

碩士學位論文

제주도 토양 중
다환방향족탄화수소류(PAHs)의
분포 특성



濟州大學校 大學院

環境工學科

秦維卿

2005 年 2 月

제주도 토양 중
다환방향족탄화수소류(PAHs)의
분포 특성

指導教授

秦 維 卿

이 論文을 工學碩士學位 論文으로 提出함



제주대학교 중앙도서관
JEJU NATIONAL UNIVERSITY LIBRARY

2004 年 12 月

秦 維 卿의 工學碩士學位 論文을 認准함

審査委員長 吳 潤 根 印

委 員 許 喆 九 印

委 員 甘 相 奎 印

濟州大學校 大學院

2004 年 12 月

Distribution Characteristics of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in Soils in Jeju Island

Yu-Kyoung Jin

(Supervised by professor Sang-Kyu Kam)

A thesis submitted in partial fulfillment of the
requirement for the degree of Master of Engineering



This thesis has been examined and approved.

Thesis director, Youn Keun Oh, Prof. of Environmental engineering

Thesis director, Chul-Goo Hu, Prof. of Environmental engineering

Thesis director, Sang Kyu Kam, prof. of Environmental engineering

December, 2004

Department of Environmental Engineering
GRADUATE SCHOOL
CHEJU NATIONAL UNIVERSITY

목 차

I. 서론	1
II. 이론적 고찰	3
1. PAHs의 특성	3
2. PAHs의 발생원	7
3. PAHs의 환경 내에서의 거동	9
4. PAHs의 위해성	11
III. 연구 내용 및 방법	16
1. 시료 채취	16
2. PAHs의 분석 및 검증	19
1) PAHs의 분석	19
2) 검증	22
3. 물리·화학적 분석	22
IV. 결과 및 고찰	24
1. PAHs의 지역별 분포 특성	24
1) 지역별 PAHs의 농도 수준	24
2) 지역별에 따른 환상별 분포 특성	36
2. 토양에서의 PAHs의 오염 기원	40
3. PAHs 농도 분포와 토양특성과의 상관성	46
V. 결론	53
VI. 참고문헌	55

List of Figures

Fig. 1. The Structure of 16 Priority PAHs recommended by US EPA.	6
Fig. 2. The Location of sampling sites for the analysis of PAHs in soils in Jeju-Island.	18
Fig. 3. Concentration of t-PAHs at each sampling site with area.	31
Fig. 4. Concentration of total carcinogenic PAHs(t-PAH _{CARC}) at each sampling site with area.	32
Fig. 5. Ratio of t-PAH _{CARC} and t-PAHs in soils at each site.	34
Fig. 6. Relationship between t-PAHs and t-PAH _{CARC} concentrations with area.	35
Fig. 7. Average concentration of each PAH with area.	38
Fig. 8. Relative abundance ratio of ring group in t-PAHs concentrations with area.	39
Fig. 9. The mean ratio of low molecular weight(LMW)PAHs and high molecular weight(HMW) PAHs in soils with area.	42
Fig. 10. The mean ratio of PH/AN with area.	43
Fig. 11. The mean ratio of FLR/PY with area.	44
Fig. 12. The ratio of B(a)P/BPE with area.	44
Fig. 13. Relationship between t-PAHs concentrations and organic matter content with area.	48

Fig. 14. Relationship between t-PAHs concentration and organic matter content with area.	49
Fig. 15. Relationship between t-PAHs concentrations and particle size distribution in soils.	51
Fig. 16. Relationship between t-PAHs concentration and pH in soils.	52



List of Table

Table. 1. Physical and Chemical properties of 16 Priority PAHs recommended by US EPA	5
Table. 2. Environmental source of PAHs	8
Table. 3. The harmful level of principal PAHs	13
Table. 4. Cancer incidence data for benzo(a)pyrene	14
Table. 5. Classification within carcinogenic for PAHs	15
Table. 6. The Location and Number of sampling sites in soil In JeJu-Island	17
Table. 7. GC/MSD conditions for PAHs analysis	21
Table. 8. Comparison of NIST SRM 1941a's certified value with this study's value	23
Table. 9. Range and mean concentrations(ng/g dw) of PAHs in soils with area	28
Table. 10. Comparison of total PAH concentrations (ng/g dw) in soils of this study with those in other areas	30
Table. 11. Relative abundance(%) of average individual PAH to average t-PAH concentration with area	39
Table. 12. Correlation coefficients of soil PAHs compound	41
Table. 13. The ratio of LMW/HMW, PH/AN, FLR/PY and B(a)P/BPE with area	42

Summary

Forty-seven soil samples around six areas (residential area, traffic area, power plant area, incineration area, factory area and harbor area) where the stationary and mobile sources of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) are estimated to be emitted in Jeju Island, were collected during February to March, 2004, and analyzed for 16 PAHs recommended by US EPA as priority pollutants by a gas chromatograph (GC)-mass selective detector (MSD), to assess their distribution characteristics, the relationship between total PAHs (t-PAHs) and soil characteristics (organic matter content, particle size distribution and pH), and to suggest their possible origins. The results obtained were summarized as follows:

1. The concentrations of t-PAHs and total carcinogenic PAHs (t-PAH_{CARC}, sum of benzo[a]anthracene, benzo[b]fluoranthene, benzo[k]fluoranthene, benzo[a]pyrene, indeno[1,2,3-cd]pyrene, dibenzo[a,h]anthracene) were in the range of 12.06-260.48 ng/g on a dry weight basis with a mean value of 66.39 ng/g and in the range of 3.73-117.92 ng/g with a mean value of 25.84 ng/g, respectively, and these concentrations were low in comparison with those in other areas in domestic and foreign countries. Comparing t-PAHs and t-PAH_{CARC} concentrations with area, they decreased in the following sequences: incineration area > traffic area > factory area > power plant area > residential area > harbor.

2. The relative abundance of t-PAH_{CARC} to t-PAHs were in the range of 30-50% in most soil samples, and high correlations ($r^2 = 0.9107$ on an average) were obtained between them, indicating that t-PAH_{CARC} concentration increases in proportion with t-PAHs concentration.

3. Among 16 PAHs, low molecular weight (LMW) 2-3 ring PAHs were distributed in very low concentrations except for phenanthrene, whereas those of high molecular weight (HMW) 4-6 ring PAHs were distributed in relatively high concentrations except for dibenzo[a,h]anthracene. Among HMW PAHs, their distribution decreased in the order of 4-ring PAHs > 5-ring PAHs > 6-ring PAHs.

4. From the examination of four origin indices, such as, LMW/HMW ratio, phenanthrene/anthracene ratio, fluoranthene/pyrene ratio and benzo[a]pyrene/benzo[ghi]perylene ratio, it can be concluded that the soil PAH contaminations in Jeju Island were ascribed to a strong pyrolytic origin and pyrolysis of liquid fuel except for incineration area.

5. No and very low correlations between t-PAHs and each of soil characteristics (organic matter content, particle size distribution and pH) were observed, which is considered to be caused by the PAHs loading and diverse soil characteristics, etc.

I. 서론

세계는 산업화 이후 인구 증가, 도시화 등 수 많은 인간의 인위적인 활동에 의해 많은 오염 물질들이 대기를 비롯해 수계, 토양으로 방출되어 환경오염을 유발시키고 있다. 특히 화석연료의 소비증가, 합성화학물질의 생산과 이들 제품의 사용, 교통량의 증가 등은 환경 중에서 잔류시간이 길며, 독성이 강한 잔류성 유기 오염물질(Persistent Organic Pollutants, POPs)의 배출을 가중 시키고 있다.

POPs 중 하나인 다환방향족탄화수소류(Polycyclic Aromatic Hydrocarbons, 이하 PAHs)는 탄소와 수소로 이루어진 2개 이상의 고리를 가진 방향족 화합물로 변이원성과 발암성을 일으키는 물질이며, 대기, 수질, 수계 그리고 토양과 저질에 넓게 분포하고 있다 (Menzie 등, 1992). PAHs는 구성성분에 따라 200여 물질이 있으며 이는 화산분출이나 산불 등의 자연적인 오염원(natural-source)과 인간의 활동에 기인한 화석연료의 불완전 연소에 의한 인위적인 오염원 (anthropogenic-source)에 의해서 생성되며, 주로 인위적인 오염원에 의해서 생성되는 것으로 알려져 있다 (Shabab 과 Ilnitskii, 1979). 특히 인위적인 PAHs는 산업 활동, 가정난방, 발전소, 소각로 등에서의 유기물질의 불완전 연소, 기름 유출 및 자동차 배출물 등이 있다 (ASTDR, 1995; Wilcke, 2000). 이와 같이 생성된 PAHs의 토양으로의 주요 유입 경로는 대기로부터의 확산 오염원(diffuse source)에 의한 침적으로 알려져 있으며 (Lunde 와 Bjorseth, 1977; Aamot 등, 1996 Bakker 등, 2001), 이런 과정을 통해 유입된 PAHs는 토양오염뿐만 아니라 수질 오염 및 환경오염을 유발시키는 것으로 보고 되고 있다 (Keiichi 등, 1992). 따라서, 토양에서의 PAHs의 오염은 대기 및 수질에서의 오염과 밀접한 상관성을 나타내는 것으로 보이므로, 토양에서의 PAHs 분석은 환경 내에 PAHs 오염 상태에 관한 중요한 정보를 제공하게 될 것이다 (Vogt 등, 1987).

PAHs의 연구는 국내·외를 통틀어 대기나 해양환경 및 저질에 관한 연구가 주를 이루고 있다. 이는 대기나 수계의 환경오염인 경우 피해의 전달 속도가 빠르고 인체에 직접적인 영향을 주는 반면에 토양 오염은 피부에 직접적으로 와

닿는 환경 문제가 아니기에 토양에서의 PAHs에 관한 연구들은 미비한 실정이다.

PAHs는 Blumer(1961)에 의해서 처음으로 토양에서 검출된 것을 계기로 국외적으로 많은 관심을 갖게 되었다. 그 이유는 PAHs가 인간에 대한 독성이나 토양 미생물 및 식물들에 유해를 끼칠 가능성이 있기 때문이다 (Menzie 등, 1992; Marquardt 과 Schäfer, 1994). 그 이후 수많은 분야에서 PAHs에 관한 연구들은 수행이 되고 있다. 그러나 국내에서는 1990년 중반 이후에야 PAHs에 관한 연구가 수행되었으며, 국외와 마찬가지로 국내에서도 일부 연구를 제외한 매우 미비한 실정이며 (옥 등, 1998; 김, 2000, 김 등, 2000; 이동황, 2001), 특히, 제주도 토양에서의 PAHs에 관해 체계적으로 수행된 연구는 없다

따라서 본 연구에서는 제주도 토양 환경에서의 PAHs에 관한 기초연구의 일환으로, 제주도내 토양 중 PAHs의 분포 특성에 대해 조사하였다. 이를 위해 제주도의 지역별 특성을 고려하여 이동·고정 배출원의 영향이 예상되는 6개의 지역으로 나누어 이들 지역의 토양을 대상으로 분포 특성을 살펴보고, 이의 분포에 영향을 미칠 것으로 예상되는 토양 환경특성인 유기물과 입도분포 그리고 pH와 총 PAHs 농도 분포와의 상관성을 검토하였고, 또한 특정 PAHs 상대 비 및 상관 분석을 통해 오염 기원을 추정하였다.

II. 이론적 고찰

1. PAHs의 특성

탄화수소는 탄소와 수소가 주류를 이루고 있는 물질로 화석 계 연료에 있어서 상당량을 차지하고 있으며, 탄소의 개수와 그 결합구조에 따라 물리·화학적 특성이 다르게 나타난다.

탄화수소의 일반적인 특징을 보면 탄소와 탄소의 결합 또는 탄소와 수소의 결합을 가지며, 이들 둘 다 비극성이다. 저분자의 탄화수소들은 실온에서 가스 상태이며 질량이 아주 작고, 어떤 상태에서도 서로간의 전기적인 친화성이 없는 것이 특징이다. 거의 모든 탄화수소들은 물보다 밀도가 작으며 물에서 잘 분해되지 않는 난분해성의 성질을 가지고 있다. 일반적으로 분자량이 증가할수록 수중에서 자연적인 분해 속도는 감소하는 경향이 나타나고 있으며, 고분자 탄화수소 화합물들은 그 분해속도가 매우 느리다.

탄화수소는 지방족 탄화수소와 방향족 탄화수소로 크게 나눌 수 있으며, 지방족 탄화수소에는 알칸계열, 시클로알칸계열, 그리고 알켄, 알킨 계열이 이에 속하며 벤젠 고리를 갖지 않는 화합물이다. 지방족 탄화수소의 일반적인 특징은 불활성이며, 대기의 광화학반응에 작용하지 않는 것이 특징이다. 방향족 탄화수소는 유류 등에 포함되어 있는 미량 성분으로 전 세계적으로 수중에 널리 산재해 있는 성분이다. 생화학적 및 생물화학적인 활성을 가지고 있는 방향족탄화수소는 벤젠고리 즉, 단일 결합과 이중 결합을 교대로 가지고 있는 탄화수소원자로 이루어진 6각형의 고리를 가지고 있다. 방향족 탄화수소의 일반적인 특징은 첫 번째로 방향성 물질로 상당히 높은 불포화도에도 불구하고 부가 반응에 대하여 상당히 안정적인 다시 말해서 난분해성인 특징을 가지고 있고, 생물체내에 흡수된 경우 생물체내에 축적된다 (최, 2000).

PAHs는 2개 이상의 벤젠 고리를 가지는 방향족 탄화수소로서, 이중 결합을 이루는 π -전자가 고리 내부에서 비 편재화된 구조로 존재하는 안정한 물질로

(Grimmer 등, 1987; Freeman 등, 1990; Eschenbach 등, 1994), 벤젠 고리 수에 따라 존재 상태가 달라진다. 벤젠 고리수가 2-4개인 물질은 기체나 고체에 흡착된 형태로 5개 이상은 주로 고체에 흡착된 형태로 환경 중에서 존재 하게 된다.

PAHs의 물리·화학적인 성질을 살펴보면, 실온에서 고체 상태이며, 비점과 융점이 높으나 증기압이 낮고, 분자량 증가에 따라 물에 대한 용해도가 낮은 친유성의 성질을 지니고 있다. 또한 이러한 화합물은 환경 중에서 Parent AHs(Aromatic Hydrocarbons)에 비해 화학적, 생물학적으로 분해가 어렵고 영구적인 성질을 지니고 있으며, (Hoofman, 1981) PAHs의 소수성(hydrophobicity)으로 인해 온도와 pH에 의한 영향을 받는 것으로 알려져 있다(Pankow, 1987, 1991). 이들의 성질과 분자량에 따라 2-3개의 고리를 가진 것을 저분자 PAHs로 4~6개의 고리를 가진 것을 고분자 PAHs로 구분되며, 저분자 PAHs는 높은 급성독성을, 고분자 PAHs는 발암성 및 돌연변이성을 유발하는 것으로 알려져 있다 (McElroy 등, 1989 ; Stein 등, 1990).

US EPA에 의해 'priority pollutant'로 권고되고 있는 16가지의 PAHs(EPA Method 610)에 대한 물리·화학적 성질을 Table 1.에 정리하였고, 이들 구조를 Fig. 1에 나타내었다.

Table 1. Physical and chemical properties of 16 priority PAHs recommended by US EPA (McElroy et al., 1989)

PAHs	Abbreviation	Mol.Wt	Solubility at 25°C (µg/L)	Vapor Pressure at 25°C (mmHg)	Log K _{ow} (Log K _{oc})
Naphthalene	NA	128.2	2500-3400	1.8×10^{-2}	3.37
Acenaphthylene	AC	152.2	3420	$10-3 \times 10^{-4}$	4.07
Acenaphthene	ACE	154.2		6.8×10^{-4}	3.98
Fluorene	FL	166.2	800		(3.66)
Anthracen	AN	178.2	59		4.18
Phenanthrene	PH	178.2	435	2.4×10^{-4}	(3.86)
Fluoranthene	FLR	202.3	260		4.5
Pyrene	PY	202.1	133	6.9×10^{-7}	(4.15)
Benz(a)anthracene	BaA	228.3	11	1.1×10^{-7}	4.46
Chrysene	CH	228.3	1.9		(4.15)
Benzo(b)flouranthene	BbF	252.3	2.4		4.9
Benzo(k)flouranthene	BkF	252.3	2.4		(4.58)
Benzo(a)pyrene	BaP	252.3	2.4	5.5×10^{-9}	4.88
Indeno(1,2,3-cd)pyrene	IP	276.3			(4.58)
Dibenzo[a,h]anthracene	DA	278.3	0.4		5.63
Benzo(ghi)perylene	BPE	276.4	0.3	10×10^{-10}	(5.3)
					5.63
					(5.3)
					6.04
					(5.74)
					6.21
					6.06
					(5.74)
					6.58
					(6.20)
					6.86
					(6.52)
					6.78
					(6.20)

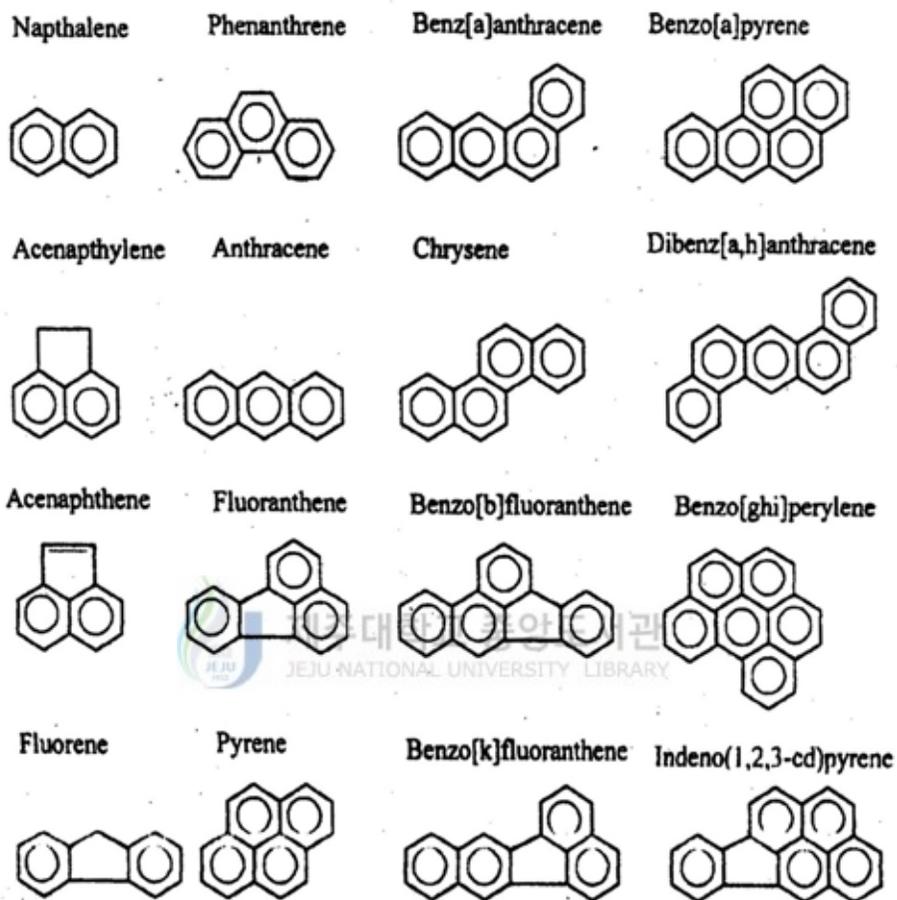


Fig.1. The Structure of 16 priority PAHs recommended by US EPA.

2. PAHs의 발생원

19세기 후반, 석유정제공장 그리고 석탄정제 공장에 근무하는 근로자들에 대한 피부암의 높은 유병률이 보고 되면서, PAHs 화합물에 대한 관심이 고조되기 시작했다.

PAHs의 발생원을 요약하여 Table 2.에 나타내었다.

PAHs는 Polyvinyl chloride(PVC), 가소제(naphthalene), 색소(acenaphthene, pyrene), 염료(anthracene, fluoranthene) 및 농약의 합성 중간체로서 사용된다. 그리고 대량의 PAHs의 배출은 산업공정이나 여러 인간 활동 중 유기물의 불완전 연소에 기인하는 coal 생산 공정이나 crude oil, 천연 가스의 연소, 쓰레기 소각, 자동차 배출물 그리고 담배연기에 의해서 발생 한다. 일반적으로 대기를 통하여 환경으로 유입하는 고분자 PAHs인 경우 입자상 물질에 흡착되며, 수계 및 토양에서는 2차적인 습식 및 건식 강하물에 의하여 영향을 받는다. 그리고 목재 방부제인 creosote는 수계로 유리되는 PAHs의 또 다른 배출원이 되며, 하수 슬러지나 비산재와 같은 오염된 폐기물의 침적은 토양에 영향을 미치는 배출원이다 (국립환경연구원, 1999).

최근에는 고온에서 숯을 이용하여 식품을 구울 때나 음식물이 타는 과정 중에 PAHs 화합물이 발생하는 것 이외에, PAHs 화합물로 오염된 토양에서 재배된 식품들 즉, 곡식, 채소, 과일들과 오염된 식물들을 섭취한 동물들의 육질, 오염된 채소나 야채로 만들어진 식·음료들에서도 PAHs 화합물이 검출되고 있으며, coal tar를 함유하고 있는 생활용품 등에서도 검출되고 있다 (ATSDR, 1990).

Table 2. Environmental source of PAHs

Primary Source	Secondary Source
<ul style="list-style-type: none"> • Incomplete combustion of petroleum wood, Coal and synthetic chemicals • Gas manufacturing plants • Wood treatment plants using cresote • Coal-fired electric generating plants • Municipal trash incinerators • Asphalt, coal tar and production plant • Vehicle and aluminum plant • Cooked food with charcoal-grilling and charring • Opening buring 	<ul style="list-style-type: none"> • Heavy oils containing PAH • Food containing PAH(cereal, vegetables, fruit, meats, beverage, chewing tobacco)

3. PAHs의 환경 내에서의 거동

대기 중에서 관찰된 PAHs 화합물은 가스 상으로 주로 존재하는 naphthalene과 같은 bicyclic species로부터 입자상 물질에 주로 흡착되어 존재하는 coronene 처럼 7개의 벤젠고리를 포함하는 화합물로서, 환경 내 분포를 결정하는 가장 중요한 물리적 성질은 증기압이다.

일반적으로 25°C의 대기 평형상태에서 naphthalene은 100% 가스 상으로 존재하고 5-6개의 벤젠 고리를 가지고 있는 BaP와 기타 PAHs 화합물들은 입자상 물질에 현저하게 흡착되어 존재한다. 그리고 3-4개의 벤젠고리를 가지고 있는 PAHs 화합물들은 가스상·입자상으로 존재한다. 대기 중의 PAHs 화합물은 'long-range transport'에 의해 상당히 먼 거리까지 전달된다(Lunde and bjorseth, 1977). PAHs 화합물은 매우 낮은 수용해도에도 불구하고 낮은 헨리 상수 때문에 상당한 농도가 수권에서 발견될 뿐만 아니라 퇴적물이나 토양, 생물상의 유기성분에 대한 친화도가 커서, PAHs는 수중이나 퇴적물 중의 생물체와 그들의 먹이에 축적 된다. 이와 같이 환경 중에 분포된 PAHs는 광분해, 미생물의 생분해 및 고등생물의 대사로 분배되며 고등생물의 대사인 경우, 환경 중 PAHs의 전반적인 운명에 대하여 중요성이 적으나 생물에서는 발암성 대사산물이 형성될 수 있음으로 중요한 경로이다. 그리고 일반적으로 PAHs는 호기조건하에서 생분해되며, 생분해율은 방향성 고리의 수에 따라 급격히 감소하고, 혐기 조건하에서는 특히 분해가 아주 느리다 (국립 환경 연구원, 1999).

PAHs는 OH, NO₃, O₃와 같은 민감한 라디칼이 존재하는 물이나 대기 중에서 광산화 되며, 대기 중에서는 주로 O₃에 의해 분해 된다. 어두운 상태에서 0.19ppm의 실험 조건 하에 노출된 BaP의 반감기가 약 40분 정도이며 (Katz 등, 1977), B(e)p과 PY은 중간 정도이고 B(a)A 경우, O₃에 의한 반감기는 70분 정도인데 비해 광산화에 대한 반감기가 12분 정도로 광분해에 의한 변화보다 그 작용이 다소 약하다고 할 수 있다 (katz 등, 1979). 그리고 대기 중 OH 라디칼과의 반응에서의 반감기는 실험조건하에서는 1일이다.

환경 중 탄소입자에 흡착된 고분자의 PAHs는 OH라디칼과의 반응에서 안정하고. 2~4고리 PAHs의 반응은 증기상태에서 주로 발생하며, NO₃와 반응하여 변이원성 물질로 알려진 nitro-PAHs를 생성한다. 물에서 일부 PAHs의 광산화는 공기에서보다 더 빠를 수도 있다. 물리화학적 매개변수 및 분해변수에 입각한 계산에서 보면, 4개 혹은 그 이상의 방향족 고리를 갖는 PAHs가 환경 중에 지속된다는 것을 의미한다 (국립환경연구원, 1999).



4. PAHs의 위해성

대부분의 PAHs는 발암성과 돌연변이성을 유발하는 물질로 많은 동물 실험을 통해서 밝혀졌고 (Grimmer 등, 1987), 그래서 영국과 일본 등 선진국에서는 PAHs가 대기질 기준으로 설정되어 있다.

PAHs는 공기를 흡입 시 폐를 통해 몸속으로 들어가며, 전형적으로 유해폐기물, 처리장 근처에 사는 사람들에게 가장 중요한 노출경로이다. 환경노출의 정상 조건하에서, 고농도의 PAHs를 포함하는 토양, 기름 coal tare 등에 접촉 시 피부를 통해 몸으로 흡수된다. 흡수된 PAHs는 지방분을 포함하는 모든 신체조직에 유입되어 신장, 간, 등에 축적되거나, 대부분의 PAHs인 경우 수일 내에 분비물을 통해 체외로 빠져 나간다.

여러 연구에서 입자상물질의 발암 정도는 PAHs의 함량과 관련이 있는 것으로 평가 되어 왔다. 특히 벤젠 고리 3개 이상을 가지는 PAHs가 주 발암물질인 것으로 밝혀졌다 (Kotin. 등, 1954). 또한, 직업적 측면에서 볼 때 가스 제조사 및 코크스 공장에서 일하는 작업자의 경우에 석탄 증류 생성물에 장기간 노출됨에 따라 위암, 폐암, 피부암의 발병률이 높은 것으로 나타났다 (WHO, 1987). Table 3에는 주요 PAHs의 인체 유해성 및 유해기준을 정리하여 나타내었으며, 대표적인 발암물질로 알려진 Benzo(a)pyrene(BaP)의 발암성에 대한 동물 자료는 Table 4에 나타내었다.

BaP은 단일 종으로도 발암성을 일으킬 수 있는 대표적인 물질 중 하나로 거의 모든 실험동물에서 가능한 경로를 통해 암을 일으키는 물질로 주목되고 있으며, 내분비계 장애물질(Endocrine Disruptors, EDs) 중 하나로 지적되고 있다 (公下, 1989). BaP의 표적이 되는 주된 장기는 피부와 폐로, 식이 중 투여로 소화기계 상부 암이 관찰되며, 간장과 신장 암의 관찰은 드물게 보고 되고 있다. 피부암의 경우 rats, rabbits, guinea pig 등의 동물실험에서 관찰되며, mouse에서 가장 민감하게 나타난다. US EPA(1994)자료에 따르면, hamster를 이용한 BaP의 호흡노출에서 호흡기계와 함께 소화기계에서도 용량에 따른 종양의 발생이 관찰

되었고, 일부 mice를 이용한 BaP의 식이 중 투여에서 위장 상부 암이 투여량에 비례적으로 관찰되었다. 그리고 피폭적 혹은 환경 중 오염(담배연기, 석탄타르 피치)으로 B(a)P에 노출된 집단의 폐, 피부, 음낭 등에 암 발생률이 증가됨이 보고된 바도 있다 (IARC, 1972).

한편 IARC(International Agency for Reserch on Center)등에서는 발암물질들을 등급별로 각각 group1, 2A, 2B, 3 및 4의 5단계로 구분하고 있는데 (IARC, 1982, 1983), 이를 Table 5에 나타내었다.



Table 3. The harmful level of principal PAHs(Keith and Walker, 1993)

PAHs	Symptoms	harmful level
Acenaphthene	• skin and mucous stimulation	
Anthracene	• after eat, mucous respiratory organic • cutaneous cancer, albinism of skin	TWA ¹⁾ : 0.2mg/m ³
Benz(a)anthracene	• cutaneous cancer, mutation, tumor	LDLo ²⁾ : 10mg/kg
Benzo(a)pyrene	• mucous stimulation, cutaneous cancer • albinism, anemia, erythema • eruption of skin	LD ₅₀ ³⁾ : 50mg/kg LDLo : 500mg/kg
Benzo(b)fluoranthene	• carcinogenicity	
Benzo(g,h,i)perylene	• carcinogenic	
Benzo(k)fluoranthene	• papilloma, carcinogenic	
Chrysene	• carcinogenic, tumor, mutagenic • stimulation	
Fluoranthene	• mutagenic	LD ₅₀ : 200mg/kg
Fluorene	• papilloma, carcinogenic	LD ₅₀ : >101mg/kg
Indeno(1,2,3-cd)pyrene	• skin and mucous stimulation	
Naphthalene	• nausea, headache, hematuria • high fever, anemia • cataract, stomachache • conjunctivitis, icterus, diarrhea cyanosis, giddiness	TLV ⁴⁾ (TWA) :10ppm(50mg/m ³) STEL ⁵⁾ : 15ppm(75mg/m ³)
Phenanthrene	• cutaneous cancer, bronchitis, cough dyspnea, bronchitis • kidney cancer, bronchitis, cutaneous cancer • change the liver, lung etc on the mouse	LD ₅₀ : 700mg/kg
Pyrene	• low in weight, change the liver • cutaneous cancer in lab experiment for 1month	LD ₅₀ : 514 mg/kg

Remarks : 1) Time-Weighted Average (시간가중 평균 허용농도)

2) Lowest Published Lethal Dose (최저치사량) 3) Lethal Dose 50percent kill (50%치사량)

4) Threshold Limit Value (작업장 허용농도)

5) Short Term Exposure Limit (단기노출 허용농도)

Table 4. Cancer incidence data for benzo(a)pyrene.

Source	Experimental design			Cancer Incidence	
	Species	Routes	Tumor site	Dose	Response
Neal and Rigdon (1967)	mouse	gavage	forestomach	20ppm	1/23
				30	0/37
				40	1/40
				45	4/40
				50	23/34
				100	19/23
				250	66/73
Brune et al. (1981)	rat	gavage	forestomach	untreated	3/64
			esophagus	0mg/kg	6/64
			laynx	6	13/64
				18	26/64
				39	14/64
Thysseen et al. (1981)	hamster	inhalation	respiratory tract	0mg/kg	0/27
				2.2	0/27
				9.5	9/26
				46.5	13/25
			digestion tract	0mg/kg	0/27
				2.2	0/27
	9.5	7/26			
	46.5	14/25			

Table 5. Classification within carcinogenic for PAHs(IARC, 1982; 1983)

Group	Item
<p style="text-align: center;">Class 2A (probable human carcinogen)</p>	<p style="text-align: center;">Benzo(a)anthracene Benzo(a)pyrene Dibenzo(a,h)anthracene</p>
<p style="text-align: center;">Class 2B (possible human carcinogen)</p>	<p style="text-align: center;">Benzo(a)fluoranthene Benzo(k)fluoranthene Indeno(1,2,3-cd)pyrene</p>
<p style="text-align: center;">Class 3 (unclassifiable as to carcinogenicity to human)</p>	<p style="text-align: center;">Acenaphthene Anthracene Benzo(e)pyrene Fluoranthene Fluorene Pyrene Chrysene Phenanthrene</p>



Ⅲ. 연구 및 내용 방법

1. 시료 채취

본 연구는 제주도 토양 중 PAHs의 농도 수준 및 분포특성 파악을 통하여 오염도를 평가하기 위해 시료 채취 및 분석을 실시하였다.

시료의 채취는 2004년 2-3월 사이에 제주도의 지역별 특성을 고려하여 이동·고정 배출원의 영향이 예상되는 주거지역(residential area, R), 교통지역(traffic area, T), 화력발전소(power plant area, P), 소각장(incineration area, I), 항구지역(harbor area, H), 공장지역(factory area, F)으로 구분하여 총 47지점에서 시료를 채취하였다. 각 구분별 채취 점의 수와 위치는 Table 6과 Fig. 2에 나타내었다.

주거지역(residential area)인 경우 주거가 밀집한 지역(R1-2, R4; 전형적인 주거 형태 ; R3, R5-8; 주거와 상가 복합지역), 교통지역(traffic area)은 교통이 혼잡이 예상되는 지점에서, 항구지역(harbor area)은 특정 항구지역 주변에서 반경 500m이내에 일정거리를 두어 밭 토양에서 시료를 채취한 후 혼합하여 사용하였다.

화력발전소(power plants area), 소각장(incineration area), 공장지역(factory area)은 4방위로 반경 500m 이내에서 일정거리를 두어 시료를 채취한 후 혼합하여 분석 시료로 사용 하였다. 대체적으로 밭 토양을 중심으로 채취하였으며, 소각장인 경우에만 예외였다.

모든 토양 시료 채취는 PAHs가 대부분 토양 표면에 강하게 흡착하고 있음을 감안하여, 토양 표면에서 0~5 cm 깊이로 표층을 채취하였으며, 채취한 토양은 뚜껑이 Teflon으로 이루어진 병에 담아서 밀봉하고, PAHs분석 전까지 -5℃에 보관 하였다. 그리고 토양의 유기물 함량 및 입도분석 실험을 위한 시료는 따로 polyethylene bag에 담아서 밀봉하고, 분석 전까지 냉장 보관하였다.

Table 6. The Location and Number of sampling sites in soil In JeJu-Island

Area	Location	Number
Residential Area(R)	Jeju-si(RJ)	RJ-1,RJ-2
	Seogwipo-si(RS)	RS-1,RS-2
	Namjeju-kun(RN)	RN-1,RN-2
	Bukjeju-kun(RB)	RB-1,RB-2
Traffic Area(T)	Jeju-si(TJ)	TJ-1,TJ-2
	Seogwipo-si(TS)	TS-1,TS-2
	Namjeju-kun(TN)	TN-1,TN-2
	Bukjeju-kun(TB)	TB-1,TB-2
Power plants Area(P)	Jeju-si(PJ)	PJ-1,PJ-2
	Namjeju-kun(PN)	PN-1,PN-2
	Bukjeju-kun(PB)	PB-1,PB-2,PB-3,PB-4
Incineration Area(I)	Jeju-si(IJ)	IJ-1,IJ-2,IJ-3,IJ-4
	Seogwipo-si(IS)	IS-1,IS-2,IS-3,IS-4
Harbor Area (H)	Jeju-si(HJ)	HJ-1
	Seogwipo-si(HS)	HS-1
	Namjeju-kun(HN)	HN-1,HN-2
	Bukjeju-kun(HB)	HB-1
Factory Area (F)	Jeju-si(FJ)	FJ-1,FJ-2,FJ-3,FJ-4, FJ-5
	Seogwipo-si(FS)	FS-1, FS-2, FS-3
	Bukjeju-kun(FB)	FB-1, FB-2

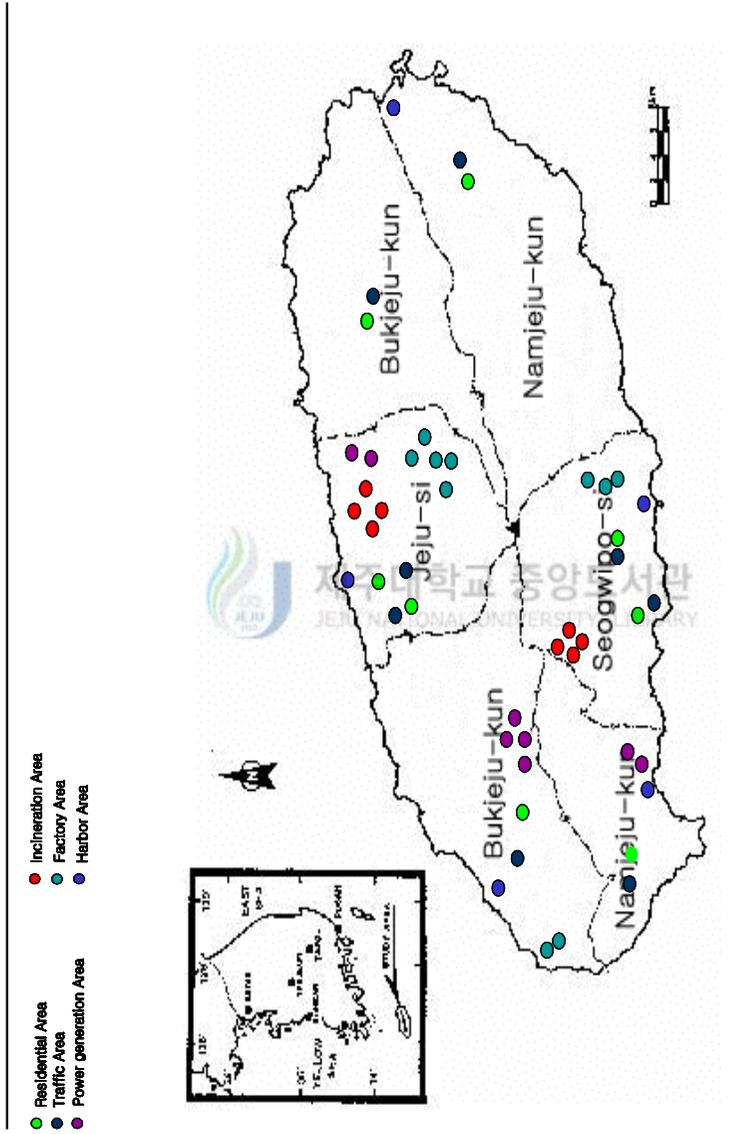


Fig. 2. The Location of sampling sites for the analysis of PAHs in soils in Jeju- Island.

2. PAHs의 분석 및 검증

1) PAHs의 분석

임의 방법(1998)을 따라 토양 중의 PAHs의 분석을 하였으며, 분석하는 과정은 크게 용매추출(solvent extraction), 정제(clean-up), 분석(analysis)의 단계로 이루어졌다.

채취한 시료들은 2~3일 동안 실온에서 방치하여 건조시켜서, 표층의 나무와 풀·돌맹이 등의 조대 물질을 제거한다. 건조된 시료는 2.0-mm mesh sieve로 쳐서 뚜껑이 Teflon 재질로 된 병에 넣어서 4°C에서 저장 보관하였다.

균일화 된 시료를 전자 저울로 20 g을 달아 분석용 시료로 하였다. 균일화된 시료를 셀룰로즈 팀블에 넣고 여기에 surrogate standard (naphthalene-d₈, acenaphthene-d₁₀, perylene-d₁₂, chrysene-d₁₂; Ehrenstorfer, German) 200 ppb/ml을 가한다. 이를 속실텐 추출장치에 담고 200ml 염화메틸렌(Fisher, USA, HPLC grade)을 250 ml 둥근 바닥 플라스크에 넣고 boiling chip 1~2개 넣은 후 시간당 5~6회 용매가 회전할 수 있도록 온도를 맞추고 16시간 동안 추출하였다. 추출이 끝난 후에는 둥근 바닥플라스크를 3 ball snyder column에 부착하여 60~70°C 수욕상에서 1~2 ml가 되도록 농축하고, 이를 3회에 걸쳐 헥산(Fisher, USA, HPLC grade)으로 치환하였다. 이것을 PAHs의 분석시료로 하였다.

시료의 정제는 Silica-alumina column을 이용하여 정제하였다. 내경 1 cm×길이 30 cm의 크로마토그래프용 칼럼하부에 유리섬유를 가하고 450°C에서 활성화 시킨 알루미나 1 g과 실리카겔 3 g을 염화메틸렌으로 부유시켜 차례대로 충전시키고, 무수 황산나트륨 가하고 추출·농축된 시료를 가한 후 헥산 15 ml을 용출시켜 버리고, 다시 Hexane:Benzen=1:1로 혼합한 용매 15 ml로 용출시켜 용출액을 캡 시험관에 모은다. 이를 감압농축기(Turbo Vap[®] 500)로 1 ml로 농축한 후, GC internal standard(hexamethylbenzene, Aldrich. Co., USA) 100 ppb를 10 μl를 넣었다.

농축된 시료는 GC(HP 5890 series II)-MSD(HP 5972)로 다음과 같은 16종의

PAHs를 분석 하였으며, GC-MSD 분석조건은 정리하여 Table 7에 나타내었다: naphthalene (NA), acenaphthylene (AC), acenaphthene (ACE), fluorene (FL), phenanthrene (PH), anthracene (AN), fluoranthene (FLR), pyrene (PY), benzo[a]anthracene (BaA), chrysene (CH), benzo[b]fluoranthene (BbF), benzo[k]fluoranthene (BkF), benzo[a]pyrene (BaP), indeno(1,2,3-cd)pyrene (IP), dibenzo[a,h]anthracene (DA), benzo[g,h,i]perylene (BPE).

검출 방법은 특정 질량을 가지는 이온만을 선택하여 검출하는 방법인 SIM(Selected Ion Monitoring) Mode를 이용하였고, 시료의 정성 및 정량 분석은 16종 PAHs가 혼합된 표준 용액(Supelco, USA)을 이용하여 시료 각 성분의 머무름 시간(Retention time)과 peak 면적을 surrogate standard (Naphthalene-d₈, Acenaphthene-d₁₀, Perylene-d₁₂, Chrysene-d₁₂)의 peak 면적과 비교한 내부 표준법에 의해서 수행하였다.



Table 7. GC/MSD conditions for PAHs analysis

Instrument	GC(HP 5890)-MSD(HP 9572)
<u>Instrumental Setting</u>	
Injection volume	3 μ l
Injection mode	splitless
Detector temp.	300 $^{\circ}$ C
Injector temp.	300 $^{\circ}$ C
Carrier gas	He(1.3mL/min)
<u>Temperature Program</u>	
Initial temp.	60 $^{\circ}$ C
Initial time	2min
First rate	10 $^{\circ}$ C/min
Final temp.	240 $^{\circ}$ C
Second rate	1 $^{\circ}$ C/min
Final temp.	260 $^{\circ}$ C
Third rate	10 $^{\circ}$ C/min
Final temp.	300 $^{\circ}$ C
Final time	8min
<u>Column</u>	
	<u>DB-5 MS(J&W Sci.Inc.,USA)</u>
Material	fused capillary
Length	29.99m
Int. diameter	0.25mm
Stationary phase	DB-5
Film thickness	0.25mm
<u>Selected ion monitoring</u>	70eV



2) 검증

본 연구에서는 시료의 정량화와 신뢰 할만한 분석절차를 인증받기 위해 검증 실험을 수행 하였다. 검증 실험은 크게 두 가지 방법으로 이루어 졌으며, 첫 번째 방법으로는 토양 시료에 전 처리 첫 단계에서 첨가한 4개의 surrogate 물질의 회수율이다. 이것은 전 처리를 포함한 전 분석과정에서 발생하는 오차를 보정하기 위한 것이다. Surrogate 물질의 평균 회수율은 naphthalene-d₈ 57.66%, acenaphthene d₁₀은 77.59%, perylene-d₁₂은 95.43%, chrysene-d₁₂은 101.70% 으 로, 이는 각각의 물질에 대한 신뢰할 만한 회수율 범위인 40~120%안에 포함되고 있다(Yim, 1998). 그리고 비록 분석과정에서 일어난 손실로 인해 naphthalene-d₈이 회수율이 비교적 낮지만, 회수율 결과를 검토한 결과 신뢰할 만한 범위에 는 들어와 있다.

두 번째 방법으로는 검증 시약인 NIST SRM 1941a를 이용하여 검증하였으며, 분석된 결과를 Table 8.에 요약하여 표현하였다. 표에서 보여 지는 바와 같이 각각의 PAHs에 대한 회수율 범위는 80.2~110.5%이고, 평균 회수율은 95.1%였다.

3. 물리·화학적 분석

토양의 pH는 토양공정시험법을 토대로 실험을 수행하였으며, 유기 물질 분석은 Walkly-Black법을 이용하여 분석하였다. 그리고 입도 분석은 30% H₂O₂로 유기물을 분해한 후 토양학 실험(최 등, 1985) 방법에 따라 수행하였다.

Table 8. Comparison of NIST SRM 1941a's certified value with this study's value ($\mu\text{g}/\text{kg}$, dry weight basis)

PAHs	Certified Value ^a	This study (mean \pm SD, n=4)	Mean percent of certified value
Naphthalene	1010 \pm 140	810 \pm 33	80.2
Acenaphthylene	—	—	—
Acenaphthene	—	—	—
Fluorene	97.3 \pm 8.6	101 \pm 15	103.8
Phenanthrene	489 \pm 23	458 \pm 18	93.7
Anthracene	184 \pm 14	159 \pm 10	86.4
Fluoranthene	981 \pm 78	920 \pm 7	93.8
Pyrene	811 \pm 24	770 \pm 9	95.1
Benz[a]anthracene	427 \pm 25	401 \pm 25	87.4
Chrysene	380 \pm 24	420 \pm 23	110.5
Benzo[b]fluoranthene	740 \pm 110	805 \pm 34	108.8
Benzo[k]fluoranthene	361 \pm 18	380 \pm 16	105.3
Benzo[a]pyrene	628 \pm 52	563 \pm 23	89.6
Dibenzo[a,h]anthracene	73.9 \pm 9.7	70 \pm 8	94.7
Benzo[g,h,i]perylene	525 \pm 67	474 \pm 27	90.3
Indeno[1,2,3-cd]pyrene	501 \pm 72	460 \pm 16	91.8

^a The uncertainty is base on a 95% confidence interval for the true concentration.

IV. 결과 및 고찰

1. PAHs의 지역별분포 특성

1) 지역별 PAHs 농도 수준

본 연구는 제주도내 토양 중 PAHs의 농도수준과 분포 특성 등을 알아보기 위하여 총 47개 지점에서 채취한 토양시료에 대해 US EPA가 지정한 'Priority Pollutant' 16-PAHs (Fig. 1)화합물을 분석하였다.

지역별 각각의 PAHs 및 총 PAHs (t-PAHs) 농도 및 PAHs 화합물 중 발암성 물질로 잘 알려진 6종 PAHs (BaA, BbF, BkF, BaP, IP 그리고 DA)(McElroy 등, 1999) 화합물에 대한 농도의 총 합(t-PAH_{CARC})의 농도를 Table 9에 정리하여 나타냈었다.

Table 9에 보여 지는 바와 같이, 조사 지점 토양시료 중 t-PAHs 및 t-PAH_{CARC}의 농도 범위(평균)는 각각 12.06~260.48 ng/g dry weight(dw) (66.39 ng/g dw), 3.73~117.92 ng/g dw(25.84 ng/g)으로 나타났다. 그리고 지역별 평균 농도를 비교하면, 평균 t-PAHs 농도는 Incineration area (84.13 ng/g dw) > Traffic area (71.83 ng/g dw) > Factory area (64.15 ng/g dw) > Power plant area (63.89 ng/g dw) > Residential area(58.39 ng/g dw) > Harbor area (50.81 ng/g dw) 순으로 높은 농도로 분포하고 있으며, Incineration area가 가장 높은 농도를 Harbor area가 가장 낮은 농도로 분포하고 있음을 알 수 있었으며, t-PAH_{CARC} 농도 순에 대해서도 동일하게 조사되었다.

그리고 본 연구 결과를 국내·외에서 연구된 타 연구 결과들과 비교하면, 제주도에서 검출된 PAHs 농도가 매우 낮음을 알 수 있다(Table 10). 본 조사 지역의 t-PAHs[12.6-260.48 ng/g dw(평균66.39 ng/g dw)]농도를 국내 타 지역에서 의 결과와 비교하면, 창원시(김, 2000)의 11-835 ng/g dw(194 ng/g dw), 울산시(이, 2001)의 4-2,628 ng/g dw(136 ng/g dw), 서울시(김, 2000) 15-1,221 ng/g dw(481 ng/g dw)으로 본 조사 지역의 평균 t-PAHs 농도는 창원시의 약 34%,

울산시의 약 49%, 서울시의 약 14%의 낮은 농도를 보임을 알 수 있었다. 이는 제주도가 타 연구 토양들만큼이나 도시화, 산업 활동 등이 활발한 지역은 아니지만, 늘어나는 인구 증가로 인해 유기물을 포함한 화석 연료가 증대하여 앞으로 PAHs 오염이 증가 할 것으로 예상된다.

Fig. 3 및 Fig. 4에는 지역별 각 지점에 대한 토양에서의 t-PAHs 농도와 t-PAH_{CARC} 농도를 각각 나타낸 것으로, 그림에서 보여지는 바와 같이 지역별에 따른 지점에서 상당한 농도 차이를 보이는데, 이는 PAHs 오염 부하 및 기상 등의 복합적인 영향인 것으로 사료된다. 이를 각 지역별로 살펴보면 다음과 같다.

Residential area의 t-PAHs 및 t-PAH_{CARC} 농도범위는 각각 23.18-130.95 ng/g dw, 6.31-60.1 8ng/g dw로 김(2000)등이 보고한 창원시의 residential area t-PAHs 및 t-PAH_{CARC}의 농도 수준인 10.90-77.98 ng/g dw, 4.19-23.36 ng/g dw보다는 높게 나타났으나, 스페인 Tarragona County의 residential area에 관해 보고 된 t-PAH과 t-PAH_{CARC}의 농도 736 ng/g dw, 282 ng/g dw에 비해서는 훨씬 낮게 분포하고 있음을 알 수 있다.

Residential area를 지점별로 살펴보면, RS-1지점이 타 지점에 비해 높게 나타났다. 이는 이 지점이 주거·상가가 복합적으로 이루어진데다 이동 차량이 비교적 많은 지역으로 인한 영향이 큰 것으로 사료된다. 그리고 RJ-1 및 RJ-2 와 RS-2 지점의 농도가 비교적 낮게 나타났는데, 이것은 이 지점들이 대체로 주거 지역이었고, 반대로 농도가 높게 나타난 지점인 경우 주거와 상가들이 밀집한 지역이기에 이에 따른 영향 차이로 나타난 결과로 사료된다.

Traffic area에서 t-PAHs 및 t-PAH_{CARC} 농도범위는 각각 24.79-219.74 ng/g dw, 12.33-79.72 ng/g dw 이었으며, 이는 옥(1998)등이 보고한 부산시 Traffic area에서의 t-PAHs 농도 수준인 40-5,830 ng/g dw과 김(2000)이 서울시 Traffic area 주변 토양을 조사한 결과인 t-PAHs 149.60-1,029.66 ng/g dw, t-PAH_{CARC} 40.53 -234.64 ng/g dw에 비해 아주 낮은 농도 수준을 보였다. 이런 결과의 차이는 본 연구의 조사 지역이 위의 조사 지역과 달리 도시화 및 이동 통행량 등의 영향에 따른 것으로 사료된다. 각 지점들에 대해 살펴 보면, 본 연구에서는 비교적 이동 차량이 많은 지역인 TJ-2 지점에서 가장 높은 농도를 나타내었다. 그리

고 대체적으로 중심가에 있는 TJ, TS 지점들이 농도가 높고, 중심가에서 벗어난 TB와 TN의 지점들이 농도가 낮게 나타났으며, 이는 토양에서의 PAHs의 농도가 도시 중심가에서 거리가 멀어질수록 감소된다는 것으로 판단된다.

Harbor area은 t-PAHs 및 t-PAH_{CARC} 농도 수준이 8.15-87.96 g/g dw, 10.26-43.24 ng/g dw으로 본 연구 조사 area 중에서 가장 낮은 농도 수준을 보였으며, Harbor area에서 가장 높은 농도는 HS-1지점, 가장 낮은 농도가 HB-1 지점이다. HS-1 지점인 경우 관광객이 드나드는 주변에서 시료를 채취함으로 인해, 선박에 의한 영향뿐만 아니라 관광객에 따른 활동과 자동차와 같은 이동 발생원에 의한 영향 정도가 큰 것으로 사료된다. 그리고 가장 낮은 농도를 나타낸 HB-1지점인 경우 명확하지 않지만, 시료 채취당시 부두 정리 사업으로 인한 공사의 진행에 따른 영향 및 새로운 흙으로 복토 등에 의한 영향 등으로 추정된다.

Incineration area에서 t-PAHs 및 t-PAH_{CARC} 농도범위는 각각 22.27-260.48 ng/g dw, 5.80-117.92ng/g dw으로 본 연구에서의 다른 지역들에 비해 농도 수준이 높았으며, 지점별에서는 IJ-4 지점이 높은 농도 수준인 260.48 ng/g dw이고, 최저 농도는 IS-2지점으로 23.27 ng/g dw으로 나타났다. 그러나 IS-2 지점인 경우 명확하지는 않지만 소각장 설립 시 새로운 흙으로 복토함으로 인한 영향으로 사료 된다. 그리고 대체적으로 IJ 지점들보다 IS 지점의 농도 수준이 낮은데, 이는 소각장의 운전가동기간, 처리 양 및 제주도의 지리적 특성인 강한 바람에 따른 대기의 확산의 영향 등에 의한 것으로 사료된다.

Factory area의 t-PAHs 및 t-PAH_{CARC} 농도는 각각 12.06-157.35 ng/g dw, 3.73-53.53 ng/g dw로 분포하고 있었으며, 같은 지역을 대상으로 연구한 김(2000)등 및 김(2002)의 t-PAHs 농도 수준 각각 71.47-835.29 ng/g dw, 274.01-1,221.34 ng/g dw 과 Nadal(2004) 등의 t-PAHs 농도 356 ng/g dw 보다는 비교적 매우 낮았다. 이는 비교 대상 Factory area에 비해 본 연구 Factory area이 비교적 공단 규모 및 활성화에 따른 차이로 인한 것으로 사료된다. Factory area을 지점별로 살펴보면 FJ-5지점이 가장 높은 농도를 FB-2지점이 가장 낮은 농도를 보였다. 그리고 Factory area은 대체적으로 오염원과 거리상으로 가까운 지점들인 FJ-5, FB-1, FS-1의 농도가 높음을 볼 수 있다.

Power plant area인 경우 t-PAHs 농도 범위가 23.87-219.74 ng/g dw, t-PAH_{CARC} 농도 범위는 10.12-42.50 ng/g dw를 나타내었다. 이 지역의 지점들을 살펴보면, PJ-2지점의 농도가 가장 높게 나타났는데 이는 지리적 특성인 해풍으로 인한 오염물질의 확산 등의 영향으로 사료된다. 그리고 최근 건설된 소각장에 비해 화력발전소의 PAHs의 농도가 비교적 낮게 나타났는데, 이는 PAHs 오염물질의 확산과 더불어 발 토양과 목축지의 차이로 인한 영향 등에 따른 차이로 사료된다.



Table 9. Range and mean concentrations(ng/g dw) of PAHs in soils
with area

Area	Residential	Traffic	Harbor
	Range(mean)	Range(mean)	Range(mean)
NA	1.16-10.00 (3.53)	1.58-9.50 (3.51)	1.30-5.33 (2.46)
AC	n.d-2.68 (0.80)	0.67-1.27 (0.83)	n.d--1.20 (0.79)
ACE	n.d-2.65 (0.53)	n.d-0.55 (0.07)	n.d
FL	n.d-2.34 (1.03)	n.d-2.85 (1.19)	n.d-2.22 (0.92)
PH	0.56-6.19 (4.08)	2.24-19.05 (6.88)	2.58-8.90 (5.75)
AN	0.61-3.02 (1.27)	0.43-1.31 (0.72)	0.63-7.22 (2.04)
FLR	1.36-10.31 (4.48)	1.15-33.33 (8.53)	2.13-5.95 (4.36)
PY	3.13-14.68 (5.48)	0.61-34.59 (10.46)	3.34-5.66 (4.50)
BaA	0.44-9.75 (2.47)	n.d-16.68 (3.14)	0.45-1.78 (0.74)
CH	1.53-10.10 (4.79)	2.50-26.39 (7.29)	2.31-7.56 (4.43)
BbF	2.04-11.83 (7.51)	2.91-18.63 (6.63)	3.02-9.79 (5.49)
BkF	1.20-12.84 (5.80)	0.66-17.65 (4.90)	1.48-12.44 (5.01)
BaP	0.92-6.67 (3.68)	1.16-7.94 (3.03)	1.45-8.00 (3.13)
IP	1.65-12.46 (5.53)	2.34-15.10 (6.14)	3.01-8.83 (4.76)
DA	n.d-3.26 (1.26)	0.39-3.72 (1.25)	0.65-2.40 (1.17)
BPE	1.78-11.41 (6.14)	2.44-17.21 (7.26)	2.90-9.20 (5.25)
Σ PAHs ^a	21.16-130.95 (58.39)	24.79-219.74 (71.83)	28.15-87.96 (50.81)
Σ PAHCARC ^b	6.31-60.18 (16.24)	12.33-79.72 (25.09)	10.26-43.24 (20.30)

^asum of above 16 PAHs; ^bsum of six carcinogenic PAHs(BaA, BbF, BkF, BaP, IP and DA; ^cnot detected

Table 9. To be continued

Area	Incineration	Factory	Power plant
	Range(mean)	Range(mean)	Range(mean)
NA	1.59-4.11 (3.00)	1.11-6.92 (3.37)	0.50-5.07 (1.92)
AC	n.d ^c -3.86 (0.86)	n.d-2.99 (0.92)	0.47-1.83 (1.11)
ACE	n.d-2.14 (0.49)	n.d-0.56 (0.06)	n.d-0.62 (0.08)
FL	1.02-2.41 (1.82)	n.d-2.95 (1.25)	n.d-1.71 (0.44)
PH	2.63-20.47 (6.69)	1.40-28.92 (8.62)	2.23-8.05 (3.73)
AN	0.60-4.99 (1.58)	0.17-1.78 (0.71)	0.14-1.45 (0.84)
FLR	1.75-33.73 (7.96)	1.46-24.48 (7.18)	1.12-16.15 (4.70)
PY	1.22-30.06 (7.43)	1.52-18.43 (8.47)	1.20-19.57 (6.85)
BaA	0.35-17.96 (3.99)	n.d-6.90 (2.23)	n.d-10.90 (3.17)
CH	1.14-37.17 (8.35)	1.19-14.81 (5.44)	2.43-9.07 (4.71)
BbF	1.87-26.85 (18.29)	1.54-14.54 (5.55)	3.19-16.30 (6.22)
BkF	0.85-28.79 (6.15)	0.17-15.02 (5.09)	0.58-10.70 (3.78)
BaP	0.98-16.80 (4.07)	0.79-7.02 (2.67)	1.19-6.86 (2.52)
IP	1.33-22.11 (6.84)	1.24-16.21 (5.51)	2.51-8.97 (4.63)
DA	0.41-5.41 (1.68)	n.d-2.61 (1.13)	0.13-2.69 (1.17)
BPE	1.66-5.70 (4.93)	1.57-19.47 (5.96)	2.00-9.11 (4.37)
Σ PAHs ^a	23.27-260.48 (84.13)	12.06-157.35 (64.15)	23.87-219.74 (63.89)
Σ PAH _{CARC} ^b	5.80-117.92 (40.98)	3.73-53.53 (22.18)	11.05-42.50 (21.50)

^asum of above 16 PAHs; ^bsum of six carcinogenic PAHs(BaA, BbF, BkF, BaP, IP and DA;

^cnot detected

Table 10. Comparison of total PAH concentrations (ng/g dw) in soils of this study with those in other areas

Location	n ^c	Range (Mean)	Reference
This study	16	12-260(66)	This study
Seoul(Korea)	16	15-1,221(481)	Kim (2000)
Changwon city (Korea)	16	11-835(194)	Kim (2000)
Ulsan city(Korea)	16	4-2,628	Lee (2001)
Korea	16	23-2,834(236)	Nam et al.(2003)
Welsh	14	108-54,500(2,325)	Kevin et al.(1989)
West Macedonia(Greece)	18	55.2-495(180)	Weiss et al.(1994)
Chiang-mai(Thailand)	16	(781)	Takashi(1999)
kohtla-Järve(Estonia)	12	(12,390)	Trapido(1999)
Tallinn (Estonia)	12	(2,200)	Trapido(1999)
Harjumaa(Estonia)	12	(232)	Trapido(1999)
Bangkok	20	12-380(129)	Wilcke et al.(1999)
Zelzate (Belgium)	7	3,000-14,000	Bakker et al.(2000)
Tokushima(Japan)	13	9-1,640(442)	Yang et al. (2002)
Tarragona County(Spain)	16	112-1,002(504)	Nadal et al. (2004)
TianJin (China)	16	7.9-969(229)	Tao et al.(2004)

^a number of PAHs analyzed in each study



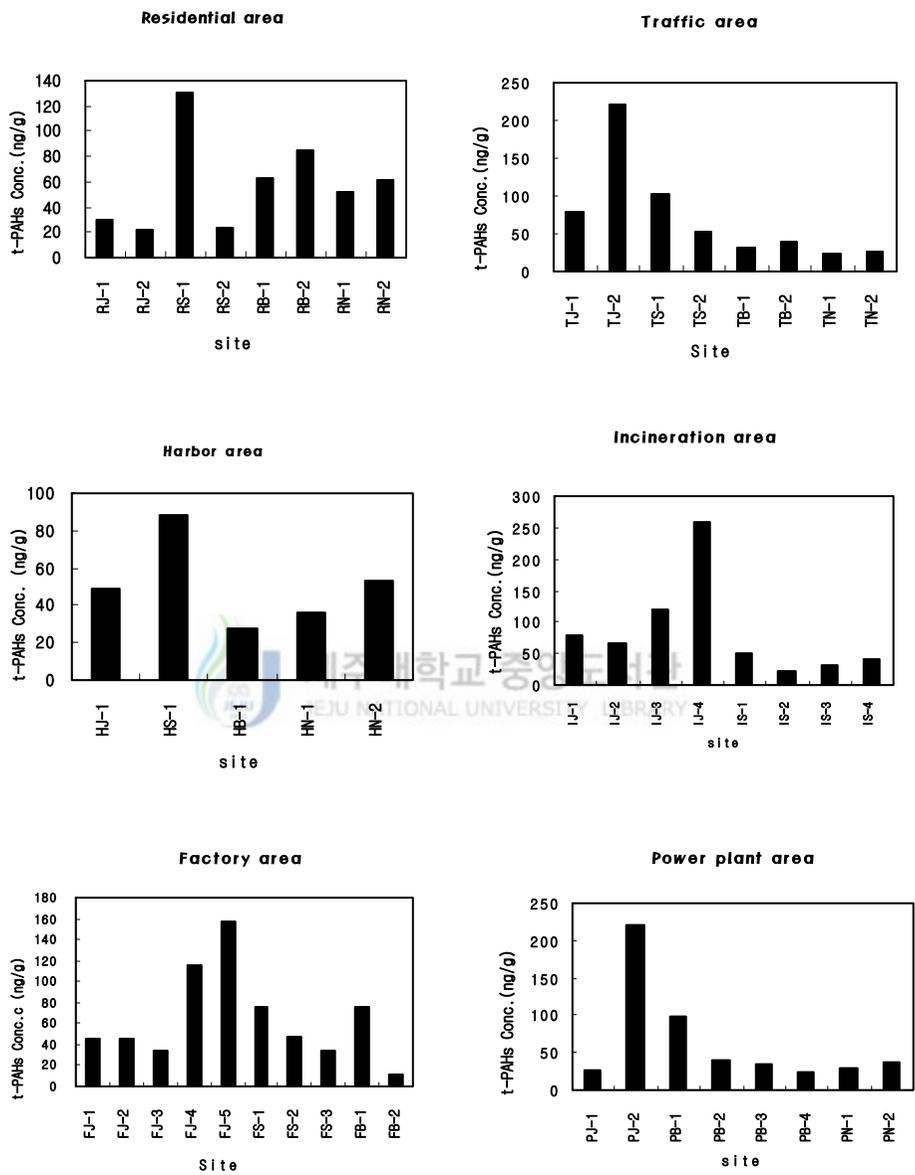


Fig. 3. Concentration of t-PAHs at each sampling site with area.

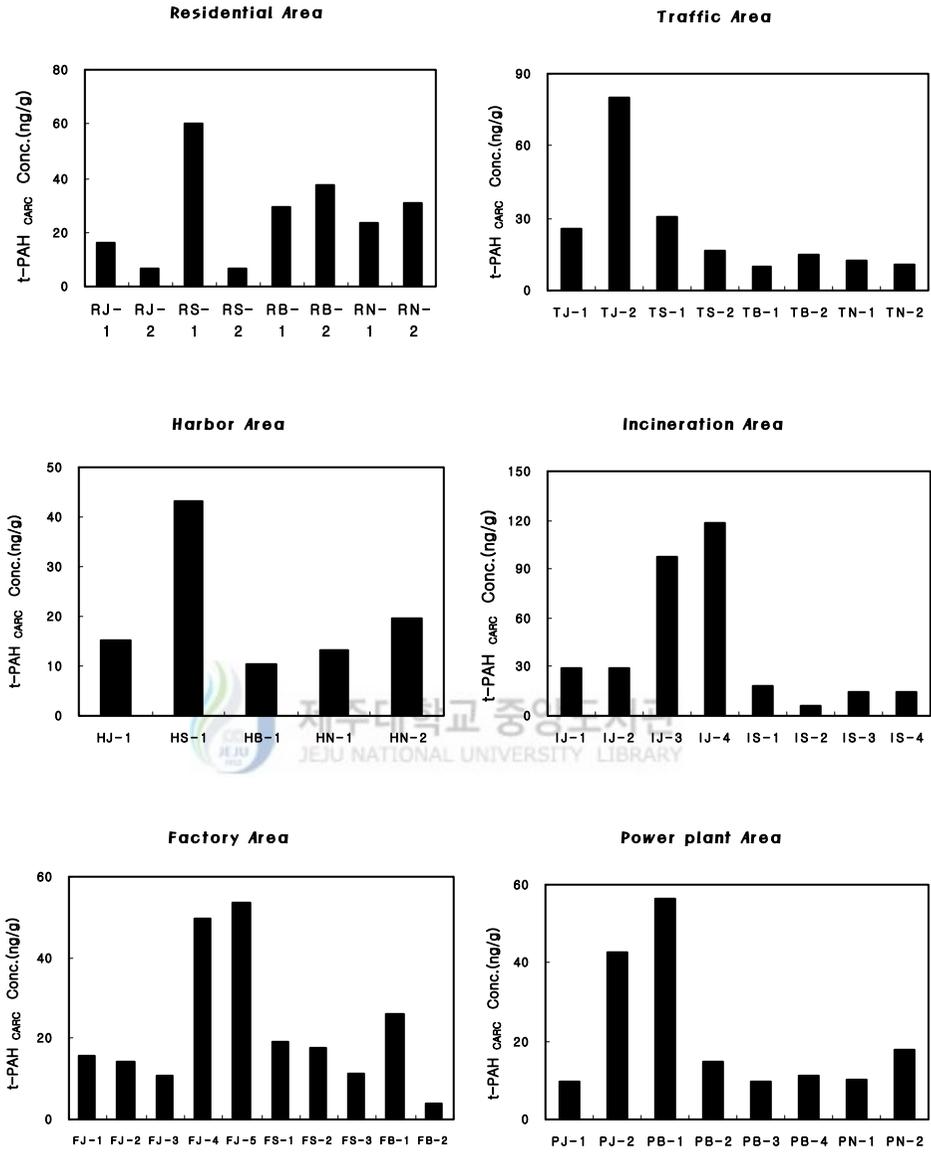


Fig. 4. Concentration of total carcinogenic PAHs(t-PAH_{CARC}) at each sampling site with Area.

Fig. 5에는 각 지점에서 t-PAH_{CARC}가 t-PAHs에서 얼마나 차지하는지를 보기 위해 t-PAHs와 t-PAH_{CARC}비를 나타낸 것이다. 그림에서 보면 대부분의 지점에서 t-PAH_{CARC}는 전체 농도에서 30-50%의 비율이 나타나는 것을 볼 수가 있으나, IJ-3지점은 80%로 이 지역 다른 지점(IJ-1, IJ-3 및 IJ-4)에 비해 매우 높은 비율을 차지하고 있음을 볼 수 있다. 이것은 Incineration area에서 오염원과 함께 다른 오염원(예를 들면 차량 운행)들과 주위기상, 토양 환경 등 복합적인 오염에 의한 것으로 사료된다. 그리고 t-PAHs과 t-PAH_{CARC}의 농도 사이의 상관관계를 지역별로 조사하였으며, 그 결과를 Fig. 6에 나타내었다. Fig. 6과 같이 t-PAHs와 t-PAH_{CARC}의 결정계수(r^2)는 Residential area 0.9821, Traffic area 0.9829, Harbor area 0.957, Incineration area 0.8585, Factory area 0.945, Power plant area 0.7389이며, 평균 0.9107정도로서 매우 높은 상관성이 나타났다. 따라서 본 조사 토양에 있어서 t-PAHs의 농도에 비례하여 t-PAH_{CARC}농도가 높아짐을 알 수 있었다. 그리고 위의 결과는 김(2001)등이 보고한 부산, 광주, 온산 등에서의 t-PAHs와 t-PAH_{CARC}의 상관계수(r^2) 0.86 그리고 이(2001)가 보고한 울산 시에서의 t-PAHs와 t-PAH_{CARC}의 상관계수(r^2) 0.93의 결과와 유사한 경향을 보이고 있다.

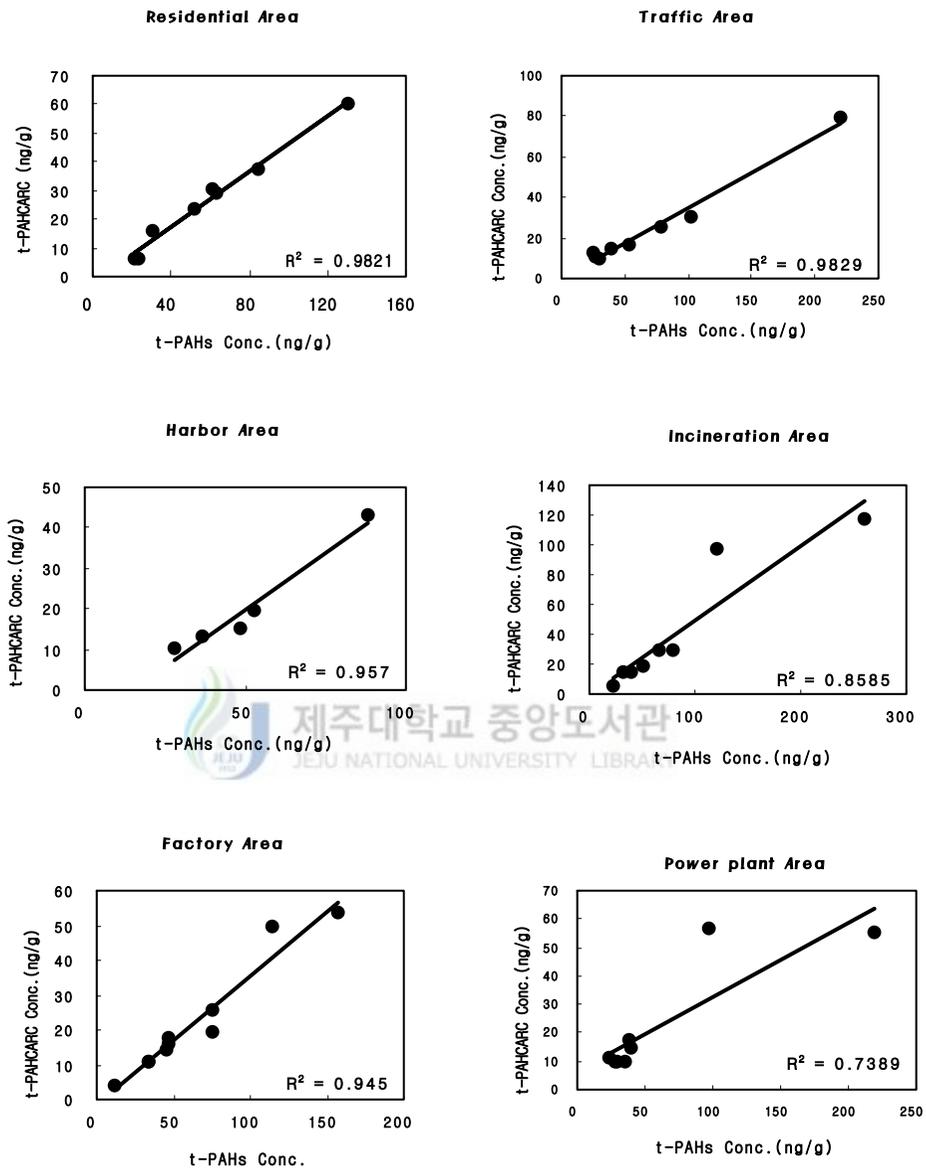


Fig. 6. Relationship between t-PAHs and t-PAH_{CARC} concentrations with area.

2) 지역별에 따른 환상별 PAHs의 분포특성

본 연구에서 측정된 16종 PAHs의 분포 특성을 알아보기 위해 각 지역별 농도 분포를 조사하였다. 지역별에 따른 각 PAH의 평균 농도를 Fig. 7에 지역별 t-PAHs의 평균 농도에 대해 각 PAH의 평균 농도가 차지하는 비율을 Table 11에 나타내었다. Fig. 7에서 보여 지는 바와 같이 대체로 모든 지역에서 PH를 제외한 2-3개의 고리를 가진 저분자 화합물의 농도 수준이 상당히 낮았으며, 특히 ACE는 저분자 화합물 중에서도 가장 낮은 농도 수준을 나타내거나 검출되지 않았다. 그러나 고분자 PAHs 화합물인 FL, PY, CH, BbF, IP, BPE, BkF, BaP, BaA 등의 농도는 비교적 높은 농도를 나타냈다. 지역에 따라서는 Residential area와 Incineration area에서는 BbF가, Traffic area와 Power plant area에서는 PY 그리고 Harbor area 와 Factory area에서는 PH이 우세하게 나타남을 볼 수 있었다. 특히, 본 연구 지역 중 교통에 의한 영향이 고려되는 지점인 Traffic area에서의 분포 특성은 Smith(1996a, 1996b) 등의 Pakistan의 Lahore 및 U.K.의 Birmingham에서의 도심지역 PAHs 분포 조사 결과와 유사한 경향을 나타내는 것으로 보인다. 이는 본 연구 지역인 Traffic area가 도심지에서의 PAHs가 주로 자동차의 영향에 의해 대기 중으로 방출되어 대기 침착과정에 의해 토양으로 유입되어 나타난 결과임을 잘 설명해주고 있다.

Table 11에서 보여 지는 바와 같이 모든 지역별에서는 상대적인 각각의 PAH 농도 점유율의 변화가 비교적 크게 나타나지 않았으며, 환경 호르몬 물질이자 단일 종 발암 물질로 알려진 BaP의 상대적인 점유율의 변화 또한 크게 나타나지 않았다. 이는 시료채취 지역별에 대해 지역별 특성적인 PAHs 배출원이 존재하지 않음으로 인한 것으로 평가 할 수 있다고 사료 된다 (최 등, 2003). 그리고 PAHs의 t-PAHs에 대한 분율을 각각 환상별로 살펴보면, 2-ring PAHs (NA)의 분율 범위는 3.00-6.05%(평균 4.69%), 3-ring PAHs (AC, ACE, FL, PH, AN)의 분율 정도는 9.71-18.70%(평균 14.21%), 4-ring PAHs (FLR, PY, BaA, CH)의 분율 범위는 27.73-40.96%(평균 31.45%)였고, 5-ring PAHs (BbF, BkF, BaP)의 분율 정도는 20.27-29.10%(평균 26.18%), 6-ring PAHs (IP, DA, BPE)의 분율

은 13.45-22.14%(평균 19.50%)으로 4-ring PAHs의 비율이 가장 높고, 2-ring 및 3-ring PAHs가 낮은 비율을 나타내었다. 따라서 본 연구 지역에서는 저분자 PAHs가 t-PAH 농도에 대한 기여도가 낮음을 알 수 있다.

Fig. 8에서는 지역별로 t-PAHs 농도에 대한 각 고리별 PAHs 농도의 비율을 나타내었다. 4-6개의 고리를 가진 PAHs 화합물 비율을 살펴보면, Power plant area (0.721%) > Incineration area (0.706%) > Residential area (0.704%) > Traffic area (0.689%) > Harbor area (0.657%) > Factory area (0.619%)의 순으로, 2-3개의 고리를 가진 저분자량 PAHs의 비율은 Factory area (0.190%) > Harbor area (0.170%) > Traffic area (0.160%) > Residential area (0.150%) > Incineration area (0.146%) > Power plant area (0.139%)의 순으로 감소하였다.

위와 같은 분포 형태를 미루어 보아 본 연구 지역인 경우 고정 배출원 및 이동 배출원에서 생성·배출된 PAHs 화합물 중 분자량이 비교적 높은 고분자 화합물들의 영향이 크게 미치는 것으로 판단되고, 모든 지역별에 대해 FLR, PY, BaA, CH, BbF, BkF, BaP, IP, DA, BPE 등의 우세한 경향은 자동차나 난방 등에서의 연소 활동에 의해 생성되는 물질 경향과 유사하게 보이므로(김, 2002), 이는 조사된 area들에서는 전반적으로 연소 활동에 의한 영향을 많이 받고 있는 것으로 사료된다.

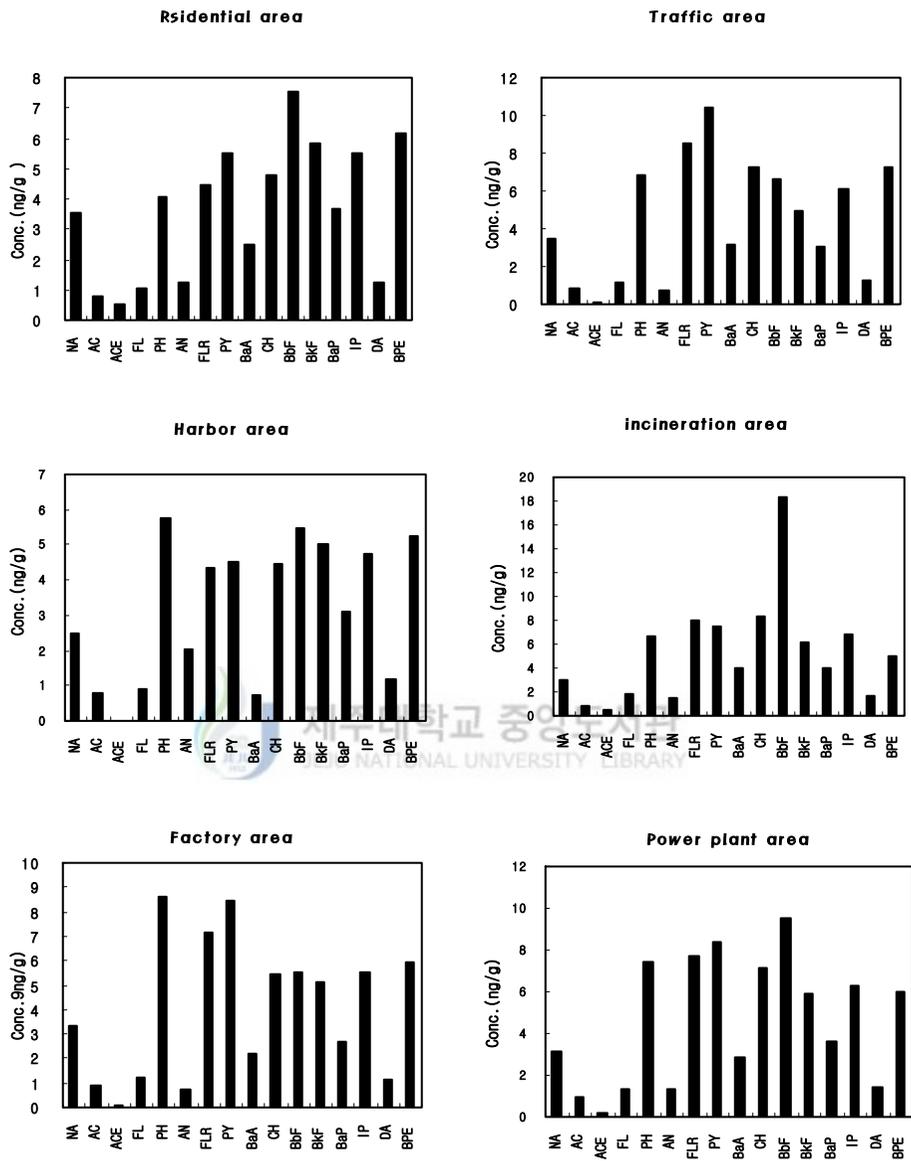


Fig. 7. Average concentration of each PAH with area.

Table 11. Relative abundance(%) of average individual PAH to average t-PAHs concentration with area

PAHs		Residential Area	Traffic Area	Harbor Area	Incin. Area	Factory Area	Power. Area
2-Ring	Na	6.05	4.89	4.83	3.00	5.25	3.01
3-Ring	AC	1.37	1.16	1.56	0.86	1.44	1.74
	ACE	0.91	0.10	0.00	0.49	0.09	0.12
	FL	1.76	1.66	1.81	1.82	1.95	0.70
4-Ring	PH	6.99	9.57	11.32	6.69	13.43	5.84
	AN	2.18	1.00	4.01	1.58	1.11	1.32
	FLR	7.66	11.87	8.59	7.96	11.20	7.36
	PY	9.38	14.56	8.87	7.43	13.20	10.72
5-Ring	BaA	4.23	4.38	1.45	3.99	3.47	4.96
	CH	8.21	10.15	8.73	8.35	8.48	7.37
	BbF	12.87	9.23	10.80	18.29	8.65	9.74
	BkF	9.94	6.82	9.85	6.15	7.94	5.92
6-Ring	BaP	6.29	4.22	6.16	4.07	4.16	3.95
	IP	9.47	8.55	9.36	6.84	8.59	7.24
	DA	2.16	1.74	2.31	1.68	1.75	1.84
	BPE	10.51	10.10	10.34	4.93	9.29	6.84
Σ PAHs		100%	100%	100%	100%	100%	100%

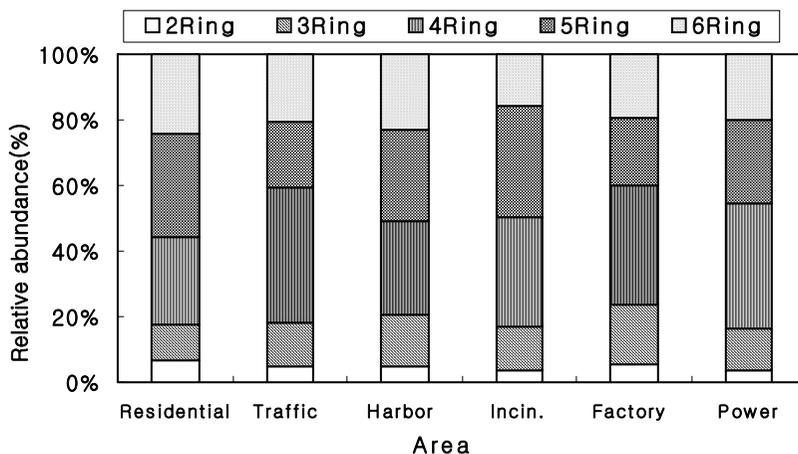


Fig. 8. Relative abundance of each ring group to t-PAHs concentrations with area

2. 토양에서의 PAHs의 오염 기원

토양에서 검출되는 PAHs의 유입되는 오염 기원을 알아보기 위하여 먼저 각각의 16종 PAHs 농도간의 상관성을 검토하여 그 결과를 Table 12에 나타내었다. 이 표에서는 16종 PAHs 물질 중 같은 벤젠환을 가지는 그룹들 내의 물질들간의 상관성이 높은 결과를 나타내었으며, 특히, 4-ring의 FLR와 PY, 5-ring의 BkF와 BaP 그리고 6-ring의 DA와 IP의 상관은 $0.97(p<0.05)$ 을 나타내었다. 그 외에도 고리가 4~6개짜리 화합물인 고분자 화합물간의 상관관계가 매우 높음을 나타내었으며, 전반적으로 고리가 2-3개짜리인 저분자 화합물보다는 고분자 화합물에서 더 높은 상관성을 나타내었다. 이로서 고분자 화합물의 발생원은 동일할 가능성이 높고, 저분자 화합물의 발생원으로는 다양할 것으로 사료된다(Guinan 등, 2001; 이, 2001).

본 조사 지역의 토양에서의 PAHs의 오염기원을 규명하기 위해서 여러 문헌에서 이용하고 있는 오염 기원 지수를 이용하여 검토하여 그 결과를 Fig. 9-12 및 Table 13에 나타내었다.

지역별에 따른 2-3개의 고리를 가진 저분자량 PAHs와 4-6개의 고리를 가진 고분자량 PAHs의 비를 살펴보면(Table13, Fig. 9), 모든 지역에서는 저분자 화합물보다는 고분자의 화합물이 상대적으로 풍부함을 나타내고 있다. 이는 Boehm and Farrington(1992)의 PAHs 오염 기원에 대한 분류인 연소기원에 의한 PAHs 오염은 3~5개의 벤젠 고리를 가진 화합물이 상대적으로 풍부하며, 유류오염에 의한 기원은 PAHs 화합물 중 벤젠 고리가 2~3개를 가진 저분자 화합물이 상대적으로 많다는 제안을 검토해 보면, 조사 지점에 대한 PAHs 오염의 기원은 유류 오염의 가능성 보다는 연소 기원의 가능성이 큰 것으로 사료된다.

Table 12. Correlation coefficients of soil PAHs compound

	NA	AC	ACE	FL	PH	AN	FLR	PY	BaA	CH	BbF	BkF	BaP	IP	DA	BPE
NA	1.00															
AC	0.08	1.00														
ACE	0.00	0.40*	1.00													
FL	0.56*	0.41*	0.45*	1.00												
PH	0.47*	0.74*	0.23	0.59*	1.00											
AN	0.03	0.52*	0.32*	0.30*	0.45*	1.00										
FLR	0.42*	0.78*	0.25	0.52*	0.86*	0.55*	1.00									
PY	0.45*	0.71*	0.18	0.47*	0.79*	0.46*	0.97*	1.00								
BaA	0.44	0.74*	0.26	0.49*	0.70*	0.55*	0.90*	0.90*	1.00							
CH	0.35*	0.82*	0.35*	0.52*	0.80*	0.67*	0.96*	0.92*	0.92*	1.00						
BbF	0.15	0.31*	0.15	0.37*	0.37*	0.36*	0.41*	0.36*	0.44*	0.46*	1.00					
BkF	0.35*	0.78*	0.32*	0.50*	0.77*	0.73*	0.92*	0.89*	0.91*	0.96*	0.43*	1.00				
BaP	0.28	0.80*	0.41*	0.49*	0.75*	0.79*	0.87*	0.81*	0.87*	0.95*	0.47*	0.97*	1.00			
IP	0.41*	0.78*	0.38*	0.59*	0.78*	0.67*	0.89*	0.87*	0.91*	0.94*	0.46*	0.96*	0.95*	1.00		
DA	0.36*	0.79*	0.38*	0.55*	0.73*	0.71*	0.87*	0.85*	0.91*	0.94*	0.50*	0.94*	0.95*	0.97*	1.00	
BPE	0.46*	0.32*	0.20	0.45*	0.49*	0.22	0.53*	0.56*	0.56*	0.46*	0.22	0.54*	0.48*	0.65*	0.58*	1.00

* p<0.05

Table 13. The ratio of LMW/HMW, PH/AN, FLR/PY and B(a)P/BPE with area

Area	ratio	LMW/HMW	PH/AN	FLR/PY	B(a)P/BPE
		range (mean)	range (mean)	range (mean)	range (mean)
Residential area		0.17-0.47 (0.25)	1.74-23.29 (4.62)	0.3-0.84 (0.68)	0.29-0.80 (0.60)
Traffic area		0.10-0.45 (0.26)	1.71-28.55 (10.73)	0.24-1.01 (0.87)	0.18-0.78 (0.49)
Harbor area		0.23-0.59 (0.33)	0.99-12.62 (6.06)	0.55-1.43 (0.97)	0.42-0.87 (0.54)
Incineration area		0.10-0.54 (0.29)	2.55-9.03 (4.79)	0.81-1.10 (0.97)	0.29-2.95 (0.83)
Factory area		0.17-0.57 (0.32)	4.23-31.10 (15.03)	0.48-1.33 (0.84)	0.28-0.69 (0.47)
Power plant area		0.08-0.35 (0.24)	1.74-25.29 (6.92)	0.30-0.94 (0.68)	0.29-0.80 (0.60)

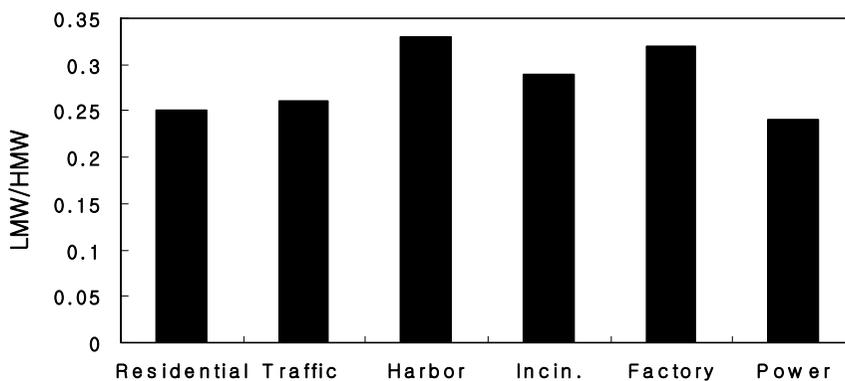


Fig. 9. The mean ratio of low molecular weight (LMW)PAHs and high molecular weight(HMW) PAHs in soils with area.

또한 Yang 등(1991)은 분석된 PAHs에서 PH/AN과 FLR/PY 비를 이용해 PAHs 오염의 기원을 밝히는 방법을 이용하였다. PAHs 오염의 기원 분류는 PH/AN 비가 약 4이면 자동차 배기가스에 의한 기원, 50이상일 때는 유류 오염의 기원으로 보았다. 그리고 FLR/PY 비가 1이하이면 연소기원, 1이상일 경우에는 비 연소 기원 또는 기름 유출로 인한 기원으로 분류하였다.

본 연구의 조사 지역 6개의 토양 중 PH/AN과 FLR/PY 비를 살펴보면(Table 13, Fig. 10-11), PH/AN인 경우에는 Residential area 1.74-23.29 (평균 4.62), Traffic area 1.71-28.55 (평균 10.73), Harbor area 0.99-12.62 (평균 6.06), Incineration area 2.55-9.03 (평균 4.79), Factory area 4.23-31.10 (평균 15.03), Power plant area 1.74-25.29 (평균 6.92)으로 나타났다. 대체적으로 값들의 변화가 다양하게 나타났으며, 이는 이들 저분자 화합물의 발생원의 다양성으로 인한 영향으로(Guinan등, 2001; 이, 2001) 사료 된다.

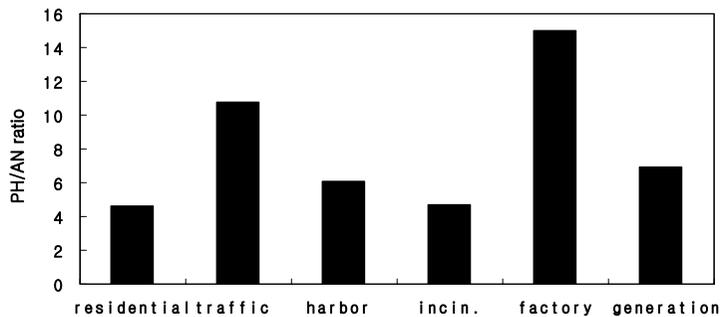


Fig. 10. The mean ratio of PH/AN with area.

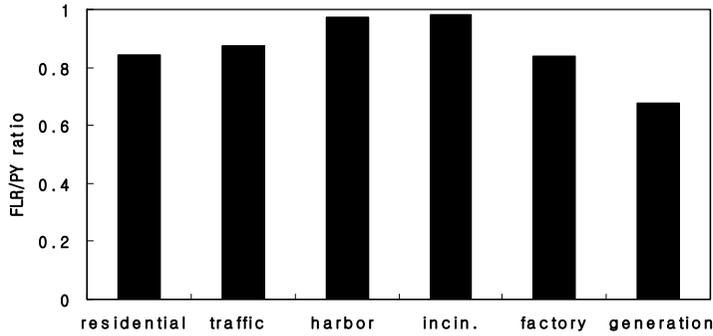


Fig. 11. The mean ratio of FLR/PY with area.

그리고 FLR/PY비는 Residential area 0.30-0.84 (평균 0.68), Traffic area 0.24-1.01 (평균 0.87), Harbor area 0.55-1.43 (평균 0.97), Incineration area 0.81-1.10(평균 0.97), Factory area 0.48-1.33 (평균 0.84), Power plant area 0.30-0.94 (평균 0.68)을 보였다.

따라서 Yang 등(1991)이 제시한 PH/AN 및 FLR/PY 비를 고려하면, 본 연구 지역의 토양에서 PAHs의 오염은 연소기원이 우세한 것으로 판단된다.

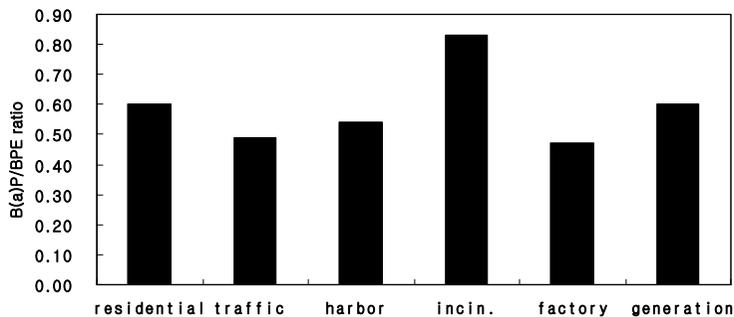


Fig. 12. The mean ratio of B(a)P/BPE with area.

그리고 Sawicki(1962)의 연구에 의하면, 토양 중의 BPE는 공업용 연료의 연소에 의해서 생성되는 양보다는 이동 발생원의 불완전 연소에 의해서 많은 양이

생성되며, 그 기준을 B(a)P/BPE의 비율로서, 그 값이 0.6이하가 되면 고체연료의 연소보다는 액체 연료의 연소에 의한 이동 발생원의 오염이 높은 것으로 보고 되었다. Table 13 및 Fig. 12에서 나타난 바와 같이 본 연구 결과 B(a)P/BPE의 비로 지역별 이동 발생원에 의한 영향을 비율로 살펴보면, Factory area 0.28-0.69 (평균 0.47) > Traffic area 0.18-0.78 (평균 0.49) > Harbor area 0.42-0.87 (평균 0.54) > Residential 0.29-0.80 (평균 0.60) · Power plant area 0.29-0.80 (평균 0.60)의 순으로 액체연료 연소에 의한 오염 정도를 나타내고 있으며, 단지 Incineration area만 B(a)P/BPE의 비가 0.29-2.95 (평균 0.83)으로 고체연료의 연소에 의한 이동 발생원의 오염이 높은 것으로 사료된다.

따라서 본 조사지역의 토양에서의 PAHs의 오염원을 살펴보면, 유류오염 보다는 화석연료의 불완전 연소 등 연소 기원이 우세한 것으로 사료되며, Incineration area을 제외하고 액체 연료의 연소에 의한 것으로 판단된다.



3. PAHs 농도분포와 토양 특성과의 상관

1) 유기물 함량과의 상관성

토양 중 유기화합물의 분포는 토양 중의 유기물 함량, 입도 분포, 광물 조성 등의 영향을 받는 것으로 알려져 있다. 토양의 유기물질은 유기물 함량을 측정함으로써 정량화 할 수 있고, 토양 환경을 평가하는 척도로 이용된다(Lambert, 1967).

토양에서 PAHs 화합물의 분포에 미치는 유기물의 영향을 평가하기 위하여 본 연구에서 사용된 전체 토양에서의 유기물 함량 및 지역별 유기물 함량과 t-PAHs 농도와의 상관관계를 Fig. 13 및 Fig. 14에 나타내었다. Fig. 13에서 보여 지는 바와 같이 전체토양에서의 유기물 함량과 t-PAHs의 상관성(r^2)은 0.1623으로 아무런 상관성이 없으며, Fig. 14.에서 보여 지는 바와 같이 지역별에 따른 상관성(r^2)은 Incineration area 0.46, Residential area 0.42, Traffic area 0.30, Power plant area 0.21, Harbor area 0.16, Factory area 0.05로 토양 중의 유기물 함량과 t-PAHs 농도와 상관성이 매우 낮음을 보였다. 이는 Wilcke 등(1999)이 보고한 방콕에서의 결과 및 Yang 등(1991) 및 Nadal 등(2004)이 보고한 지역에서의 결과와 일치하고 있으나 김(2000)등이 보고한 서울 부산, 광주 울산 등 지역에서 t-PAHs와 유기물 함량과 높은 상관성을 보였다는 결과와는 다른 결과를 나타냈다. 본 연구에서 t-PAHs농도와 유기물의 상관성이 낮은 이유는 토양 중 유기물의 PAHs 흡착용량에 미치지 못하는 소량의 PAHs가 유입되는 영향의 결과로 추정된다.

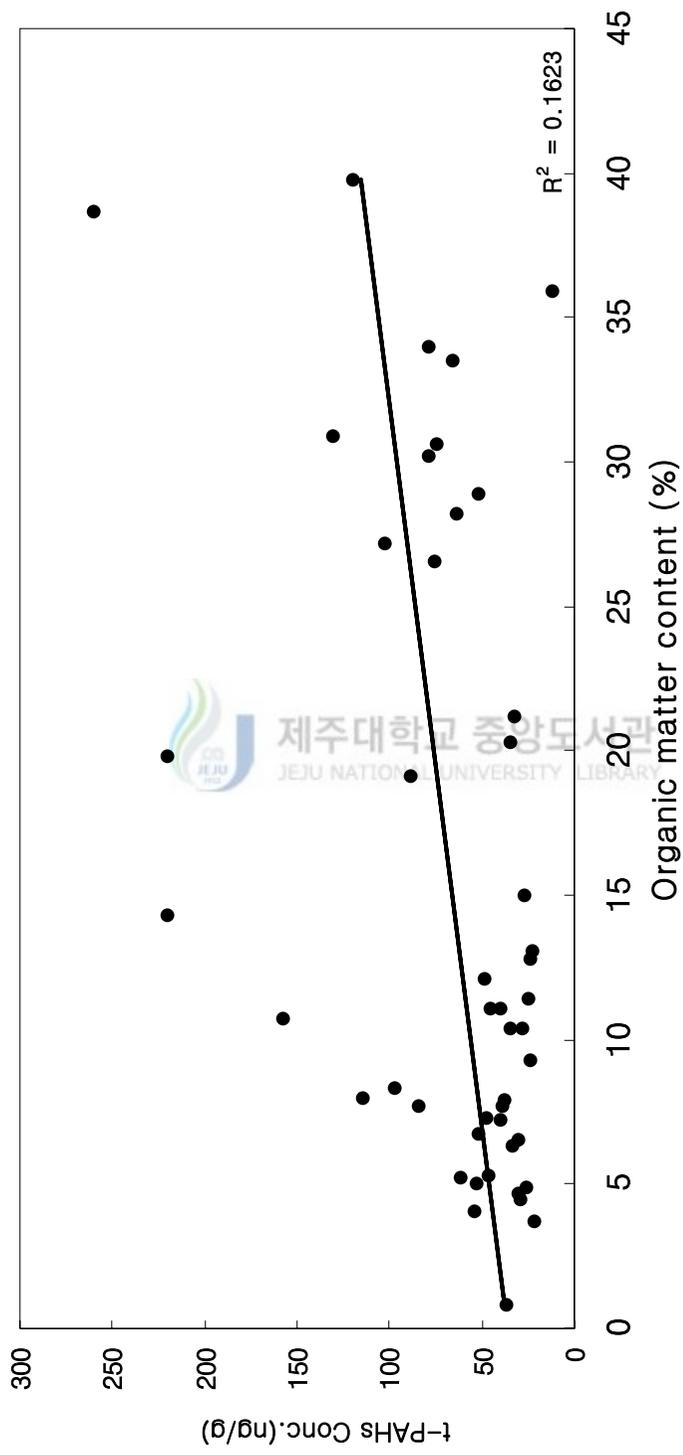


Fig. 13. Relationship between t-PAHs concentrations and organic matter content with area.

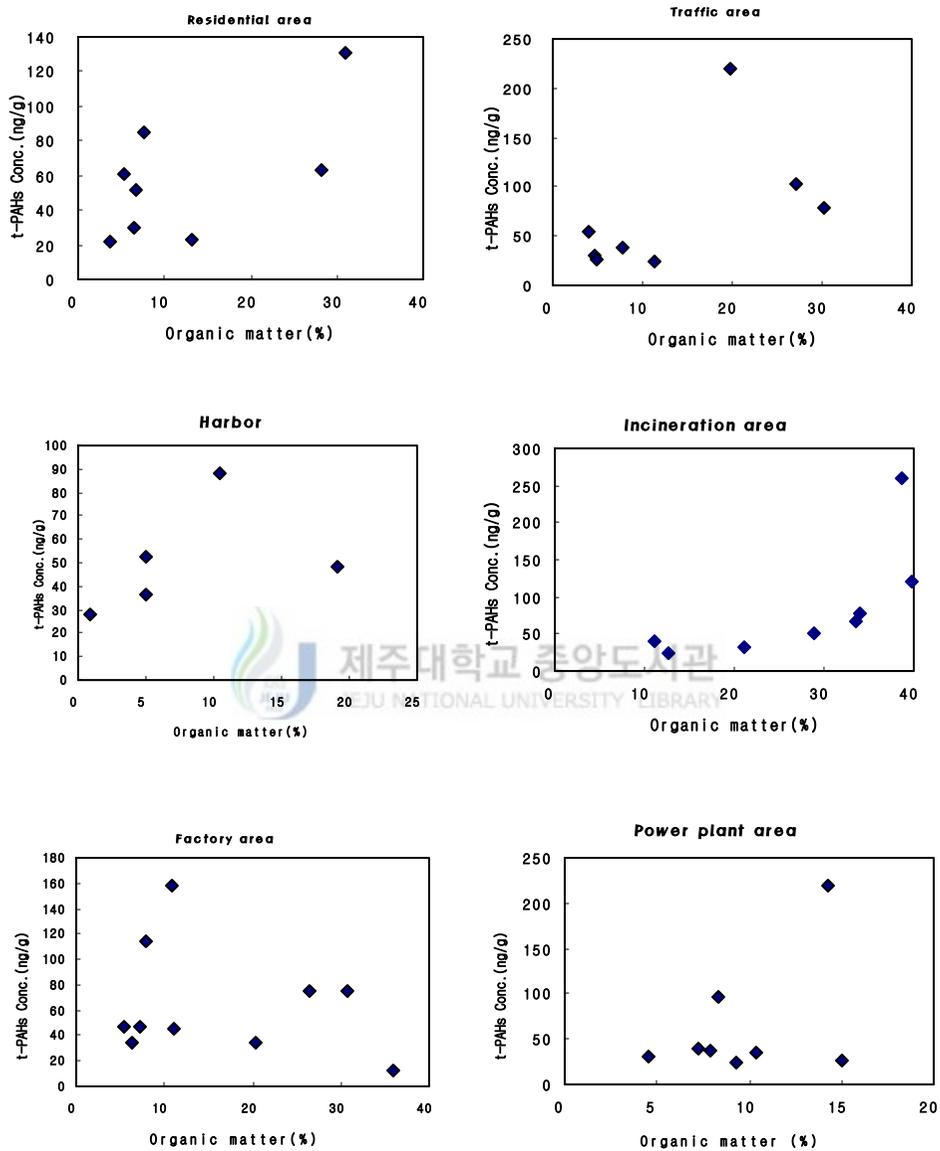


Fig. 14. Relationship between t-PAHs concentration and organic matter content with area.

2) 입도 분포의 상관성

본 연구 t-PAHs와 입도분포와의 상관성을 검토하기 위해 최 등(1985)이 저술한 토양학 실험 방법에 따라 토성분석을 사토(Sand), 미사(Silt)와 식토(Clay)로 나누어 조사해 본 결과, Residential area의 경우 각각 14.2-25.5%(평균 19.7%), 22.6-57.4%(평균 43.2%), 24.3-63.2%(평균 37.1%), Traffic area에서는 11.4-30.4%(평균 20.14%), 31.7-61.2%(평균 44.3%), 25.2-49.7%(평균 35.6%), Harbor area는 12.47-25.2%(평균 18.1%), 55.1-71.0%(평균 44.3%), 16.6-27.2%(평균 35.6%), Incineration area는 12.5-29.3%(평균 20.0%), 31.1-57.2%(평균 40.0%), 30.3-50.0%(평균 40.2%), Factory area는 12.9-28.7%(평균 18.3%), 38.7-69.7%(평균 48.0%), Power generation area는 20.9-29.6%(평균 24.2%), 25.1-54.1%(평균 43.1%), 20.8-51.9%(평균 32.7%)로 area별로 거의 비슷한 함량으로 분포하고 있었다.

토양 입도 분포에 따른 t-PAHs 농도와 상관성을 Fig. 15에 나타내었다. 사토(Sand), 미사(Silt)와 식토(Clay)와의 상관성 계수(r^2) < 0.014로 본 연구지역의 토양 입도와 t-PAHs 농도와는 상관성을 보이지 않음을 알 수 있었으며, 이는 Kim (2003) 등의 조사 지역에서 나타난 결과와도 유사했다.

본 연구에서 토성과 t-PAHs 사이에 상관성을 보이지 않는 명확한 이유는 설명하기 어렵지만, 유기함량과의 상관관계에서 언급한 바와 같이 PAHs 부하 및 다양한 토양 환경 변화에 기인한다고 판단된다.

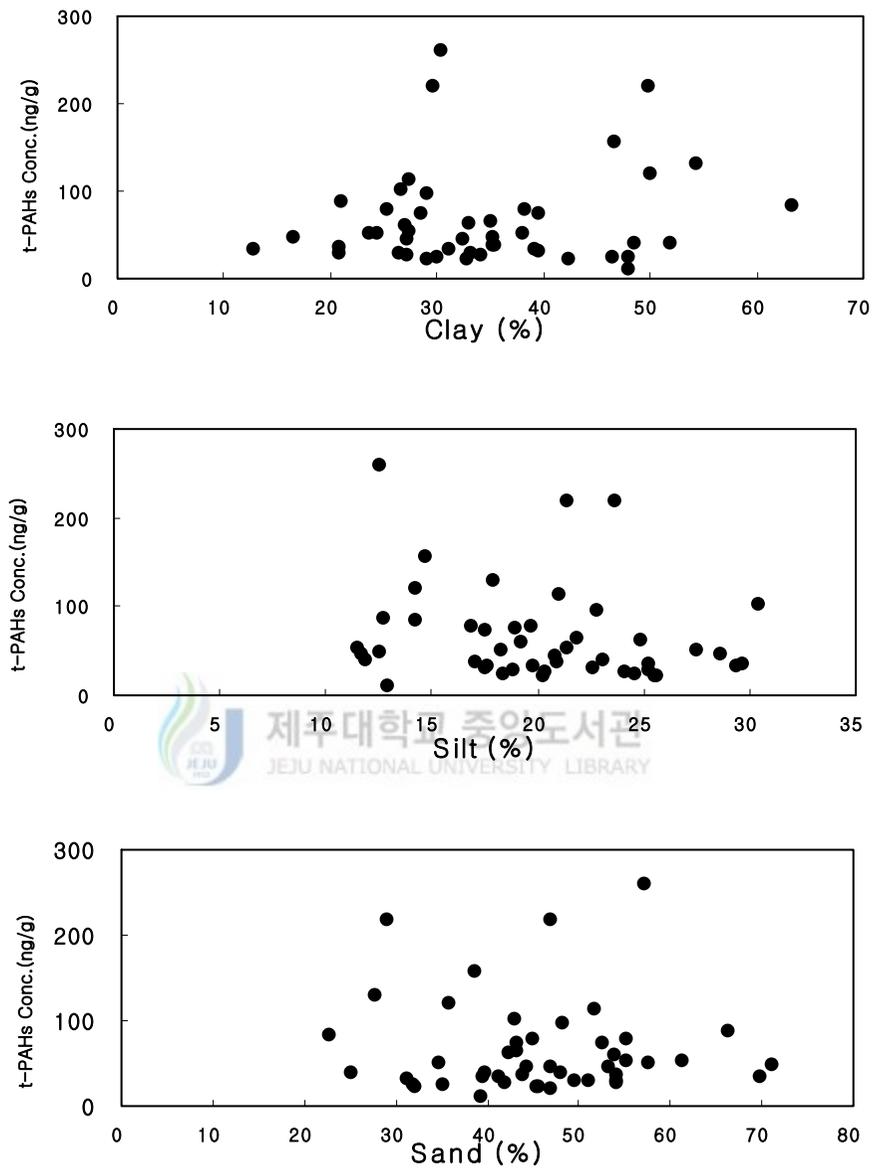


Fig. 15. Relationships between t-PAHs concentrations and particle size distribution in soils

3) pH와의 상관성

본 연구에서 유기물 함량·입도 분석과 더불어 토양 환경 요소 중 하나인 pH와 조사된 47지점에서의 t-PAHs 화합물간의 상관성을 Fig. 16에 나타내었다. 그림에서 알 수 있듯이, 조사 지점에서의 pH와 t-PAHs 상관성은 r^2 가 0.0005로 상관성이 없는 것으로 토양에서의 pH가 PAHs의 분포에 영향을 미치지 않는 것으로 나타났으며, 이러한 결과를 Kim 등(2003)의 연구결과와 일치하고 있다.

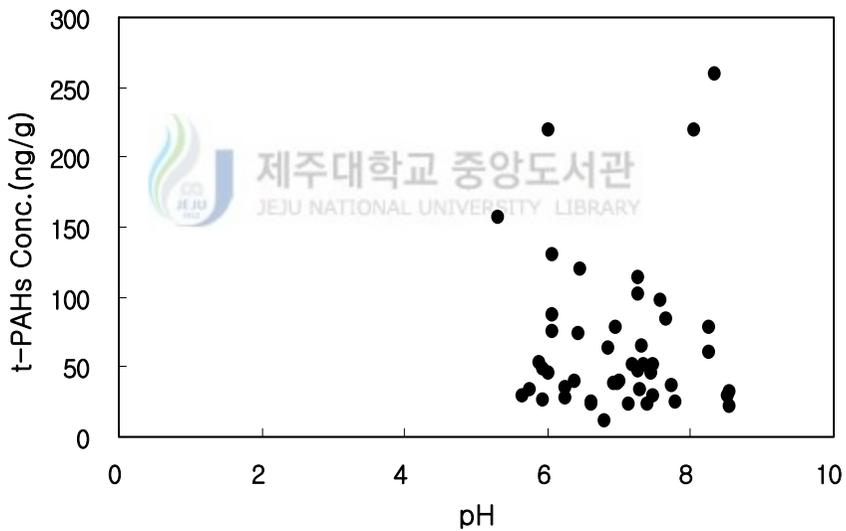


Fig. 16. Relationship between t-PAHs concentration and pH in soils.

V. 결 론

제주도 지역에서의 PAHs의 이동·고정 배출원의 영향이 예상되는 Incineration area, Traffic area, Factory area, Power plant area, Residential area, Harbor area 등 6개 지역의 47지점에서 토양을 채취하여 이들의 PAHs의 농도 분포 특성, t-PAHs와 토양 특성과의 상관성 및 오염 기원을 규명하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 조사된 전 지점에서 16종 PAHs가 대부분 검출 되었으며, t-PAHs농도 및 t-PAH_{CARC}의 농도 수준은 각각 12.06~260.48 ng/g dry weight(dw)(66.39 ng/g dw), 3.73~117.92 ng/g dw(25.84 ng/g)였고, 이들 농도를 지역별로 비교하면 Incineration area > Traffic area > Factory area > Power plant area > Residential area > Harbor area 순으로 높은 농도로 분포하고 있었다.
2. 대부분의 조사 지점에서 t-PAH_{CARC}는 t-PAHs 농도에 대해 30-50%의 비율을 차지하는 것으로 조사되었고, 각 지역별에 따라 t-PAHs와 t-PAH_{CARC}의 농도 사이의 상관계수(r^2)가 평균 0.9107정도로서 매우 높은 상관성을 나타내었다.
3. 본 연구에서 조사된 지역의 16-PAHs 분포는 대체로 2-3개의 고리를 가진 저분자량 화합물 중 PH를 제외하고 농도 수준이 상당히 낮았으며, 특히 ACE의 농도는 저분자 화합물 중에서도 가장 낮은 농도를 나타내거나 검출되지 않았다. 그러나 4-6개의 고리를 가진 고분자량 PAHs 화합물은 DA를 제외하고 농도는 비교적 높은 농도를 나타냈으며, 고분자량 PAHs 사이에서는 4-ring PAHs>5-ring PAHs 6-ring PAHs의 순으로 농도가 감소하였다.

4. 토양에서 PAHs에 대해 저분자와 고분자의 비(LMW/HMW), PH/AN비, FLR/PY비, B(a)P/BPE 비로 판단하는 오염기원의 연구 결과, 조사 된 토양에서 검출된 PAHs 화합물은 연소기원에 의한 영향이 우세한 것으로 나타났으며, incineration area를 제외하고 액체 연료의 연소에 의한 것으로 사료된다.

5. 토양에서 PAHs의 분포에 미치는 영향 여부를 살펴보기 위해 유기물함량, 입도 분포 및 pH와 t-PAHs와의 상관성을 검토한 결과 상관성이 없거나 매우 낮은 값을 보였는데, 이는 PAHs 부하 및 다양한 토양 특성 등에 기인한다고 판단된다.



VI. 참고 문헌

- 김동환, 2000, 서울시 토양 중 다환방향족탄화수소류(PAHs)의 농도 수준 및 분포 특성, 한양대학교 석사학위논문, 65pp.
- 김상조 정용현, 옥곤, 2000, 창원시 토양 중 다환방향족탄화수소화합물(PAHs)의 농도 수준 및 분포특성, 한국환경분석학회지, 3(3), 171-175.
- 옥곤, 지성희, 문효방, 양한섭, 1998, 토양 중 다환방향족 탄화수소(PAHs)의 분포 특성, 한국환경분석학회지, 4(1), 257-263.
- 유영석, 2000, 광양만 주변해역 퇴적물에서의 다환방향족탄화수소류의 오염에 관한 연구, 여수대학교 석사학위논문, 69pp.
- 이동황, 2001, 울산지역 토양 중 다환방향족탄화수소류(PAHs)의 오염수준, 부경대학교 석사학위논문, 45pp.
- 최정, 김현재, 신형욱, 1985, 토양학 실험, 형설출판사, pp15-23.
- 최종영, 2000, 서해안 조간대에 서식하는 해양 생물 및 저질 내에 농축되어 있는 다환방향족탄화수소의 분석, 한국 해양대학교 석사학위논문, 76pp.
- 최진수, 백성욱, 2003, 도시 대기 중 PM10에 함유된 다환방향족탄화수소의 농도분포특성과 주요 영향인자, 환경대기환경학회지, 19(1), 33~44.
- 국립환경연구원, 1999, 환경자료집 ; www.nier.go.kr
- 公下秀鶴, 1989, 空氣中のがん・變異元物質 とその 暴露平價手法 の進歩, 大氣汚染學會誌.. 24(5・6号), 418-429.
- ATSDR, 1995, Polycyclic Aromatic Hydrocarbons. Agency for Toxic Substances and Disease Registry, Atlanta, GA. Available from : www.dtdsr.cdc.gov/toxprofiles/phs69.html
- Aamot, E., E. Steinnes and R. Schmid, 1996, Polycyclic aromatic hydrocarbons in Norwegian forest soil: Impact of long range atmospheric transport, Environ. Pollution., 92, 275~280.
- Blumer, M., 1961, Benzprenes in soils., Science., 134, 474-475.

- Boehm, P.D. and J. W. Farrington, 1984, Aspects of polycyclic aromatic hydrocarbons geochemistry of recent sediments in the Georges Bank region, *Environ. Sci. Technol.*, 18, 840-845.
- Baek, S. O., R. A. Field, M. E. Goldstone, P. W. Kirk, J. N. Lester and R. Perry, 1991, A review of atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons: source, fate and behavior., *Water Air Soil Pollut.*, 60, 279-300.
- Bakker, M. I., B. Casado, J. W. Koerselman, J. Toll. and C. Kollöffel, 2000, Polycyclic aromatic hydrocarbon in soil and plant samples from vicinity of an oil refinery, *Sci. Total Environ.*, 263, 91-100.
- Connell, D. W., P. Sreeni and D. V. Peter, 1994, Distribution of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons(PAHs) in an Urban Roadway System, *Ecotoxicology & Environ. Safety.*, 28, 256-269.
- Delbeke, K., C. R. Joiris and M. Bossicart, 1990, Organochlorines in different fractions of sediments and in different compartments of the Belgian continental shelf and Scheldt estuary, *Environ. Pollut.*, 66, 325-349.
- Eschenbach, A., M. Kastner, R. Bierl, G. Schaefer and B. Mahro, 1994, Evaluation of a new, effective method to extract polycyclic aromatic hydrocarbons from soil sample, *Chemosphere.*, 28, 683-692.
- Freeman, J. J., R. H. Mckee and R. D. Phyllips, 1990, *Toxicol. Ind. Health.*, 6(3-4), 475.
- Grimmer, G. and H. Brune, 1987, *J. Natl. Cancer Inst.*, 78(5), 935.
- Guinan, J., M. Charlesworth, M. Service and T. Oliver, 2001, Source and Geochemical constraints of PAHs in sediments and mussels of two northern Irish sea-lough, *marin pollution bulletin.*, 42(11), 1073-1081.
- Hooftman, R. N., 1981, Inventory of data on environmental carcinogens, PAHs and N-heterocycles. Report to the EC-JRC, The Netherland, TNOCI, 88pp.
- Halsall, C. J., A. J. Sweetman, L. A. Barrie and K. C. Jones, 2001, Modeling the behavior of PAHs during atmospheric transport from UK

- to the Arctic, *Atm. Environ.*, 35, 255-267.
- IARC(International Agency for Reserch on Cancer), 1972, Certain polycyclic aromatic hydrocarbons and heterocyclic compound. (IARC Monographs on the Evaluation of the Carcinogenic Risk of Chmicals to Humans., Vol 3, Lyons, France.
- IARC, 1983, Polynuclear Aromatic Compounds, Part 1, IARC Monograph., Vol. 32, Lyons, France.
- IARC, 1982, Chemicals, Industrial Process and Industries Associated with Cancer, Lyons, Franc.,
- Kotin, P. et al., 1954, *A. M. A. Arch. Ing Hyg.*, 9, 153-177.
- Keiichi. A., S. takashi, Y. Mashiro and K. Yasushi, 1962, Polynuclear aromatic hydrocarbon concentration and mutagenic activity in soils sampled at roadsides, *J. Japan Soc. Air Pollut.*, 27(4), 190-197.
- Katz, M. and C. Chan, 1979, Comparative distribution of eight polycycli aromatic hydrocarbons in airborne particulates collected by conventional high-volume sample and by size fractionation. *Environ. Sci. Technol.*, 14, 416-421.
- Kavin, C. J., A. S. Jennifer, S. W. Keith and B. V. Nils, 1989, Oranic Contaminants in Welsh Soil: Polynuclear aromatic hydrocarbons., *Environ. Sci. Technol.*. 23, 540-550.
- Kim, E. J., J. E. Oh and Y. S. Chang, 2003, Effects of forest fire on the level and distribution of PCDD/Fs and PAHs in soil. *The Science of the Total Environmente.*, 311. 177-189.
- Lambert, S. M., 1967, Functional relationship between sorption in soil and chemical structure. *J. Agric. Food Chem.*, 15, 572-576.
- Lunde, G. and A. Bjorseth, 1977, Polycyclic aromatic hydrocarons in long range transported aerosol. *Nature.*, 268, 518-519.
- Menzie, C. A., B. B. Potocki and J. Santodonato, 1992, Exposure to

- carcinogenic PAHs in the environment. Environ. Sci. Technol., 26
1278-1284.
- McElroy, A. E., J. W. Farrington and J. M. Teal, 1999, Bioavailability of polycyclic aromatic hydrocarbons in the aquatic environment, In Vanarasi U.(ed.), Metabolism of Polycyclic aromatic hydrocarbons in the Aquatic environment, CRC Press, Boca Raton, FL., pp. 1-40.
- Malawaka, M. and B. Wilkomirski, 2001, An analysis of soil and plant (*Taraxacum officinale*) contamination with heavy metals and polycyclic aromatic hydrocarbons(PAHs) in the area of the railway junction Ilawa Główna, Poland, Water, Air and soil pollution., 127, 339-349.
- Mielke, H. W., G. Wang, C. R. Gonzales, B. Le, V. N. Quach and P. W. Mielke, 2001, PAH and metal mixtures in New Orleans soils and sediments. Sci. Total Environ., 281, 217-227.
- Nam, J. J., B. H. Song, K. C. Eom, S. H. Lee and A. Smith, 2003, Distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in agricultural soils in South Korea. Chemosphere. 50, 1281-1289.
- Nadal, M., M. Schuhmacher and J. L. Domingo, 2004, Level of PAHs in soil and vegetation samples from Tarragona Country, Spain. Environ. Pollut., 132, 1-11.
- Sawicki, E., T. R. haluser, W. C. Elbert, F. T. Fox and J. E. Meeker, 1962, Polynuclear aromatic hydrocarbons composition of the atmosphere In some large American cities, Ind. Hyg., J., march-April., PT, 137-144.
- Stein, J. W. and L. E. Reichert, et al., 1990, Overview of studies on liver carcinogenesis in English sole from Puget Sound: Evidence for a xenobiotic chemical etiology. II : Biochemical studies. Sci. Total Environ., 94, 51-69.
- Smith, D .J. T. and R .M. Harrison, 1996a, Concentrations, trends and vehicle source profile of polycyclic aromatic hydrocarbons in the U.K.

- atmosphere, *Atmos. Environ.*, 30(14) 2513-2524.
- Smith, D. J. T., R M. Harrison, L. Luhana, C.A. Pio, L. M. Castro, M. N. Tario, S. Hayat and T. Quraishi, 1996b, Concentration of particulate airborne polycyclic aromatic hydrocarbons and metals collected in Lahore, Pakistan., *Atmos. Environ.*, 30(23), 4031-4040.
- Stalikas, C. D., C. I. Chaidou and G. A. Pilidis, 1997, enrichment of PAHs and heavy metals in soils in the vicinity of the lignite-firde power plants of West Macedonia, *Sci. Total Environ.*, 204, 135-146.
- Shim, W. J., J. R. Oh, S. H. Kang, J.H. Shim and S. H. Lee, 1999, Horizontal distribution of butyltins in surface sediments from an en-closed bay system, Korea, *Environ. Pollut.*, 106, 351-357.
- Pankow, J., J. F. Pankow and S. W. McKenzie, 1991, Parameterizing the equilibrium distribution of chemicals between the dissolved soil particulate matter and colloidal matter compartments in aqueous system, *Environ. Sci. Technol.*, 25, 2046.
- Trapido, M. 1999, Polycyclic aromatic hydrocarbons in Estonian soil: contamination and profile, *Environ. Pollut.*, 105, 67-74.
- Takashi, A., T. Yukari, and M. Hidetsuru, 2004, A survey on Polycyclic aromatic hydrocarbons in soil in Chiang-Mai, Thailand, *Environ. International.*, 25, 563-572.
- 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, 2004, Polycyclic aromatic hydrocarbons(PAHs) in agricultural soil and vegetables from Tianjin, *Sci. Total Environ.*, 320, 11-24.
- Vogt, N. B., F. Brakstad, K. Thrane, S. Nordenson, J. Krane, E. Amote, K. Kolset, K. Esbensen and E. Steinnes, 1987, Polycyclic aromatic hydrocarbons in soil and air: statistical analysis and classification by SIMCA method, *Environ. Sci. Technol.*, 21, 35-44.

- WHO, 1987, Polynuclear aromatic hydrocarbons(PAH). In: Air Quality Guidelines for Europe. European Ser. No. 23.
- Weiss, P., A. Riss, E. Gschmeidler and E. Schentz, 1994, Investigation of heavy metal, PAH, PCB patterns and PCDD/F profile of soil samples from an industrialized urban area(linz, Upper Austria) with multivariate statistical method. Chem. 29, 2223-2236.
- Wilcke W., S. Müller, N. Kanchanakool, C. Niamskul and W. Zech, 1999, Polycyclic aromatic hydrocarbons in hydromorphic soils of the tropical metropolis Bangkok, Geoderma., 91, 297-309.
- Yang, S. Y. N., D. W. Connell, 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, 229-240.
- Yim, U.H., 1998, Contamination of polycyclic aromatic hydrocarbons(PAHs) in Masan Bay Korea, MS thesis, Seoul National University, 99pp.
- Yang, Y., X. X. Zhang, and T. Korenaga, 2000, Distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons(PAHs) in soil of Takusima, Japan, Water, Air Soil Pollution., 138, 149-183.

감사의 글

대학원에 입학 한 지가 엇그제 같은데, 벌써 논문을 마치고 감사의 글을 쓰게 되니 많은 사람들의 얼굴이 떠오릅니다.

우선 본 논문이 완성되기까지 논문의 구성에서 마무리 단계까지 사랑과 격려로 저를 지도해 주신 감상규 교수님께 깊은 감사를 드립니다. 그리고 학위과정 동안 많은 도움과 더불어 심사를 위하여 면밀히 검토와 조언을 아끼지 않으신 오윤근 교수님, 허철구 교수님께도 깊은 감사를 드립니다.

학부 과정에서부터 지금까지 언제나 올바른 가르침을 주신 허목 교수님, 이기호 교수님, 이용두 교수님, 조은일 교수님 그리고 올해 처음으로 우리 학교에 오셔서 후배들에게 많은 조언을 해 주신 고인범 교수님께도 진심으로 감사를 드립니다.

바쁜 와중에도 많은 관심과 조언을 해주신 문상희 선생님, 김지용 선생님, 고병철 선생님, 김대경 선생님, 류성필 선생님, 강진영 선생님, 강기봉 선생님 그리고 박사과정의 이준호, 송희경, 강경호 선생님께도 감사드립니다. 석사과정 동안 함께 하며 서로 위안을 주었던 현석 오빠, 우석 오빠, 정화, 경자 뿐만 아니라 이제 논문 쓸려고 한창 바쁜 성민 오빠, 미란, 경연 모두에게 감사의 마음을 전합니다. 그리고 우리 환경계측학 실험실에서 하나 뿐인 학부생인 세호에게도 고마움을 전합니다.

그리고 실험하는 동안 속상하고 힘들어 할 때마다 힘과 용기가 되어준 M양을 비롯한 나의 친구들과 정숙언니, 경훈 오라버니 등 저를 아는 많은 사람들에게 깊은 감사를 드립니다.

마지막으로 세상에서 저를 가장 사랑하는 부모님과 우리 가족 그리고 항상 나를 웃게 만들어 주는 하나 뿐인 조카 재현이게도 고개 숙여 깊은 감사를 드립니다.

아마 여러분들이 있어서 논문이 이렇게 완성이 되지 않았나 하는 생각을 추운 겨울밤 감사의 글을 쓰면서 생각했습니다.