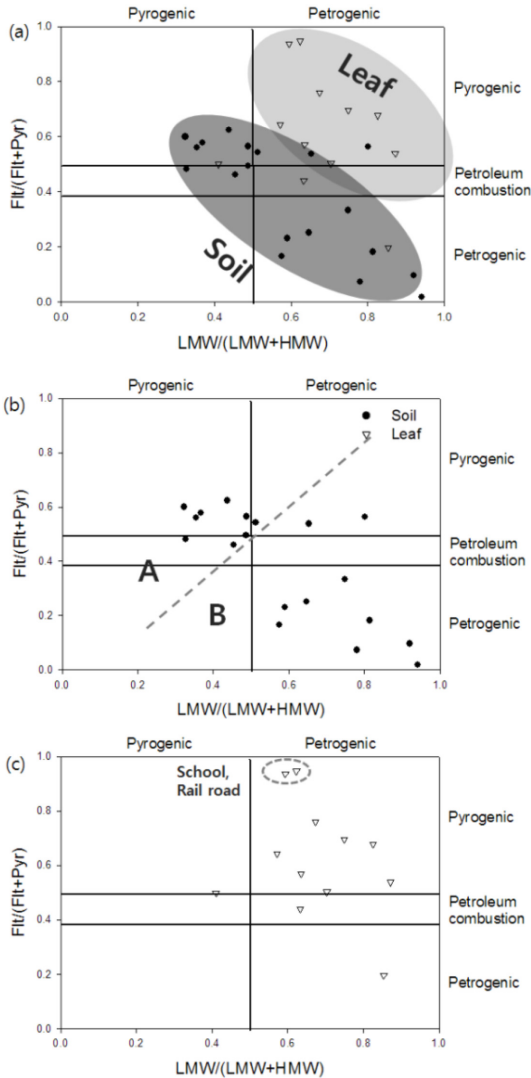


Fig. 7. PAH cross plots for the ratios of (a) LMW/(LMW+HMW) vs. Flt/(Flt+Pyr) for all media samples, (b) soil samples, and (c) pine needle samples.

보다 작으면 연소에 의한 오염으로 분류한다(Fig. 7).<sup>35-37)</sup>

전반적으로 토양시료는 유류와 연소 오염원 둘 모두, 식생시료는 복합적 오염원에 영향을 받는 것으로 나타났다(Fig. 7a). 특히 Fig. 7b에서 확인되듯 토양시료 중 절반 정도가 유류 관련 배출원에 의한 오염, 나머지 절반 반이 연소관련 배출원에 의한 오염과 관련 있는 것으로 나타났으며, 유류 관련 오염지역에 있는 토양 시료(B, 평균농도: 206  $\mu\text{g}/\text{kg}$ )의 경우 대부분이 도로, 차고지, 기업대지, 공항지역에서 채취한 시료로 연소 관련 배출원 지역에 있는 토양의 평균 농도에 (A, 1.94  $\mu\text{g}/\text{kg}$ ) 비해

약 100배 가량 높은 것으로 나타났다. Fig. 7c의 식생시료는 토양시료의 배출원에 따른 특성과 달리 전답이나 공원 등 저농도 수준(평균: 3.01  $\text{ng}/\text{m}^3$ )의 시료에서 유류 기인 배출원의 영향을 받는 것으로 확인되었으며, 철도, 학교 용지 등 고농도(평균: 17.0  $\text{ng}/\text{m}^3$ )의 시료에서 연소 관련 배출원의 영향을 받은 것으로 평가되어 다른 매체의 농도 분포와 배출원의 경향성과 상반된 결과를 보였다.

주성분분석과 배출원 분석을 이용하여 각 매체 시료의 특성을 파악하였으며, 일부 고농도 지점의 특성을 파악하여 각 매체별 향후 관련 연구와 자료 축적에 대한 배경 자료로서 유용하게 쓰일 것이라 판단된다. 그러나 본 연구의 배출원 추정 결과는 연구 대상 지역이 오염지역의 분석이 아닌 일반 주거지와 비오염지역에서 채취한 시료가 대부분이며 전체 PAHs 농도가 낮은 수준으로 검출되지 않은 물질들도 다소 존재하여 보다 정확한 평가를 위해서 보다 다양한 오염 지역의 시료를 포함하는 추가 연구가 필요하다.

#### 4. 결 론

본 연구는 다매체 중 PAHs 농도와 조성분포, 특성파악을 위하여 부산지역의 각 매체별(토양, 담수, 식생) 채취된 시료로부터 PAHs를 분석하여 농도와 분포패턴을 파악하고, 주성분 분석과 진단비를 통해 각 지역별 오염원을 파악하고자 하였다. 부산지역의 토양, 식생, 중의 PAH 농도수준은 국내·외 연구 결과에 비해 비슷하거나 낮은 수준으로 측정되었으며, 특히 토양 중 농도는 NOAA의 ERL 수준보다 낮아 독성학적 영향을 미치지 않을 것으로 확인되었다. 담수시료의 PAHs 농도 수준은 중국에 비해서는 낮으나, 이외의 국외지역 농도수준에 비해 다소 높은 것으로 측정 되었으며, 지천의 농도수준이 규모가 큰 하천에 비해 높아 지속적인 모니터링 필요할 것으로 판단되었다. PAHs의 분포는 토양시료에서 Pyr이 많은 지점에서 높은 비율로 검출되었으며, 고농도 오염지역은 주로 유류기인 오염원에 의한 오염도가 높은 것으로 확인되었다. 토양시료가 각 고농도 지역의 특성에 따라 다른 분포를 보이는데 반해 식생시료는 농도에 따라 물질의 분포가 상대적으로 일정하게 복합적인 오염원의 영향을 받는 경향성을 파악하였다. 학교에서 채취한 식생 시료에서 높은 Pyr 농도가 측정되어, 향후 주변 발생원과 오염원에 대한 추가 조사가 필요하다고 판단된다. 상대적으로 낮은 농도수준을 보

인 담수시료에서의 PAHs의 분포는 고농도로 검출된 한 지점을 제외한 모든 시료에서 Naph이 60% 이상으로 높게 분포하는 경향을 보였다.

본 연구를 통해 각 매체의 농도 수준과 PAHs 분포를 통해 각 매체별로 지속적인 모니터링과 향후 관련 연구와 자료축적 대상 지역이 확인되었으며, 향후 선정될 연구 대상 지역에서 본 연구결과가 부산 또는 도심지역의 다매체 내 미량오염물질 연구를 위한 기초자료로서 다양하게 활용될 것으로 기대된다.

### 감사의 글

본 연구는 부산대학교 자유과제학술연구비(2년) 지원으로 수행되었습니다.

### 참고문헌

1. 최유정, 유은희, 김미희, “부산시내 토양 중 다환방향족 탄화수소류(PAHs)의 분포특성”, *부산환경연구원보*, **2012**, 22, 216-234.
2. 김태승, 신선경, 장성기, 이문순, “환경 중 폴리염화비페닐류의 특성 및 분석법(I)”, *분석과학*, **2001**, 16, 1-14.
3. J. D. Butler and P. Crossley, “An appraisal of relative airborne suburban concentrations of polycyclic aromatic hydrocarbons monitored indoors and outdoors”, *Science of the Total Environment*, **1978**, 11, 53-58.
4. 문지영, 양지연, 임영옥, 박성은, 신동천, “다매체/다경로 노출을 고려한 benzo(a)pyrene의 총 인체 노출량 예측”, *환경독성보건학회지*, **2003**, 18, 255-269.
5. 장중현, 피영규, 조상원, 옥근, 손병현, 이관, 임현술, “공단지역 대기 중 다환방향족탄화수소화합물(PAHs)의 농도수준 및 분포특성”, *환경기술*, **2011**, 17, 379-388.
6. J. Y. Yang, D. C. Shin, and S. E. Park, “PCDDs, PCDFs, and PCBs concentrations in breast milk from two areas in Korea: body burden of mothers and implications for feeding infants”, *Chemosphere*, **2002**, 46, 419-428.
7. 김영배, 강경호, 이민규, 갑상규, “제주도의 지역적 특성에 따른 토양 중 PAHs의 분포특성”, *한국환경과학회지*, **2007**, 16, 505-508.
8. 박진수, 윤성규, 배우근, “서울지역 대기 중의 PAHs 분포 특성 및 발생원”, *분석과학*, **2010**, 23, 269-277.
9. R. J. Wenning and G. A. Erickson, “Interpretation and analysis of complex environmental data using chemometric methods”, *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, **1994**, 13, 446-457.
10. J. J. Nam, G. O. Thomas, F. M. Jaward, E. Steinnes, O.

- Gustafsson, and K. C. Jones, “PAHs in background soils from Western Europe: influence of atmospheric deposition and soil organic matter”, *Chemosphere*, **2008**, 70, 1596-1602.
11. A. Motelay-Massei, D. Ollivon, B. Garban, M. J. Teil, M. Blanchard, and M. Chevreuil, “Distribution and spatial trends of PAHs and PCBs in soils in the Seine River basin, France”, *Chemosphere*, **2004**, 55, 555-565.
12. G. L. Daly, Y. D. Lei, L. E. Castillo, D. C. Muir, and F. Wania, “Polycyclic aromatic hydrocarbons in Costa Rican air and soil: A tropical/temperate comparison”, *Atmospheric Environment*, **2007**, 41, 7339-7350.
13. S.-D. Choi, C. Shunthirasingham, G. L. Daly, H. Xiao, Y. D. Lei, and F. Wania, “Levels of polycyclic aromatic hydrocarbons in Canadian mountain air and soil are controlled by proximity to roads”, *Environmental Pollution*, **2009**, 157, 3199-3206.
14. 정홍호, 정호승, 김은영, 조환익, 황주찬, 최상원, “평양만 유역 퇴적토 중의 다환방향족탄화수소류”, *한국환경과학회지*, **2004**, 13, 543-549.
15. 옥근, 지성희, 문효방, 양한섭, “토양 중 다환방향족탄화수소(PAHs)의 분포 특성”, *한국환경분석학회지*, **1998**, 1, 257-263.
16. 김종향, 강종민, 이방희, 허중수, “토양 중 미규제된 유기오염물질 분석연구(다환방향족탄화수소 16종을 중심으로)”, *한국유화학회지*, **2011**, 28, 64-74.
17. 김동환, 갑상조, 김영교, 김성용, 옥삼복, 옥근, “대구시 토양 중 다이옥신 및 다환방향족탄화수소의 분포특성”, *한국환경분석학회지*, **2001**, 4, 23-28.
18. 진유경, 이민규, 갑상규, “제주시 토양 중 다환방향족 탄화수소류(PAHs)의 분포 특성”, *한국환경과학회지*, **2006**, 15, 405-415.
19. W. Wilcke, “Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in Soil - a Review”, *Journal of Plant Nutrition and Soil Science*, **2000**, 163, 229-248.
20. M. F. Simcik, S. J. Eisenreich, and P. J. Lioy, “Source apportionment and source/sink relationships of PAHs in the coastal atmosphere of Chicago and Lake Michigan”, *Atmospheric Environment*, **1999**, 33, 5071-5079.
21. S. Mitra and T. S. Bianchi, “A preliminary assessment of polycyclic aromatic hydrocarbon distributions in the lower Mississippi River and Gulf of Mexico”, *Marine Chemistry*, **2003**, 82, 273-288.
22. M. Shaw, I. R. Tibbetts, and J. F. Müller, “Monitoring PAHs in the Brisbane River and Moreton Bay, Australia, using semipermeable membrane devices and EROD activity in yellowfin bream, *Acanthopagrus australis*”, *Chemosphere*, **2004**, 56, 237-246.
23. L. Zhu, Y. Chen, and R. Zhou, “Distribution of poly-

- cyclic aromatic hydrocarbons in water, sediment and soil in drinking water resource of Zhejiang Province, China”, *Journal of Hazardous Material*, **2008**, 150, 308-316.
24. B. Chen, X. Xuan, L. Zhu, J. Wang, Y. Gao, K. Yang, X. Shen, and B. Lou, “Distributions of polycyclic aromatic hydrocarbons in surface waters, sediments and soils of Hangzhou City, China”, *Water Research*, **2004**, 38, 3558-3568.
  25. 유영석, 김좌관, 조현서, “진해만 하천에서 다환방향족 탄화수소 유입부하량과 오염특성”, *해양환경안전학회지*, **2009**, 15, 275-282.
  26. 김승규, “한강수계에서의 PAHs의 오염수준과 매체간 분배특성”, *한국토성학회 심포지움 및 학술발표회*, **2008**, 31-32.
  27. 박은정, 권혜옥, 오주연, 최성득, “태화강 수계의 다환방향족탄화수소 농도수준과 지리적 분포”, *한국환경분석학회지*, **2012**, 15, 155-162.
  28. 유영석, 이정훈, 박정채, 김동명, 조현서, “울산연안 하천에서 다환방향족탄화수소 분포특성”, *해양환경안전학회지*, **2012**, 18, 398-405.
  29. 김종국, 김형섭, 김경십, 이동수, “시화호 중 다환방향족탄화수소(PAHs)의 농도와 매질별 분배특성”, *대한환경공학회지*, **2005**, 27, 690-696.
  30. Z. Wang, J. Chen, P. Yang, F. Tian, X. Qiao, H. Bian, and L. Ge, “Distribution of PAHs in pine (*Pinus thunbergii*) needles and soils correlates with their gas-particle partitioning”, *Environmental Science & Technology*, **2009**, 43, 1336-1341.
  31. N. Ratola, S. Lacorte, D. Barcelo, and A. Alves, “Microwave-assisted extraction and ultrasonic extraction to determine polycyclic aromatic hydrocarbons in needles and bark of *Pinus pinaster* Ait. and *Pinus pinea* L. by GC-MS”, *Talanta*, **2009**, 77, 1120-1128.
  32. M. T. Piccardo, M. Pala, B. Bonaccorso, A. Stella, A. Redaelli, G. Paola, and F. Valerio, “*Pinus nigra* and *Pinus pinaster* needles as passive samplers of polycyclic aromatic hydrocarbons”, *Environmental Pollution*, **2005**, 133, 293-301.
  33. 천만영, “소나무잎을 Passive Air Sampler로 이용한 지역별 대기 중 다환방향족 탄화수소의 농도 및 발생원 추정”, *한국환경보건학회지*, **2014**, 40, 38-46.
  34. 김원경, 변정희, “지역지리교통량 변화로 본 부산의 도시화”, *한국지역지리학회지*, **1998**, 4, 1-14.
  35. M. B. Yunker, R. W. Macdonald, R. Vingarzan, R. H. Mitchell, D. Goyette, and S. Sylvestre, “PAHs in the Fraser River basin: a critical appraisal of PAH ratios as indicators of PAH source and composition”, *Organic Geochemistry*, **2002**, 33, 489-515.
  36. H. Li, “Tail dependence comparison of survival Marshall-Olkin copulas”, *Methodology and Computing in Applied Probability*, **2008**, 10, 39-54.
  37. Y. Zhang and S. Tao, “Global atmospheric emission inventory of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) for 2004”, *Atmospheric Environment*, **2009**, 43, 812-819.