

서울市 土砂中 Benzo(a) pyrene의 含量에 關한 研究

Studies on Benzo(a) pyrene Content in the Surface Soil of Seoul City

孫 東 憲* 金 載 翰*
Dong-Hun Sohn, Jae-Han Kim,

ABSTRACT

Distribution of benzo(a)pyrene (BaP) in Seoul surface soils was investigated with a simple micro-analytical method consisting of ultrasonic extraction, one-dimensional dual band thin-layer chromatographic separation (TLC) and spectrofluorometric determination. The TLC was done in the following condition: thin-layer plate; Kieselguhr G/Acetylated cellulose, Developer; 1st; ether, 2nd; methanol-ether-water (4:4:1, V/V).

The results thus obtained were as follows;

1. All the samples collected from various areas were contained detectable amount of benzo(a) pyrene. The range and average of benzo(a)pyrene contents in Seoul areas are 0.20 ~5.90ppm and 1.01 ppm, respectively.
2. Benzo(a)pyrene contents in soils obtained from commercial areas were much higher than those in industrial and residential areas. The contents range in commercial, industrial, and residential areas are 0.31~ 5.90 ppm, 0.36~1.22 ppm and 0.20~0.67 ppm, respectively.
3. Benzo(a)pyrene contents in soils from major roads were far higher than those from side or park roads. The ranges of benzo(a)pyrene contents in major, park, and side road are 0.40~5.9 ppm, 0.20~ 0.70 ppm, 0.31~1.30 ppm, respectively.

These findings suggest strongly that surface soils in Seoul city are polluted by benzo(a)pyrene probably emitted automobiles.

* 中央大學校 藥學大學 (College of Pharmacy, Chung Ang University, Seoul, 156-756, Korea)

1. 序 論

發癌物質인 Benzo(a)pyrene은¹⁻²⁾ 大量的 Energy消費 卽 大量的 化石燃料에 의해 支配되는 現代 社會의 有機物 燃燒過程에서 發生할 뿐만 아니라 移動汚染源의 하나인 自動車의 排氣 gas에도 含有되어 있다.³⁻⁶⁾

이렇게 發生된 汚染物은 大氣를 汚染시키며 얼마 後에는 地表로 下降하여 土砂등을 汚染시킨다.⁷⁾

따라서 土砂中の Benzo(a)pyrene의 含量은 間接적으로 大氣 汚染狀況을 反映한다.⁸⁻¹¹⁾

그러므로써 大氣 汚染과 密接한 關聯을 갖는 環境汚染 指標이고 그 分布를 아는것은 環境汚染과 發癌과의 關係 糾明에¹²⁻¹⁴⁾ 有益할 뿐만 아니라 汚染源의 推定을 비롯하여 公害防止 技術對策上的 重要한 資料로써 생각되기에 本 研究에 임하였다.

土砂中の Benzo(a)pyrene의 分析은 이미 報告된바 있지만 이들의 方法은 分析 操作이 複雜할 뿐만 아니라 分析에 長時間을 要하는등 難點이 있다.

本 研究에서는 試料 採取가 容易하고¹⁵⁾ 간편하며 신속하게 할 수 있는 土砂中 Benzo(a)Pyrene의 簡易分析法¹⁶⁾을 利用하여 서울시에서 地域別로 採取한 土砂중 Benzo(a)pyrene을 定量하여 地域 特性別로 含量 分布를 調查하였기에 이에 그 結果를 報告하는 바이다.

2. 實驗方法

2.1 實驗 材料

1) 試 藥

- Benzene(特級 小宗藥工 日本)

- Ethyl alcohol(特級 Merck, Germany)
- Dimethyl sulfoxide(H.P.L.C 用, Burdick and Jackson Laboratories Inc., U.S.A.)
- 展開劑: methyl alcohol-ether-water (4:4:1, V/V)
methy lalcohol(一級 東京化成 日本)
ether(一級 林純藥工 日本)
- TLC plate(one-dimensional dual band thin-layer chromatography; Kieselguhr G (4×20cm)/Acetylated cellulose(16×20)) (和光純藥 日本)
- Benzo(a)pyrene standard (和光純藥 日本)

2) 試 料

서울市內 97個所의 道路 혹은 住宅地, 公園 등에서 1983年8月21日부터 8月28日에 걸쳐 表層토양을 採取하였다.

3) 機器 및 裝置

- sieve (KP IV)
- ultrasonic extractor(1.2Kw, 28 KHz, Hanil ultrasonic Co. Korea)
- centrifuger(Max. 3000 r.p.m. 國際理化學機器)
- TLC tank(25×22×22cm, 宇宙科學製作, Korea)
- UV lamp (365nm, black light eastern corp. U.S.A)
- spectrofluoro meter(Aminco-bowman spectrofluorometer, American Instrumental Company U.S.A.)

2.2 實驗 方法

1) BaP의 抽出

採取한 土砂 試料를 체 (80 mesh)로 쳐서 比較的 큰 모래를 除去한 다음 正確히 1g을 採取하여 100ml conical flask에 넣고 여기에 ethanol 2ml, benzene 8ml를 加한다.

超音波發生裝置 內에 約 30分間 放置 後, 上澄液을 시험관(15ml)에 옮겨 넣고, 遠心 沈澱 處理 (3000 r.p.m.)를 20分間 行한다. 그리

고 上澄液을 다른 시험관에 옮겨 넣고 이것을 試料液으로 한다. (그림1 참조)

2) 分離操作

試料液 中の BaP는 one-dimensional dual band thin-layer chromatography를 利用하여 分離한다.

이 TLC plate를 使用하기 前에 110 °C 에서 1時間 정도 加熱 活性化시킨 後 室溫에 放置하여 冷却시킨다. 그 後 이 TLC plate의 Kieselguhr G 層에 試料의 一定量(100 μ l)과

Soil 1g(80 mech) (in 100 ml conical flask)

— addition of ethanol 2ml and benzene 8 ml
ultrasonic extraction (for 30 minutes)

(extracted solution)
transfer to 15ml test tube

— centrifugal precipitation (3000 rpm, 20 minutes)
supernatant

— separation by the one-dimensional dual band thin-layer chromatography.

T L C Plate : Kieselguhr G/Acetylated cellulose
activation : 110 °C, 1 hour

spotting amount : 100 μ l

developer : 1st; ether (3 times)

2nd; methanol-ether-water

(4 : 4 : 1, V/V)

developing distance : 10 cm from the boundary line between both layers.

detection : fluorescence under UV ray (365nm, 253nm)

— scraping-off of Bap spot

Bap spot

— addition of 3 ml of dimethyl sulfoxide (DMSO)

— ultrasonic extraction (15min)

— centrifugal precipitation (3000 rpm, 15min)

DMSO soln.

identification and determination by spectrofluorometry.

Fig.1 Analytical procedure for simple and rapid analysis of BaP in soil

BaP의 標準溶液(50 μ g/ml, 5 μ l)을 點滴하여, ether로 Kieselguhr G層과 acetylated cellulose層의 境界線까지 展開槽에서 展開시킨 後 꺼낸다. 이것을 3회정도 反復한다.

風乾하여 plate上的 ether를 날려보내고, 다시 methanol-ether-water(4:4:1, V/V)의 混合液으로 acetylated cellulose層上的 10cm 정도까지 展開시킨다.(그림1, 그림2 참조)

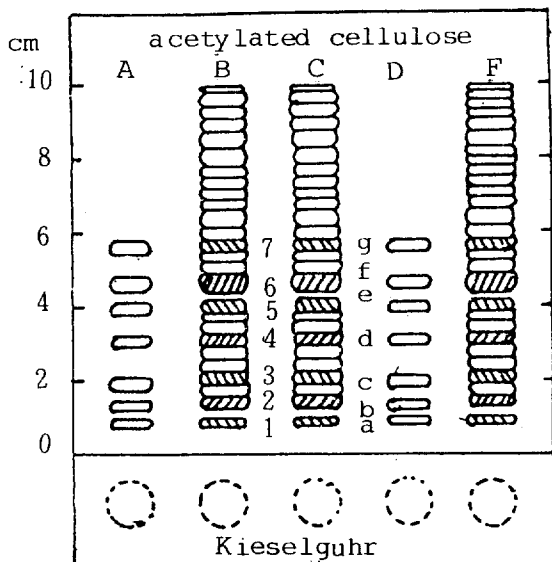


Fig.2 One-dimensional dual band thin-layer chromatogram

- A,D:standard solution
- B,C,F:sample solution
- a:Benzo (a) pyrene
- b:Benzo (b) fluoranthene
- c:Benzo (k) fluoranthene
- d:Benzo (a) anthracene
- e:Perylene, f:Fluoranthene
- g:Benzo (ghi) perylene

展開 終了 後에 acetylated cellulose層上에 分離된 BaP spot를 ultraviolet light로 標準 BaP spot와 比較하여 檢出하고 scraping하여 시험관(15ml)에 넣는다.

여기에 dimethyl sulfoxide 3ml를 加하고, 超音波 發生裝置에 15分間 放置 後, 遠心 沈澱 處理(3000 r.p.m. 15分間)를 한다. 이의 上 澄液의 檢液을 spectrofluorometer로써 測定한다.

3) 定 量

檢液과 同一한 條件으로 調製되어진 標準溶液을 濃度別로 하여 spectrofluorometry에 의해 excitation spectrum 370nm, emission spectrum 407nm에서 測定하여 橫軸에 濃度を 縱軸에는 螢光 強度를 取함으로써 檢量線을 作成하였다. 檢量線에 依해 檢液中の BaP濃度を 求한다.

3. 結果 및 考察

3.1 BaP의 回收率

표 1은 本法에 의한 standard solution의 回收率 測定結果를 나타낸 것이다.

standard solution의 一定 濃度を TLC에 spotting하여 本法에 의해 分析한 結果이다. 이 操作을 5回 實施했다.

Table 1. Recoveries of Benzo(a) pyrene and their coefficients of variation in the (ultrasonic extraction-one dimensional dual band TLC-spectrofluorometry) method.

substance	A; amounts added(μ g/g)	recovery of Bap (%)	Mean (%)	C.V
	B:observed value(μ g/g)	B/A (%)		
	A	0.250		
Benzo (a) pyrene	B-1	0.229	91.6	
	B-2	0.233	93.1	
	B-3	0.241	96.5	93.6 2.07
	B-4	0.231	92.3	
	B-5	0.236	94.4	

C.V; coefficient of variation.

이때 平均 93.6%, 變動係數 2.07%로써 本法은 回收率과 分析 精密度는 比較的 良好하다고 判斷된다.

3.2 土砂中 Benzo(a) pyrene의 含量

土砂中の BaP測定 結果를 그림3에 表示하였다. 試料採取地點은 住宅, 商業, 工業地區로 나누고, 採取는 幹線道路, 골목길, 公園 혹은 아파트 주거지역으로 나누어 실시하였다.

그림 3은 BaP 含量을 0.3 $\mu\text{g/g}$ 以下, 0.3~0.5 $\mu\text{g/g}$, 0.5~0.7 $\mu\text{g/g}$, 0.7~1.0 $\mu\text{g/g}$ 以上으로 5段階로 分類해 分布를 나타낸 서울시 全

圖이다.

그림3에서 알 수 있는 것은

i) 測定地區 全般에 걸쳐 BaP가 넓은 분포로 汚染되어 있는 것을 알 수 있고 ii) 中區, 鍾路區의 主要幹線道路地域이 BaP의 含量이 높은곳(綜合廳舍 앞 5.90 $\mu\text{g/g}$, 市警앞 4.68 $\mu\text{g/g}$ 等)으로 나타났고, iii) 생각했던것과는 달리 工場地域인 九老區가 낮은 含量分布를 보이고 있다. 또한 표2는 地域區別 BaP의 平均含量을 나타낸 것이다. 主要幹線道路地域의 1日 平均交通量¹⁷⁾은 鍾路區가 약 54,000臺, 中

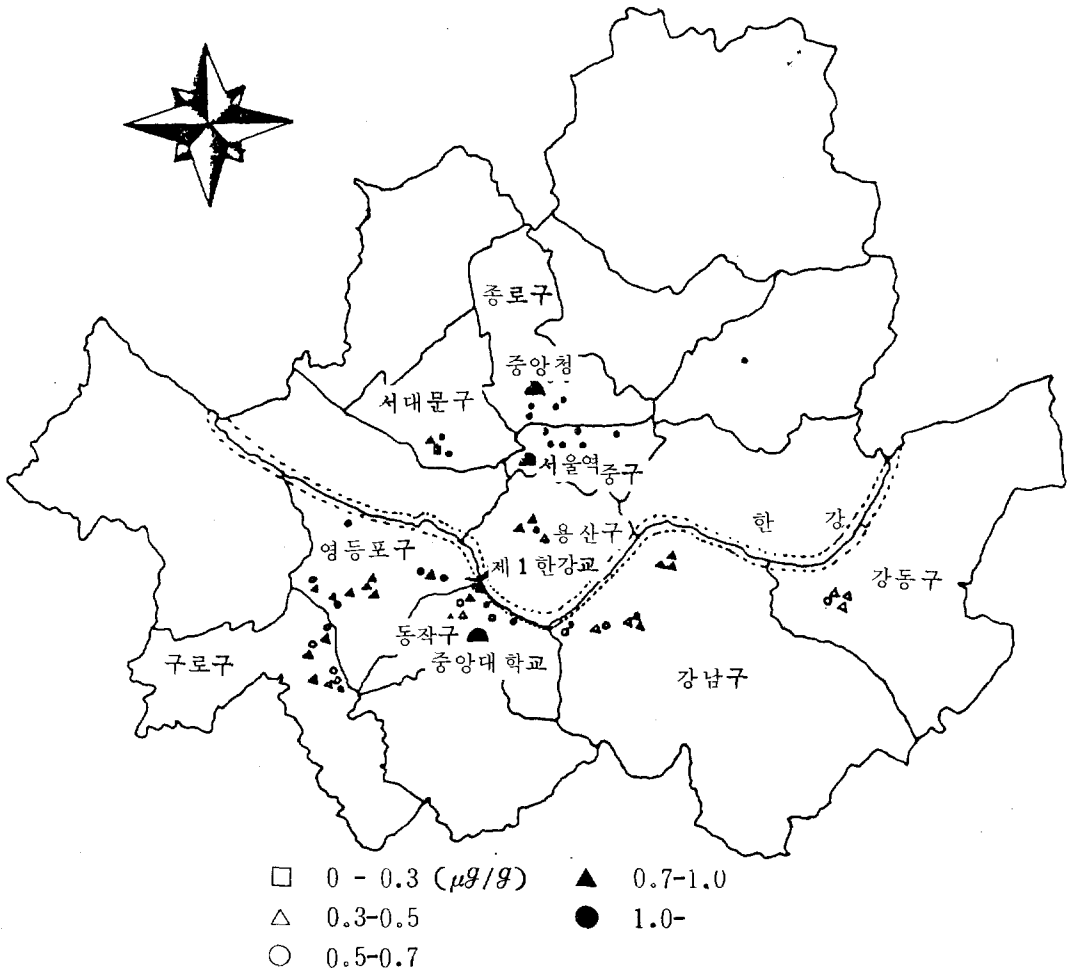


Fig.3. Distribution of BaP contents in Seoul area soils

Table 2. Average BaP content at each district in Seoul

District	N	Mean	S.E
Chung-Gu	10	2.55	0.31
Chongro-Gu	4	4.34	0.73
Tongjak-Gu	13	0.84	0.09
Yongsan-Gu	4	0.92	0.37
Sodaemun-Gu	5	0.55	0.20
yongdungpo-Gu	24	0.67	0.04
Kuro-Gu	12	0.64	0.05
Kangnam-Gu	19	0.62	0.05
Kangdong-Gu	6	0.43	0.06

N : 97

S.E. : standard error of mean.

Mean:arithmethical mean

Unit: $\mu\text{g/g}$

Table 3. Districts in Seoul where average BaP contents were high

sampling area	BaP content ($\mu\text{g/g}$)
1 Sejong Cultural Center	5.90
2 Seoul Metropoliton Police Bureau	4.68
3 Kwangwamun-Kyobo Bldg.	4.56
4 Chongno → Ankook dong	4.56
5 City Hall	3.54
6 Myong-dong	3.04
7 Seoul Station	2.78
8 Chonggyechon 2-Ga	2.45
9 Chongno 1 Ga	2.35
10 Tongdaemun Stadium	2.03

區가 約 45,000臺 等으로 比較的 交通量이 많은 곳이 BaP分布가 높은 方面 新生 都市地域으로 주로 아파트 주거지역과 단독 住宅地가 많은 江東區, 江南區 地域은 比較的 낮은 分布를 보이고 있는것을 알 수 있다.

그 外의 地域에서는 部分的이긴 하지만 삼각지 로타리 1.95 $\mu\text{g/g}$, 국립묘지앞 도로 1.45 $\mu\text{g/g}$, 제2한강교 교차로밑 1.22 $\mu\text{g/g}$ 等으로 비교적 높은 分布를 나타내고 있다.

표 4 는 앞에서 밝힌 結果를 地域 特性別로 나누어 BaP의 含量을 比較한 것인데 住宅地域 0.20~0.67 $\mu\text{g/g}$ (平均 0.46 $\mu\text{g/g}$), 商業地域 0.31~5.90 $\mu\text{g/g}$ (平均 1.36 $\mu\text{g/g}$), 工業地域 0.36~1.22 $\mu\text{g/g}$ (평균 0.73 $\mu\text{g/g}$)으로 商業地域, 이 제일 높은 分布를 나타내고 있고 工業地域, 住宅地域 順으로 적게 나타나는 것을 알 수 있다.

또한 交通量이 많은 主要幹線道路가 1.67 $\mu\text{g/g}$ 으로 가장 높은 含量分布를 보이고 있고 골목길, 公園, 아파트주거지역 順으로 적게 나타났다.

商業地域이 工業地域보다 높은 BaP含量 分

Table 4. Benzo(a)pyrene concentration in soils in residential, commercial, industrial principal roads, side rods and park.

sample area	N	Min	Max	Mean	S.E.
residential	25	0.20	0.67	0.46	0.03
commercial	54	0.31	5.90	1.36	0.17
industrial	18	0.36	1.22	0.73	0.05
principal road	39	0.43	5.90	1.67	0.21
park & APT	17	0.20	0.70	0.48	0.04
side road	41	0.31	1.30	0.61	0.03
total	97	0.20	5.90	1.01	0.10

N : 97

S.E. : stand error of mean

mean : arithmethical mean

unit: $\mu\text{g/g}$

布가 높게 나타나는 것은 主要幹線道路邊의 商業地域이 交通量이 많으므로 自動車 排氣 gas 등으로 몹시 오염되었기 때문일 것이다.

日本の 例를 들어보면¹⁸⁾ 工業地域으로 알려진 kawasaki 시가 最高 22.1 $\mu\text{g/g}$ (1973年)까지 BaP含量이 나타났지만, 最近의 東京, kawasaki 시의 測定 結果(1980年)는 住宅 0.24 $\mu\text{g/g}$, 商業0.42 $\mu\text{g/g}$, 工業 1.01 $\mu\text{g/g}$, 主要幹線道路 0.74 $\mu\text{g/g}$, 細道路0.17 $\mu\text{g/g}$, 公園 및 아파트주거지역 0.15 $\mu\text{g/g}$ 의 分布에 比較하여 서울시의 BaP含量은 比較的 높은 편이다.

그림 4은 住宅地域, 工業地域, 商業地域의 BaP의 含量에 따른 分布率을 알기쉽게 graph로써 나타낸 것이다.

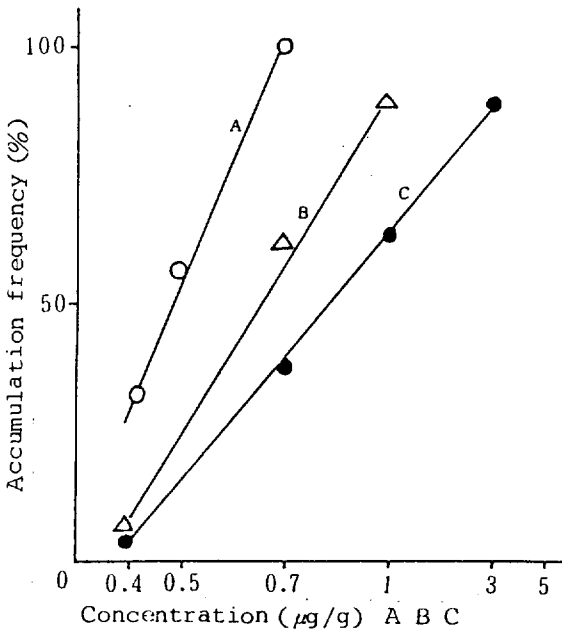


Fig. 4 Relation between concentration of BaP and its accumulation frequency according to different area.

- A) residential area
- B) industrial area
- C) commercial area

여기서 보면 住宅地域의 0.7 $\mu\text{g/g}$ 以下の 낮은 含量으로 부터 商業地域의 5.9 $\mu\text{g/g}$ 의 높은 含量에 이르기까지 넓은 범위로 分布되어 있는 것을 알 수 있다.

그림 5는 主要幹線道路, 細道路, 公園 및 아파트지역의 BaP含量의 分布率을 나타낸 것으로 主要幹線道路가 높은 含量의 分布를 보이고 있고 公園 및 아파트주거 地域이 낮은 BaP含量의 分布를 보이는 것을 쉽게 알 수 있다.

지금까지의 모든 結果로 미루어 보아 서울시 土砂中の BaP含量은 그 地域의 交通量과 密接한 關係가 있는 것으로 생각된다.

그림 6은 交通量이 比較的 많은 主要幹線道路의 1日동안 交通量²⁸⁾을 基準으로 BaP含量과

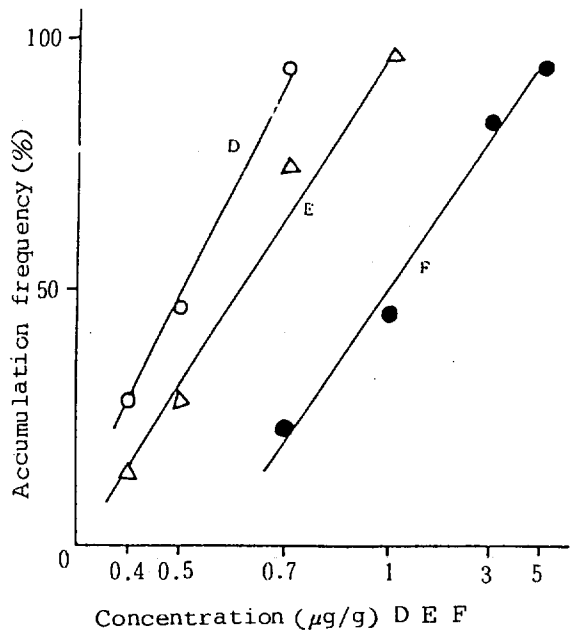


Fig. 5 Relation between concentration of BaP and its accumulation frequency according to different area.

- D) park and apartment
- E) side road
- F) principal road

의 關係를 나타낸 것이다.

이 graph에서 나타난 것처럼 交通量이 많은 곳일수록 BaP의 含量이 증대되는 것을 알 수 있다.

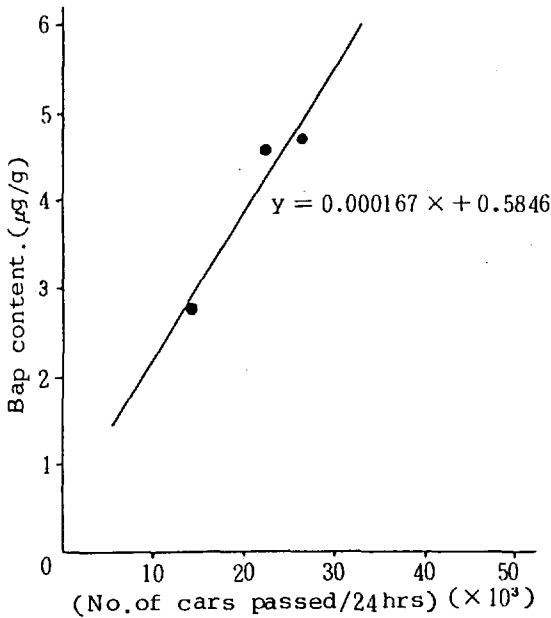


Fig. 6 Relation between Benzo(a) pyrene content in soil and traffic amounts

4. 結 論

서울市 97個 地域의 土砂를 採取하여 Benze(a)pyrene의 含量을 초음파추출-2층 1차원 박층 크로마토그래피-형광 분광 광도계로써 測定하였다. 그 結果는 다음과 같다.

- 1) 서울市 BaP含量 分布는 0.20~5.90 ppm 이고, 平均 含量은 1.01 ppm이었다.
- 2) 그리고 商業地域은 0.31~5.90ppm, 工業地域은 0.36~1.22ppm, 住宅地域은 0.20~0.67ppm이다.
- 3) 또한 主要幹線道路 0.43~5.90ppm, 細道路 0.31~1.30ppm, 公園과 아파트주거지역

0.20~0.70ppm이다.

4) 土砂中の Benzo(a)pyrene 含量은 交通量이 많은 곳에 높은 分布를 나타내는 것으로 보아 交通量과 密接한 關係가 있다.

(원고접수 '89. 8. 23)

參 考 文 獻

- 1) Dr. T.S. Hermann; "Development of sampling procedure for polycyclic organic matter and polychlorinated biphenyls" U.S. Department of Commerce, National Technical Information Service, Publ. No. PB-243 362, KANSAS (August. , 1974)
- 2) Hermann Autrup et al (1979); Proceedings of the society for experimental biology and medicine, 161, 280~284.
- 3) Yoshinori sekimoto (1982),벤조(a)피렌렌による地方都市の土壤汚染, 安全工學, 21, No.2, 85.
- 4) 大西克成(1979);自動車 排出ガスの變異原性, 變異原と毒性, 7, 4-14.
- 5) Frank E Guthrie and Jerome J. perry (1980) Introduction to Environmental Toxicology, 2, 24.
- 6) Hidetsuru Matsushita (1976),ガソリン中の多環芳香族炭化水素の簡易迅速分析法; 大氣汚染研究, 11, (1), 44.
- 7) Hidetsuru Matsushita(1980), 都市地區における土砂中のベンゾ(a)ピレンの分布; 大氣汚染學會誌, 15, (8), 36.
- 8) 松下 秀鶴(1972), 大氣汚染物中のベンゾ(a)ピレンの迅速分析法, 分析化學, 21, 772.
- 9) 松下 秀鶴(1976) 環境空氣中の多環芳香族炭化水素の分析法; 大氣汚染研究, 10(6), 723.
- 10) 松下 秀鶴(1977) 大氣浮遊粉塵中のベンゾ

- (a) ピレンの簡易微量分析法；分析化學，26(7)，488.
11. 松下 秀鶴(1976) 超音波抽出法を用いた大氣浮遊分粉塵のベンゾ(a)ピレンの簡易微量分析法；分析化學，25，263.
 12. 早津彦哉(1982), 生體有害・發癌物質；講談社サイエンティフィック, 日本, 76~95.
 13. 松下 秀鶴(1974), 高速液體クロマトグラフィーおよび薄層クロマトグラフィーの環境中發癌性物質およびその類縁物質分析への應用；化學の領域，28(2)，22~31.
 14. 松下 秀鶴(1973), 發癌性物質の分離を中高速液體クロマトグラフィーの應用；化學の領域，Ser(102)，127~144.
 15. 辛正來，金榮煥(1980)，環境汚染測定分析法；33~36，産業公害研究所，韓國.
 16. 松下 秀鶴(1982), 微分分光螢光光度法による河川底質中の多環芳香族炭化水素の定量；分析化學，31(11)，663-668.
 17. 交通中央 管制 center；交通量 調査 報告書(1983.10.5~10.11)
 18. 松下 秀鶴(1977), 土砂中の多環芳香族炭化水素の簡易分析法；大氣汚染研究，11(4)，352~358.