

광주지역 토양오염우려지역의 PAHs 농도 특성 연구

윤상훈^{1*} · 이우진¹ · 임민화¹ · 정연재¹ · 박미애¹ · 전홍대¹ · 박병훈¹ · 서광엽¹ · 배석진¹ · 박정훈²

¹광주광역시보건환경연구원

²전남대학교 환경에너지공학과

Characteristics of PAHs Concentration in Soil Contamination Concerned Area of Gwangju

Sang Hoon Yoon^{1*} · Woo Jin Lee¹ · Min Hwa Lim¹ · Yeon Jae Jeong¹ · Mi Ae Park¹
Hong Dae Jeon¹ · Byoung Hoon Park¹ · Gwang Yeob Seo¹ · Seok Jin Bae¹ · Jeong Hun Park²

¹Health and Environment Research Institute of Gwangju, Gwangju, Korea

²Department of Environment and energy Engineering, Chonnam National University

ABSTRACT

The concentration levels and distribution characteristics of 16 polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) were investigated and evaluated for total 100 soil samples as a part of the survey on soil contamination in Gwangju. The results (median and range) of T-PAHs (sum of 16 PAH concentrations), C-PAHs (sum of carcinogenic PAH concentrations) and T-TEQs (sum of 16 TEQ concentrations) were 20.8 (7.6~1158.1), 2.2 (N.D~509.6), and 0.3 (N.D~424.6) µg/kg, respectively. There was a positive correlation between C-PAHs/T-PAHs and T-TEQs/T-PAHs except one point where the concentration of benzo(a)pyrene was high. The ratios of the C-PAHs/T-PAHs were 31.7% for low molecular weight-PAHs and 68.3% for high molecular weight-PAHs, suggesting that PAHs generation mainly arose from combustion sources. The ratio of isomers of individual PAHs, Phe/Ant, Flu/Pyr, Ant/(Ant+Phe), Flu/(Flu+Pyr), and BaA/(BaA+Chr), also confirmed the predominance of PAHs from combustion activities. Statistical tracing of the source of PAHs through principal component analysis indicated that the main sources of combustion were automobile fuel and coal. The overall results of this study suggested HMW-PAHs, T-PAHs, C-PAHs and T-TEQs should be separately evaluated to better assess the toxicity and environmental behavior of individual PAHs.

Key words : PAHs, Soil, Combustion, Generation, Statistical tracing

1. 서 론

인간의 산업활동과 신기술 개발의 과정에서 수많은 인위적인 물질들이 만들어지고 있으며 이러한 물질들 중 인간이나 자연 생태계에 좋지 않은 영향을 끼치는 물질들을 우리는 오염물질이라 부른다. 오염물질 중 난분해성, 잔류성 및 독성 등의 특성을 갖는 물질들은 인체나 환경에

장기적인 악영향을 미치므로 전세계적으로 이러한 오염물질의 생산, 거동, 제거 등에 대한 많은 조사와 연구가 진행되어 왔다(Lee, 2001; Kim and Shin, 2001). 이러한 오염물질을 잔류성유기오염물질(Persistent Organic Pollutants, POPs)이라 하고 이중 최근 연구가 활발히 수행되고 있는 다환방향족탄화수소(Polycyclic Aromatic Hydrocarbons, PAHs)는 POPs 물질 감축에 관한 스톡홀름협약 등을 통한 POPs 후보물질로 2개 이상의 벤젠고리를 가진 유기화합물이며 약 200여종의 이성질체가 존재한다. PAHs는 생태계에 쉽게 축적되는 성질을 가지고 있으며, 이들 물질 중 일부는 발암성, 변이원성을 띠고 있어 면역속성 및 기형이나 돌연변이를 유발한다고 알려져 있다(IPCS, 1998; White, 2002; Saunders et al., 2002; Peterson et al., 2003; NIER, 2007; Iwano et al., 2010).

주저자: 윤상훈, 환경연구원

공저자: 이우진, 환경연구원; 임민화, 환경연구원; 정연재, 환경연구원; 박미애, 환경연구원; 전홍대, 연구원; 박병훈, 환경연구원; 서광엽, 산업폐수과장; 배석진, 환경연구부장; 박정훈, 정교수

*교신저자: 윤상훈, 환경연구원

E-mail: enoughface@korea.kr

Received : 2022. 02. 21 Reviewed : 2022. 03. 03

Accepted : 2022. 03. 18 Discussion until : 2022. 06. 30

PAHs는 지진, 화산활동, 산불 등으로 인한 자연적인 발생과 난방, 소각, 발전, 자동차, 공장가동 등 화석연료 사용 및 화학 사고에 의한 유류의 유출로 인한 인위적인 발생에 그 기원을 둔다(WHO, 1998). 발생초기 대기오염 물질이던 PAHs가 장기적으로는 수계 및 토양으로 침전되며 우리 주변 환경에 영향을 미치게 되어 국내외에서 토양 중 PAHs 분포에 대한 많은 연구가 수행되었다. 특히 토양 중 PAHs 발생에 대한 연구 및 연료의 종류에 따른 PAHs 발생에 대한 연구도 수행되어 후속 연구에 많은 도움을 주고 있는데 유류기원과 연소기원의 구분, 연소기원이라면 저온연소인지, 혹은 고온연소인지에 대해 다수의 선행연구가 수행되었다(Baumard et al., 1999; Kim and Shin., 2001; Yunker et al., 2002; Sofowote et al., 2008; Luo et al., 2008). 국내에서는 토양, 퇴적물, 해양 등을 대상으로 연구가 이루어졌다. 국내 연구결과 대부분 유류가 아닌 연소에 의한 기원으로, 연료가 연소되는 과정에서 발생하는 것으로 알려졌다. 일부 해양 퇴적물 층에서 유류 및 연소기원이 혼재되어 나타난 결과도 있으나, 이는 과거 유류오염사고에 의한 영향으로 점차적으로 감소하고 있다고 하였다(Kim et al., 2000; Lee, 2001; Nam et al., 2003; Jin et al., 2006; Lee et al., 2010; Jin et al., 2019). 그러나 국내 토양 중 PAHs에 대한 연구는 아직 시작단계로서 일부 지역에 대해서 조사가 이뤄졌고 이에 따라 관련 자료도 부족하였다. 특히 환경부의 토양

오염실태조사에서 PAHs 중 BaP만 조사하고 있고, 조사지점도 철도 폐침목 사용지역에 한정되어 있는 실정이다(MOE, 2017). Benzo(a)pyrene(BaP)은 단일 물질로도 발암성을 일으키는 대표적인 물질이며, 내분비계 장애물질 중의 하나로도 분류된다(Kameda et al., 2005).

이에 본 연구는 정기적으로 수행되는 토양오염실태조사와 연계하여 광주지역 토양오염우려지역을 대상으로 미국 환경청(Environmental protection agency, EPA)에서 우선적 오염물질로 관리하고 있는 16종 PAHs의 농도를 파악하고 그 분포 특성을 알아보고자 하였다. 특히 광주지역의 PAHs 주요 발생원 및 특성을 파악하기 위해 PAHs 조성비나 개별 PAHs간 통계분석 등 선행연구에서 발표된 여러 방법들을 적용하고 평가해 보고자 하였다. 이를 통해 지역별 PAHs 발생특성 연구 및 향후 적정한 관리방안 수립을 위한 기초자료를 제공하고자 한다.

2. 재료 및 방법

2.1. 조사지점 및 시료채취

본 연구에서는 광주지역 토양 중 PAHs의 농도를 조사하기 위해 2021년도 토양오염실태조사 조사지점 100개 지점을 대상으로 2021년 3월 15일부터 3월 30일까지 시료채취를 수행하였다. 조사지점은 Fig. 1에 나타내었으며 산업단지, 공장지역, 공장폐수유입지역 등 토양오염이 우

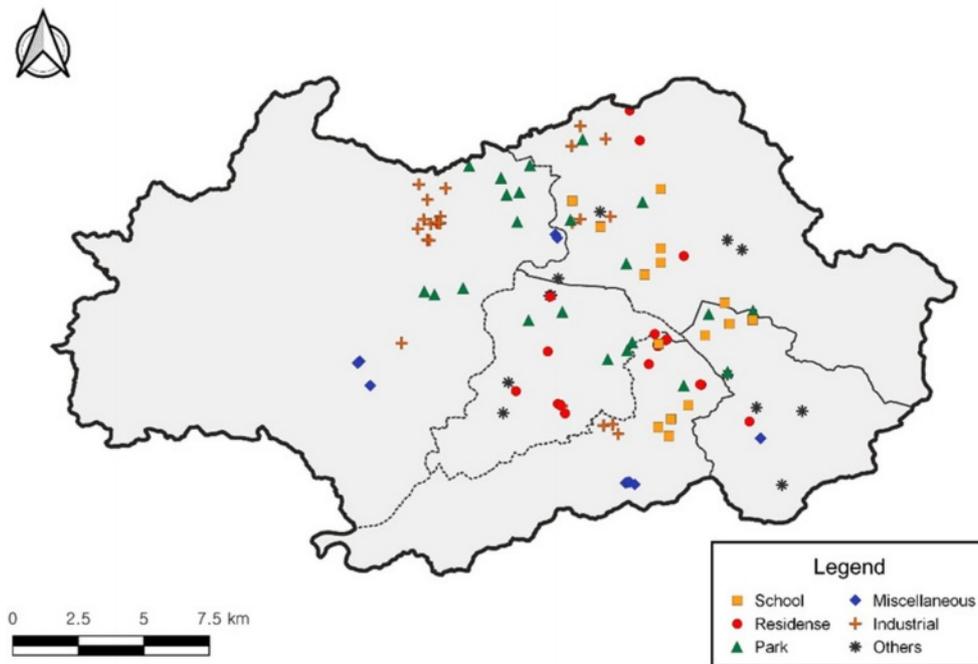


Fig. 1. Location of the sampling sites.

려되거나 토양오염의 가능성이 높아 오염실태 파악 및 오염토양복원 등의 조치가 필요하다고 판단되는 지역에서 선택되었다. 토양오염공정시험기준(MOE, 2018)에 따라 토양시료는 대상지역을 대표할 수 있는 지점의 표토층(0~15 cm)에서 채취하였고, 채취한 시료는 유리병에 공간이 없도록 가득 담고 마개로 막아 밀봉한 후 0~4°C의 냉장 상태로 실험실까지 이동하였다.

2.2. PAHs 분석방법

토양 중 PAHs 분석은 토양오염공정시험기준 벤조(a)피렌-기체크로마토그래피-질량분석법(ES 07551.1c, 2018)에 따라 수행하였다. 토양 시료 1 g을 비커에 넣고 수분 제거를 위해 무수황산나트륨을 적당량 넣어 섞은 후, Acetone:n-Hexane(1:1) 100 mL를 넣고, 초음파추출기(S-450D Branson, USA)로 3분간 총 3회 반복 추출하였다. 그 후 여과지를 사용하여 진공여과하고 소량의 n-Hexane으로 세척한 후 질소농축기(Turbo storm, Scinco, S.Korea)를 이용하여 1 mL로 농축하였다. 이 농축액을 Silicagel cartridge(Strata SI-1 Silica, 1 g/6 mL, Tubes)에 옮기고 Dichloromethane:n-Hexane(1:1) 10 mL 넣고 한번 더 정제한 후 Dichloromethane 20 mL를 넣고 질소농축기로 최종액량이 1 mL가 되도록 다시 농축하였다. 정제된 시료는 GC/MS(7890B GC/5977A MS, Agilent, USA)를 이용하여 선택적 이온 모니터링(Selected ion monitoring, SIM) 방법, 컬럼은 DB-5MS UI(30 m × 250 nm × 0.25 μm)을 사용하였다. GC 운전조건은 처음 80°C에서 3분 동안

머무르고, 이후 분당 10°C 씩 올려 300°C에서 5분간 머무르게하였다. 운반기체로 헬륨(He: 99.999%)을 분당 2.0 mL로 흘려주었다. 개별 PAHs 16종에 대한 정도관리는 토양오염공정시험기준 ES 07001.a(정도보증/정도관리), 07551.1c(벤조(a)피렌)를 참고하여 방법검출한계, 정량한계, 정밀도, 정확도를 산출하였다.

2.3. 통계분석

본 연구에서는 PAHs 발생기원에 대한 통계학적 해석을 위해 다량의 상관관계가 있는 다차원의 데이터를 저차원의 데이터로 요약하여 주는 주성분분석(Principal component analysis, PCA)과 개별 PAHs, 총 PAHs, 발암성 PAHs 등의 상관성을 알아보기 위해 Pearson's correlation도 수행하였다. 모든 통계분석은 SPSS 20.0(SPSS INC., USA)를 이용하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 광주지역 토양 중 PAHs 농도 분포

Table 1에서는 총 100개 조사지점 분석결과를 토양환경 보전법상 토지 지목별로 1지역(41개), 2지역(21개), 3지역(38개)으로 구분하여 개별 PAHs 16종의 농도를 평균(AVE), 최대(MAX), 최소(MIN), 중앙값(MID)으로 나타내었다. 이러한 지역 구분은 토양정밀조사의 실시나 오염토양의 정화 등을 하여야 할 경우 토양오염우려기준을 정하기 위함이다. 또한 본 연구에서는 평균뿐만 아니라 중앙

Table 1. Concentrations of PAHs in soil by regional groups of soil pollutant investigation

		NaP	Acy	Ace	Fl	Phe	Ant	Flu	Pyr	Chr	BaA	BbF	BkF	BaP	InP	DahA	BghiP
Total	AVE	6.6	0.1	4.8	0.9	3.2	4.4	2.7	3.4	2.8	2.0	5.5	3.7	8.1	3.6	0.3	11.0
	MAX	23.5	2.3	14.6	4.6	24.4	25.2	55.0	55.0	112.3	56.2	101.1	66.3	281.8	76.4	11.2	503.3
	MIN	1.1	N.D	1.1	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D
	MID	4.6	N.D	4.4	1.1	2.3	3.4	1.1	1.1	N.D	N.D	1.1	0.5	N.D	N.D	N.D	N.D
Region 1	AVE	7.4	0.1	4.9	0.7	2.2	3.6	2.2	2.8	4.2	2.8	4.6	3.4	8.8	3.2	0.2	13.7
	MAX	23.5	2.3	14.6	3.6	16.4	16.7	55.0	55.0	112.3	56.2	70.2	52.7	281.8	76.3	5.9	503.3
	MIN	1.1	N.D	1.1	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D
	MID	6.6	N.D	4.4	N.D	2.0	3.2	N.D	N.D	N.D	N.D	1.0	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D
Region 2	AVE	4.5	0.1	4.4	1.3	4.4	5.1	1.3	2.4	0.6	0.8	3.0	2.3	5.9	2.2	0.4	8.0
	MAX	14.4	1.1	9.6	4.6	24.4	18.8	6.9	17.2	3.6	10.3	14.9	11.5	65.3	20.6	5.7	88.6
	MIN	1.2	N.D	2.0	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D
	MID	2.5	N.D	3.5	1.2	3.2	3.7	1.2	1.2	N.D	N.D	2.3	1.2	1.0	1.1	N.D	1.2
Region 3	AVE	7.1	0.1	4.8	1.0	3.7	4.9	4.0	4.6	2.5	1.9	7.8	4.9	8.6	4.9	0.5	9.8
	MAX	22.9	1.3	11.5	3.8	15.1	25.2	34.8	40.4	34.8	35.9	101.1	66.3	79.7	76.4	11.2	111.6
	MIN	2.1	N.D	1.1	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D
	MID	6.5	N.D	4.6	1.1	2.4	3.3	1.2	1.1	N.D	N.D	1.1	0.6	1.1	N.D	N.D	1.1

값을 비교하였는데 100개 조사지점에서 PAHs 16종의 농도분포가 정량한계 부근의 저농도가 많았고 적은 수의 고농도 결과값이 반영된 전체 평균값에 대한 통계적 오류를 보완하기 위함이었다. 16종 PAHs 중 유일하게 기준이 설정되어 있는 BaP에 대한 토양오염우려기준을 초과한 지점은 없었다. 16종 PAHs 중 전체 평균이 가장 높았던 항목은 BghiP 11.0 µg/kg, 가장 낮은 농도를 보인 항목은 Acy로 0.1 µg/kg 이었다. 지역별 16종 PAHs 평균 농도의 차이는 크지 않았으나, 최대 농도에서는 차이를 보였다. 16종 PAHs 최대 농도를 보인 항목은 1지역 9개 항목(Nap, Acy, Ace, Flu, Pyr, Chr, BaA, BaP, BghiP), 2지역 2개 항목(Fl, Phe), 3지역 5개 항목(Ant, BbF, BkF, InP, DahA)으로 1지역에서 최대 농도를 보인 항목이 가장 많았다. 1지역 3개 지점에서 개별 PAHs 최대 농도를 나타내었는데 그 중 1개 지점은 아연이 토양오염

우려기준을 초과하였다. 해당 지점의 지목은 담(Upland)이나 사용 용도가 폐기물 처리 및 재활용 관련 지역, 일명 고물상으로 중금속 등 토양오염물질이 유출과 관련이 있는 것으로 판단된다. 나머지 2개 지점은 공원으로 토양의 교란 등에 대한 정보가 없고 다양한 오염 변수가 존재함으로 오염의 원인 및 경로 파악은 어려웠다.

3.1.1. 총 PAHs 농도 분포

Table 2에서는 조사지점 중 토지용도별 개별 16종 PAHs 농도의 합인 T-PAHs(Total PAHs), 발암성 PAHs 농도의 합 C-PAHs(Carcinogenic PAHs) 그리고 독성등가 환산농도인 T-PAHs(Total TEQs) 농도 분포를 나타내었다. 조사지점 전체 T-PAHs의 중앙값 및 농도범위는 20.8 (7.6~1158.1) µg/kg이었다. 공원 18.8(9.8~470.5) µg/kg, 학교용지 15.5(9.5~186.7), 대지 43.1(12.9~184.4) µg/kg, 공

Table 2. Comparison of T-PAHs (Total PAHs), C-PAHs (Carcinogenic PAHs) and T-TEQs (Total TEQs) concentration in soil by land use

Land use	No. of site		T-PAHs (ug/kg)	C-PAHs (ug/kg)	T-TEQs (ug/kg)	C-PAHs/T-PAHs (%)	T-TEQs/T-PAHs (%)
Total	100	AVE	63.3	23.3	14.1	36.8	8.2
		MAX	1158.1	509.6	424.6	44.0	60.7
		MIN	7.6	N.D	N.D	N.D	0.1
		MID	20.8	2.2	0.3	10.4	1.5
Park	22	AVE	43.5	13.7	5.4	31.5	4.0
		MAX	470.5	245.8	97.1	52.2	20.6
		MIN	9.8	N.D	N.D	N.D	N.D
		MID	18.8	1.7	0.2	9.1	1.2
School	15	AVE	28.7	7.2	2.9	25.0	3.5
		MAX	186.7	88.5	35.0	47.4	18.7
		MIN	9.5	N.D	N.D	N.D	0.2
		MID	15.5	N.D	0.1	N.D	0.4
Residence	18	AVE	53.8	9.6	5.8	17.9	8.2
		MAX	184.4	66.5	60.5	36.1	32.8
		MIN	12.9	N.D	N.D	N.D	N.D
		MID	43.1	5.8	2.6	13.5	7.4
Industrial	23	AVE	55.5	18.7	12.0	33.7	10.1
		MAX	249.2	106.8	78.1	42.8	60.7
		MIN	11.9	N.D	N.D	N.D	N.D
		MID	18.2	1.1	0.1	6.2	1.0
Miscellaneous land	10	AVE	121.0	60.9	30.5	50.3	15.9
		MAX	612.0	370.6	186.2	60.6	30.4
		MIN	7.6	N.D	N.D	N.D	0.4
		MID	92.1	30.2	14.8	32.9	18.3
Others	12	AVE	147.4	59.1	46.7	40.1	12.1
		MAX	1158.1	509.6	424.6	44.0	37.2
		MIN	13.3	N.D	N.D	N.D	0.1
		MID	36.3	6.3	2.4	17.2	7.2

장용지 18.2(11.9~249.2) µg/kg, 잡종지 92.1(7.6~612.0) µg/kg 이었다. Noh et al.(2014)가 조사한 환경부 토양측정망 81개 지점에 대한 결과가 공원 10.9(7.8~49.4) µg/kg, 학교용지 12.4(5.4~25.4) µg/kg, 공장용지 24.6(6.3~91.3) µg/kg, 잡종지 43.0(21.7~387.3) µg/kg으로 이 결과와 비교해 대체적으로 본 조사결과는 유사하거나 높은 경향을 나타냈다. T-PAHs의 평균값은 잡종지 > 공장용지 > 대지 > 공원 > 학교용지 순이었고, 중앙값은 잡종지 > 대지 > 공원 > 공장용지 > 학교용지 순이었다. 나머지 지점은 계산하여 표에 표기하였지만 조사지점 수가 1~3개로 적어 순위에는 넣지 않았다. T-PAHs의 농도가 잡종지에서 높았던 것은 전체 조사지점 중 잡종지는 10개소로 1개소가 원광석·고철 등의 보관·사용 지역, 9개소가 폐기물 처리 및 재활용 관련 지역이고 이 중 4개소가 생활쓰레기매립장 주변지역이었던 것과 관계가 있는 것으로 판단된다. 또한 평균값과 중앙값 순서의 차이가 있었는데 타 지목보다 공장용지의 경우 고농도 지점이 3개소로 평균값을 상승시켰기 때문이다.

3.1.2. 발암성 PAHs 농도 분포

16종 PAHs 중 국제암연구센터(International Agency for Research on Cancer, IARC)에서 인간에게 발암성 및 발암가능성이 있다고 분류한 항목들(BaA, BbF, BkF, BaP, InP, DahA)의 농도합은 Table 2에서처럼 조사지점 전체 C-PAHs의 중앙값 및 농도범위는 2.2(N.D~509.6) µg/kg이었다. 공원 1.7(N.D~245.8) µg/kg, 학교용지 N.D

(N.D~88.5) µg/kg, 대지 5.8(N.D~66.5) µg/kg, 공장용지 1.1(N.D~106.8) µg/kg, 잡종지 30.2(N.D~370.6) µg/kg 이었다. Noh et al.(2014) 조사결과는 공원 3.8(2.0~26.0) µg/kg, 학교용지 4.9(1.5~13.8) µg/kg, 공장용지 11.2(1.3~42.1) µg/kg, 잡종지 20.2(10.5~274.9) µg/kg으로 본 조사결과와 비교해 중앙값은 높고 최대값은 낮았다. C-PAHs의 평균값은 잡종지 > 공장용지 > 공원 > 대지 > 학교용지 순이었고, 중앙값은 잡종지 > 대지 > 공원 > 공장용지 > 학교용지 순이었다. T-PAHs 대비 C-PAHs 비율은 평균 36.8%, 최대 44.0% 이었으며, 그 중 잡종지에서 최대 60.6%를 나타낸 지점이 있어 평균값 순위는 잡종지 > 공장용지 > 공원 > 학교용지 > 대지 순이었다.

3.1.3. 독성등가농도 분포

인체위해성이 큰 PAHs 분포 특성을 알아보기 위해 Nisbet and LaGoy(1992)가 제시한 독성등가계수(TEFs)에 개별 PAHs 농도를 곱하여 산출한 독성등가농도(TEQs)를 Table 3에 나타내었다. Noh et al.(2014)는 PAHs는 환경 중 개별로 존재하지 않고 혼합된 형태로 존재하고 서로 유사한 구조와 독성을 가지고 있어 우리나라 토양오염기준 설정시 BaP를 기준으로 개별 PAHs 독성에 대한 검토가 필요하다 하였다. 조사지점 전체 T-TEQs의 중앙값 및 농도범위는 0.3(N.D~424.6) µg/kg이었다. 공원 0.2(N.D~97.1) µg/kg, 학교용지 0.1(N.D~35.0) µg/kg, 대지 2.6(N.D~60.5) µg/kg, 공장용지 0.1(N.D~78.1) µg/kg, 잡종지 14.8(N.D~186.2) µg/kg 이었다. T-TEQs의 평균값은 잡종지 >

Table 3. Abbreviation and Toxic Equivalent Factor (TEF) of PAHs

Classification	Species	Abbreviations	Toxic equivalent factor (TEF)	No. of rings	Group of IARC
LMW-PAHs	Naphthalene	NaP	0.001	2	3
	Acenaphthylene	Acy	0.001	3	3
	Acenaphthene	Ace	0.001	3	3
	Fluorene	Fl	0.001	3	3
	Phenanthrene	Phe	0.001	3	3
	Anthracene	Ant	0.01	3	3
HMW-PAHs	Fluoranthene	Flu	0.001	4	3
	Pyrene	Pyr	0.001	4	3
	Chrysene	Chr	0.01	4	3
	Benz(a)anthracene	BaA	0.1	4	2A
	Benzo(b)fluoranthene	BbF	0.1	5	2B
	Benzo(k)fluoranthene	BkF	0.1	5	2B
	Benzo(a)pyrene	BaP	1	5	1
	Indeno(1,2,3-cd)pyrene	InP	0.1	6	2B
	Dibenz(a,h)anthracene	DahA	1	5	2B
	Benzo(g,h,i)perylene	BghiP	0.01	6	3

공장용지 > 대지 > 공원 > 학교용지 순이었고, 중앙값은 잡종지 > 대지 > 공원용지 > 공장용지와 학교용지 순이었다. 앞의 C-PAH 중앙값 순위와 일치하지만 평균값 순위는 달랐다. T-PAHs 대비 T-TEQs 분율은 평균 8.2%, 최대 60.7% 이었고 공원, 학교용지, 대지의 평균값이 4.0%, 3.5%, 8.2%인 것에 비해 공장용지와 잡종지는 10.1%와 15.9%로 상대적으로 높은 값을 나타내었다. 지목별 C-PAHs/T-PAHs 분율과 T-TEQs/T-PAHs 분율의 평균값과 최대값을 비교해 보면 공장용지 최대값에서만 T-TEQs/T-PAHs 분율(60.7%)이 C-PAHs/T-PAHs 분율(42.8%)보다 높은 것을 알 수 있다. 이는 최대값을 나타낸 지점이 다른 PAHs에 비해 BaP의 농도가 높아 이와 같은 결과를 나타낸 것이다. TEQ 산출 이유가 이러한 개별

PAHs의 독성강도 차이를 오염도 및 인체위해도에 적용하여 보다 합리적인 PAHs 농도 평가를 하기 위함임으로 이와 같은 결과도 의의가 있다 하겠다.

3.2. 광주지역 토양 중 PAHs 오염기원 평가

3.2.1. 환별 PAHs 농도

일반적으로 벤젠고리 2~3개인 PAHs를 저분자(low molecular weight, LMW) PAHs, 4~6개인 PAHs를 고분자(high molecular weight, HMW) PAHs라 하며, Baumard et al.(1999)는 LMW-PAHs는 주로 유류에 의해, HMW-PAHs는 연소에 의해 생성된다고 하였다. Yunker et al. (2002)는 도시화된 지역에서 자동차 등의 화석연료와 유류의 사용시 고온의 연소과정에서 LMW-PAHs 화합물보

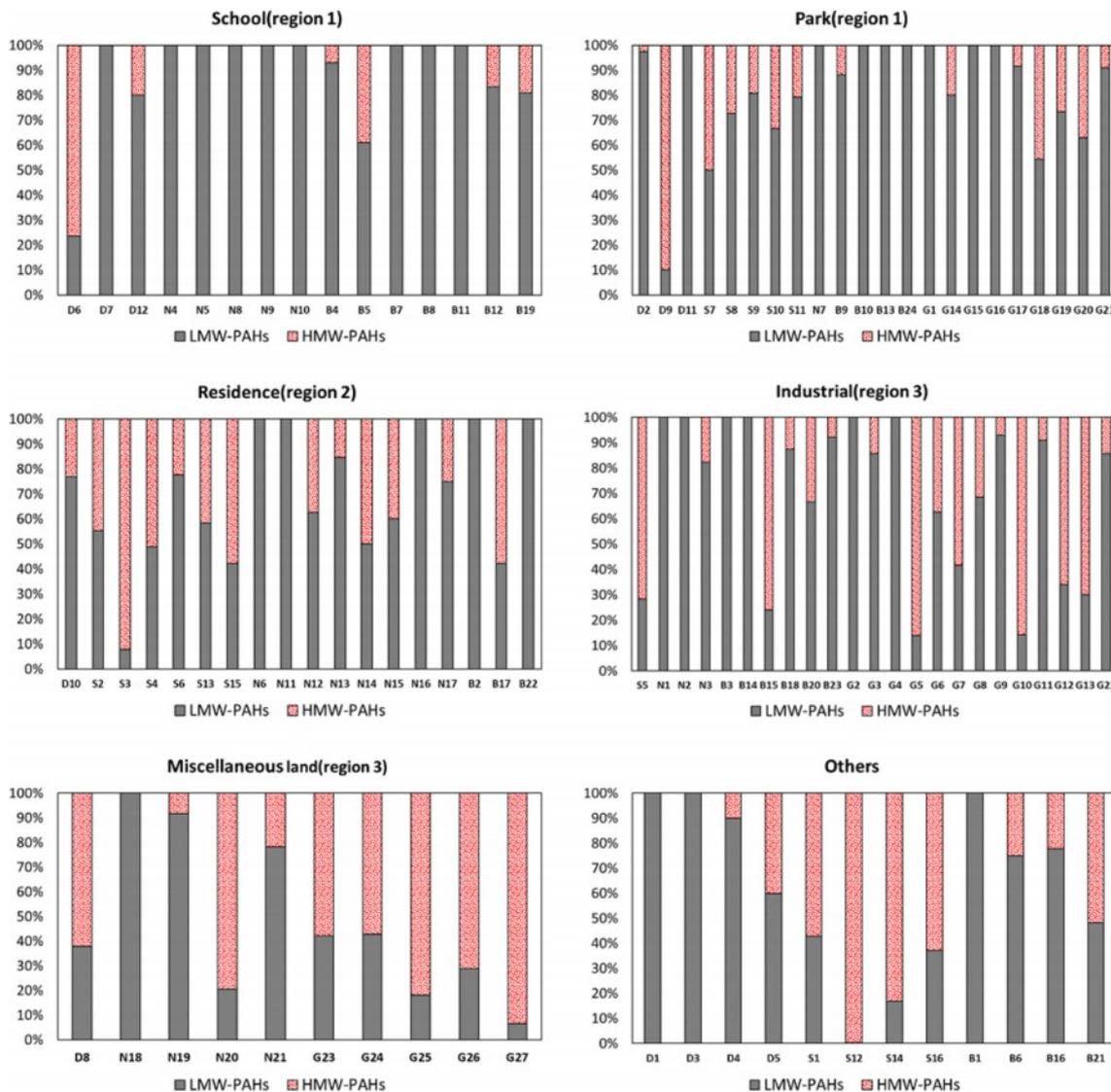


Fig. 2. Distribution of LMW (low molecular weight)-PAHs and HMW (high molecular weight)-PAHs by land use.

단 HMW-PAHs 화합물이 많아 연소기원의 형태를 나타내고, 원유 정제과정 중 저온에서 생성되는 유류제품에는 LMW-PAHs 화합물이 많아 LMW-PAHs/HMW-PAHs 비가 1 이상의 유류기원 형태를 보인다 하였다. 이에 Fig. 2에서는 토지용도별로 LMW-PAHs와 HMW-PAHs의 분율을 그래프로 나타내었다. HMW-PAHs가 50% 이상인 지점은 28개로 전체의 28%를 차지하고 있으며, 토지용도별로 보면 학교용지 1개소(6.7%), 공원 2개소(9.1%), 대지 5개소(27.8%), 공장용지 7개소(30.4%), 잡종지 7개소(70.0%) 그리고 나머지 지점들은 5개소(41.7%)로 나타났다. HMW-PAHs가 50% 이상인 지점의 개수 기준으로는 LMW-PAHs가 우세하여 유류기원으로 볼 수 있으나, 전 지점 농도의 합을 기준으로 분석시 LMW-PAHs는 31.7%, HMW-PAHs는 68.3%를 차지하여 PAHs 생성이 연소기원에 의한 것임을 알 수 있었다. Noh et al.(2014)의 전국 토양에서와 Choi et al.(2012)의 부산시내 토양 중 PAHs 결과에서도 HMW-PAHs의 농도가 높았다고 발표하였다. 하지만 Fig. 2의 결과에서처럼 잡종지 > 공장용지 > 대지 > 공원 > 학교용지 순으로 폐기물, 자동차, 공장 등 인간의 활동이 우세한 지역의 고분자 비율이 높아지는 특징도 발견할 수 있었다. 이와 같이 토지용도별로 차이가 나는 것을 Jin et al.(2006)는 명확히 설명할 수는 없지만 오염원의 종류, 화석연료의 종류, 연소 온도 등의 복합적인 영향에 의한 것이라 하였고, 이와 더불어 본 연구에서는 토지 용도별 실사용 현황, 교통 및 산업시설 등 주변 환경이 더 큰 요인일 것이라 판단된다.

3.2.2. 개별 PAHs 이성질체간 분율

토양 중 PAHs의 기원을 추적할 수 있는 방법으로 개별 PAHs 농도비를 이용하는 방법이 있다. 가장 일반적인 방법으로는 Phe/Ant와 Flu/Pyr의 비율로 Phe/Ant의 비가 10보다 크고, Flu/Pyr비가 1보다 작으면 유류기원, 반대로 Phe/Ant의 비가 10보다 작고, Flu/Pyr비가 1보다 크면 연소기원이라는 연구가 있다(Juan et al., 1989). 또 다른 방법으로는 Ant/(Ant+Phe), Flu/(Flu+Pyr), BaA/(BaA+Chr)의 비율에 대한 것으로, Ant/(Ant+Phe) 비가 0.1 이하이면 유류기원, 0.1 이상이면 연소기원이라 하고, Flu/(Flu+Pyr) 비가 0.4 이하이면 전형적인 유류기원, 0.4-0.5 사이는 유류에 의한 연소기원, 0.5 이상이면 주로 바이오매스나 석탄의 연소에 의한 기원으로 설명하였다. 그리고 BaA/(BaA+Chr)의 비가 0.2 이하이면 유류기원, 0.2-0.35 사이이면 유류 및 연소기원, 0.35 이상은 연소기원이라 하였다(Yunker et al., 2002; Ray et al., 2008). Fig. 3에

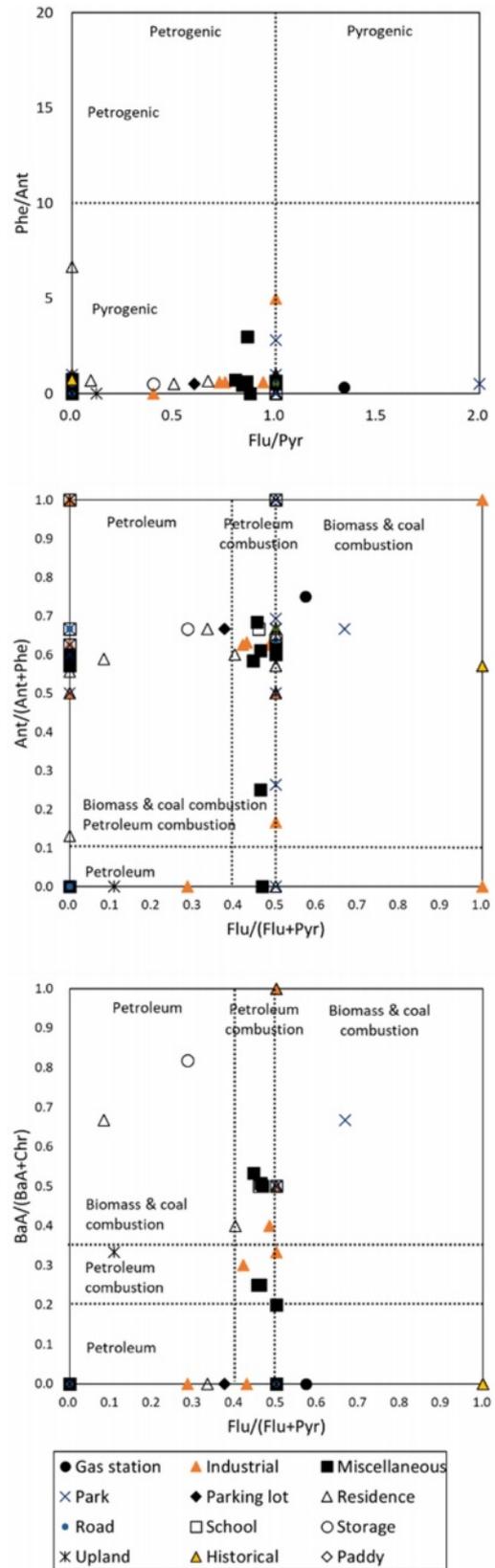


Fig. 3. Application of molecular indices for evaluation of PAHs contamination sources for soil by land use.

서는 이러한 개별 PAHs 농도비율을 적용하여 그래프에 도식화 하였는데, Phe/Ant에서는 연소기원의 경향을 보여 주고 있고, Flu/Pyr, Ant/(Ant+Phe), Flu/(Flu+Pyr), BaA/(BaA+Chr)의 비율은 조사지점별로 다소 차이는 있었지만 전반적으로 연소기원의 경향을 보여주었다. 이번 조사지점 중 유류기원으로 예상되는 지점이 공장지역, 교통관련 시설지역, 주유소 등 11개 지점으로 전체 조사지점의 11%로 그 수가 적었고, 더욱이 공장지역, 교통관련시설지역과 나머지 조사지점들도 대부분 화석연료의 연소와 관련이 있는 시설이거나 자동차 등의 교통수단에 의한 PAHs 생성이 더 많았던 것으로 판단된다. 이는 Choi et al.(2012) 조사결과에서 부산시내 토양 중 PAHs는 자동차에 의한 것이 거의 대부분이라 하였고, Nielsen(1996)도 도시지역에서의 PAHs 생성은 이동오염원에 의한 것이 가장 크다고 발표한 것에 근거한 것이다.

3.2.3. PAHs의 주성분분석(PCA)

PAHs 발생원을 분석하는 또다른 방법은 측정자료의 통계적 해석방법으로 이를 위해 SPSS 프로그램을 이용한 주성분분석을 실시하였다. 주성분분석은 원자료로부터 유의미한 정보를 추출하기 위해 차원을 축소시키는 분석방법으로, 가장 널리 이용되는 베리맥스 회전(Varimax rotation)을 통해 주성분의 축간에 직각이면서 자료의 변량에 대한 설명력을 가능한 최대화하였다. 주성분분석 결과 Table 4와 같이 3개의 주성분이 추출되었다. 주성분 1은 전체의 44.2%, 주성분 2는 21.9%, 주성분 3은 18.7%의 설명력을 갖으며, 이들 3개 주성분의 누적기여율이 84.8%로 전체 변동의 약 85%를 설명할 수 있는 것으로 분석되었다. 요인적재량이란 각 변수와 요인 간의 상관관계의 정도를 나타내는 것으로, 요인적재량이 어느 정도 커야 하는지에 대해서는 일반적으로 0.5 이상인 경우 유의성이 높다고 하였다(Ray et al., 2008; Park et al., 2016). 본 연구에서는 0.8 이상의 매우 높은 요인적재량을 보인 항목에 대해서 설명하고자 하였으며, 주성분 1에서는 Chr, BaA, BbF, BkF, BaP, InP, BghiP가 높은 요인적재량을 나타내고 있으며 이들 항목은 자동차의 경유나 휘발유에서 발생하는 연소기원이라 문헌에서는 설명하고 있다(Sofowote et al., 2008; Mari et al., 2010; Zhang et al., 2012). 주성분 2는 Fl, Phe, Ant 항목에서 높은 요인적재량을 나타내었는데 이 항목들은 석탄이나 목재 연소에서 발생한다고 하였다(Sofowote et al., 2008; Luo et al., 2008). 주성분 3에서 높은 요인적재량 항목은 Nap, Ace로 이들 역시 석탄 연소가 그 발생원이라 할 수 있다

Table 4. The rotated factor matrix by principal component analysis

PAHs	Factor 1	Factor 2	Factor 3
NaP	-0.010	-0.280	0.864
Acy	0.333	0.585	0.506
Ace	-0.020	-0.111	0.848
Fl	-0.043	0.847	-0.309
Phe	0.199	0.821	0.058
Ant	-0.013	0.852	-0.146
Flu	0.504	0.522	0.576
Pyr	0.718	0.438	0.447
Chr	0.965	-0.045	-0.038
BaA	0.952	0.124	0.180
BbF	0.801	0.361	0.417
BkF	0.821	0.347	0.410
BaP	0.943	-0.031	-0.135
InP	0.940	0.206	0.159
DahA	0.636	0.400	0.373
BghiP	0.901	-0.112	-0.248
Variance (%)	44.2	21.9	18.7
Cumulative (%)	44.2	66.1	84.8

(Sofowote et al., 2008). 주성분분석을 통한 PAHs 발생원 분석 결과, 주로 연소에 의해 생성되며 그 발생원은 자동차와 석탄이라는 것을 알 수 있었다. Nam et al. (2003) 연구에서도 국내 토양 중 PAHs는 자동차나 중화학 공장에서 사용하는 연료의 연소에 의해 주로 생성된다고 하였고, Park et al.(2016)도 전라남도 산업단지 토양의 PAHs 발생원에 대한 주성분분석 결과 역시 자동차나 석탄연소가 주 배출원이라고 발표하였다.

3.3. PAHs 항목간 상관성

Table 5에서는 개별 PAHs 평균농도와 총 PAHs(T-PAHs), 발암성 PAHs(C-PAHs), 총 독성등가농도(T-TEQs) 간의 SPSS 프로그램을 이용한 Pearson 상관분석 결과를 보여주고 있다. 전반적으로 HMW-PAHs에 속하는 항목들은 서로 강한 상관성을 보여주었다. 더욱이 Flu, Pyr, DahA를 제외한 Chr, BaA, BbF, BkP, BaP, InP, BghiP는 T-PAHs, C-PAHs, T-TEQ와 강한 상관성을 보여주고 있는데, 이들 항목은 IARC에서 발암성 및 발암가능성이 있다고 분류된 항목들이다(Table 3). 또한 우리나라에서 토양오염과 관련되어 기준이 설정되어 있고 발암성이 가장 강한 BaP는 Chr, BaA, InP, BghiP와 강한 상관성을 나타내고 있다. 이들 항목들은 서로 화학적 특성 및 발생기원 역시 유사하다는 특징이 있으므로 BaP뿐만 아니라 Chr, BaA, InP, BghiP를 포함한 HMW-PAHs 및 T-PAHs,

Table 5. Pearson correlation coefficients of each PAHs

PAHs	NaP	Acy	Ace	Fl	Phe	Ant	Flu	Pyr	Chr	BaA	BbF	BkF	BaP	InP	DahA	BghiP	T-PAHs	C-PAHs	T-TEQs		
NaP	1																				
Acy	.232*	1																			
Ace	.887**	.311**	1																		
Fl	-.399**	.346**	-.203*	1																	
Phe	-.164	.497**	-.019	.581**	1																
Ant	-.209*	.341**	-.062	.853**	.626**	1															
Flu	.265**	.750**	.274**	.141	.542**	.290**	1														
Pyr	.205*	.696**	.253*	.134	.504**	.293**	.937**	1													
Chr	.022	.293**	-.004	-.047	.178	.006	.442**	.656**	1												
BaA	.095	.509**	.097	-.003	.310**	.041	.670**	.821**	.933**	1											
BbF	.210*	.642**	.228*	.101	.470**	.198*	.862**	.924**	.713**	.871**	1										
BkF	.211*	.662**	.227*	.098	.463**	.183	.860**	.925**	.743**	.900**	.995**	1									
BaP	-.027	.241*	-.004	.055	.157	.076	.307**	.577**	.938**	.849**	.637**	.660**	1								
InP	.085	.483**	.117	.112	.355**	.151	.628**	.799**	.864**	.918**	.918**	.920**	.861**	1							
DahA	.101	.576**	.205*	.186	.429**	.164	.716**	.771**	.462**	.693**	.856**	.845**	.488**	.800**	1						
BghiP	-.086	.121	-.071	.032	.085	.039	.169	.452**	.912**	.773**	.525**	.549**	.974**	.792**	.370**	1					
T-PAHs	.076	.430**	.103	.097	.316**	.161	.558**	.772**	.949**	.941**	.830**	.847**	.952**	.956**	.652**	.902**	1				
C-PAHs	.091	.483**	.109	.068	.333**	.133	.643**	.829**	.936**	.968**	.891**	.906**	.912**	.974**	.716**	.841**	.989**	1			
T-TEQs	.066	.440**	.093	.096	.323**	.157	.576**	.784**	.949**	.949**	.843**	.860**	.946**	.962**	.667**	.892**	.999**	.993**	1		

*. $p < 0.05$, **. $p < 0.01$

C-PAHs, T-TEQ에 대해서도 토양오염 관련 기준을 설정하여 관리할 필요가 있다고 판단된다. Noh et al.(2014)도 환경 중 PAHs 존재 형태 및 독성 특성 등을 고려해 BaP와 더불어 기타 발암성 PAHs에 대해서도 토양오염기준 설정에 대한 검토가 필요하다고 하였다.

4. 결 론

조사결과(중앙값 및 농도범위)는 T-PAHs(PAHs 16종 농도의 합)는 20.8(7.6~1158.1) $\mu\text{g}/\text{kg}$, C-PAHs(발암성 PAHs 6종 농도의 합)는 2.2(N.D~509.6) $\mu\text{g}/\text{kg}$, T-TEQs(총 독성등가농도)는 0.3(N.D~424.6) $\mu\text{g}/\text{kg}$ 이었다. 대부분 C-PAHs/T-PAHs 비율이 높으면 T-TEQs/T-PAHs 비율도 높았으나 BaP의 농도가 높았던 1개 지점은 C-PAHs/T-PAHs의 비율보다 T-TEQs/T-PAHs 비율이 높았고 이를 통해 오염도 및 인체위해도에 대한 보다 합리적인 평가를 위해 TEQ 분석이 필요한 것으로 판단되었다. 광주지역 토양 중 PAHs의 발생원에 대한 분석결과, 환별 PAHs 농도비율이 LMW-PAHs 31.7%, HMW-PAHs 68.3%로

PAHs 생성이 연소기원에 의한 것임을 알 수 있었고, 개별 PAHs 중 이성질체간 Phe/Ant, Flu/Pyr, Ant/(Ant+Phe), Flu/(Flu+Pyr), BaA/(BaA+Chr)의 비율분석 결과 전반적으로 연소기원이 우세하였다. 주성분분석을 통한 통계학적 PAHs 발생원 추적 역시 자동차 연료와 석탄의 연소기원인 것으로 나타나, 광주지역은 연소기원에 의해 PAHs가 주로 생성된 것으로 판단된다. 마지막으로 PAHs 항목별 상관성 분석결과, 우리나라에서는 BaP만이 토양오염기준을 통해 관리되고 있지만 개별 PAHs의 독성 및 환경 중 거동 등을 고려하여 고분자 PAHs, 총 PAHs, 발암성 PAHs 및 총 TEQs 농도에 대해서도 지속적인 조사 및 법적 검토가 필요한 것으로 판단된다.

사 사

본 연구는 2021년 환경부 환경분야 시험검사의 국제적 적합성 기반구축사업과 광주광역시 보건환경연구원 연구역량강화 사업의 지원으로 수행하였습니다.

References

- Baumard, P., Budzinski, H., Garrigues, P., Dizer, H., and Hansen, P., 1999, Polycyclic aromatic hydrocarbons in recent sediment and mussels (*Mytilus edulis*) from the Western Baltic Sea: occurrence, bioavailability and seasonal variations, *Mar. Environ. Res.*, **47**(1), 17-47.
- Choi, Y.J., Yoo, E.H., and Kim, M.H., 2012, Characteristics of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) distribution in Busan soils, *Annu. Rep. of Busan Met. City Ins. Of Health and Environ.*, **22**(1), 216-234.
- Iwano, S., Ichikawa, M., Takizawa, S., Hashimoto, H., and Miyamoto, Y., 2010, Identification of AhR-regulated gene involved in PAH-induced immunotoxicity using a highly-sensitive DNA chip, 3D-Gene™ human immunity and metabolic syndrome 9k, *Toxicology in Vitro*, **24**(1), 85-91.
- IPCS (International Programme on Chemical Safety), 1998, Environmental Health Criteria 202, Selected non-heterocyclic polycyclic aromatic hydrocarbons.
- Jin, D.R., Cho, H.S., Kim, K.H., Park, J.H., and Huh, I.A., 2019, Assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons pollutant in lake and reservoir sediments in Korea, *J Environ Anal Health Toxicol.*, **22**(4), 258-267.
- Jin, Y.K., Lee, M.G., and Kam, S.K., 2006, Distribution characteristics of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) in soils in Jeju City of Jeju Island, Korea, *J. Environ. Sci. Int.*, **15**(5), 405-415.
- Juan, C.C., Emillen, P., Charles, B., Michel, K., and Jose, A.C., 1989, Determination of hydrocarbon source using n-alkane and polyaromatic hydrocarbon distribution indexes. Case study: Rio de la plata estuary, Argentina, *Environ. Sci. Technol.*, **23**(7), 888-894.
- Kameda, Y., Shirai, J., Komai, T., Nakanishi, J., and Masunaga, S., 2005, Atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons size distribution, estimation of their risk and their depositions to human respiratory tract, *Sci. Total Environ.*, **340**(1-3), 71-80.
- Kim, S.J., Chung, Y.H., and Ok, G., 2000, Concentration levels and distribution characteristics of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) at soils in Changwon City, *J. Korea Soc. Environ. Anal.*, **3**(3), 171-175.
- Kim, T.S. and Shin, S.K., 2001, Analytical methods and release of polycyclic aromatic hydrocarbons in environments, *Anal. Sci and Technol.*, **14**(4), 1047-1074.
- Lee, D.W., 2001, Contamination levels of polycyclic aromatic hydrocarbons(PAHs) in soils at Ulsan City, MS Thesis, Graduate School of Industry, Pukyong national University, p.45.
- Lee, W.S., Park, S.Y., Kim, P.J., Jeon, S.B., An, K.H., and Choi, Y.S., 2010, Pollution of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in seawater and marine sediments from anmyundo coastal area after oil spill, *J. Environ. Sci.*, **19**(12), 1421-1430.
- Luo, X., Chen, S.J., Mai, B.X., Sheng, G.Y., Fu, J.M., and Zeng, E.Y., 2008, Distribution source apportionment and transport of PAHs in sediments from the Pearl river delta and the Northern South China sea, *Arch. Environ Contam Toxicol.*, **55**(1), 11-20.
- Mari, M., Harrison, R.M., Schuhmacher, M., Domingo, J., and Pongpiachan, S., 2010, Inferences over the sources and processes affecting polycyclic aromatic hydrocarbons in the atmosphere derived from measured data, *Sci. Total Environ.*, **408**(11), 2387-2393.
- MOE (Ministry of Environment), 2017, Instruction of soil pollutant investigation.
- MOE (Ministry of Environment), 2018, Standard methods for soil contamination.
- 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**(10), 1281-1289.
- NIER (National Institute of Environment Research), 2007, Establishment of the soil quality standards for organic pollutant(II).
- Nisbet, I.C. and LaGoy, P.K., 1992, Toxic Equivalency Factors (TEFs) for polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs), *Reg. Tox. and Pharm.*, **16**(3), 290-300.
- Noh, H.J., Yoon, J.K., Yun, D.G., Yu, S.J., Kim, T.S., and Lee, J.Y., 2014, The Influence of land use on the concentration levels and distribution characteristics of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in Korea, *J. Soil Groundw. Environ.*, **19**(6), 59-71.
- Park, S.H., Lee, W.B., Kim, S.U., and Kim, J.O., 2016, Characterization and emission sources of PAHs for industrial complex soils in Jeollanamdo, *J. Soil Groundw. Environ.*, **21**(3), 49-57.
- Peterson, C.H., Rice, S.D., Short, J.W., Esler, D., Bodkin, J.L., Ballachey, B.E., and Irons, D.B., 2003, Long-term ecosystem response to the Exxon Valdezoil spill, *Science*, **302**(5653), 2082-2086.
- Ray, S., Khillare, P.S., Agarwal, T., and Shridhar, V., 2008, Assessment of PAHs in soil around the international airport in Delhi, India, *J. Hazard. Mater.*, **156**(1-3), 9-16.
- Saunders, C.R., Ramesh, A., and Shockley, D.C., 2002, Modulation of neurotoxic behavior in F-344 rats by temporal disposition of Benzo(a)pyrene, *Toxicology Letters*, **129**(1-2), 33-45.
- 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.
- Nielsen, T., 1996, Traffic contribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in the center of a large city, *Atmos. Environ.*,

30(20), 3481-3490.

White, P.A., 2002, The genotoxicity of priority polycyclic aromatic hydrocarbons in complex mixture, *Mutation Research*, **515**(1-2), 85-98.

WHO (World Health Organization), 1998, EHC 202: Polycyclic aromatic hydrocarbons, selected non-hydrocyclic.

Yunker, M.B., Macdonald, R.W., Vingarzan, R., Mitchell, R.J.,

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**(4), 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.