

전라남도 산업단지 주변권역 토양의 PAHs 특성 및 발생원 분포

박수호¹ · 이우범¹ · 김성욱¹ · 김종오^{2*}

¹전남대학교 환경시스템공학과

²목포대학교 환경교육과

Characterization and Emission Sources of PAHs for Industrial Complex Soils in Jeollanamdo

Soo-Ho Park¹ · Woo-Bum Lee¹ · Sung-Ug Kim¹ · Jongo Kim^{2*}

¹Department of Environmental System Engineering, Chonnam National University

²Department of Environmental Education, Mokpo National University

ABSTRACT

This study investigated the 16 priority PAH concentrations and emission sources from two region (Southwest and East) soils in Jeollanamdo. National industrial complexes have been operated in these regions. PAH concentrations in east region were higher than southeast region, and 9.1 times higher for polluted area and approximately 8.5 times higher for industrial complex were observed. Individual PAH ratios and LMW/HMW ratio indicated that PAHs were emitted from pyrogenic sources in two regions. Average Ant/(Ant+Phe) ratios in southwest and east were 0.14 and 0.22, respectively. From a principal component analysis, it was concluded that PAHs were originated from vehicles and coal power plants.

Key words : Industrial complex, PAHs, Pyrogenic, Principal component analysis, Soil

1. 서 론

환경호르몬의 한 종류인 다환방향족탄화수소(PAHs: Polycyclic Aromatic Hydrocarbons)는 여러 가지 석유화학제품의 연소나 소각과정을 통하여 배출되어서 대기상태 농도를 증가시키고 대기로부터의 제거과정인 침전에 의해 토양 중에 PAHs 농도를 높이고 있다(MOE, 2012; Kim, 2000; Yunker, et al., 2002). PAHs는 화석연료의 연소과정에서 주로 발생한다고 알려져 있으며, 최근에는 고온에서 숯을 이용하여 식품을 구울 때나 음식물이 타는 과정 중에서도 함유할 수 있는 것으로 밝혀지고 있다(MFDS, 2010). 특히 자동차 연료의 연소과정에서 배출되는 방향족 탄화수소 가스를 사람이 직접 흡입할 경우 건강상 문제가 있고 더불어 이 오염물질이 도로변 토양 및 퇴적물에 흡착되어 높은 농도로 존재한 후 재비산될 경우 지속적으로 인체에 악영향을 끼칠 수 있다.

100종 이상의 PAHs가 존재하는데 독성이 알려진 화합물로는 benzo(a)pyrene 외 50종으로 밝혀졌고, 미국 환경청은 발암성에 근거하여 PAHs중 우선 대상물질로 16종을 선정하였다(US EPA, 2015). 대부분의 PAHs는 화학적으로 안정적이며 분자량이 크고 벤젠고리가 4~6개인 PAHs들은 대부분 발암성 물질이기 때문에 보건학적으로 관심의 대상이 되고 있다(US EPA, 2015).

PAHs의 토양으로의 주요 유입경로는 대기로부터의 확산오염원에 의한 침전인데 국내외적으로 대기중 농도분포, 발생원 추적, 통계적 분석에 관한 많은 연구가 발표되었다(Juan, et al., 1989; Khalili, et al., 1995, Harrison et al., 1996; Simcik et al., 1999; Guo et al., 2003; Kang et al., 2004). Harrison et al.(1996)은 영국 Birmingham에 대기의 PAHs의 배출원을 구분하였고, Simcik et al. (1999)은 미국 시카고의 대기에 존재하는 이 화합물의 발생원을 규명하였다. Yang et al.(1991)은 도시 도로근처의

*Corresponding author : jongokim@mokpo.ac.kr

Received : 2016. 2. 13 Reviewed : 2016. 3. 5 Accepted : 2016. 4. 12

Discussion until : 2016. 8. 31

2.2. 시료채취

본 연구는 토양중 PAHs의 분포특성 및 농도수준을 파악하기 위하여 2013~2014년에 시료채취를 실시하였다. 시료의 채취는 공정시험법에 근거하여 각 지점에서 30 cm × 30 cm × 5 cm의 크기로 시료를 채취하였다. 토양 시료 채취는 PAHs가 대부분 토양 표면에 강하게 흡착하고 있음을 감안하여 토양 표층을 채취하였으며, 채취한 토양은 뚜껑이 테프론으로 이루어진 병에 담아서 밀봉하고 PAHs 분석 전까지 -20°C에서 보관하였다.

2.3. 시료준비

토양 중의 PAHs를 준비하는 과정은 크게 용매추출과 정제 단계로 이루어졌다. 채취한 시료는 2~3일 동안 실온에서 방치하여 건조 후 표층의 조대 물질을 제거하였다. 건조된 시료는 2 mm 체로 거른 후 4°C에서 저장 보관하였다. 균일화 된 시료를 전자저울로 20 g을 달아 분석용 시료로 하였다. 용매추출에서는 균일화된 시료를 셀룰로즈 탐블에 넣고 여기에 내부표준물질을 첨가하였다. 이를 속실렛 추출장치에 담고 아세톤 : 헥산 (1 : 1v/v) 혼합 유기용매 200 mL를 이용하여 1회 용매 순환속도가 4~6분이 되도록 속실렛 추출장치 온도를 맞추고 16시간 이상 추출하였다. 속실렛 추출장치로 추출된 혼합 유기용매 전량을 회전식 증발농축기로 약 30°C의 수욕상태에서 약 1~2 mL까지 농축하고 이를 3회에 걸쳐 헥산을 이용하여 대체하였다. 그리고 농축된 용액을 실리카겔 칼럼을 이용

하여 정제하였다.

2.4. 분석방법

16종류의 PAHs 화합물을 검출하기 위한 기기는 GC-MS(Agilent 6890, 5973N, USA)를 사용하였다. 칼럼은 모세관 칼럼인 HP-5(Agilent, USA)를 사용하였으며, 칼럼 (내경 0.25 mm, 필름두께 0.25 μm, 길이 30 m)은 5% phenyl, 95% methyl polysiloxane으로 충전 되어 있는 것을 이용하였다. 칼럼 승온 조건은 처음 80°C에서 1분 동안 머무르게 하였고, 이후 1분당 5°C씩 올려 280°C까지, 10분당 10°C씩 올려 300°C까지 올린 후 10분간 머무르게 하였다. 시료 주입방법은 1 uL를 Splitless 주입법으로 하였고, 운반기체는 헬륨(99.999%)을 이용하여, 분당 1.0 mL로 흘려주었다. 검출하는 방법은 특정 질량을 가지는 이온만을 선택하여 검출하는 방법인 SIM(Selected Ion Monitoring) 조건을 이용하였다. 시료의 정성 및 정량분석은 16종의 PAHs가 혼합된 표준용액을 이용하여 시료 각 성분의 체류 시간과 피크 면적을 대체표준물질의 피크 면적과 비교한 내부 표준법에 의해서 수행하였다. 검출한계는 2.5~9.9 pg이었으며, 최소정량한계는 8.6~37.0 pg이었다.

2.5. QA/QC

개별 내부표준물질은 Naphthalene-d8, Acenaphthene-d10, Phenanthrene-d10, Chrysene-d12, Perylene-d12의

Table 1. Quality control and TEF for Individual PAH

PAHs	Abb	Toxic equivalent factor (TEF)	No. of rings	Certified value (ng/L)	This study (ng/L)	Percent of recovery (%)
Naphthalene	Nap	0.001	2	848 ± 95	689 ± 32	81.3
Acenaphthylene	Acy	0.001	3	53.3 ± 6.4	55 ± 3	102.6
Acenaphthene	Ace	0.001	3	38.4 ± 5.2	34 ± 5	88.7
Fluorene	Fl	0.001	3	85 ± 15	98 ± 16	115.1
Phenanthrene	Phe	0.001	3	406 ± 44	419 ± 14	103.2
Anthracene	Ant	0.01	3	184 ± 18	156 ± 11	84.9
Fluoranthene	Flu	0.001	4	651 ± 50	634 ± 9	97.4
Pyrene	Pyr	0.001	4	581 ± 39	533 ± 23	91.8
Benz(a)anthracene	BaA	0.1	4	335 ± 25	319 ± 22	95.2
Chrysene	Chr	0.01	4	291 ± 31	348 ± 16	119.5
Benzo(b)fluoranthene	BbF	0.1	5	453 ± 21	515 ± 19	113.7
Benzo(k)fluoranthene	BkF	0.1	5	225 ± 18	266 ± 6	118.3
Benzo(a)pyrene	BaP	1.0	5	358 ± 17	317 ± 22	88.6
Indeno(1,2,3-cd)pyrene	InP	0.1	6	341 ± 57	318 ± 11	93.4
Dibenz(a,h)anthracene	DahA	1.0	5	53 ± 10	71 ± 7	134.2
Benzo(g,h,i)perylene	BghiP	0.01	6	307 ± 45	285 ± 17	92.8

평균회수율(± 표준편차)은 각각 89 ± 4%, 85 ± 6%, 89 ± 9%, 94 ± 4%, 108 ± 1%로 본 PAHs의 분석에 의한 각 내부표준물질에 대한 회수율은 신뢰할만한 범위이었다. 또한 PAHs의 분석법을 검증하기 위해 NIST(National Institute of Standards and Technology) SRM(Standard reference material) 1941b 검증시료를 이용하여 본 분석법과 동일하게 수행하였으며, 결과를 Table 1에 요약하였다. 검증시료 회수율은 81.3~134.2% 범위에 있었고 평균 회수율은 101.3%로 본 분석법은 대부분의 PAHs에 대해 신뢰할 만한 수준에 있음을 알 수 있었다. 주성분 분석을 수행하기 위해서 SPSS 통계 프로그램(Version 20.0)을 이용하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. PAHs 농도 분포

앞에서 언급하였듯이, 산업단지가 있는 지역을 서남권(대불산단 주변지역)과 동부권(여수산단 및 광양산단 주변지역)으로 환경부가 지정한 토양오염측정망을 대상으로 토양시료를 채취하여 분석하였다. 서남권 토양 중 PAHs 총 농도는 9.7~132.8 ng/g dry(평균 28.0 ng/g dry) 나타났다. 측정목적에 따라 분류 할 경우, 배경농도는 17.1~24.8 ng/g(평균 20.2 ng/g), 오염영향지역은 17.4~45.8 ng/g(평균 34.5 ng/g), 산업단지 지역은 17.1~40.5 ng/g(평균 27.6

ng/g), 사람활동지역은 8.2~132.8 ng/g(평균 30.4 ng/g)으로 분포되었다. 평균 총 농도를 비교하면 오염영향지역이 가장 높은 농도 분포를 보였고, 산업단지보다 평균 25% 높게 측정되었다.

전라남도 동부권 토양 중 PAHs 총 농도는 14.5~1,738.5 ng/g dry(평균 169.4 ng/g dry) 나타났다. 배경지역은 17.4~36.3 ng/g(평균 27.7 ng/g), 오염영향지역은 27.4~860.7 ng/g(평균 312.5 ng/g), 산업단지는 17.6~1,738.5 ng/g(평균 234.8 ng/g), 사람활동지역은 14.5~124.2 ng/g(평균 49.1 ng/g), 하천부지는 평균 23.7 ng/g dry로 검출되었다. 평균 농도로 비교하면 오염영향지역이 312.5 ng/g로 가장 높았지만 개별 지점에서는 산업단지 지역에서 최고 1,738.5 ng/g로 측정되었다.

전체적으로 동부권이 서부지역에 비해 PAHs 농도가 높았으며 오염영향지역은 평균 9.1배 정도, 산업단지에서도 약 8.5배 높게 조사되었다. 이는 동부권에 화력발전소를 포함한 더 많은 산업시설이 운영되고 있어 충분히 예상 가능한 결과이었다. 사람활동지역은 동부권이 약간 높았지만 두 지역에 큰 차이가 없는 것으로 조사되었다.

3.2. 환상 개수에 따른 PAHs 분포

서남권에서 환상 개수에 따른 PAHs 화합물의 분포특성을 검토하기 위하여 지역별로 각 환상별 농도의 합과 전체 PAHs에 대한 비율을 나타내었다. Table 2는 서남권과

Table 2. Individual PAH concentration in west and east regions

PAHs	West region (ng/g)				East region (ng/g)			
	Range	Mean	Median	SD	Range	Mean	Median	SD
Nap	1.8-3.4	2.3	2.1	0.6	ND-3.6	1.9	1.8	0.9
Acy	ND-1.5	0.2	0.0	0.4	ND-14.1	1.5	0.3	2.9
Ace	0.4-1.0	0.8	0.8	0.2	ND-25.2	2.1	0.4	5.0
Fl	0.5-1.5	1.0	0.9	0.4	ND-16.0	3.0	1.1	4.3
Phe	2.0-6.9	4.0	4.0	1.6	ND-220.3	25.6	5.5	56.9
Ant	0.2-3.0	0.7	0.6	0.7	0.2-49.1	5.5	1.0	11.3
Flu	0.8-13.7	3.4	2.3	3.1	0.9-460.9	33.4	4.8	90.7
Pyr	0.5-14.9	2.5	1.6	3.3	0.9-356.0	27.6	4.1	70.7
BaA	0.2-10.5	1.3	0.5	2.4	0.4-219.1	16.2	2.0	42.9
Chr	ND-13.4	2.1	0.9	3.1	0.8-169.7	14.6	2.4	33.9
BbF	0.6-18.0	2.9	1.6	4.1	0.3-90.4	7.7	1.9	17.2
BkF	ND-7.8	1.1	0.6	1.8	ND-16.2	2.7	0.9	4.2
BaP	0.5-14.0	2.1	1.2	3.1	ND-74.9	9.6	2.1	18.6
InP	0.4-12.4	1.6	0.7	2.8	ND-42.5	6.9	2.3	10.5
DahA	ND-2.9	0.4	0.3	0.7	ND-14.2	1.8	0.3	3.4
BghiP	0.4-10.2	1.5	0.8	2.2	1.4-62.4	9.2	5.0	13.3

(ND: Not detected, SD: Standard deviation)

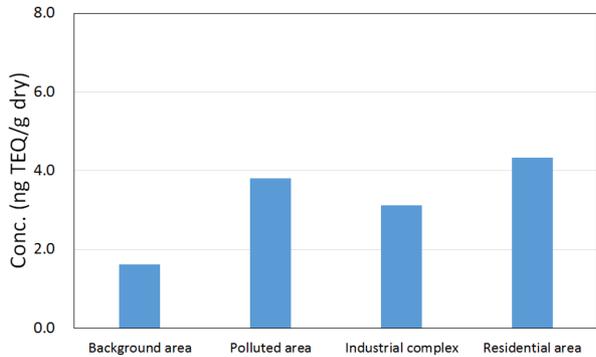


Fig. 2. TEQ concentration in terms of toxicity equivalent factor in west region.

동부권의 개별적 16개 PAHs의 농도 분포를 나타내고 있다. 2-ring(Nap), 3-ring(Acy, Ace, Fl, Phe, Ant), 4-ring(Flu, Pyr, Chr, BaA), 5-ring(BbF, BkF, BaP, DahA), 6-ring(InP, BghiP)의 비율이 각각 8.3%, 24.1%, 33.1%, 23.5%, 11.0%의 순으로 4-ring의 PAHs가 가장 높게 나타났다. 동부권의 경우에는 환상 개수에 따라, 2-ring, 3-ring, 4-ring, 5-ring, 6-ring의 비율이 각각 1.1%, 22.3%, 54.2%, 12.9%, 9.5%로 분석되었다.

전반적으로 두 지역 모두에서 3~4 ring의 PAHs가 50% 이상을 차지하고 있었으며, 5~6 ring의 화합물도 20% 이상을 보여 분자량이 크고 가장 낮은 증기압 화합물의 농도가 높은 수준을 나타내고 있어 토양에 잘 흡착되어 잔류시간이 길어지는 것을 의미한다. 동부권에서는 4-ring을 갖는 Flu, Pyr, Chr, BaA가 54.2%을 나타내 이 화합물들이 주로 어디에서 발생하는 지를 3.4절에서 제시하고자 한다.

3.3. 환경독성 평가

PAHs와 같이 개별 화합물들의 독성기전이 동일할 경우, 이들의 노출평가는 화합물을 대표할 수 있는 물질의 독성을 기준으로 상대독성계수(Toxic equivalent factor, TEF)를 정하여 동시노출에 대한 노출평가를 실시하여 평가할 수 있다. US EPA(2015)에서는 독성이 가장 강한 benzo(a)pyrene(BaP)의 TEF 값을 1로 하여 다른 PAHs에 대해 상대적 계수를 정하였는데 0.001~1.0 범위이다(Table 1). 두 권역의 각 PAHs 농도에 따라 EPA에서 제시한 BaP를 기준으로 하여 TEQ값(Toxicity equivalency)으로 환산하였다.

Fig. 2는 서남권의 TEQ 농도를 배경농도, 오염영향지역, 산업단지, 사람활동지역으로 나타냈다. 사람활동지역과 오염영향지역에서 약 4 ng TEQ/g으로 조사되었지만 사람활

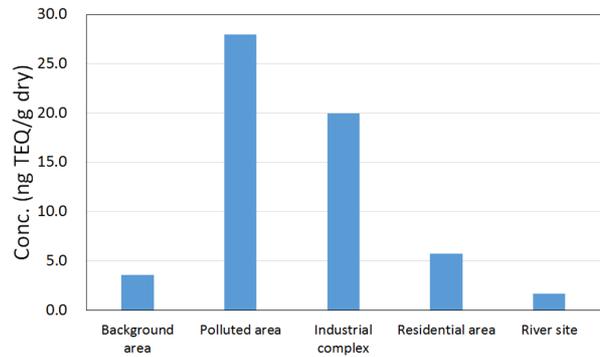


Fig. 3. TEQ concentration in terms of toxicity equivalent factor in east region.

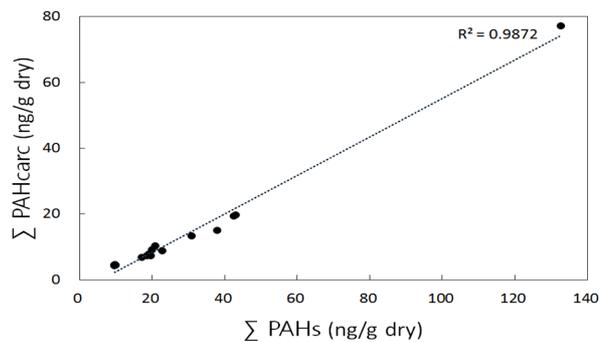


Fig. 4. Relationship between total PAHs and carcinogenic concentration in west region.

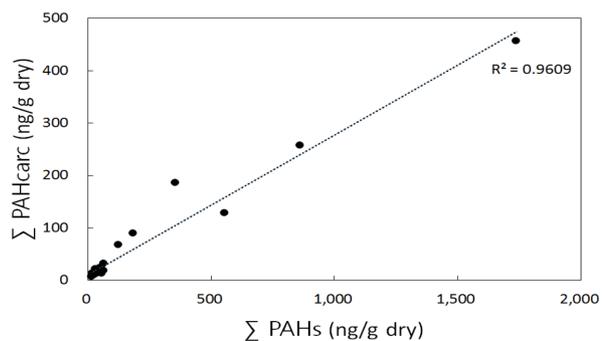


Fig. 5. Relationship between total PAHs and carcinogenic concentration in east region.

동지역은 동부권에 비하여 1 ng TEQ/g 정도 낮았다. Fig. 3은 동부권의 TEQ 농도를 보여주고 있다. 오염영향지역과 산업단지의 TEQ 농도는 사람활동지역에 비하여 4배 이상 높았다. IARC(1987)에서 발암물질로 간주하고 있는 8종의 PAHs(BaA, Chr, BbF, BkF, BaP, InP, DahA, BghiP) 농도를 기준으로 할 경우 총 PAHs와 발암성 PAHs 연관성을 Figs. 4~5에 나타냈다. 두 권역 모두에서 오염영향지역과 산업단지에서 매우 높게 검출되었으며 높

은 상관성($r^2 > 0.96$)을 보여주고 있다.

3.4. 분자량에 의한 발생원 분석

3.4.1. LMW/HMW

도시화된 지역에서는 자동차와 가정용 난방 등에 의한 화석연료와 유류제품 사용으로 인한 고온의 연소과정에서 불완전연소로 저분자량(LMW) PAHs 화합물보다는 ring 이 4-6개인 고분자량(HMW) PAHs 화합물이 풍부하여 LMW/HMW비가 1 이하의 형태를 띠는 연소기원(Pyrogenic)의 형태를 나타낸다. 원유에서 정제과정 중 저온에서 생성되는 석유와 경유 등과 같은 유류제품은 저분자량 PAHs 화합물이 풍부하여 유류제품의 직접적인 유입으로 인한 유류기원(Petrogenic)은 LMW/HMW 비가 1 이상의 형태를 보인다(Yunker, et al., 2002).

서남권의 경우, LMW/HMW 비는 0.13~1.47(평균 0.84)로 나타내었으며, LMW/HMW 비가 1 이하인 비율은 58.8%, 1 이상은 비율은 41.2%로 연소기원이 우세한 경향을 나타내고 있었다. 동부권은 LMW/HMW 비는 0.12~1.31(평균 0.46)로 나타내었으며, LMW/HMW 비가 1이하인 비율은 96.3%, 1이상은 비율은 3.7%로 연소기원이 서남권에 비하여 매우 높았다. 두 권역에서 LMW/HMW 비는 0.13~1.47로 나타내어, 유류기원과 연소기원이 복합되어 있는 형태를 보이고 있으나 연소기원의 더 큰 값을 보였다.

3.4.2. Ant/(Ant+Phe)

개별 PAHs의 농도비율은 다양한 오염원 분포에 대하여 정성적인 정보를 제공해 준다. Ant/(Ant+Phe) 농도의 비율이 0.1 이하일 경우 유류기원, 0.1 이상이면 연소기원을 나타낸다(Yunker, et al., 2002). Ant와 Phe는 분자량이 178로 같은 이성체 화합물이다. Figs. 6~7은 서부 및 동부권의 지역별로 Ant/(Ant+Phe) 농도의 비율을 보여주는 것으로 0.1 이상 이어서 연소기원 특성을 나타낸 것으로 조사되었다. 서남권의 경우, Ant/(Ant+Phe) 농도의 비율이 0.07~0.34(평균 0.14)로 4지점을 제외하고 모두 연소기원의 형태를 나타내었다. 동부권의 경우, 0.08~1.00(평균 0.22)로 대부분의 지역이 연소기원의 형태를 나타내었다. 따라서 본 연구에서는 Ant/(Ant+Phe) 비가 0.05~1.00(평균 0.20)로 나타내어 연소기원의 형태가 주요인임을 발견하였다(Yunker, et al., 2002).

또 다른 분류는 Flu/(Flu+Pyr) 비가 0.4 이하이면 전형적인 유류기원 오염으로 제안하였으며, 0.4~0.5 사이는 유류에 의한 연소기원으로 판단하였으며, 0.5 이상이면 주로

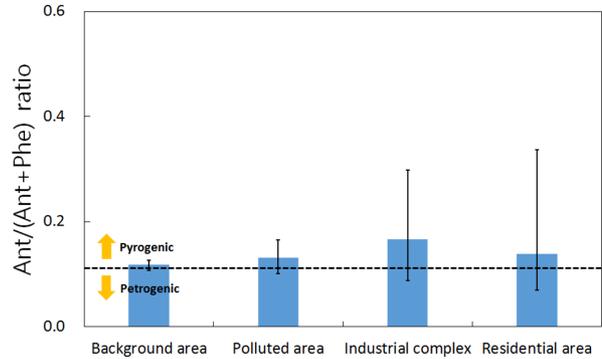


Fig. 6. The ratio of Ant/(Ant+Phe) for each area in west region.

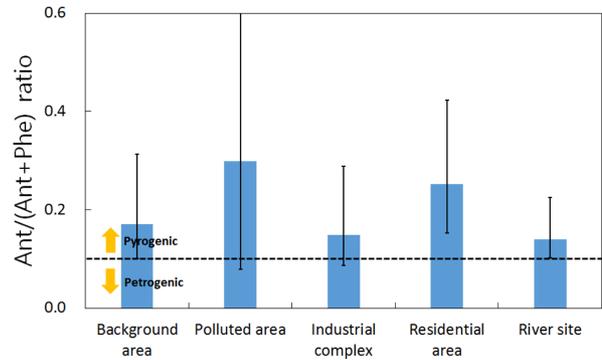


Fig. 7. The ratio of Ant/(Ant+Phe) for each area in east region.

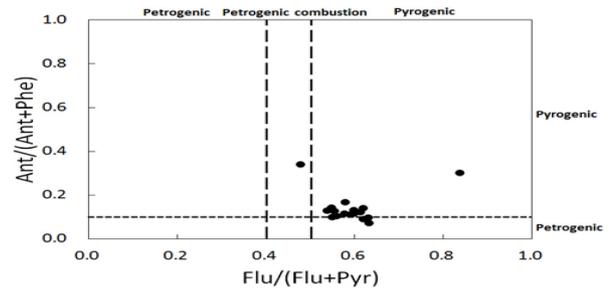


Fig. 8. The ratios of Ant/(Ant+Phe) and Flu/(Flu+Pyr) in west region.

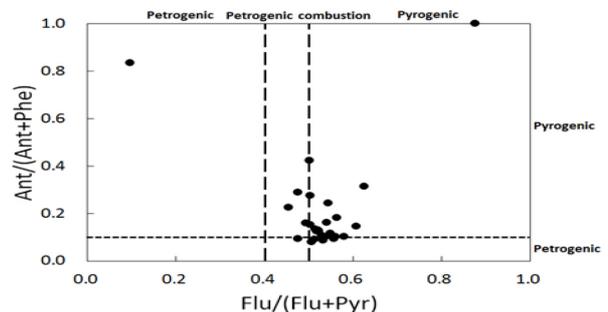


Fig. 9. The ratios of Ant/(Ant+Phe) and Flu/(Flu+Pyr) in east region.

바이오매스나 석탄의 연소에 의한 기원이라고 제안하였다(Yunker, et al., 2002; Ray, et al., 2008). Fig. 8은 서

Table 3. The rotated factor matrix by principal component analysis

PAHs	Factor 1	Factor 2	Factor 3
Nap	-0.108	-0.061	-0.086
Acy	0.333	0.014	0.807
Ace	0.221	0.497	0.790
Fl	0.247	0.507	0.494
Phe	0.665	0.467	0.542
Ant	0.802	0.181	0.512
Flu	0.927	0.248	0.242
Pyr	0.930	0.223	0.263
BaA	0.925	0.291	0.200
Chr	0.899	0.347	0.237
BbF	0.935	0.314	0.085
BkF	0.335	0.861	0.218
BaP	0.681	0.621	0.346
InP	0.449	0.804	-0.063
DahA	0.207	0.576	0.107
BghiP	0.241	0.859	0.370
Eigenvalue	10.73	1.72	1.15
Variance (%)	67.1	10.7	7.2

남권의 Ant/(Ant+Phe) 농도와 Flu/(Flu+Pyr) 농도비를 표현한 것이다. Flu/(Flu+Pyr) 농도비는 한 지점을 제외하고 모두 0.5 이상 명확하게 연소기원 특성을 나타내고 있다. Fig. 9는 동부권의 Flu/(Flu+Pyr) 농도비를 보여주는데, 대부분 0.4~0.6 범위를 보여 유류나 석탄, 바이오매스의 연소에 의한 기원으로 판단할 수 있었다.

3.5. 주성분 분석에 의한 PAHs 발생원

발생원을 정확히 파악하기 위해서 주성분 분석(PCA)을 수행하였다. 요인분석은 일련의 관측된 변수에 근거하여 직접 관측할 수 없는 요인을 확인하기 위한 것이다. 어떤 대상을 기술하기 위해서는 대상의 수많은 변수를 사용해야 한다. 그러나 이러한 변수들의 바탕이 되는 몇 가지의 차원 혹은 요인을 확인할 수 있다면 대상의 기술이 훨씬 더 단순해질 것이다. 요인분석은 수많은 변수들을 적은 수의 몇 가지 요인으로 묶어줌으로써 그 내용을 단순화하는 것이 그 목적이다. 최초의 인자 부하량을 분석한 결과로부터 요인 적재량이 어떤 요인에 높게 적재되어 있는지의 여부를 판단하기 위해서 Varimax법으로 회전시켜 요인과 성분과의 관계를 보다 정확하게 설명할 수 있는 결과를 Table 3에 나타내었다. Varimax법은 회전법 중의 하나로서 요인 적재량의 제곱의 분산을 최대로 해주는 방법이다. 요인 적재량이란 각 변수와 요인간의 상관관계의 정도를 나타내는 것으로 각 변수들은 요인 적재량이 가장

높은 요인에 속하게 된다(Ray, et al., 2008). 요인 적재량이 어느 정도 커야 하는지에 대한 일반적인 기준은 일반적으로 0.5이상인 경우는 매우 높은 유의성을 가진 것으로 본다.

SPSS의 주성분 분석에서 3개 요인이 전체 발생원을 대표하는 통계 결과로 볼수 있다. Table 3에서와 같이, 3개의 요인이 추출되었으며, 요인 1의 고유치는 10.73으로서 총 변량의 67.1%, 요인 2의 고유치는 1.72로서 총 변량의 10.7%, 요인 3의 고유치는 1.15로서 총 변량의 7.2%이다. 이들 요인 1부터 3까지의 누적기여율은 85.0%로서 전체 변동의 약 85%를 설명할 수 있는 것으로 분석되었다. 요인 1에서는 Phe, Ant, Flu, Pyr, BaA, Chr, BbF, BaP가 높은 요인을 보이고 있으며 특히 Flu(0.927), Pyr(0.93), BaA(0.925), Chr(0.899), BbF(0.935)는 0.9 이상으로 결정적인 개별 PAHs로 작용하는데, 이 화합물은 자동차의 경유나 휘발유에서 발생하는 연소기원으로 여겨진다(Sofowote et al., 2008; Zhang, et al., 2012; Mari, et al., 2010). 요인 2는 BkF, BaP, InP, DahA, BghiP에 대하여 높은 요인점수를 나타내었다. 이 성분도 자동차의 경유나 휘발유에서 발생하는 연소기원으로 추정된다(Sofowote et al., 2008; Zhang, et al., 2012). 요인 3에서는 Acy, Ace에 대하여 높은 요인점수를 나타내는데, 이 성분은 석탄 연소가 배출원으로 간주 할 수 있다(Sofowote et al., 2008). 종합적으로 분석한 결과, 요인

Table 4. Comparison of PAHs with previous studies

PAHs (ng/g)	Korea (Nam et al., 2003)			Seoul (Kim, 2000)	Busan (Kim et al., 2015)	This study	
	Seoul area	West plain area	Iron plant area			South west	East
Min	32	23	105	15	27	9.7	14.5
Max	1,057	303	2,833	1,221	2,071	132.8	1,738.5
Mean	257	118	578	482	113.9	28.0	169.4
Main pollutant source	Industry, vehicles, coke burning	Small industry	Coke burning, petroleum refining	Industry, vehicles	Industry, vehicles	Industry, vehicles	Coke burning, petroleum refining, vehicles

1, 2, 3은 이 지역 PAHs의 발생원은 자동차나 석탄연소가 배출원이라는 결론을 내릴 수 있었다. Nam et al. (2003)은 한국의 토양내 PAHs는 자동차나 중화학 공장에서 사용하는 연료연소에 의해 주로 발생한다고 제시하였다.

3.6. 국내외 기존연구와 비교

본 연구결과를 기존에 발표된 국내 지역 및 외국 자료와 비교하였다. 시료 분석방법과 채취 위치에 따라 어느 정도 차이점을 인정하고 비교하였으며, Table 4에 주요 오염원을 나타냈다(Nam et al., 2003; Kim et al., 2015). 서울 및 부산지역은 자동차나 여러 공장에서 배출되는 오염원, 전라남도 동부권은 석탄연소, 유류정제, 자동차를 복합적 오염원으로 간주하였다. 본 연구에서 전라남도 서남권 및 동부권 토양의 PAHs 총 농도는 각각 9.7~132.8 ng/g(평균 28.0 ng/g), 14.5~1,738.5 ng/g(평균 169.4 ng/g)로 나타났다. Table 4에서와 같이, 서남권은 제일 낮게 PAHs가 검출되는 지역으로 여겨지며, 동부권의 최대 농도는 부산지역과 유사하였으나 서울보다는 높게 조사되었다(Nam et al., 2003). 동부권에 석유화학과 철강시설이 있는 지역이어서 기존에 발표한 철강공장의 PAHs 농도에 비교하면 전체적으로 약간 낮은 수준이었다. 이는 다른 연구에서는 PAHs의 직접적인 배출원이 있는 지역의 토양을 채취한 반면, 본 연구에서는 토양오염측정망을 대상으로 측정하여 다소 낮은 것으로 여겨진다.

또한 기존 여러 연구결과로부터 국외 지역의 농도와 비교하였다. Zuo et al.(2007)은 중국 텐진지역을 공업지역과 교외지역으로 나누어 최고 PAHs 농도가 각각 2,430 ng/g, 469 ng/g이라고 발표하여 본 연구의 동부권의 산업단지 농도보다 높았다. 동부권은 스위스 토양측정망에 정한 전 지역 토양의 50~619 ng/g 결과보다는 높았고 서남권은 낮게 검출되었다(Bucheli, et al., 2004).

4. 결 론

본 연구의 목적은 전남지역에 대규모 산업단지가 운영되는 두 권역(서남권과 동부권)의 대표적인 토양을 채취하여 16종의 PAHs 농도분포 및 발생원분석을 통해 오염 실태를 조사하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 전체적으로 동부권이 서부지역에 비해 PAHs 농도가 높았으며 오염영향지역은 평균 9.1배 정도, 산업단지에서도 약 8.5배 높게 조사되었다. 이는 동부권에 화력발전소를 포함한 더 많은 산업시설이 운영되고 있어 충분히 예상 가능한 결과이었다.

2. 두 지역 모두에서 3~4 ring의 PAHs가 50% 이상을 차지하고 있었는데 이는 상대적으로 낮은 증기압을 보이는 화합물이 많다는 것으로 토양에 잘 흡착되어 잔류시간이 길어지는 것을 의미한다. 5~6 ring의 화합물도 20% 이상을 보여 분자량이 크고 가장 낮은 증기압 화합물의 농도가 높은 수준을 나타내고 있음을 알 수 있었다.

3. 서남권의 경우, Ant/(Ant+Phe) 농도의 비율이 0.07~0.34(평균 0.14)로 4지점을 제외하고 모두 연소기원의 형태를 나타내었다. 동부권의 경우, 0.08~1.00(평균 0.22)로 대부분의 지역이 연소기원의 형태를 나타내었다. 본 연구에서는 Ant/(Ant+Phe) 비가 0.07~1.0으로 나타내어, 연소기원의 형태가 주요인을 발견하였다.

4. 주성분 분석결과, 두 권역 PAHs의 발생원은 자동차나 석탄연소가 배출원이라는 결론을 내릴 수 있었다.

사 사

본 논문은 2013~14년도 전남녹색환경지원센터 연구비 지원에 의하여 연구되었으며 이에 감사드립니다.

References

- Bucheli, T.D., Blum, F., Desaulles, A., and Gustafsson, Ö., 2004, Polycyclic aromatic hydrocarbons, black carbon, and molecular markers in soils of Switzerland, *Chemosphere*, **56**, 1061-1076.
- Guo, H., Lee, S.C., Ho, K.F., Wang, X.M., and Zou, S.C., 2003, Particle-associated polycyclic aromatic hydrocarbons in urban air of Hong Kong, *Atmos. Environ.* **37**(38), 5307-5317.
- Harrison R.M., Smith, D.J.T., and Luhana, L., 1996, Source apportionment of atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons collected from an urban location in Birmingham, U.K. *Environ. Sci. Technol.*, **30**(3), 825-832.
- International Agency for Research on Cancer (IARC), 1987, IARC Monographs on the Evaluation of the Carcinogenic Risk of Chemicals to Humans, IARC, Lyons, Suppl. 7.
- Juan C.C., Emillen P., Charles B., Michel K., and Jose A.C., 1989, Determination of hydrocarbon sources using n-alkane and polyaromatic hydrocarbon distribution indexes. Case study: Rio de la plata estuary, Argentina, *Environ. Sci. Technol.*, **23**, 888-894.
- Kang, J., Kim, G.B., and Lee, C.-B., 2004, Atmospheric particulate polycyclic aromatic hydrocarbons in the East sea : Relation to air mass trajectory, *J. of the Korean Society for Environmental Analysis*, **7**(2), 53-60.
- Khalili, N.R., Scheff, P.A., and Holsen, T.M., 1995, PAH source fingerprints for coke ovens, diesel and gasoline-engines, highway tunnels, and wood combustion emissions, *Atmos. Environ.* **29**, 533-542.
- Kim, D. H., 2000, Concentration levels and distribution characteristics of polycyclic aromatic hydrocarbons in soil in Seoul, Master's Thesis, Hanyang University.
- Kim, K.Y., Kim, U.-J. Kim, Jung, T.-U. Jung, Choi, S.-D. Choi and Oh, J., 2015, Distribution characteristics of PAHs in the multimedia of the terrestrial environmental in Busan, *J. of the Korean Society for Environmental Analysis*, **18**(2), 121-130.
- Mari, M., Harrison, R.M., Schuhmacher, M., Domingo, J.L., and Pongpiachan, S., 2010, Inferences over the sources and processes affecting polycyclic aromatic hydrocarbons in the atmosphere derived from measured data, *Science of the Total Environment*, **408**, 2387-2393.
- Ministry of Environment, 2012, 2012 Soil survey network and soil pollution investigation.
- Ministry of Food and Drug Safety, 2010, Polycyclic aromatic hydrocarbons.
- Nam, J.J., Song, B.H., Eom, K.C., Lee, S.H., and Smith, A., 2003, Distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in agricultural soils in South Korea, *Chemosphere*, **50**, 1281-1289.
- Ray, S., Khillare, P.S., Agarwal, T., and Shridhar, V., 2008, Assessment of PAHs in soil around the international airport in Delhi, India, *J. Hard. Mater.*, **156**, 9-16.
- Simcik, M.F., Eisenreich, S.J., and Liroy, P.J., 1999, Source apportionment and source/sink relationships of PAHs in the coastal atmosphere of Chicago and Lake Michigan, *Atmos. Environ.* **33**, 5071-5079.
- Sofowote, U.M., McCarry, B.E., and Marvin, C.H., 2008, Source apportionment of PAH in Hamilton Harbour suspended sediments: comparison of two factor analysis methods, *Environ. Sci. Technol.* **42**(16), 6007-6014.
- US EPA, 2015, <http://www.epa.gov/iris/>.
- Wang, X.-T., Miao, Y., Zhang, Y., Li, Y.-C., Wu, M.-H., and Yu, G., 2013, Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in urban soils of the megacity Shanghai: Occurrence, source apportionment and potential human health risk, *Sci. Total. Environ.*, **447**, 80-89.
- Wilcke, W., 2007, Global patterns of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in soil, *Geoderma*, **141**(3-4), 157-166.
- Xu, J., Guo, J.-Y., Liu, G.-R., Shi, G.-L., Guo, C.-S., Zhang, Y., and Feng, Y.-C., 2014, Historical trends of concentrations, source contributions and toxicities for PAHs in dated sediment cores from five lakes in western China, *Sci. Total. Environ.*, **470-471**, 519-526.
- Yang, S.Y.N., Connel, D.W., Hawarker, D.W., and S.I. Kayal, S.I., 1991, Polycyclic aromatic hydrocarbons in air, soil and vegetation in the vicinity of an urban roadway, *Sci. Total. Environ.*, **102**, 229-240.
- Yunker, M.B., Macdonald, R.W., Vingarzan, R., Mitchell, R.H., Goyette, D., and Sylvestre, S., 2002, PAHs in the Fraser River basin: a critical appraisal of PAH ratios as indicators of PAH source and composition, *Org. Geochem.*, **33**, 489-515.
- Zhang, Y., Guo, C.S., Xu, J., Tian, Y.Z., Shi, G.L., and Feng, Y.C., 2012, Potential source contributions and risk assessment of PAHs in sediments from Taihu Lake, China: comparison of three receptor models, *Water Res.*, **46**(9), 3065-3073.
- Zuo, Q., Duan, Y.H., Yang, Y., Wang, X.J., and Tao, S., 2007, Source apportionment of polycyclic aromatic hydrocarbons in surface soil in Tianjin, China, *Environ. Pollut.*, **147**(2), 303-310.