

서울시 토양 중 다환방향족탄화수소의 농도특성에 관한 연구

김동환^{*,**} · 육곤^{*,***}

*부경대학교 대학원 지구환경공학과, **다이옥신연구센터, ***부경대학교 환경대기과학과
(2004년 7월 26일 접수; 2005년 1월 19일 채택)

Survey on Concentration Characteristics of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Soil in Seoul

Dong-Hwan Kim^{*,**} and Gon Ok^{*,***}

^{*}Graduate School of Earth Environmental Engineering, Pukyong National University, Busan 608-737, Korea

^{**}Dioxin Research Center, Pukyong National University, Busan 608-737, Korea

^{***}Faculty of Environmental Atmospheric Sciences, Pukyong National University, Busan 608-737, Korea

(Manuscript received 26 July, 2004; accepted 19 January, 2005)

Soil is one of the most fundamental elements as well as with water and air in studies associated with the environment, in addition, it is one of the important environmental mediums that constructs a basis of the biological system and performs various roles of matter circulation.

This study was carried out in Seoul, in May 2000 to evaluate variation in the concentration levels and distribution characteristics for PAH compounds in soil. Soil samples were collected from 33 sites covering traffic, factory, incineration and mountain groups and the PAHs were analyzed. The results show a wide distribution range of PAHs concentrations between 14.66 ng/g and 1,219.35 ng/g. The highest concentration levels exist at Sungsu-2 of the factory group (FS-2). Daemo-3 of the Mountain group (MD-3) presents the lowest levels as compared with the other sites. PAH compounds including mutagenic and carcinogenic materials show high concentrations in the traffic and factory groups and a high ratio in the mountain group. Besides, these compounds absorbed with micro particles might be spread out over a wide region associated with particles' movement and diffusion.

After principal component analysis of the soil samples, the results indicated that the sources of PAHs in the soil were divided into two groups, pesticides and vehicles.

Key Words : Σ PAH, Σ PAH_{carc.}, Principal Component Analysis(PCA), PM₁₀

1. 서 론

대량생산과 소비는 합성화학종 및 화석연료의 사용증가를 초래하고, 또한 도시화에 의한 교통량의 증가는 도시환경오염 발생원 기여도의 증가를 유발하고 있다. 최근 내분비계 장애물질 및 유해대기오염 물질 중 하나인 다환방향족탄화수소(Polycyclic Aromatic Hydrocarbons, 이하 PAHs)는 지구적 규모의

환경매체 중에서 검출됨에 따라 잔류성 유기오염물질(Persistent Organic Pollutant, 이하 POPs)로 새롭게 분류되고 있으며, 더불어 산업수반국가의 발암 증가 등으로 환경오염에 대한 관심이 새롭게 부각되고 있는 화합물중 하나이다. 특히, PAHs는 환경독성학적인 관점에서 변이원성과 발암성을 초래하는 것으로 알려져 있으며, PAHs 중 Benzo(a)anthracene (BaA), Benzo(b) fluoranthene (BbF), Benzo(k)fluoranthene (BkF), Benzo(a)pyrene (BaP), Dibenzo(a,h)anthracene (DbA), Indeno(1,2,3-cd)pyrene (InP) 등에 대하여 IARC(International Agency for Research on Cancer)에 의해 발암성 물질(Σ PAH_{carc.})

Corresponding Author : Gon Ok, Faculty of Environmental Atmospheric Sciences, Graduate School of Earth Environmental Engineering, Dioxin Research Center, Pukyong National University, Busan, 608-737, Korea

Phone: +82-51-620-6285

E-mail: gonok@pknu.ac.kr

로 보고되고 있다¹⁾. 이들 물질 중 특히 BaP의 경우 단일 종으로도 발암성을 일으킬 수 있는 대표적인 물질 중 하나로 거의 모든 실험 동물에서 가능한 모든 경로를 통해 암을 일으키는 물질로 주목되고 있으며, 내분비계 장애물질(Endocrine Disruptors: EDs) 중의 하나로 지적되고 있다^{2,3)}.

PAHs는 다양한 경로를 통해 환경 중으로 배출되고 있으며, 주요 발생원은 석탄, 석유로 대표되는 화석연료 등의 불완전 연소과정에 의한 것으로 가정난방, 발전소와 각종 산업시설 등이 지적되고 있다^{4~6)}. 특히 자동차 배연가스 중 방향족 성분을 가진 경우와 난방보일러, 쓰레기 소각시설 등에서의 불완전 연소시에 더 많이 배출되어 생활환경에 악영향을 미친다고 보고된 바 있다⁷⁾. 그 외 배출원으로는 알루미늄 제조업, 산불, 소각장, 코오크스와 아스팔트 제조공정, 식품의 조리, 담배연기 등의 불완전 연소가 일어나는 과정 중에서 PAHs의 생성·배출도 많은 것으로 지적되고 있다^{8~10)}.

PAHs는 배출원으로부터 환경중으로 배출되어 대기중에서 가스상 혹은 입자상으로 존재하며, 부유분진과 흡착하여 장거리 수송하거나, 습·건식 침적을 통하여 수계 및 토양에 유입됨으로써 수질오염 및 토양오염을 유발시키는 것으로 보고되고 있다¹¹⁾. 이와 같이 대기오염에 기여한 화학물질들이 토양으로 유입되는 형태는 크게 2가지 경로로 추정할 수 있다. 첫째는 건식침적과정으로 발생원에서부터의 입자의 형태의 취하기도 하지만, 일부 미세입자는 가스상의 흡수, 흡착 및 결합을 통한 거대입자로의 성장후 자유낙하하는 입자상과 지표면과의 접촉을 통한 가스상의 형태로 침적하여 토양에 유입된다. 둘째는 습식침적과정으로 일부 미세입자는 구름을 이루는 운핵을 형성·성장하여 구름 내에서의 세정작용인 rainout과 washout, 눈 등의 낙하시 대기중에 부유하고 있던 입자상, 가스상 물질이 흡수·흡착하여 대기중에서 습성강하물(wet deposition)의 형태로서 토양에 유입되는 경로로 정의되고 있다. 따라

서, 토양은 대기 침적물의 최종 수용체이며 모든 비휘발성 및 난분해성 유기물의 보존체계임을 고려할 때, 과거에서 현재까지의 전체 유입량의 가중치로서 평가할 수 있다.

본 연구에서는 PAHs가 대기 중에서 가스상 및 입자상과의 결합에 의해, 지표로 낙하하여 토양을 오염시킬 수 있다는 점¹²⁾과 PAHs가 잔류성 유기오염물질의 특성을 가진다는 점에서 토양 중 PAHs 농도가 특정지역의 오염정도를 평가할 수 있다는 가설을 세웠다. 따라서 본 연구는 서울시 토양중의 PAHs를 분석함으로써 농도수준특성 및 토양의 오염 정도를 평가하고, 대기 중 미세입자상 물질과 토양의 PAHs 농도간의 상관성을 평가하며, 토양 중 PAHs의 오염원을 추정·평가하기 위하여 주성분분석(Principal Component Analysis; PCA)을 실시하였다.

2. 연구방법

2.1. 시료채취

본 연구는 PAHs에 의한 토양오염을 평가할 수 있도록 서울시 전역을 4개의 그룹 및 9개의 지역으로 구분하여 시료를 채취하였다. 시료의 채취는 2000년 5월에 실시하였으며, 조사지역은 4개 그룹별 특성을 고려하여 교통, 공장, 소각로주변 및 산림그룹(이하 Traffic, Factory, Incineration, Mountain Group)의 33개 지점에서 채취하였으며 각 구분별 채취점의 수와 위치는 Table 1과 Fig. 1에 나타내었다. 각 지점의 토양 시료는 토양오염공정시험법에 근거하여 30cm×30cm×5cm의 시료채취 영역으로 하여 채취하였다.

2.2. 전처리 및 분석

각 조사 지역에서의 표층토양을 30cm×30cm×5cm의 크기로 채취하여 알루미늄 호일로 감싸 차광한 후, 지퍼 팩으로 밀봉하여 즉시 실험실로 옮겨 실온에서 풍건하였다. 나무와 풀, 돌멩이 등을 제거한 뒤 분쇄한 후 채를 이용하여 500μm이하로 토양입자를

Table 1. Characteristics of sampling site and number

Sampling site					
Group	Area	n	Group	Area	n
Traffic	Kwanghwamun (TK)	5	Mountain	Bukhan Mt.(MB)	4
	Kangnam (TG)	4		Nam Mt. (MN)	4
	Youido (TY)	3		Daemo Mt.(MD)	3
Factory	Kuro (FG)	3	Incineration	Mokdong (IM)	4
	Sungsu (FS)	3			

(n=sampling numbers)

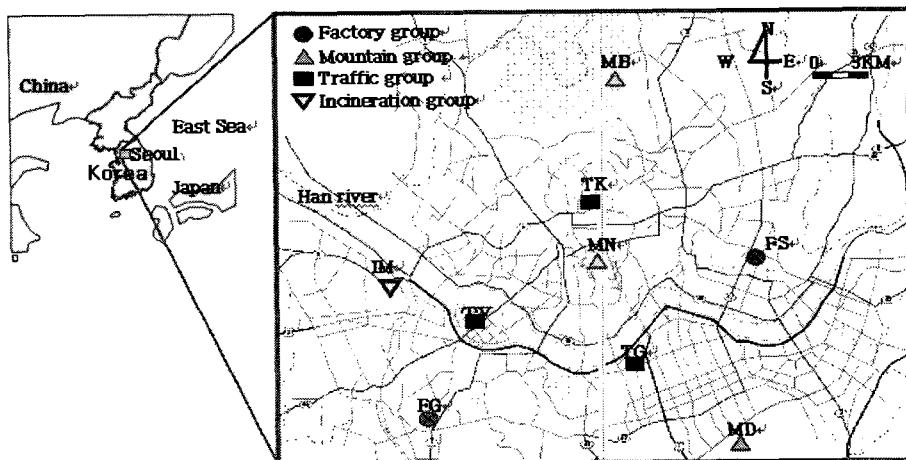


Fig. 1. The location of sampling sites.

균질화하였다.

각각의 시료는 화학천평(SDT-1600, Cryo-Balance Co.)으로 20g을 청량하여 추출용 시료로 하였다. 분취된 각각의 시료는 환류추출(Reflux extraction)장치에서 Toluene(J.T. baker Co) 200ml로 8시간 동안 추출하였으며, 추출이 끝난 시료는 뜨거운 상태에서 필터링하여, Rotary evaporator(EYELA Co)로 약 10ml까지 농축하였다. 이 중 1ml를 분취하여 PAHs 분석용 시료로 하였다. 시료 정제를 위해 시료 1ml에 n-Nonane(Fluka Co) 300μl를 첨가한 후 실온에서 Toluene 냄새가 완전히 없어 질 때까지 질소(N₂) 가스를 purge시킨후, n-Hexane(J.T. baker Co) 10ml로 용매전환후 내표준물질(US EPA 16 PAH Cocktail: ¹³C 99%) 5ng을 첨가하였다. 용매 전환한 시료는 600°C에서 2시간 활성한 실리카겔 칼럼을 이용하여 정제하였다. 용출에 있어 1차 용출은 n-Hexane 6ml을 이용하였고, 2차 용출은 10% CH₂Cl₂/n-Hexane 50ml을 이용하였으며, 2차 용출액을 Rotary evaporator로 농축한 후, 최종 농축량 200μl로 표선하여 GC/MS-SIM (Selected Ion Monitoring)으로 분석하였다. 분석은 Ok 등¹³의 방법에 근거하여 실시하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. PAHs의 농도수준

본 연구는 서울시 토양중 PAHs의 농도수준 및 분포특성을 조사하기 위하여 총 33개 지점에서 채취된 토양시료에 대하여 Naphthalene(Nap), Acenaphthylene(AcPy), Acenaphthene(AcP), Fluorene(Flu), Phenanthrene(PhA), Anthracene(AnT), Fluoranthene(FluA), Pyrene(Pyr), Benzo(a)anthracene(BaA), Chrysene(Chr), Benzo(b)fluoranthene(BbF), Benzo

(k)fluoranthene(BkF), Benzo(a)pyrene(BaP), Indeno(1,2,3-cd)pyrene(InP), Dibenz(a,h)anthracene(DbA), Benzo(g,h,i)perylene(BghiP)의 16종의 PAHs를 분석하였다. Fig. 2에 각 지점별 16종의 Total 농도(a)와 16종 각각의 농도범위(b)를 나타내었다. 전 지점에 있어서의 농도 범위는 14.66~1,219.35ng/g dry wt (이하 ng/g)으로써 농도분포의 범위는 넓은 것으로 조사되었다.

Group별 농도를 살펴보면 Factory Group 중 FS-2지점이 1,219.35 ng/g dry로 가장 높은 농도로 나타났으며, FG-2의 경우 공단지역임에도 불구하고 주택지역으로 이동오염원과 주변 공단과의 이격거리가 다소 큰것으로 인하여 Group내 타지점보다 낮은 농도를 보이는 것으로 조사되었다.

Traffic Group중 최고 농도는 TG-3지점으로 1,064.20 ng/g 이고 최저지점으로는 TY-1지점으로 157.58 ng/g으로 나타났다. TY-1의 경우 시료채취 시점을 기준으로 1년전 광장을 조성(1999. 1. 24일 완공)함으로써 토양이 복토되었고, 이동오염원으로부터의 이격됨에 따라 그룹내의 다른지역보다 낮은 농도를 나타내는 것으로 조사되었다. 또한 전반적으로 TY Area의 경우 대형경유차량으로의 오염원이 배제되어 있어 다른 Traffic Area보다 오염의 영향 정도가 낮은 것으로 사료된다.

Mountain Group의 경우, 최대지점은 MN-2지역으로 453.01 ng/g 으로 나타났으며, 최저지점으로는 MD-3으로 14.66 ng/g으로 나타났다. 전 지점에서 NaP를 제외한 대부분 저비점 화합물의 농도 수준은 매우 낮은 결과를 나타내었다. Table 2에서 알수 있듯이 벤젠화이 적을수록 높은 증기압으로 인한 휘발의 화학적 특성에 기인하여 토양에서는 저비점 PAHs의 경우 낮은 농도수준을 보이는 것으로 나타

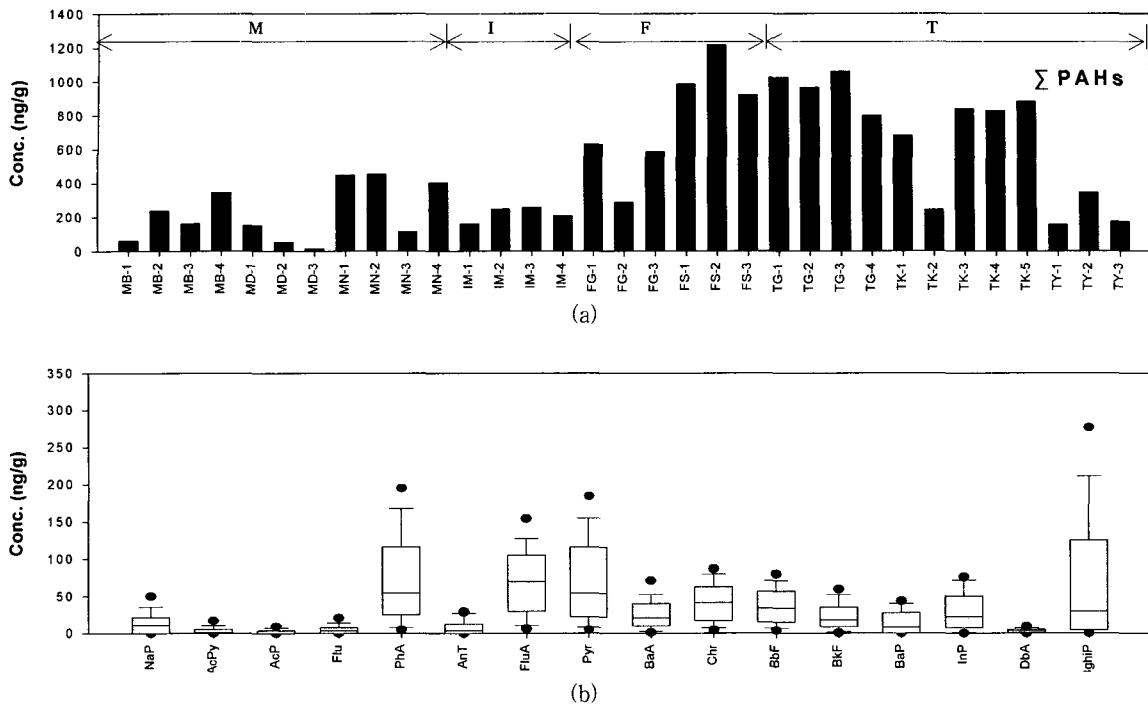


Fig. 2. Total concentrations of 16 PAHs for each site(a) and contribution of 16 PAHs in soil(b).

Table 2. The chemical properties of PAHs¹⁴⁾

Compound	Melting Point(°C)	Boiling Point(°C)	Vapor Pressure (mmHg, 25°C)	Compound	Melting Point(°C)	Boiling Point(°C)	Vapor Pressure (mmHg, 25°C)
Nap	80	218	7.1×10^{-2}	B(a)A	159	435	2.1×10^{-7}
AcPy	93	275	6.7×10^{-3}	Chr	256	448	6.4×10^{-9}
AcP	96	279	2.2×10^{-3}	B(b)F	168	393	N.R.
Flu	117	295	6.0×10^{-4}	B(k)F	217	480	9.6×10^{-11}
PhA	100	340	1.2×10^{-4}	B(a)P	177	496	5.6×10^{-9}
AnT	218	342	6.0×10^{-6}	InP	162	534	N.R.
FluA	110	393	9.2×10^{-6}	DbA	262	535	N.R.
Pyr	156	404	4.5×10^{-6}	BghiP	273	542	1.01×10^{-10}

났다.

그러나, MB Area와 MD Area의 경우 고농도를 나타내는 지점은 NaP등의 저분자 화합물에 의한 오염기여도가 높았다. 이는 MB Area의 경우 인근지역의 농경활동 등에 의한 영향, 등산객들의 차량을 이용한 MB Area의 진입 및 등산로 주변에 밀집한 상가로부터 오염기여의 영향이 클 것으로 사료되며, MD-2는 시료채취 지점 부근의 발작물 재배지역에 있어서 농경활동에 기인한 직접적 영향을 받고 있는 것으로 사료된다. 이는 저비점 PAHs가 토양으로의 침적 이전에 대기에서 입자상보다는 가스상으로 존재하는 비가 높기 때문인 것으로 사료된다.

MN Area의 경우는 Mountain Group으로 분류되나, 도로의 산재와 함께 다량의 이동오염원에 의한 높은 오염수준을 보였다. 이는 MN Area의 경우 주변지역이 인구밀집 지역이며, 연료의 연소 및 이동오염원에 대한 기여가 높은 것으로 판단된다.

농도분포 결과를 살펴보면, 대다수의 시료채취지점의 경우 발생원별 지역적 특성에 따라 농도의 수준차이는 있지만, 대조군인 Mountain Group 일부지점의 PAHs 농도는 Factory Area나 Traffic Area의 농도와 유사한 결과를 나타내고 있으므로써, PAHs가 서울시 토양 전반에 널리 확산 오염되고 있는 것을 알 수 있다. 한편, PAHs가 환경 중 광범위하게

서울시 토양 중 다환방향족탄화수소의 농도특성에 관한 연구

분포하는 상시 오염물질로서 존재하고 있을 뿐만 아니라, 이동확산에 영향도 큰 것을 알 수 있다. 따라서, 이들 물질을 근간으로 하여 유해성 물질에 대한 광범위하고, 장기적인 자료축적의 필요성이 요구되는 것으로 판단된다. 또한, 본 연구결과를 외국의 토양중 PAHs의 농도수준과 비교하여 Table 3에 나타내었다. 본 연구의 대상지역인 서울의 토양중 PAHs 분석결과를 외국의 Bangkok과 Wales 연구결과와 비교해 보면, 이들의 농도범위내의 농도수준으로 Bangkok 보다 높고, Wales 보다 낮은 수준을 나타내고 있는 것으로 확인되었다.

3.2. 환상별 PAHs 화합물의 분포특성

Fig. 3에는 Group에 따른 벤젠환별 PAHs 화합물의 평균농도 분포를 나타내었다.

대부분의 Group에서 벤젠환이 5~6개인 고비점 화합물의 농도가 3~4개의 벤젠환을 가지고 있는 중·고비점 PAHs 화합물들에 비하여 상대적으로 낮은 농도 수준을 나타내고 있음을 알 수 있다. 이

와같은 결과의 특성을 살펴보면 Traffic group의 경우 6 ring의 PAHs인 경우 타 group보다 높은 발생비율을 보였다. 이러한 결과는 Traffic group의 주 오염원으로 예측되는 이동발생원으로부터 분자량이 크고 고비점의 PAHs 화합물의 발생기여가 큰 것으로 평가되었다.

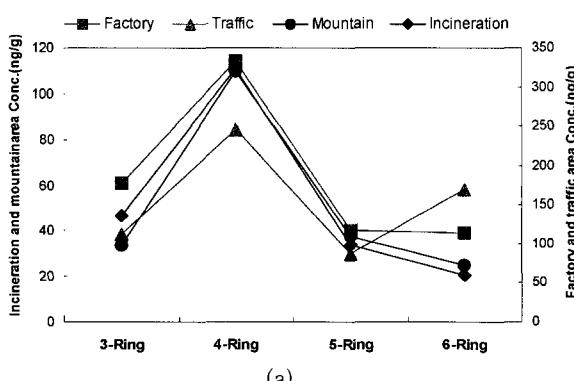
또한, Fig. 3의 (b)를 보면 Traffic Group과 Factory Group의 경우 6 ring PAHs 화합물의 발생비율이 타 Group보다 높은 것을 알 수 있다. 그리고, 6 ring PAHs 화합물의 농도특성을 살펴보면 Factory Area에서는 BghiP의 기여가 높게 나타나는 것을 알 수 있다. BghiP의 경우 이동발생원의 불완전연소에 의해 많이 생성되는 물질로 Traffic Group 뿐만 아니라 Factory Group에서도 높게 발생되는 것으로 나타나 Traffic Group 이외의 Factory Group에서도 이동발생원에 의한 오염의 영향을 많이 받는 것으로 사료된다.

이상의 결과, 중·고비점PAHs화합물의 존재비를

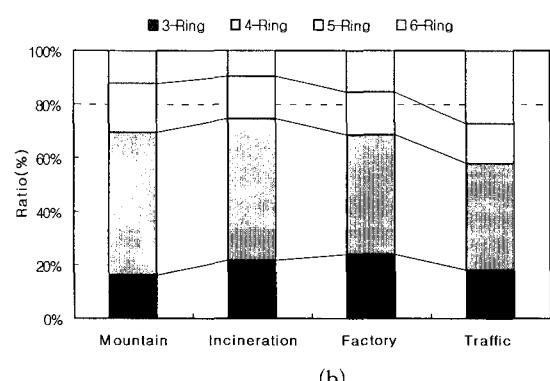
Table 3. Comparison of PAHs concentration in this study and other study

	Seoul This study(2000)	Bang kok ¹⁵⁾ (1999)	Wales ¹⁶⁾ (1989)		Seoul This study (2000)	Bang kok (1999)	Wales (1989)
Nap	14.20	16.5	35	Chr	42.30	8.5	-
AcPy	3.39	1.0	4.8	BbF	37.01	-	207
AcP	1.95	1.0	-	BkF	22.19	-	-
Flu	5.55	1.2	-	Bb+j+kF	-	14.2	-
AcP/Flu	-	-	217	BeP**	-	8.2	-
PhA	73.87	10.3	273	BaP	14.00	5.5	138
AnT	8.29	1.2	50	Perylene	-	14.3	-
FluA	69.37	10.3	514	InP	28.56	8.4	-
Pyr	70.07	10.6	225	Dba	3.78	1.3	65
Dibenz*/Chr	-	-	406	BghiP	64.89	11.8	137
BaA	25.69	5.0	-				

*Dibenz : 1,2-dibenzanthracena, **Benzo(e)pyrene : BeP



(a)



(b)

Fig. 3. Average concentration(a) and ratio(b) of compounds with respect to the benzene ring number and sampling group.

살펴보면 농도수준이 Traffic Area > Factory Area > Incineration Area > Mountain Area의 순으로 나타났다. Prahl 등¹⁷⁾은 이들 PAHs 화합물 중 FluA, Pyr, BaA, BbF, BkF, Chr, BaP, BeP, InP, BghiP 등과 같은 분자량이 높은 중·고비점화합물의 경우 연소활동에 의하여 생성되는 물질로 지적하고 있으며, 본 연구결과 또한 유사한 경향을 나타내어 서울시의 경우 전반적으로 연소활동에 의한 영향을 많이 받고 있는 것으로 판단된다.

3.3 PAHs 화합물중 발암성 물질에 대한 고찰

16개 PAHs 화합물중 IARC에서 지정한 발암가능 물질($\Sigma\text{PAHcarc.}$: BaA + BbF + BkF + BaP + DbA + InP)은 돌연변이성을 유발하는 것으로 알려져 있다¹⁸⁾. 발암성과 돌연변이성을 유발할 수 있는 이들 물질은 대부분이 중·고비점화합물로서 서울토양에서의 $\Sigma\text{PAHcarc.}$ 의 최고농도는 368.18 ng/g에서 최저 2.08 ng/g까지 나타났다. 지역적 평균 $\Sigma\text{PAHcarc.}$ 농도를 살펴보면 Factory group, Traffic group, Mountain group 및 Incineration group이 206.74 ng/g, 172.24 ng/g, 69.60 ng/g, 64.44 ng/g으로 각각 나타

났다. 특히, MN Area의 경우 평균 $\Sigma\text{PAHcarc.}$ 가 123.77 ng/g로 Traffic Group 평균 $\Sigma\text{PAHcarc.}$ 에 근접하고 있으며, $\Sigma\text{PAHcarc.}/\Sigma\text{PAHs}$ 의 농도비에 있어서는 가장 높은 수치를 나타내었다.

Fig. 4의 (a)에 $\Sigma\text{PAHcarc.}/\Sigma\text{PAHs}$ 의 존재비율을 나타내었으며, (b)에는 $\Sigma\text{PAHcarc.}$ 와 ΣPAHs 의 상관성을 나타내었다. $\Sigma\text{PAHcarc.}$ 와 ΣPAHs 의 상관성(R^2)은 0.8627로 높은 상관성이 있는 것으로 나타났다.

PAHcarc. 물질 중 특히 BaP의 경우 단일 종으로도 발암성을 일으킬 수 있는 대표적인 물질로써 거의 모든 실험 동물에서 가능한 모든 경로를 통해 암을 일으키는 물질로 주목되고 있으며, 내분비성 교란물질(Endocrine Disruptors : EDs) 즉, 환경호르몬성 물질 중의 하나로 지적되고 있다^{2,3)}. 이번 연구에서 조사된 지점의 BaP의 배출농도는 ΣPAHs 의 농도값과도 유사한 경향을 보이는 것으로 조사되었다(Fig. 5 (a)). 또한, $\Sigma\text{PAHcarc.}$ 과 BaP의 상관성(R^2)은 0.8598로 $\Sigma\text{PAHcarc.}$ 와 ΣPAHs 의 상관계수와 유사한 높은 상관성을 보이는 것으로 조사되었다.

Fig. 5에 B(a)P와 ΣPAHs 의 농도값과 BaP과 Σ

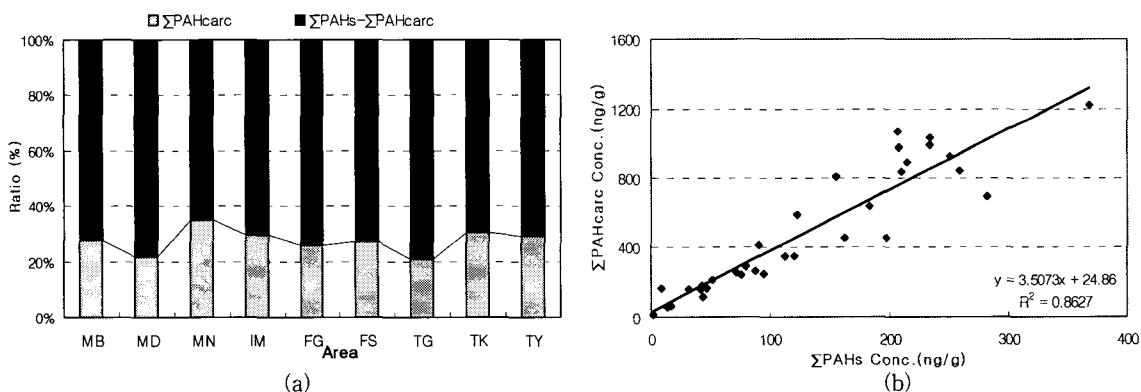


Fig. 4. Ratio(a) and correlation(b) between $\Sigma\text{PAHcarc}$ and ΣPAH .

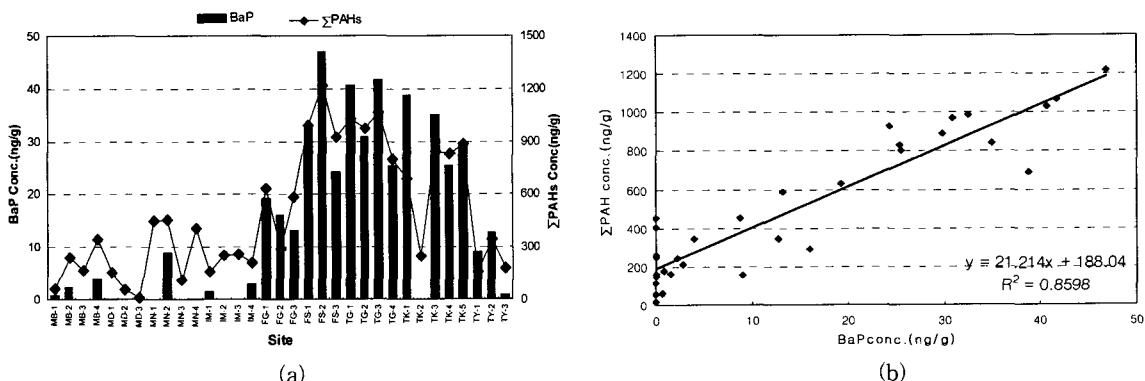


Fig. 5. Concentration of BaP and ΣPAHs (a) and correlation between $\Sigma\text{PAHcarc.}$ and BaP.

PAHcarc.의 농도의 상관성을 나타내었다.

3.4. 대기중 미세분진(PM_{10})과의 상관관계

PAHs는 배출원에서 발생·배출되어 대기중에서 가스상 혹은 입자상으로 존재하며, 부유분진과 흡착하여 장거리 수송이나 습·건식 침적 과정의 수송 과정을 통하여 이동·확산되어 국지적이고, 광역적인 수용역에 걸쳐 토양에 유입됨으로써 오염물질에 의한 수질오염 및 환경오염을 유발시키는 것으로 보고되고 있다¹¹⁾.

따라서 본 연구에서는 대기중 분진에 대한 영향을 평가하기 위하여 토양시료 채취점에 대응하는 측정소에서의 대기중 PM_{10} 을 이용하여 PM_{10} 량과 토양중 PAHs의 농도와의 상관관계를 살펴보았다.

대기중의 자료는 환경부의 서울시내 측정소에서의 평균 PM_{10} 자료¹⁹⁾를 이용하였다. 쌍문동 측정소의 경우는 MB Area과, 구로측정소의 경우 FG Area, 반포측정소의 경우 TG Area과, 시청앞측정소의 경우는 인근 TK Area에 적용하였다.

PM_{10} 과 PAHs와의 상관성을 Fig. 6에 나타내었다.

16종의 PAHs와 대기 중 PM_{10} 과의 상관성이 있어서 측정소일대와 토양시료채취점 중 NaP, Flu, BaA와 BkF에서는 상관성이 높은 것으로 나타났다. 또한, 대기 중 PM_{10} 이 높게 측정되는 구간에서 토양중 PAHs 화합물의 농도도 증가하는 경향을 나타내고 있는데 이는 분진의 경우 대기중 PAHs를 흡착, 수송하여 건·습성 침적으로 대기로부터 제거되어 토양유입의 오염을 일으키는 매개체로서의 역할을 하고 있는 요소중의 하나로 판단되며, 대기의 미세입자 중 이들의 화합물의 결합력 및 함유량과의 상관성도 큰 것으로 사료된다.

따라서 오염원에서 발생하는 PAHs 및 경유자동차의 경우 발생되는 미세분진과 함께 발암물질 및 돌연변이성물질이 대기중의 미세분진에 결합되어 호흡기를 통한 발암과 돌연변이의 영향을 많이 받을 수 있는 것으로 사료되며, 대기중 미세분진중 PAHs의 상세 검토가 향후 필요할 것으로 사료된다.

3.5. PAHs화합물의 발생원에 관한 고찰

토양 중의 BghiP는 공업용 연료의 연소에 의해서 생성되는 양보다 이동발생원의 불완전연소에 의해서 많은 양이 생성되며, 그 기준을 BaP/BghiP의 비율로서, 그 값이 0.6이하가 되면 화석연료의 연소보다 액체 연료 연소에 의한 이동 발생원의 오염이 높은 것으로 보고 되어있다²⁰⁾.

본 연구결과 BaP/BghiP의 비는 TY-3지역이 0.07로 최소값을 나타냈었으며, FG-2지점이 2.32로 최대를 나타내었다. BaP/BghiP의 평균값으로 Group별 Total PAHs중 이동발생원에 의한 영향을 비율로 살

펴보면 Traffic Group(0.19)>Mountain Group(0.20)>Incineration Group(0.23)>Factory Group(0.34)의 순으로 액체연료 연소에 의한 오염정도를 나타내고 있으며, Fig. 7에 각각의 결과를 나타내었다. Fig. 7의 결과값은 BaP와 BghiP의 농도값이 모두 존재하는 23개 sites에 대해서만 적용하였다.

연구결과, 대부분의 지점에서 0.6이하의 값을 나

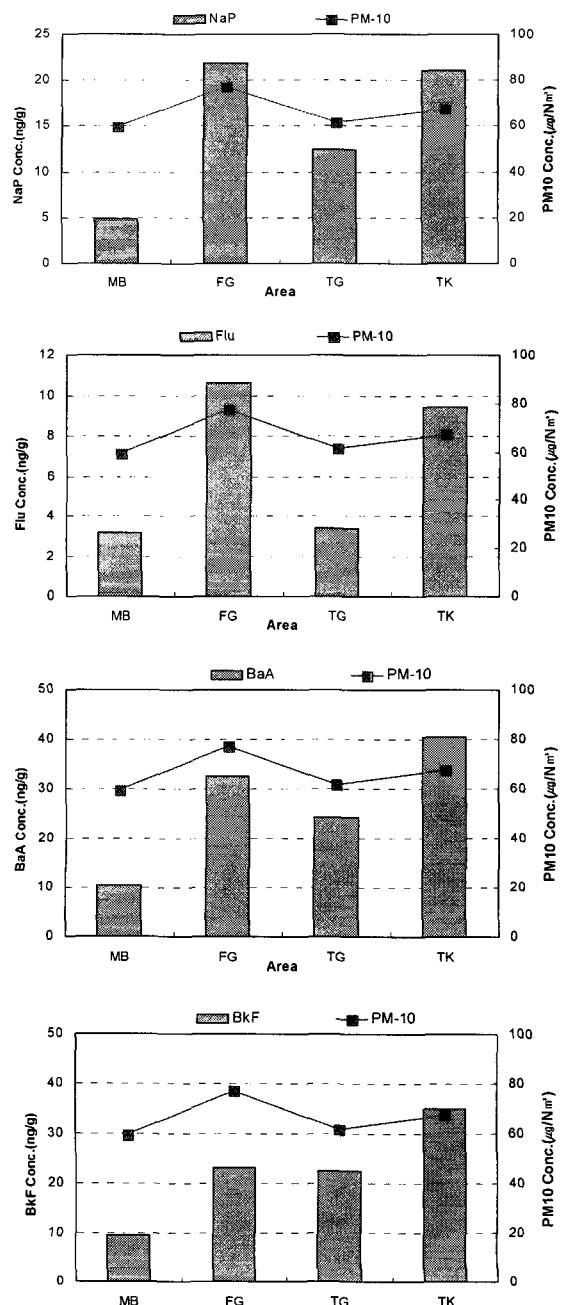


Fig. 6. Comparison of PAHs and PM_{10} concentration.

타내었으며, Seasick²⁰⁾의 연구 결과와 비교해 볼 때 서울시 토양의 경우 화석연료 사용의 고정 배출원 보다는 이동 배출원의 액체연료에 의한 오염 영향을 많이 받고 있는 것으로 판단된다.

예외적으로 FG-2와 TY-1의 경우 BaP/BghiP의 비가 2.32와 2.11로 높게 나타났으며, FG-2의 경우 영세제조업체들이 밀집되어 있는 지역으로 자동차에 의한 영향보다는 산업공정에서의 불완전 연소에 의한 영향으로 사료된다. TY-1지역의 경우 여의도 광장을 공원으로 용도 변경시(1999. 1. 24일 완공) 새로운 토양으로 복토함에 따라 TY area의 다른 시료보다 농도수준이 낮을 뿐만 아니라 다른 분포비(profile)를 보임에 따라, 다른 오염원에 의한 기여의 영향으로 판단된다.

Nilsen 등²¹⁾에 의한 연구결과에 따르면, 현재 도시지역에서 PAHs의 주 배출원은 이동오염원에 따른 오염의 기여도가 가장 큰 것으로 설명되고 있으며, 이에 대하여 최근 6년간 서울의 전체 대기오염에 대한 자동차의 오염정도를 살펴보면 '92년 60.8%에

서 '98년 83.8%로 증가하는 것으로 보고되고 있다²²⁾.

이와 같은 환경부의 보고와 본 조사결과에 따른 농도 분포특성을 종합적으로 평가해 보면, 이동 발생원에서 배출된 PAHs 화합물들중 분자량이 높은 중·고비점 화합물들이 서울시 전역의 PAHs 오염에 높은 영향을 미치는 것으로 판단된다. 이러한 결과 중·고비점 화합물이 대기에서 미세분진에 흡착·수송 및 확산되어 건성·습성 침적물로서 토양으로 유입되고, 대기로부터 최종 종착지로서의 토양에 지속적으로 축적되어, 토양의 흡착과정으로 자연환경에서의 소실 속도보다 축적속도가 크게 기여하고 있는 것으로 평가된다.

전 지점에서의 토양시료에 대한 발생원 특성을 평가하기 위해 주성분 분석을 하였으며, 결과는 Fig. 8에 나타내었다. Group별로 분류(점선)한 결과, 대부분의 Group들이 유사한 특성을 나타내었다. 주성분 분석결과 대부분의 지역은 1성분에 유사한 상관성을 나타내는 것으로 나타났으며, Mountain Group의 MD-3 지점은 2성분에 더 많이 영향을 받고 있

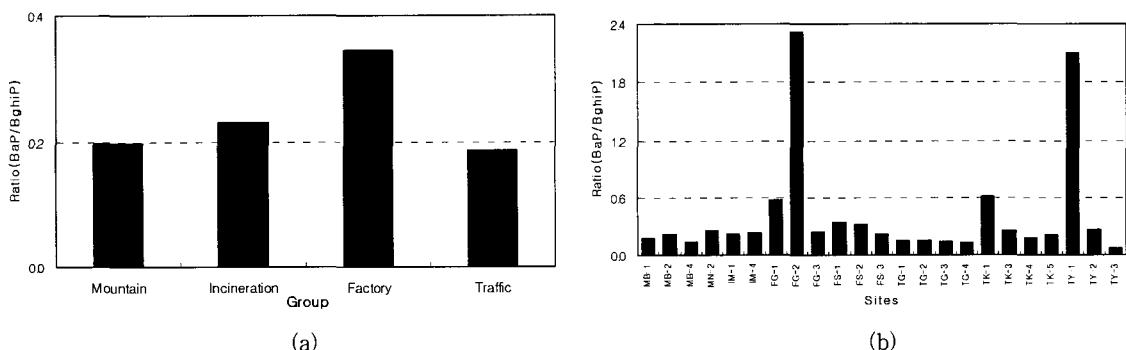
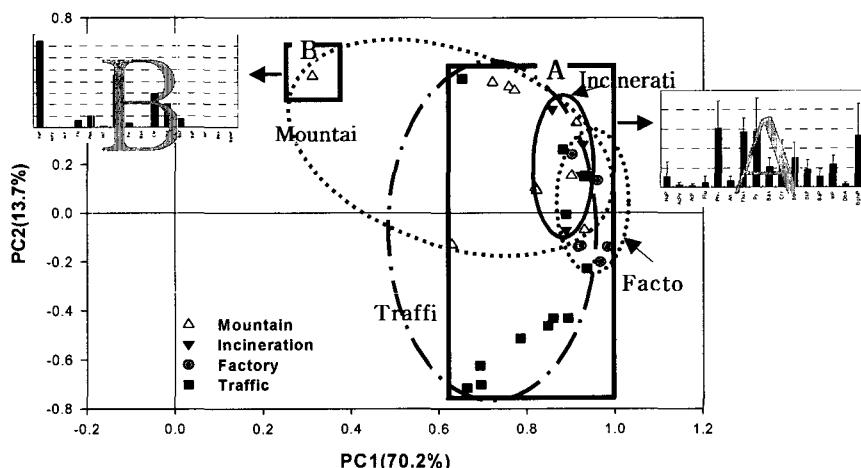


Fig. 7. Ratio of BaP/BghiP each group(a) and each sites(b).



는 것으로 조사되었다. 1성분과 2성분에 의해 상관성을 나타내는 시료들은 각각 A, B로 그룹화 하였으며, 배출 profile은 작은 그래프로 나타내었다. A, B Group의 배출 profile은 서로 다른 배출경향을 보이고 있으며, 이는 서로 다른 오염원에 영향을 받는 것으로 사료된다. A 그룹은 대부분이 이동오염원에 영향을 받는 것으로 판단되며, B지역인 MD-3 지점은 주요 배출원인 이동오염원과 상당한 이격거리가 있고, 주변에 발작물 재배에 의한 농경활동에 의한 유입 등을 감안할 때, 이동오염원에 대한 기여보다는 농약 등 농경활동에 의한 기여가 높은 것으로 사료된다.

4. 결 론

본 연구결과 서울시 토양중 Σ PAHs와 Σ PAHc_{arc}의 농도범위는 각각 14.66~1,219.35ng/g, 2.08~368.18 ng/g로 농도분포의 범위가 넓은 것으로 조사되었다. PAHs 화합물중 중·고비점 PAHs 화합물의 농도수준은 Traffic Area>Factory Area>Incineration Area>Mountain Area의 순으로 나타났으며, 중고비점 PAHs 화합물에 속해 있는 발암성유발 PAH(Σ PAHc_{arc})와 Σ PAHs의 상관성(R^2)은 0.8627으로 높게 나타났다. 2~3 Ring의 저비점 PAH 화합물은 낮은 농도수준을 보였다.

토양시료 채취지점과 근접한 대기 측정망 자료의 PM₁₀ 농도와 PAH 농도와의 상관성을 조사한 결과 NaP, Flu, BaA와 BkF은 유사한 상관성과 함께, PM₁₀이 높게 측정되는 구간에서 토양중 PAHs 화합물의 농도도 증가하는 경향을 나타내었다.

액체연료연소와 화석연료의 오염기여도를 판단할 수 있는 BaP/BghiP의 비율은 서울시 대부분의 지역에서 0.6이하의 비율을 가짐에 따라 대부분 이동오염원의 액체연료연소에의한 오염기여가 높은 것으로 판단되었다. Group별 BaP/BghiP 비율을 살펴 보면 Traffic Group(0.19)>Mountain Group(0.20)>Incineration Group(0.23)>Factory Group(0.34)의 순으로 조사되었으며, 이와 연계한 주성분분석(Principal Component Analysis) 결과, 2성분에 더 많은 영향을 받는 MD-3 지점을 제외한 대부분의 지점은 1성분에 더 높은 상관성을 나타내고 있다. 이상의 결과로부터 서울의 경우 침적 퇴적물로서의 토양 중 PAHs 화합물들의 농도수준은 경제활동과 이동발생원에 기인한 것으로 사료되며, 특히, 서울시 대기오염의 80%이상은 이동배출원이며, 이중 차량대수의 2.18%에 불과한 버스나 트럭과 같은 대형경유차량이 서울의 전체 자동차 오염물질 배출량의 29.6%(전체 대기오염물질의 24.8%)를 차지하고 있다²²⁾는 결과와 연계하여 평가할 때 대기의 세정 및 확산,

수송과 같은 미기상학적인 요인에 따라 자동차에서 배출되어 대기 중에 존재하던 PAHs의 일부가 건·습식 침적에 의해 토양 중 PAHs 오염농도를 증가시키는 것으로 판단된다.

따라서 향후 PAHs의 주요 오염원인 이동오염원의 종류별 배출특성에 대한 세부적인 연구와 토양 시료 채취지점과 연계하여 대기 중의 PM₁₀, TSP와의 농도 및 분진중 PAHs의 농도등 대기와 토양간의 상관성에 대한 연구가 더욱더 광범위하게 수행되어져야 할 필요성이 있는 것으로 사료된다.

참 고 문 헌

- IARC, 1989, IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans. Diesel and Gasoline Engine Exhausts and Some Nitroarenes, Monographs, 46, 41-57.
- 松下秀鶴, 1989, 空氣中のがん・變異原物質とその暴露評價手法の進歩, 大氣汚染學會誌, 5(6), 418-429.
- 松下秀鶴, 郭錦堂, 今宮俊一郎, 1989, 東京, バコクおよびチエンマイにおける大氣浮遊粉じん中の發がん性多環芳香族炭化水素濃度の相互比較, 大氣汚染學會誌, 24(3), 234-243.
- Lee, M. L., N. Novotny and K. D. Bartle, 1976, Gas chromatography/mass spectrometric and nuclear magnetic resonance determination of polynuclear aromatic hydrocarbons in airborne particulate, Anal. Chem., 48, 1566-1572.
- Chander, V., M. L. James and K. F. Sheldon, 1994, Size distributions of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and elemental carbon. 1. Sampling, measurement methods, and source characterization, Environ. Sci. Technol., 28, 555-562.
- Crispin, J. H., J. C. Peter, J. D. Brian, B. Victoria, S. W. Keith, H. J. Peter and C. J. Kevin, 1994, Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in U. K. urban air, Environ. Sci. Technol., 28, 2380-2386.
- Bruce, A., J. Benner and E. G. Glen, 1989, Mobile sources of atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons: A roadway tunnel study, Environ. Sci. Technol., 23, 1269-1278.
- Westerholm R., J. Almen, H. Li, U. Rannug and A. Roson, 1992, Exhaust emissions from gasoline fuelled light duty vehicles operated in different driving conditions a chemical biological characterization, Atmos. Environ., 26,

- 76-90.
- 9) Halsall, C. J., L. A. Barrie, P. Fellin, D. C. G. Muir, B. N. Billeck, L. Lickhart, F. Y. Rovinsky, E. Y. Kononov and B. Pastukhov, 1997, Spatial and Temporal Variation of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in the Arctic Atmosphere, *Environ. Sci. Technol.*, 31, 3593-3599.
 - 10) Wagrowski, D. M. and R. A. Hites, 1997, Polycyclic Aromatic Hydrocarbons Accumulation in Urban, Suburban, and Rural Vegetation, *Environ. Sci. Technol.*, 31, 279-282.
 - 11) Keiichi. A., S. Takashi, Y. Masahiro and K. Yasushi, 1992, Polynuclear aromatic hydrocarbon concentration and mutagenic activity in soils sampled at roadsides, *J. Japan Soc. Air Pollut.*, 27(4), 190-197.
 - 12) Blumer. M., W. Blumer and T. Reich, 1977, Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in soils of a mountain valley : Correlation with highway traffic and cancer incidence, *Environ. Sci. Technol.*, 28, 1269-1278.
 - 13) Ok, G., D. H. Kim, S. J. Kim, Y. K. Kim, S. Y. Kim and S. B. Ok, 2001, Distribution characteristics of PCDDs/DFs and Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in soil at Daegu city, *Journal of the Korea Society for Envir. Anal.*, 4, 23-28.
 - 14) Wey, M. Y., C. Y. Chao, J. C. Chen and L. J. Yu, 1998, The relationship between the quantity of heavy metal and PAHs in fly ash, air & waste manage. *Assoc.*, 48, 750-756.
 - 15) Wilcke, W., S. Muller, N. Kanchanakool, C. Niamskul and W. Zech, 1999, Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in hydromorphic soils of the tropical metropolis Bangkok, *Geoderma*, 91, 297-309.
 - 16) Jones, K. C., J. A. Stratford, K. S. Waterhouse and N. B. Vogt, 1989, Organic contaminants in Welsh soils: Polynuclear aromatic hydrocarbons, *Environ. Sci. Technol.*, 23, 540-550.
 - 17) Prahl, F. G., E. Crecellus and R. Carpenter, 1984, Polycyclic aromatic hydrocarbons in Washington (USA) coastal sediments: An evaluation of atmospheric and riverine of introduction, *Environ. Sci. Technol.*, 18, 687-693.
 - 18) Jerina, D. M., J. M. Sayer and D. R. Thakker, 1980, Carcinogenicity of polycyclic aromatic hydrocarbons: The bay-region theory, *Reidel Publishing Co.*, 1-12pp.
 - 19) 환경부, 2000, 대기질측정자료(1999.1~2000.5), <http://www.me.go.kr>.
 - 20) Sawicki, E., 1962, Analysis for airborne particulate hydrocarbons: Their relative proportions as affected by different types of pollution. Bethesda, MD: National Cancer Institute Monograph, 9, 201-220.
 - 21) Orben, N., 1996, Traffic contribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in the center of a large city, *Atmospheric Enviornment*, 30, 3481-3490.
 - 22) 환경부, 2000, 최근 6년간 대기/자동차 오염물질 배출량, <http://www.me.go.kr>.