

국내 PAHs 오염 우려지역의 환경 시료 중 PAHs 잔류량 모니터링

임종수 · 김성수 · 박동식 · 주진호 · 임춘근¹ · 허장현*

강원대학교 농업생명과학대학 자원생물환경학과, ¹강원대학교 농업생명과학대학 응용생물학과
(2007년 5월 31일 접수, 2007년 6월 18일 수리)

Monitoring of Polycyclic Aromatic Hydrocarbon Residues in Environmental Samples in Korea

Jong-Soo Lim, Seong-Soo Kim, Dong-Sik Park, Jin-Ho Joo, Chun-Keun Lim¹ and Jang-Hyun Hur*(Department of Biological Environment, College of Agriculture and Life Sciences, Kangwon National University, Chuncheon, 200-701, Republic of Korea; ¹Department of Applied Biology, College of Agriculture and Life Sciences, Kangwon National University, Chuncheon, 200-701, Republic of Korea)

Abstract : The aim of this study was to determine the residual amounts of PAHs in environmental samples such as crop, soil and water collected from paddy, upland fields and forestlands near industrial zone and/or a thermal power plant in South Korea. All of the samples were analyzed by GC-mass spectrometer. The average contents of total PAHs in soil samples were $140.2 \mu\text{g kg}^{-1}$ and the range was from 4.3 to $662.9 \mu\text{g kg}^{-1}$. The detection of benzo(a)anthracene, chrysene, benzo(b)fluoranthene, benzo(k)fluoranthene, benzo(a)pyrene and dibenzo(a,h)anthracene which have strong carcinogeneity was ranged from 14.2 to $167.8 \mu\text{g kg}^{-1}$. The residual amounts and detection frequency of PAHs in soil samples from the iron and heavy industrial areas near Pohang and Busan were 3-folds more than those of the other areas. Amounts of PAHs in upland soil samples was 1.5 folds higher than those of paddy soil samples, suggesting that it may be related to the content of organic matter in soil. The average contents of total PAHs in crop samples were $9.7 \mu\text{g kg}^{-1}$ which ranged from 4.5 to $52.2 \mu\text{g kg}^{-1}$. However, the residual amounts of PAHs in water samples were not detected. These results showed that soils and crops were slightly contaminated with PAHs. Therefore, the investigation should be continued for evaluating a safety or risk assessment through expansion of regions and crops.

Key words : agricultural products, environmental pollution, monitoring, polycyclic aromatic hydrocarbons(PAHs)

서 론

다환방향족탄화수소류(Polycyclic Aromatic Hydrocarbons, PAHs)는 2개 이상의 벤젠고리로 이루어진 방향족 화합물로 토양, 작물 및 대기 등 환경 중에 널리 분포하고 있는 것으로 알려져 있다(Menzie 등, 1992). 구성 성분에 따라 그 종류가 다양하며, 현재까지 200여 종이 알려져 있다.

이중 16종[naphthalene, acenaphthylene, acenaphthene, fluorene, phenanthrene, anthracene, fluoranthene, pyrene, benzo(a)anthracene, chrysene, benzo(b)fluoranthene, benzo(k)fluoranthene, benzo(a)pyrene, indeno(1,2,3,-c,d)pyrene,

dibenzo(a,h)anthracene, benzo(g,h,i)perylene]을 미국 환경보호청(US EPA)에서 주요 오염원으로 지정·관리하고 있다(Budzinski 등, 1997; Kim 등, 1999).

PAHs는 자동차 배기ガ스, 주거난방 시설, 소각장과 발전소 등에서 인위적으로 배출되거나 또는 식물과 미생물의 대사 및 화산활동 등 자연적으로 생성되는 것으로 알려져 있다(Beak 등, 1991; Nasrin 등, 1994). 환경 중 PAHs는 대기 부유분진에 흡착하거나 가스상의 형태로 지표면으로 유입(건식침적 과정)된다. 또한 강우 등에 의해 지표면으로 유입(습식침적 과정)되어 작물 표면에 침착하여 잔류하게 되거나 토양에 유입되어 토양 및 수질 오염 등과 같은 환경오염을 유발하게 된다(Keiichi 등, 1962; Golomb 등, 1997). 또한 PAHs의 난분해성, 친유성으로 유기화합물이 풍부한

* 연락처자 : Tel: +82-33-257-6441, Fax: +82-33-241-6640,
E-mail: jhhur@kangwon.ac.kr

Table 1. Physicochemical properties of 16 PAHs used in this study

PAHs	Formular	Molecular weight	Melting point(°C)	Boiling point(°C)	Log K _{ow}
Naphthalene	C ₁₀ H ₈	128.2	80.2	217.9	3.37
Acenaphthylene	C ₁₂ H ₈	152.2	92~93	265~275	4.07
Acenaphthene	C ₁₂ H ₁₀	154.2	96.2	279	3.98
Fluorene	C ₁₃ H ₁₀	166.2	116~117	293~295	4.18
Phenanthrene	C ₁₄ H ₁₀	178.2	100	340	4.46
Anthracene	C ₁₄ H ₁₀	178.2	218	342	4.5
Fluoranthene	C ₁₆ H ₁₀	202.3	110	375	4.90
Pyrene	C ₁₆ H ₁₀	202.1	156	399	4.88
Benzo(a)anthracene	C ₁₈ H ₁₂	228.3	158~159	400	5.63
Chrysene	C ₁₈ H ₁₂	228.3	255~256	488	5.63
Benzo(b)fluoranthene	C ₂₀ H ₁₂	252.3	168	481	6.04
Benzo(k)fluoranthene	C ₂₀ H ₁₂	252.3	217	480	6.21
Benzo(a)pyrene	C ₂₀ H ₁₂	252.3	177	310~312	6.06
Indeno(1,2,3-c,d)pyrene	C ₂₂ H ₁₂	276.3	162.5~163	530	6.58
Dibenzo(a,h)anthracene	C ₂₂ H ₁₄	278.3	267	524	6.86
Benzo(g,h,i)perylene	C ₂₂ H ₁₂	276.3	273	545	6.78

저니토(sediment) 및 토양 등에 축적되는 것으로 보고 되어 있다(Berardescok 등, 1998). 작물 섭취, 호흡, 피부접촉을 통하여 인체에 유입된 PAHs는 암, 돌연변이, 혈관출혈, 백내장, 시각장애 및 호흡곤란 등 악영향을 미치게 된다(Samanta 등, 2002).

환경오염 및 인간에 미치는 위해성으로 PAHs의 잔류성에 대한 관심이 증가하고 있다. 환경 중 PAHs 잔류함량에 대한 국외 연구 결과 가스 작업장, 석유 정제소 및 고속도로 주변의 대기, 토양, 작물 중에 널리 잔류하고 있는 것으로 보고되었다(Guddal, 1959; Shabad 등, 1971; Blumer 등, 1977; Oda 등, 2001; Zhu와 Wang, 2003; Guo 등, 2003). 국내의 경우 대기 및 일반토양 중 PAHs 잔류 연구가 보고되고 있으나 (옥 등, 1998; 김, 2000; 표 등, 2000; Nam 등, 2003; 김과 옥, 2005; 진 등, 2006; 정 등, 2006; 이 등, 2006) 농작물과 농업환경(토양과 물) 중 PAHs의 잔류함량에 대한 연구가 미비한 실정이다.

따라서 본 연구는 전국의 대표적인 공업단지 및 화력발전소, 최근 산불 발생 지역 등 오염 우려지역 주변의 주요 농작물, 농작물 재배 토양 및 농작물 재배 주변의 물 시료 중 PAHs의 잔류량을 모니터링 하였다.

재료 및 방법

분석 대상 PAHs

미국 환경보호청(US EPA) 지정 주요 오염원인 PAHs 16종을 분석대상으로 선정하였으며, 각각의

PAHs에 대한 이화학적 성질은 표 1과 같다(Edward, 1987). 대상 물질의 표준품은 SUPELCO (USA)사에서 16 종의 PAHs가 혼합되어 있는 표준품을 구입하여 사용하였다.

농작물, 토양 및 물 시료채취

전국의 대표적인 공업단지 및 화력발전소, 최근 산불 발생지역 등을 선별하여(표 2) 2005년 7~9월 총 4회에 걸쳐 주요 농작물(26점), 농작물 재배 토양(46점) 및 농작물 재배 주변 물(15점) 시료를 채취하였다.

회수율 실험 및 농작물, 토양 및 물 중 PAHs 잔류 분석

회수율 실험 : 각각의 PAHs 표준품을 정침한 후 유기용매로 용해하여 2,000 mg kg⁻¹의 stock solution을 조제하였다. 이 혼합 표준용액으로부터 20 mg kg⁻¹과 2.0 mg kg⁻¹용액을 조제하여 작물, 토양 및 물 시료에 각각 10 mg kg⁻¹ 수준 처리 한 후 농작물, 토양 및 물 시료의 분석 방법과 동일하게 수행하여 회수율을 구하였다.

농작물, 토양 및 물 시료 분석 : 농작물, 토양 및 물 시료에 대한 PAHs 분석은 그림 1과 같은 과정으로 추출 및 정제를 한 후 GC/MSD(Shimadzu, Japan) Selected Ion Monitoring(SIM) mode로 분석하였으며, 기기분석조건은 표 3과 같다. 정성분석은 분석대상

Table 2. Location of sampling sites for PAHs monitoring in Korea

Sites	Remarks	Sites	Remarks
Jeongyang-Ri, Yeongwol-Eup,	Thermoelectric	Heungduk-Gu, Bokdae-Dong,	Heavy industrial
Yeongwol-Gun, Gangwon-Do	Power Plant	Chungju, Chungcheobuk-Do	Area
Gwangseok-Ri,	Mountain Area	Bongam-Dong, Masan,	Heavy industrial
Ganghyeon-Myeon,		Gyeongsangnam-Do	Area
Yangyang-Gun, Gangwon-Do			
Ggeumsu-Ri, Ganseong-Eup,	Mountain Area	Yeongil-Eup, Goedong-Dong,	Heavy industrial
Goseong-Gun, Gangwon-Do		Pohang, Gyeongsangbuk-Do	Area
Taein-Dong, Gwangyang,	Heavy industrial	Genae-Dong, Daesong-Myeon,	Heavy industrial
Jeollanam-Do	Area	Pohang, Gyeongsangbuk-Do	Area
Singeum-Ri, Gwangyang,	Heavy industrial	Sinpyeong-Dong, Saha-Gu, Busan	Heavy industrial
Jeollanam-Do	Area		Area
Samil-Dong, yeosu,	Heavy industrial	Sanggae-Dong, Nam-Gu, Ulsan	Heavy industrial
Jeollanam-Do	Area		Area
Gyeoam-Dong, Gunsan,	Heavy industrial	Sinha-Dong, Daewol-Myeon,	Heavy industrial
Jeollabuk-Do	Area	Icheon, Gyeonggi-Do	Area
Paldal-Myeon, Paldal-Gu, Jeonju,	Heavy industrial	Wonjeong-Ri, Poseung-Myeon,	Thermoelectric
Jeollabuk-Do	Area	Pyeongtaek, Gyeonggi-Do	Power Plant
Ocheon-Myeon, Boryeong,	Thermoelectric	Segyo-Dong, Pyeongtaek, ,	Heavy industrial
Chungcheongnam-Do	Power Plant	Gyeonggi-Do	Area
Inju-Myeon, Asan,	Heavy industrial	Seonggok-Dong, Ansan,	Heavy industrial
Chungcheongnam-Do	Area	Gyeonggi-Do	Area
Daehwa-Dong, Daejeon,	Heavy industrial	WonChang-Dong, Seo-Gu,	Thermoelectric
Chungcheobuk-Do	Area	Incheon	Power Plant

Table 3. GC/MSD operating conditions for PAHs analysis

Instrument	Gas Chromatograph-Mass Spectrometer(GC/MSD)
Detection mode	SIM (Selected Ion Monitoring)
Column	J&W5-MS (30 m × 0.25 mm I.D., 0.25 mm film thickness)
Temperature	Injector : 300°C Oven : 65°C, 1 min →(25°C min⁻¹) 140°C, 10 min → (10°C min⁻¹) 290°C, 9 min
Injection volume	1 µL

PAHs 표준품의 각 성분별 머무름 시간, 정량분석은 내부표준물질 (Fluorene-d10, Benzo(*a*)pyrene-d12) peak 와 PAHs peak의 면적비를 이용하여 수행하였다. 본 실험에서 언급한 검출빈도는 PAHs의 검출 수를 시료의 수로 나누고 100을 곱한 값으로 구하였다.

결과 및 고찰

PAHs 잔류분석법의 회수율 시험

분석법의 적합성을 판단하기 위해 농작물, 토양 및 물 시료 중 회수율 실험을 상기 분석법에 준하여 수행한 결과 각각 68.4~105.1%, 67.3~88.9%, 58.9~

92.8%이었다(표 4). PAHs 중 15종은 유효회수율 범위인 70~120%의 범위를 나타내었으나 naphthalene의 경우 58.9~68.4%를 나타내었다. 이는 PAHs 중 분자량이 가장 작고, 휘발성이 가장 강하기 때문에 회수율이 낮은 것으로 판단되었다. 분석대상 PAHs의 검출한계 및 최소 검출량의 범위는 0.004~0.005 mg kg⁻¹, 0.08~0.1 ng이었다.

농작물, 토양 및 물 시료 중 PAHs 잔류량

전국의 공업단지, 화력발전소 주변 및 산불발생지역 등 PAHs 오염 가능지역의 주요 농작물, 토양 및 물 시료를 채취하여 분석한 결과 각각의 지역 및 시

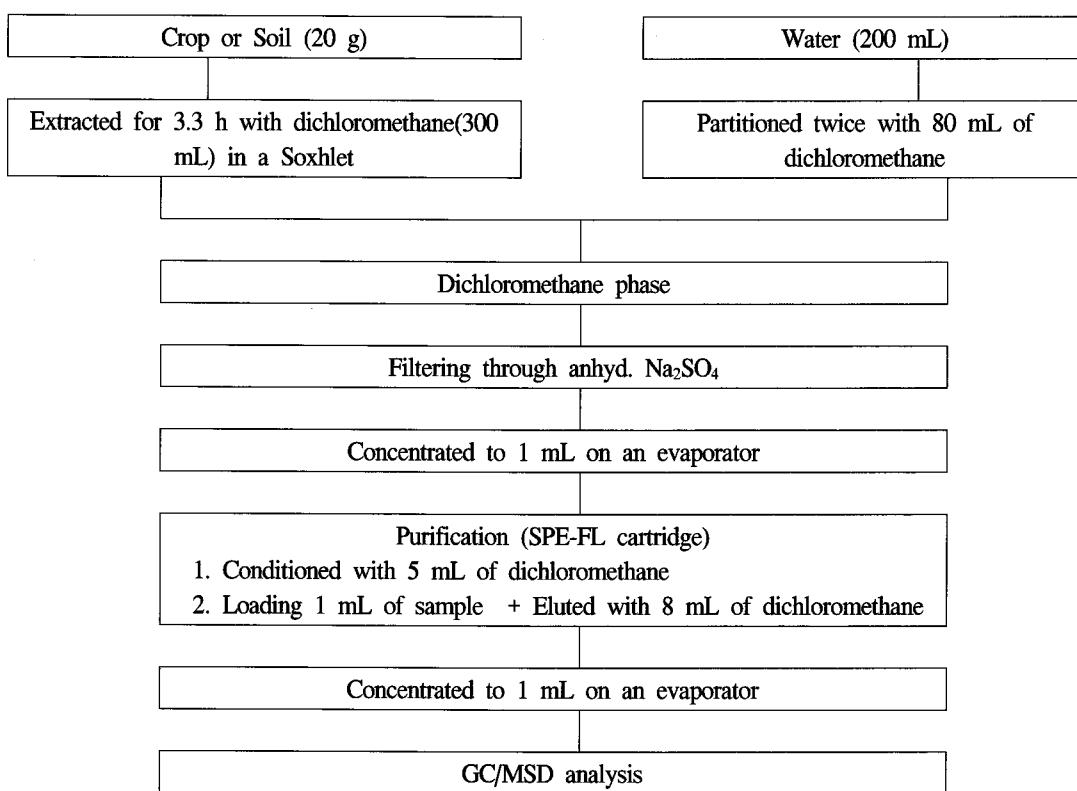


Fig. 1. A scheme for residue analysis of 16 PAHs in crop, soil and water samples.

Table 4. Recoveries of PAHs from crop, soil and water samples treated with 10 mg kg⁻¹

PAHs	Recovery (%) ^{a)}		
	Crop	Soil	Water
Naphthalene	68.4±5.7	67.3±6.6	58.9±7.7
Acenaphthylene	73.7±2.4	74.9±4.8	76.2±7.5
Acenaphthene	78.4±7.1	79.3±2.2	80.2±8.2
Fluorene	80.6±6.9	78.2±5.1	81.6±6.8
Phenanthrene	75.9±4.2	83.2±2.7	90.4±8.8
Anthracene	72.3±1.0	82.6±8.3	92.8±7.6
Fluoranthene	77.2±2.9	79.2±4.4	86.9±5.5
Pyrene	77.4±5.0	79.9±5.3	88.7±6.8
Benzo(a)anthracene	76.8±4.8	83.1±3.0	89.4±4.2
Chrysene	78.1±7.7	86.1±3.7	91.7±8.5
Benzo(b)fluoranthene	85.1±6.9	80.2±1.0	85.0±6.1
Benzo(k)fluoranthene	85.2±2.7	81.9±4.7	83.6±7.5
Benzo(a)pyrene	83.6±3.5	82.2±5.8	81.6±6.5
Indeno(1,2,3-c,d)pyrene	98.9±3.5	88.7±6.5	77.8±7.3
Dibenzo(a,h)anthracene	105.1±7.8	88.9±7.2	76.9±1.7
Benzo(g,h,i)perylene	101.8±8.3	84.7±5.2	76.2±3.0

^{a)}Data are means of 3 replicates.

표 별 PAHs 잔류함량은 표 5와 같다.

강원도에서 채취한 고추와 감자, 무 시료에서는 PAHs가 검출되지 않았으나, 당근에서 naphthalene과 phenanthrene¹⁰ 각각 6.20, 5.70 µg kg⁻¹ 수준으로 검출

되었다. 토양의 경우 양양, 고성 및 영월 지역에서 최대 6종의 PAHs가 4.6~36.0 µg kg⁻¹ 수준으로 검출되었고, 최근 화재가 발생한 양양지역의 토양 중 PAHs 잔류함량이 다른 지역보다 높은 것으로 조사되었다.

Table 5. Amount of PAHs residues in crop, soil and water samples collected from various sampling sites

Sample Type	Site	Cultivation	Amount of PAHs ($\mu\text{g kg}^{-1}$ ^{a)}
Crop	Goseong	Green pepper	ND ^{b)}
		Bean	ND
	Yangyang	Green pepper	ND
		Radish	ND
	Yeongwol	Green pepper 1	ND
		Green pepper 2	ND
		Potato	ND
	Cheongju	Green pepper	ND
	Daejeon	Green pepper	Naphthalene(12.6±1.2)
	Asan	Green pepper	Naphthalene(7.4±0.1)
	Boryeong	Green pepper	ND
	Gunsan	Green pepper	Naphthalene(8.4±1.2)
	Jeonju	Green pepper	ND
		Sesame leaf	Pyrene(21.0±0.1)
		Green pepper 1	ND
	Gwangyang	Green pepper 2	ND
		Sesame leaf	Phenanthrene(7.8±1.5), Pyrene(34.4±4.7)
	Pohang	Green pepper	Naphthalene(6.0±1.02), Phenanthrene(7.2±0.28), Fluoranthene(10.2±1.49), Pyrene(11.5±2.14)
	Masan	Green pepper	Naphthalene(5.0±0.50), Pyrene(52.2±1.49)
	Busan	Green pepper	Phenanthrene(6.8±0.97)
	Ulsan	Green pepper	Naphthalene(6.6±0.43), Phenanthrene(7.1±0.77)
		Green pepper	Naphthalene(8.0±0.44), Phenanthrene(6.3±0.13)
	Ansan	Radish	Naphthalene(4.9±0.20), Phenanthrene(5.6±0.23), Fluoranthene(7.6±0.64), Pyrene(7.2±1.16)
	Icheon	Green pepper	Naphthalene(9.5±0.55), Acenaphthene(5.2±0.70), Phenanthrene(6.2±1.04), Fluoranthene(6.9±1.31), Pyrene(6.5±0.37)
		Sweet Potato	Naphthalene(4.9±0.75), Phenanthrene(4.7±0.70)
	Pyeongtaek	Green pepper	Naphthalene(6.9±0.29), Phenanthrene(4.5±0.09), Pyrene(5.5±0.29)
		Radish	ND
Soil	Goseong	Green pepper	ND
		Bean	Phenanthrene(5.9±0.36), Pyrene(17.5±4.10), Fluoranthene(14.3±3.25)
		Rice 1	ND
		Rice 2	ND
	Yangyang	Green pepper	Fluoranthene(13.8±2.32), Pyrene(13.0±2.34)
		Radish	Naphthalene(9.0±0.50), Phenanthrene(7.3±0.67), Chrysene(20.0±3.75), Fluoranthene(36.0±3.82), Benzo(a)anthracene(14.2±2.12), Pyrene(35.9±3.75)
		Rice 1	Phenanthrene(8.3±0.64), Pyrene(8.1±0.71), Fluoranthene(12.0±1.34)
		Rice 2	ND
		Mountain	Naphthalene(12.7±1.77), Phenanthrene(8.6±0.17), Pyrene(4.6±0.49)
	Yeongwol	Green pepper 1	ND
		Green pepper 2	ND
		Potato	ND
		Corn	Phenanthrene(7.7±0.33), Fluoranthene(8.9±1.09)

Table 5. Continued

Sample Type	Site	Cultivation	Amount of PAHs ($\mu\text{g kg}^{-1}$)
Soil	Cheongju	Green pepper	Naphthalene(5.1±0.1), Phenanthrene(5.6±0.1), Fluoranthene(32.0±0.7), Pyrene(45.0±2.1)
		Rice	Naphthalene(5.6±0.6), Phenanthrene(5.8±0.2), Fluoranthene(17.5±0.7), Pyrene(28.4±1.2)
	Daejeon	Green pepper	Naphthalene(8.5±0.9), Acenaphthene(3.4±0.4), Phenanthrene(12.4±0.1), Fluoranthene(135.5±1.2), Pyrene(143.2±10.2), Chrysene(42.6±3.18), Benzo(<i>a</i>)anthracene(36.6±2.6)
		Rice	Naphthalene(8.5±0.3), Phenanthrene(6.2±0.3), Fluoranthene(25.9±1.3), Pyrene(37.7±0.1)
Asan	Green pepper		Acenaphthene(5.5±0.5), Phenanthrene(8.3±0.7), Fluoranthene(75.9±7.0), Pyrene(52.1±1.6)
		Rice	ND
	Boryeong	Green pepper	Acenaphthene(8.6±1.2), Pyrene(386.5±10.4), Phenanthrene(20.8±3.3), Fluoranthene(358.8±18.7), Benzo(<i>a</i>)anthracene(93.5±6.7), Benzo(<i>b</i>)fluoranthene(105.1±6.9), Chrysene(167.8±17.5)
		Rice	Phenanthrene(7.3±0.7), Fluoranthene(35.3±3.7), Pyrene(47.4±7.2)
Gunsan	Green pepper		Naphthalene(5.4±0.5), Phenanthrene(5.4±0.5), Fluoranthene(10.4±0.5), Pyrene(24.1±1.9)
		Rice	Naphthalene(5.5±1.0), Phenanthrene(6.3±0.5), Fluoranthene(12.0±1.6), Pyrene(21.8±2.1)
	Jeonju	Green pepper	Naphthalene(6.2±0.8), Acenaphthene(7.8±1.1), Pyrene(26.5±0.2), Phenanthrene(6.4±0.6), Fluoranthene(17.0±0.1)
		Rice	Naphthalene(5.5±1.0), Phenanthrene(6.3±0.5), Fluoranthene(12.0±1.6), Pyrene(21.8±2.1)
Gwangyang	Green pepper 1		Naphthalene(7.3±0.1), Phenanthrene(11.3±0.6), Fluoranthene(54.8±1.8), Pyrene(57.6±1.3)
		Green pepper 2	Phenanthrene(6.5±0.3), Pyrene(28.9±4.6)
	Rice		ND
Yeosu	Rice 1		Naphthalene(10.0±0.9), Phenanthrene(9.0±0.6), Fluoranthene(45.1±4.7), Pyrene(48.6±5.3)
		Rice 2	Phenanthrene(7.5±0.4), Fluoranthene(25.1±2.3), Pyrene(31.4±3.8)
	Pohang	Green pepper	Naphthalene(10.0±0.92), Fluoranthene(154.3±15.42), Chrysene(28.2±10.34), Phenanthrene(11.9±0.52), Pyrene(98.0±12.39), Benzo(<i>a</i>)anthracene(18.5±5.01)
		Pumpkin	Naphthalene(8.0±1.58), Phenanthrene(11.9±1.67), Fluoranthene(112.5±7.77), Pyrene(81.0±5.00), Benzo(<i>a</i>)anthracene(23.2±3.60), Chrysene(22.4±0.56)
		Rice 1	Naphthalene(19.8±1.84), Acenaphthene(5.1±1.38), Fluorene(9.0±1.83), Phenanthrene(31.5±5.91), Fluoranthene(358.3±65.49), Pyrene(241.6±48.44), Benzo(<i>a</i>)anthracene(55.2±8.78), Chrysene(53.6±14.79), Benzo(<i>b</i>)fluoranthene(92.4±15.23), Benzo(<i>k</i>)fluoranthene(22.1±5.25), Benzo(<i>a</i>)pyrene(73.2±34.78), Dibenzo(<i>a,h</i>)anthracene(87.6±24.88)

Table 5. Continued

Sample Type	Site	Cultivation	Amount of PAHs ($\mu\text{g kg}^{-1}$)
Soil	Pohang	Rice 2	Naphthalene(14.9±0.83), Phenanthrene(24.6±0.56), Fluoranthene(218.3±13.30), Pyrene(131.5±6.72), Benzo(a)anthracene(27.2±3.02), Chrysene(41.0±3.94)
	Masan	Green pepper	Naphthalene(7.7±0.94), Phenanthrene(5.2±0.34), Fluoranthene(14.8±2.25), Pyrene(25.7±4.17)
	Busan	Green pepper	Naphthalene(7.2±0.88), Fluoranthene(662.9±101.45), Pyrene(546.7±81.03), Acenaphthene(17.3±1.51), Phenanthrene(21.6±4.62), Chrysene(166.9±26.45), Benzo(a)anthracene(121.8±21.99)
Ulsan	Green pepper		Naphthalene(8.5±0.34), Acenaphthene(5.1±0.71), Phenanthrene(12.3±0.60), Fluoranthene(59.9±10.39), Pyrene(46.5±8.76)
			Naphthalene(5.6±0.49), Phenanthrene(6.0±0.08), Fluoranthene(7.8±0.32), Pyrene(5.3±0.45)
Ansan	Green pepper	Radish	Naphthalene(5.3±0.09), Acenaphthene(8.8±1.38), Phenanthrene(5.8±0.70), Fluoranthene(9.1±1.05), Pyrene(7.4±1.07)
			Naphthalene(5.3±0.55), Phenanthrene(5.2±0.50), Fluoranthene(8.8±0.96), Pyrene(5.2±0.48)
	Sweet Potato		Naphthalene(6.5±0.89), Acenaphthene(4.4±0.50), Phenanthrene(6.6±0.86), Fluoranthene(16.2±3.37), Pyrene(10.2±0.87)
Icheon	Green pepper	Rice	Naphthalene(5.6±0.37), Phenanthrene(4.9±0.27), Fluoranthene(10.0±1.46), Pyrene(8.1±1.22)
			Naphthalene(6.1±0.24), Acenaphthene(5.0±0.12), Phenanthrene(5.5±0.40), Fluoranthene(15.4±2.06), Pyrene(12.7±2.26)
	Rice 1		Naphthalene(8.1±0.39), Phenanthrene(7.8±0.30), Fluoranthene(62.8±11.38), Pyrene(38.8±6.94)
Pyeongtaek	Green pepper	Rice 2	Naphthalene(6.3±0.62), Phenanthrene(5.3±0.82), Fluoranthene(12.9±0.06), Pyrene(10.0±0.17)
			Naphthalene(10.3±1.58), Acenaphthene(6.3±3.07), Fluorene(9.3±1.12), Pyrene(322.5±60.27), Phenanthrene(29.4±3.59), Anthracene(4.6±0.75), Fluoranthene(476.3±77.35), Chrysene(68.8±18.98), Benzo(a)anthracene(59.3±15.54), Benzo(b)fluoranthene(47.1±8.76), Benzo(k)fluoranthene(17.2±3.88)
Incheon	Near thermal power station		

충청도의 경우 아산 지역에서 채취한 고추에서 naphthalene $\text{ }\circlearrowleft$ 7.4 $\mu\text{g kg}^{-1}$ 수준으로 검출되었다. 아산, 보령, 청주, 대전 지역의 토양에서 최대 8종의 PAHs 가 5.1~386.5 $\mu\text{g kg}^{-1}$ 수준으로 검출되었으며, 특히 화력발전소 지역인 보령의 토양에서 PAHs 잔류함량이 가장 높은 것으로 조사되었다.

전라도 군산, 전주, 광양 지역에서 채취한 고추와 깻잎에서 naphthalene 8.2~8.4 $\mu\text{g kg}^{-1}$, phenanthrene 7.8 $\mu\text{g kg}^{-1}$, pyrene $\text{ }\circlearrowleft$ 21.0~34.4 수준으로 검출되었다. 군산, 전주, 광양, 여수 지역의 토양에서 최대 5종의 PAHs가 5.1~73.4 $\mu\text{g kg}^{-1}$ 수준으로 검출되었다.

경상도 대구, 부산 마산, 울산 및 포항지역의 고추 등에서 phenanthrene $\text{ }\circlearrowleft$ 4.5~7.1 $\mu\text{g kg}^{-1}$ naphthalene과 pyrene 이 각각 5.0~6.6, 52.2 $\mu\text{g kg}^{-1}$ 수준으로 검출되었다. 마산, 부산, 울산, 포항 지역의 토양에서 최대 12종의 PAHs가 5.1~662.9 $\mu\text{g kg}^{-1}$ 수준으로 검출되었다. 특히 제철 공업이 발달한 포항 지역에서 PAHs 검출 성분 및 잔류함량이 다른 지역에 비해 높은 것으로 조사되었다.

경기도 이천, 평택, 안산 지역의 고추에서 최대 5종의 PAHs가 4.5~9.5 $\mu\text{g kg}^{-1}$ 수준으로 검출되었다. 이천, 평택, 안산, 인천 지역의 토양에서 최대 12종의

Table 5. Continued

Sample Type	Site	Cultivation	Amount of PAHs ($\mu\text{g kg}^{-1}$)
Water	Goseong	Rice	ND
	Yangyang	Rice	ND
	Cheongju	Rice	ND
	Daejeon	Rice	ND
	Asan	Rice	ND
	Boryeong	Rice	ND
	Gunsan	Rice	ND
	Jeonju	Rice	ND
	Gwangyang	Rice	ND
	Yeosu	Rice 1 Rice 2	ND ND
Pohang		Rice 1 Rice 2	ND ND
	Icheon	Rice	ND
Pyeongtaek		Rice 1 Rice 2	ND ND

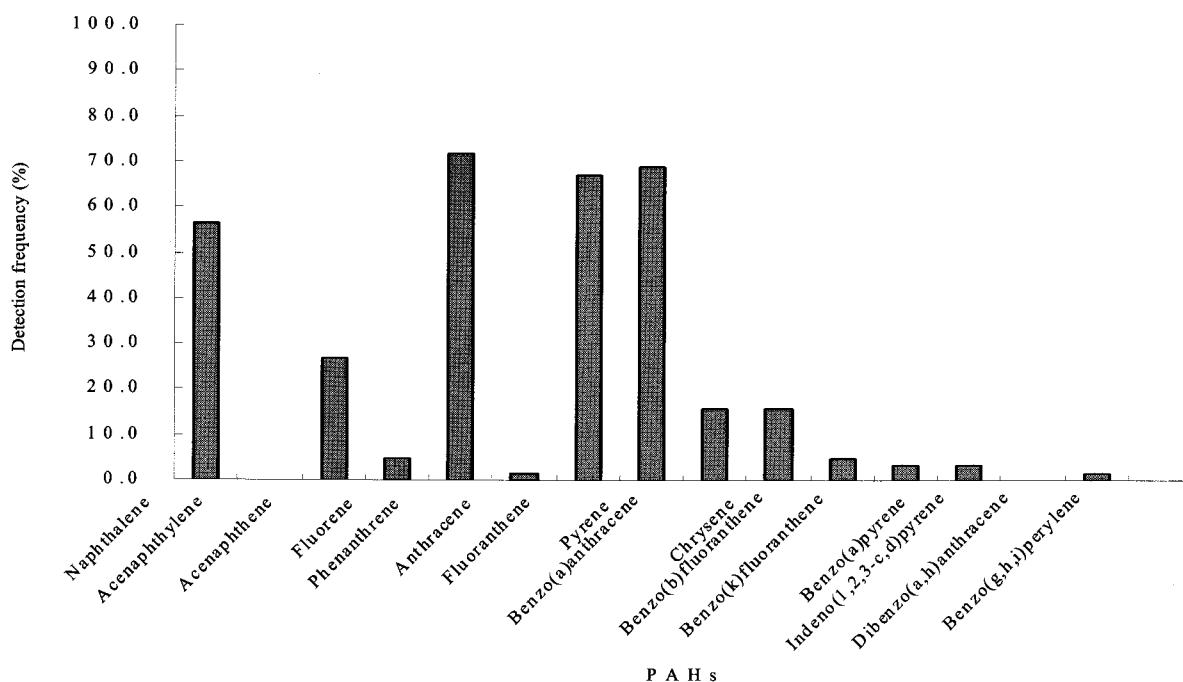
^{a)}Data are means of 3 replicates, ^{b)}Not detected

Fig. 2. Detection frequencies of PAHs in soil samples.

PAHs가 $4.4\sim476.3 \mu\text{g kg}^{-1}$ 수준으로 검출되었으며, 특히 인천의 화력발전소 주변 토양에서 PAHs 종류 함량이 다른 지역에 비해 높은 것으로 조사되었다.

모든 지역의 물 시료에서는 PAHs가 검출되지 않았다. 이것은 PAHs는 물에 대한 용해도가 비교적 낮고

친유성의 특징을 가지고 있어, 토양이나 입자에 강하게 흡착하므로 물보다는 유기화합물이 풍부한 침전물에 잔류할 가능성이 크기 때문이라고 판단된다(Stroscher와 Hodgson, 1975).

국내에서 채취한 모든 토양에서의 16종 PAHs 검출

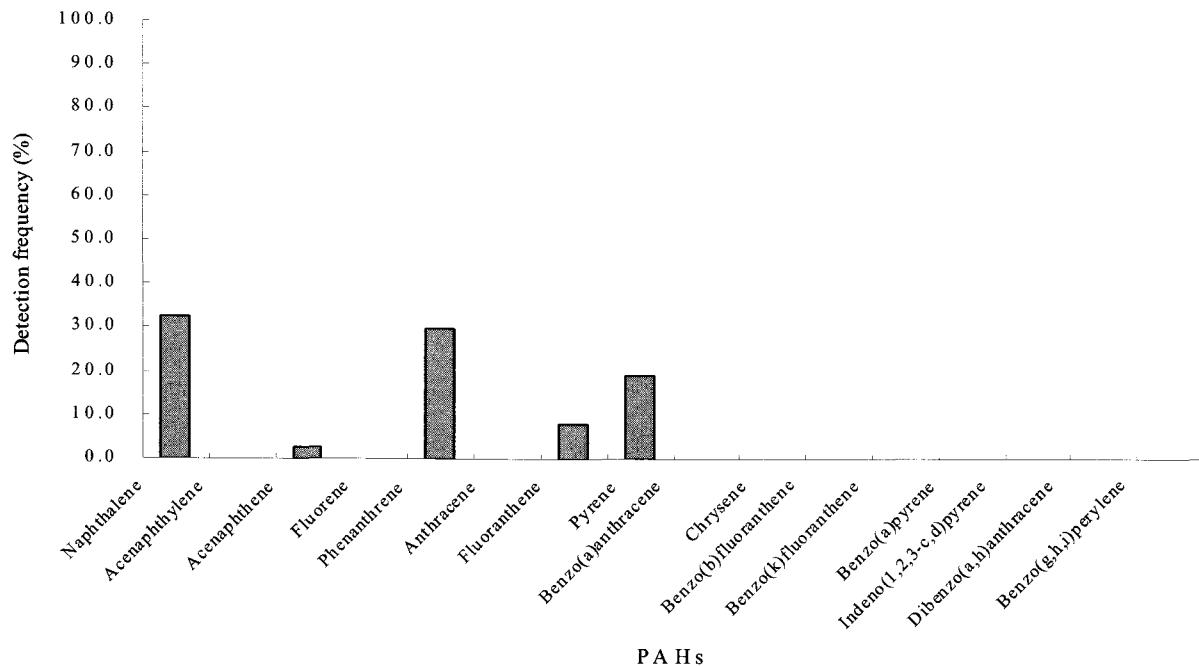


Fig. 3. Detection frequencies of PAHs in crop samples.

빈도는 1.6~71.9%이었고(그림 2), 이 중 naphthalene, phenanthrene, fluoranthene, pyrene 등이 검출 빈도가 다른 성분에 비해 높은 것을 알 수 있었다. 이러한 결과는 박 등(2004)이 naphthalene, acenaphthene, phenanthrene, fluoranthene, pyrene 등은 자동차 배기ガ스, 주거 난방시설 등에서 배출된다고 보고한 연구결과와 유사 하였으며, 검출빈도가 높았던 이들 PAHs의 주요 배출원은 자연적이기 보다는 인위적으로 생성된다고 판단된다. 이 중 발암성이 강한 물질로 알려진 benzo(a)anthracene, chrysene, benzo(b)fluoranthene, benzo(k)fluoranthene, benzo(a)pyrene, dibenzo(a,h) anthracene 등 총 6가지 성분이 $14.2\sim167.8 \mu\text{g kg}^{-1}$ 범위로 검출되었다. 농작물 중 PAHs의 검출 빈도는 0~32.4%로 토양 보다는 다소 낮았으나(그림 3), 주요 검출 PAHs는 토양과 유사한 경향을 나타내었다. 지역적으로는 부산, 포항 등 제철, 중공업단지가 밀집되어 있는 지역의 PAHs 오염도가 다른 지역에 비해 높은 것으로 조사되어, 향후 이러한 지역에 대한 지속적인 모니터링이 실시되어야 할 것이라 판단되며, 이러한 연구 결과는 PAHs의 위해성 평가 및 규제 기준 설정을 위한 중요한 기초자료가 될 것이라 사료된다.

감사의 글

본 연구는 농촌진흥청 농업특정연구과제인 ‘농산물 중 유해물질 위해성 평가연구’의 일환으로 수행되었

습니다. 연구비를 지원해준 농촌진흥청과 강원대학교 농업과학연구소에 깊은 감사를 드립니다.

인용문헌

- Beak, S. O., R. A. Field, M. E. Goldstone, P. W. Kitr, J. N. Lester and R. Perry (1991) A review of atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons: Source, fate and behavior. *Water, Air & Soil Pollution* 60(3,4), 279(22).
- Berardescok G., S. Dyhrman, E. Gallagher and M. P. Shiaris (1998) Spatial and temporal variation of phenanthrene degrading bacteria in intertidal sediments. *Appl. Environ. Microbiol.* 64:2560~2565.
- Blumer, M., W. Blumer and T. Reich (1977) Polycyclic aromatic hydrocarbons in soil of a mountain valley: correlation with highway traffic and cancer incidence. *Environ. Sci. Technol.* 11(12):1082~1084.
- Budzinski, H., I. Jones, J. Bellocq, C. Z. Pierard and P. Garrigues (1997) Evaluation of sediment contamination by polycyclic aromatic hydrocarbons in the Gironde estuary. *Mar. Chem.*, 58:85~97.
- Edward, N. T. J. (1987) Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in the terrestrial environment - a review. *J. Environ. Qual.* 12:427~441.
- Golomb D., D. Ryan, J. Underhill, T. Wade and S. Zemba (1997) Atmospheric deposition of toxics onto

- Massachusetts Bay-II. Polycyclic aromatic hydrocarbons. *Atmos. Environ.* 31(9):1361~1368.
- Guddal, E. (1959) Isolation of polynuclear aromatic hydrocarbons from the root of *chrysanthemum vulgare* Bernh. *Acta Chem. Scand.* 13(4):834~835.
- Guo, H., S. C. Lee, F. F. Ho, M. X. Wang and S. C. Zou (2003) Particle associated polycyclic aromatic hydrocarbons in urban air of Hong Kong. *Atmospheric Environment* 37:5307~5317.
- Keiichi, A., S. Takashi, Y. Mashiro and K. Yasushi (1962) Polynuclear aromatic hydrocarbons concentration and mutagenic activity in soil sampled at roadsides. *J. Japan Soc. Air Pollut.* 27(4):190~197.
- Kim, G. B., K. A. Maruya, R. F. Lee, J. H. Lee and C. H. Koh (1999) Distribution and sources of polycyclic hydrocarbons in sediment from Kyeonggi Bay, Korea, *Mar. Pollut. Bull.* 38:7~15.
- Menzie, C., A. B. Potocki and J. Santodonato (1992) Exposure to carcinogenic PAHs in the environment. *Environ. Sci. Technol.* 26:1278~1284.
- 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* 50:128 1~1289.
- Nasrin R. K., A. S. Peter and M. H. Thomas (1994) PAH source fingerprints for coke ovens, diesel and, gasoline engines, highway tunnels, and wood combustion emissions. *Atoms. Environ.* 29(4):533~542.
- Oda, J., S. Nomura, A. Yasuhara and T. Shibamoto (2001) Mobile sources of atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons in a roadway tunnel. *Atmospheric Environment* 35:4819~4827.
- Samanta, S. K., O. V. Singh and R. K. Jain (2002) Polycyclic aromatic hydrocarbons: environmental pollution and bioremediation. *Trends in Biotechnol.* 20(5):243~248.
- Shabad, L. M., Y. L. Cohan, A. P. Ilnitsky, A. Ya. Khesina, N. P. Shcherbak and G. A. Smirnov (1971) The carcinogenic hydrocarbons benzo(a)pyrene in the soil. *J. Natl. Cancer Inst.* 47(6):1179~1191.
- Strosher M. T. and G. W. Hodgson (1975) Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Lake Water and Associated Sediments-Analytical Determination by GC/MS. *ASTM STD 537*:259~270.
- Zhu, L. and J. Wang (2003) Sources and patterns of polycyclic aromatic hydrocarbons pollution in kitchen air, China. *Chemosphere* 50:611~618.
- 김동환, 옥곤 (2005) 서울시 토양 중 다환방향족탄화수소의 농도특성에 관한 연구. *한국환경과학회지* 14(1):71~80.
- 김종훈 (2000) 하수 슬러지와 토양 중 다환방향족 탄화수소의 정량. *한국분석학회지* 13(3):357~367.
- 박찬구, 윤중섭, 김민영, 손종열, 모세영 (2004) 발생원별에 따른 PAHs 배출특성. *한국대기환경학회지* 20(3):331~342.
- 옥곤, 지성희, 문효방, 한영호 (1998) 대기 부유분진 중 다환방향족탄화수소 (PAHs) 의 농도 수준 및 특성. *한국환경분석학회지* 11(3):265~274.
- 이수정, 문효방, 최민규, (2006) 마산과 행암 지역으로 유입되는 다환방향족탄화수소(PAHs)의 대기 침적 플럭스 산정과 특성. *한국환경과학회지* 15(2):121~131.
- 정홍호, 정호승, 최상원 (2006) 광양만 연안 퇴적토 중의 다환방향족탄화수소류의 분포특성. *한국공업화학회지* 17(2):210~216.
- 진유경, 이민규, 김상규 (2006) 제주시 토양 중 다환방향족탄화수소류(PAHs)의 분포 특성. *한국환경과학회지* 15(5):405~415.
- 표희수, 홍지은, 이강진, 박송자, 이원 (2000) 대기중 다환 방향족 탄화수소류의 분석에 관한 연구. *한국분석과학회지* 13(4):453~465.

국내 PAHs 오염 우려지역의 환경 시료 중 PAHs 잔류량 모니터링**임종수 · 김성수 · 박동식 · 주진호 · 임춘근¹ · 허장현***강원대학교 농업생명과학대학 자원생물환경학과, ¹강원대학교 농업생명과학대학 응용생물학과

요약 : 본 연구는 국내 지역별 농작물과 농업환경 중 16종의 PAHs 잔류 양상을 파악하고자 수행하였다. 국내 PAHs 오염 우려지역인 공업단지 및 화력발전소 주변에서 주요 농작물(26점), 농작물 재배 토양(46점) 및 농작물 재배 주변 물(15점) 시료를 채취하여 GC/MSD로 PAHs 잔류량을 분석하였다. 농작물의 경우 최대 5 종의 PAHs가 4.5~52.2 $\mu\text{g kg}^{-1}$ 수준으로 검출되었으며, 토양에서는 최대 13종의 PAHs가 4.3~662.9 $\mu\text{g kg}^{-1}$ 범위로 검출되었다. 이 중 발암성이 강한 물질로 알려진 benzo(a)anthracene, chrysene, benzo(b)fluoranthene, benzo(k)fluoranthene, benzo(a)pyrene, dibenzo(a,h)-anthracene 등 총 6가지 성분이 14.2~167.8 $\mu\text{g kg}^{-1}$ 범위로 검출되었다. 특히 토양 중 PAHs 잔류함량과 검출빈도는 제철, 중공업단지가 밀집되어있고 교통량이 많은 지역이 다른 지역보다 최대 3배 이상 높게 나타났으며, 산불이 발생했던 지역에서는 최대 6종의 PAHs가 7.3~36.0 $\mu\text{g kg}^{-1}$ 수준으로 검출되었다. 자동차 배기ガ스 및 주거난방 시설에서 주로 발생하는 naphthalene, phenanthrene, fluoranthene, pyrene 등의 검출빈도가 다른 성분에 비해 높게 나타났다. 채취한 모든 물 시료에서는 PAHs가 검출되지 않았다. 이는 PAHs의 수용해도가 비교적 낮고, 친유성의 특성을 가지고 있어 물보다는 유기화합물이 풍부한 저니토에 잔류할 가능성이 크기 때문인 것으로 판단되었다. 본 연구 결과 국내 농작물과 농업환경 중 일부 PAHs가 분포되어 있는 것을 확인 하였으며, 향후 환경 중 PAHs의 농작물 오염 경로 및 잔류 특성 등을 규명하는 연구가 지속적으로 이루어져야 할 것으로 사료된다.

색인어 : 농작물, 농업환경 오염, 다환방향족탄화수소류(PAHs), 모니터링, 잔류량