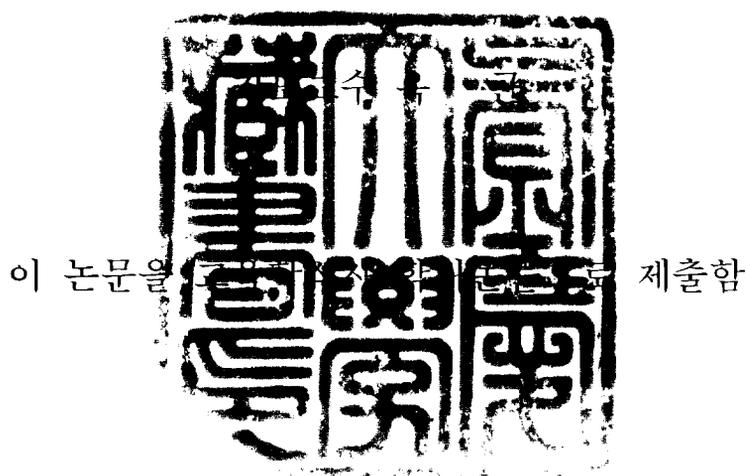


교육학석사 학위논문

부산 지역의 토양과 은행잎의 PAHs
오염 특성에 관한 연구



2006년 2월

부경대학교 교육대학원

과학(지구과학)교육 전공

윤 광 옥

윤광옥의 교육학석사 학위논문을 인준함

2006년 2월 24일

주 심 이학박사 김 영 섭



위 원 공학박사 정 용 현



위 원 공학박사 옥 곤



<목 차>

목차	i
List of Tables	ii
List of Figures	iii
Abstract	1
I. 서론	3
1. 연구배경	3
2. 이론적 고찰	6
2.1 PAHs의 물리·화학적 성질	6
2.2 PAHs의 인체 위해성	9
2.3 PAHs의 배출원	18
2.4 환경에서의 이동, 분포 및 전환	19
II. 실험방법	21
1. 시료채취	21
2. PAHs의 분석방법	23
2.1 시료의 전처리 및 정제방법	23
2.2 기기분석조건 및 방법	25
2.3 토양시료의 총유기탄소(TOC) 분석	26
III. 결과 및 고찰	27
1. 토양 중 PAHs 농도 수준	27
2. 은행잎 중 PAHs의 농도 수준	37
3. 토양과 식생에 대한 PAHs의 오염원 추정	41
IV. 결론	45
참고문헌	47
감사의 글	55

<List of Tables>

Table 1. The physical and chemical properties of PAHs.....	8
Table 2. Classification within carcinogenic for PAHs(IARC).....	11
Table 3. Cancer incidence data for Benzo(a)pyrene.....	12
Table 4. Mutagenicity of PAHs.....	17
Table 5. Environmental source of PAHs.....	18
Table 6. Classification of sampling site for soil and ginkgo sample..	21
Table 7. Analytical conditions of GC/MS for PAHs	25
Table 8. Comparison of PAHs contamination degree in soil from Busan with different locations in the world.....	33

<List of Figures>

Figure 1. Map showing the sampling stations in Busan, Korea. R, TI, TR and I indicate the characterization of sampling station.	22
Figure 2. Activated silica gel column chromatography for PAHs analysis.	24
Figure 3. Average of PAHs total concentration in soil for each group.	28
Figure 4. Total concentration of PAHs in soil for each site.	28
Figure 5. Correlation between total organic carbon(TOC) and total	31
Figure 6. Plot of total PAHs concentration versus TOC for each site.	31
Figure 7. Comparison of PAHs conamination degree in Soil from	32
Figure 8. Correlation between Σ PAHs and Σ PAH _{carc.} in soil at each	36
Figure 9. Plot between Σ PAHs and Σ PAH _{carc.} in soil at each site.	36
Figure 10. Average of PAHs total concentration in	38
Figure 11. Total concentration of PAHs in ginkgo for each site.	38
Figure 12. Correlation between Σ PAHs and Σ PAH _{carc.} in ginkgo at each site.	40
Figure 13. Plot between Σ PAHs and Σ PAH _{carc.} in ginkgo at each site.	40
Figure 14. PAHs cross plot for the ratio of (a)AnT/PhA vs. FluA/(FluA+Pyr), (b)InP/(InP+BghiP) vs. FluA/(FluA+Pyr) in soil.	43
Figure 15. PAHs cross plot for the ratio of (a)AnT/PhA vs. FluA/(FluA+Pyr), (b)InP/(InP+BghiP) vs. FluA/(FluA+Pyr) in ginkgo.	44

A study of contamination characteristics of PAHs in soil and ginkgo at Busan

Kwang-Ok Yun

*Department of Earth Science Education, Graduate School of
Education,
Pukyong National University
Busan 608-737, Korea*

Abstract

Surface soil and ginkgo were sampled at 17 stations of Busan in October 2004. Samples were analyzed for the sixteen polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) including the six PAHs (IARC probable and possible human carcinogens) using gas chromatography/mass spectrometer (GC/MS). The PAHs were detected in all the soil and

gingko samples. Total concentrations of PAHs in soil and gingko ranged from 848 to 10,971 ng/g dry weight, 123 to 745 ng/g dry weight, respectively. 6 PAHs concentration in soil and gingko sample varied from 78 to 3,016 ng/g dry weight, 0 to 52 ng/g dry weight, respectively. These levels in surface soils from studied stations were higher than earlier data reported from the Korean areas and other countries.

A weak positive correlation between concentration of Σ PAHs and total organic carbon (TOC) was observed in soils ($R^2=0.6629$).

The correlation between concentration of Σ PAHs and Σ PAHcarc appeared significant ($R^2=0.6398$) in soil, but didn't appeared significant ($R^2=0.0691$) in ginko.

Special PAH compound ratios, such as Anthracene/Phenanthrene and Fluoranthene/(Fluoranthene+Pyrene), Indeno(1,2,3-c,d)pyrene/(Indeno[1,2,3-c,d]pyrene+Benzo[g,h,i]perylene) and Fluroanthenc/(Fluoranthene+Pyrene) were used to identify the origin of PAH contamination in the studied soil and gingko.

The result suggested that the combustion process such as motor vehicle exhaust was the dominant source of PAHs in Busan.

I. 서론

1. 연구배경

최근 국제적인 환경 문제로 지적이 되고 있는 잔류성유기오염물질 (persistent organic pollutants, POPs)은 독성 (toxic), 생체축적성 (bioaccumulative), 잔류성 (persistent) 및 장거리이동성 (long Range Transfer) 등의 물리·화학적 특성으로 인간을 비롯한 생태계에 생식작용, 성장, 면역기능 저하, 암의 유발 등 위해성이 큰 물질로 보고되고 있다 (Govers et al., 1998; Khim et al., 1999; UNEP, 2001). 현재 UNEP에 서는 aldrin, chlordane, dichlorodiphenyl trichloroethane (DDT), dieldrin, endrin, heptachlor, mirex, toxapene, Hexachlorobenzene (HCB) polychlorinated dibenzo-para(*p*) dioxins (PCDDs), polychlorinated dibenzofurans (PCDFs), polychlorinated biphenyls (PCBs)과 같은 농약류와 비의도적으로 생산되는 부산물 12종을 POPs로 지정하고 있으며, 다환방향족탄화수소 (Polycyclic Aromatic Hydrocarbons, PAHs)는 머지않아 UNEP의 규제대상물질로 선정될 가능성이 가장 큰 물질이다 (조규탁 등, 2000).

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 PAHcarc.)로 지정되고 있다 (IARC, 1989).

이러한 PAHs의 발생원은 매우 다양하며 모든 탄소화합물의 연소과정에서 나타날 수 있다. 대표적인 발생원으로 석탄, 석유와 같은 화석연료를 사용하는 가정 난방, 발전소와 같은 각종 산업시설, 알루미늄 제련공정, 코크스와 아스팔트 제조공정, 목재보존시설, 산불, 소각장, 식품의 조리, 담배 연기 등의 불완전 연소과정이 지적되고 있으며, 특히 자동차의 배기가스가 주요 발생원 중의 하나로 보고되고 있다. (Beak et al., 1991; Alcock et al., 1996; Brzuzy et al., 1996; Tremolada et al., 1996; Terzi and Samara, 2005).

이와 같이 다양한 발생원으로부터 대기 중으로 배출되어진 PAHs는 입자상과 가스상으로 존재하며, 입자상 성분이 부유분진과 흡착하여 장거리 수송을 통해 이동하거나 자유낙하, 강우 등에 의한 건·습식 침적 과정 (dry and wet deposition process) 또는 가스상 성분의 침착을 통해 토양이나 식생 등으로 축적된다 (Keiichi et al., 1992; Tysklind et al., 1993; Tremolada et al., 1996).

PAHs, PCDDs/DFs, PCBs와 같은 반휘발성 화합물(semi-volatile organic compounds, SOCs)의 식물의 이동 경로는 매우 다양하며 그 중 토양에서의 휘발된 가스상 성분이 식물잎의 지질에 노출될 수 있고 또한 대기 중에 존재하는 SOCs의 건·습식 침착에 의해 식물로 침착될 수 있다 (Trapp and Matties, 1997).

토양 중 PCDDs/DFs의 휘발 실험을 통해 식물이 지표면에 접해 있거나, 오염이 심한 토양을 제외하고는 토양에 의한 영향은 매우 작았으며, 대기 중에 존재하는 가스/입자상 SOCs의 식물로의 유입은 입자상 성분의 건·습식침착 보다는 가스상 성분의 침착이 중요한 경로라고 보고되고 있다 (Bacci et al., 1990a; Bacci et al., 1990b; Trapp and Matties, 1997).

즉, SOC's의 이동경로는 식물의 뿌리를 통해 흡입되는 양은 미약하며 대기중에서 식물잎의 지질층에 침착되므로 식물잎에 침착된 오염물질은 대기의 농도에 의존한다고 할 수 있으므로, 식물은 대기중 SOC's의 농도를 예측할 수 있는 바이오 모니터링 (bio-monitoring)이 가능하다 (김태욱 등, 2001).

본 연구에서는 부산지역을 주거지역, 교통 혼잡지역, 공업지역으로 구분하였으며, 토양과 가로수로 많이 분포되어 있는 활엽수인 은행나무잎을 대기 중 PAH's의 passive sampler로 이용하여 PAH's의 농도 및 분포특성 등을 조사하였다. 또한, 지역적 오염특성의 파악을 위하여 대기 침적에 의한 토양오염과 대기에서의 침적을 포함한 대기 오염의 수준을 장기간의 평균적인 평가방법으로서 식생을 지표로 한 평가의 가능성을 검토하여 SOC's 물질에 의한 환경오염관리의 기초 자료를 축적하고, 또한 환경 오염에 대한 평가를 용이하게 할 수 있는 방법의 하나로서 환경교육 부분의 현장조사를 위한 환경과 자연과학 교육의 자료로서 활용해 나가기 위한 기초 자료의 제공과 축적에 목적을 두고 있다.

2. 이론적 고찰

2.1 PAHs의 물리·화학적 성질

PAHs는 두개 이상의 방향족 고리가 연결된(fused) 다고리 형태의 탄화수소를 말하며, 탄소이외의 원소가 포함되어 있을 때는 다환방향족화합물(polycyclic aromatic compounds, PACs)이라 한다. PAHs의 물리·화학적 성질은 짝으로 결합된(conjugated) α -전자 시스템에 의해서 주로 결정되어지며, 상온에서 모든 PAHs는 고상이다. 이 PAHs의 일반적인 특성은 고비점, 고융점, 증기압이 낮으며 특히, 분자량 증가에 따라 매우 낮은 물에 대한 용해도를 나타내나, 많은 종류의 유기 용매에는 잘 용해된다. PAHs는 분자의 크기 및 분자량으로 보아 높은 끓는점을 가지게 되는데 예를 들어 2-고리화합물인 나프탈렌의 끓는점은 218°C이고, 3-고리화합물인 페난트렌은 340°C이다.

또한, PAHs는 탄소와 수소의 비율이 커질수록 화학적으로 안정하며, 이러한 안정성은 벤젠고리가 밀집된 형태에서 나타난다. 그러나 벤젠고리가 직선 형태로 배열된 경우에는 분자량이 증가할수록 화학적으로 불안정하다. 또한 탄소 중 비틀어진(staggered) 위치의 탄소가 화학적으로 약한 이중결합을 하고 있어 반응성이 크다. PAHs의 열역학적인 안정성은 불완전한 연소를 야기 시키는데 PAHs의 종류에 따라 열역학적 안정성이 다소 다르며 불완전 연소 시 화학 중간체로서 만들어지기도 한다.

PAHs는 화합물의 종류에 따라 입자 또는 기체 상태로 존재하면서 두 상간에 서로 분배되는 관계에 있다. 입자상과 기체상에 분배하는 정도는

주위의 온도, 습도, 분자의 형태 등 여러 가지 조건에 의존한다. 또한 PAHs는 증기압이 증가하면 기체 상태로 존재하기 때문에 PAHs의 시료를 채취할 경우 압력의 변화에 의해 채취시간 동안 여과지로부터 증발되기도 한다. 그러나 이러한 증발 현상은 10^{-4} kPa이하에서 PAHs의 분배에 영향을 주지 않는 것으로 알려져 있다.

또한 PAHs는 화학적으로 불활성 화합물이며, 그들이 반응할 때 친전자성 치환 (electrophilic substitution)이나 첨가 (addition) 등 두 형태의 반응으로 진행되고, 대기시료 채취 시 PAHs는 광분해 및 질소산화물, 질산, 황산화물, 황산, 오존 및 수산화 라디칼 (radical)과의 반응으로 손실이 발생한다.

16종의 PAHs standards (EPA Method 610)의 물리·화학적 특성을 Table 1에 나타내었다.

Table 1. The physical and chemical properties of PAHs

(Ming-Yen wey et al., 1998)

Compound	Abbreviation	Chemical Formula	Molecular Weight	Melting Point (°C)	Boiling Point (°C)	Vapor Pressure (mmHg, 25°C)	Structure
Naphthalene	Nap	C ₁₀ H ₈	128.16	80	218	7.1×10 ⁻²	
Acenaphthylene	AcPy	C ₁₂ H ₈	152.20	93	275	6.7×10 ⁻³	
Acenaphthene	AcP	C ₁₂ H ₁₀	154.21	96	279	2.2×10 ⁻³	
Fluorene	Flu	C ₁₃ H ₁₀	166.22	117	295	6.0×10 ⁻⁴	
Phenanthrene	PhA	C ₁₄ H ₁₀	178.22	100	340	1.2×10 ⁻⁴	
Anthracene	AnT	C ₁₄ H ₁₀	178.22	218	342	6.0×10 ⁻⁶	
Fluoranthene	FluA	C ₁₆ H ₁₀	202.26	110	393	9.2×10 ⁻⁶	
Pyrene	Pyr	C ₁₆ H ₁₀	202.26	156	404	4.5×10 ⁻⁶	
Benzo(a)anthracene	B(a)A	C ₁₈ H ₁₂	228.29	159	435	2.1×10 ⁻⁷	
Chrysene	Chr	C ₁₈ H ₁₂	228.29	256	448	6.4×10 ⁻⁹	
Benzo(b)fluoranthene	B(b)F	C ₂₀ H ₁₂	252.32	168	393	N.R.	
Benzo(k)fluoranthene	B(k)F	C ₂₀ H ₁₂	252.32	217	480	9.6×10 ⁻¹¹	
Benzo(a)pyrene	B(a)P	C ₂₀ H ₁₂	252.32	177	496	5.6×10 ⁻⁹	
Indeno(1,2,3-c,d)pyrene	InP	C ₂₂ H ₁₂	276.34	162	534	N.R.	
Dibenzo(a,h)anthracene	DbA	C ₂₂ H ₁₄	278.35	262	535	N.R.	
Benzo(g,h,i)perylene	BghiP	C ₂₂ H ₁₂	276.34	273	542	1.01×10 ⁻¹⁰	

NR : Not reported.

2.2 PAHs의 인체 위해성

2.2.1 발암성

위해성의 확인 평가를 위해 특정오염물질의 발암등급을 분류하기도 하는데 대표적인 분류 체계로서 IARC (International Agency on Cancer Research) 체계 및 U.S. EPA 체계가 있다 (IARC,1984; IARC, 1985; IARC1987; Tomes plus, 1998-1999). 이들 중 발암성의 증거에 비중을 두고 있는 US EPA의 분류는 5가지 그룹으로 Group A~E까지 분류하고 있으며 Group B는 B1, B2의 부그룹을 갖는다. 분류 기준으로 A는 확인된 인체 발암물질 (human carcinogen), B는 유력한 인체발암물질 (probable human carcinogen), C는 가능한 인체발암물질 (possible human carcinogen) D는 인체발암물질로 분류할 수 없는 물질 (not classifiable as to human carcinogen), E는 인체 비발암성 물질 (evidence of non-carcinogen for human)로 구분되며 Group B중 B1은 역학연구에서 발암성의 제한된 증거를 갖는 물질이며, B2는 동물 발암성의 충분한 증거가 있는 물질로서 인체에 대한 불충분하거나 증거 및 자료가 없는 물질을 말한다.

또한, IARC체계는 US. EPA체계 보다 앞서 사용되었던 것으로 현재 사용되고 있는 IARC체계는 이와 매우 유사하다. Group 1은 인체발암물질 (carcinogenic to humans), Group 2A는 유력한 인체발암물질 (probably carcinogenic to humans), Group 2B는 가능한 인체발암물질 (Possibly carcinogenic to humans), Group 3은 인체발암물질로 분류할 수 없는 물질 (not classifiable as to its human), Group 4는 유력하지 않은 인체발암성 물질 (probably not carcinogenic to humans)로 구분하고 있다. 환경 중으로 배출되는 PAHs 화합물들의 IARC 분류를 Table

2에 나타내었다.

PAHs 중 대표적인 발암물질인 Benzo(a)pyrene는 거의 모든 동물 중에서 발암성을 나타낸다. 이와 관련된 역학 자료는 충분치 않지만 동물실험 중 3주간 Benzo(a)pyrene에 노출된 사람에게 피부암이 발견되었고, 피폭적 혹은 환경 중 오염 (담배연기, 석탄타르 Pitch)으로 Benzo(a)pyrene에 노출된 집단에서 폐, 피부, 음낭 등에 암발생이 증가됨이 보고된 바 있다 (IAPC, 1972).

PAHs 중 일부 물질은 발암성을 나타내며 (weight-of-evidence classification: B2, IRIS), 대표적 발암물질인 Benzo(a)pyrene의 발암성에 대한 동물자료는 Table 3과 같다.

Benzo(a)pyrene은 PAHs 중 단독으로 암을 발생시키는 대표적 물질로 mice, rats, hamsters, guinea pigs, rabbits, monkeys 등 거의 모든 동물 실험에서 가능한 모든 경로를 통해 암을 발생시키는데, 각 경로별로 낮은 농도에서도 암 발생이 관찰되었다 (inhalation 9.5mg/m³; skin 1.7μg/day; oral 5.2mg/kg/day; skin injection 0.062mg). Benzo(a)pyrene의 표적이 되는 주된 장기는 피부와 폐로, 식이 중 투여로 소화기계 상부암이 관찰되며, 간장과 신장암의 관찰은 드물게 보고되고 있다. 피부암의 경우 rats, rabbits, guinea pigs 등의 동물실험에서 관찰되며, mice에서 가장 민감하게 나타나는 것으로 알려지고 있다 (CHEMINFO, 1996). U.S. EPA (1994)의 자료에 따르면, hamster를 이용한 Benzo(a)pyrene의 호흡 노출에서 호흡기계와 함께 소화기계에서도 용량에 따른 종양의 발생이 관찰되었고, 일부 mice를 이용한 Benzo(a)pyrene의 식이 중 투여에서, 투여량에 비례하여 위장 상부암이 관찰되었다 (IRIS, 1994). 이러한 물질 중 벤조(a) 피렌은 자동차의 연료 부산물로 다량 배출되고 있어 대표적인 PAH로 다루어지고 있다.

Table 2. Classification within carcinogenic for PAHs(IARC)

Group	Item
Class 2A (probable human carcinogen)	<i>Benzo(a)anthracene</i> <i>Benzo(a)pyrene</i> <i>Dibenzo(a,h)anthracene</i>
Class 2B (possible human carcinogen)	<i>Benzo(b)fluoranthene</i> <i>Benzo(k)fluoranthene</i> Dibenzo(a,e)pyrene <i>Indeno(1,2,3-cd)pyrene</i>
Class 3 (unclassifiable as to carcinogenicity to human)	Chrysene Dibenzo(a,c)anthracene
Co-carcinogenic PAHs	Pyrene Fluoranthene Benzo(e)pyrene Benzo(ghi)perylene
Salmonella typhimurium Ta 100균주(菌株)	2-methanthracene Perylene Benzo(b)chrysene

Table 3. Cancer incidence data for Benzo(a)pyrene

Source	Experimental design			Cancer Incidence	
	Species	Routes	Tumor site	Dose	Response
Neal and Rigdon 1967	mice	gavage	forestomach	20 ppm	1 / 23
				30	0 / 37
				40	1 / 40
				45	4 / 40
				50	23 / 34
				100	19 / 23
				250	66 / 73
Brune et al. 1981	rats	gavage	forestomach esophagus laynx	Untreated	3 / 64(129)
				0 mg/kg	6 / 64(102)
				6	13 / 64(112)
				18	26 / 64(113)
				39	14 / 64(87)
Thyssen et al. 1981	hamster	inhalation	respiratory tract	0 mg/m ³	0 / 27
				2.2	0 / 27
				9.5	9 / 26
				46.5	13 / 25
			digestion tract	0 mg/m ³	0 / 27
				2.2	0 / 27
				9.5	7 / 26
				46.5	14 / 25

입자상 물질에서 추출된 용해성 유기화합물 (soluble organic fraction, SOF)은 발암성 물질을 포함하는 PAH 화합물을 다량 포함하고 있다. PAHs는 미량으로도 암을 유발시킬 수 있는 발암물질이거나 돌연변이원성을 가진 물질이다. 휘발유나 경유와 같은 자동차의 연료나 배출가스에 다량 포함되어 있다. 특히 경유자동차의 PM등에 흡착되어 대기 중에서 인체에 흡입될 수 있다. 이 물질은 공기역학적 직경이 $2.5\mu\text{m}$ 미만의 입자상 물질로서 공기 중에 방출된다.

2.2.2 PAHs의 독성 기전

PAHs는 생체 내에서 대사될 때 일부 물질의 특정구조로 인해 생성되는 중간물질인 diol epoxide의 이성질체가 PAHs 독성의 원인물질로 알려져 있고, 특히 Benzo(a)pyrene 대사물질인 7,8-diol-9,10-epoxide은 PAHs 대사물질 중 가장 독성이 강한 것으로 보고되고 있다 (Ushar, 1989). PAHs는 생체 내에서 접합 (conjugation)이나 산화 (oxidation)의 과정을 거쳐 강한 극성의 유도체로 대사되어 뇨, 변으로 배설 된다 (Falkemnd, 1963). 그 첫 단계로 Cytochrom P-450의 의존성 (mixed function oxidation)에 의한 산화로 epoxide 혹은 arene oxide를 형성한다. 불안정한 상태인 arene oxide는 3가지의 기전으로 진행하는데, Phenol로 전환하거나, 효소인 epoxide hydrolase 작용으로 dihydroxydihydro compound(diols)를 형성한다. 다음은 glutathione-S-transferase (GST)효소군의 영향 또는 자체적으로 서서히 일어나는 기전인 glutathion과의 conjugation이다. 이 GST conjugates는 mercapturic acid의 수용성 전구물질로서 대체로 체내 기전 물질로 대사되며, 앞의 phenols와 diols는 각각 UDP glucuronyl transferase (UDPGT)에 의해 glucuronic acid로 conjugation되거나, sulfo-transferase에 의한 sulfation

과정을 거쳐서 수용성 대사물질로 전환 된다 (Dipple, et al., 1984). 이 과정에서 7-hydroxy-methyl benzo(a)anthracene의 sulfate ester들과 같은 일부 sulfate conjugate들은 bacterial system에서 돌연변이의 원인이 되기도 한다 (Watabe et al., 1986). Dihydrodiols와 phenols의 또 다른 기전으로 oxidation에 의한 multiple hydroxylated 유도체들 (tridiols, tetrols)의 형성이 있다 (Gelboin & Ts's, 1981). 이때 이들 물질 형성의 전 단계에서 발암성 대사체인 "bay-region diol-epoxide"가 중간물질로 생성되는데, 이 물질이 세포내 거대분자인 단백질, RNA, DNA 등과 상호작용하므로 세포독성과 culture에서의 세포 돌연변이, 동물에서의 종양을 유발시키게 된다 (Harvey, 1985; Thakker et al., 1985).

2.2.3 급성독성

식물에 Benzo(a)pyrene을 1000ppm농도로 노출시켰을 때. 성장 저하가 보고되고 있다 (CHEMINFO, 1996). 복강 내에 Benzo(a)pyrene을 투여했을 때, mice에서 25.mg/kg, 피하투하의 경우 rats에서 50mg/kg의 LD₅₀ 값이 알려지고 있다 (CHEMINFO, 1996).

2.2.4 만성독성

PAHs에 장기간 노출되면 인간의 혈액에 영향을 미치는 것으로 보고되었고, 그 밖의 실험동물에서도 다른 기관에 영향을 미치는 것으로 보고되었다 (ACGHI, 1991). 여러 가지의 mice를 대상으로 6개월간 식이 중 Benzo(a)pyrene 120mg/kg/day를 투여한 결과 한 종의 mice만이 체중 감소 및 골수의 기능저하 (aplastic anemia, pancytopenia)를 보이며 4주안에 사망하였고, 나머지 종에서는 어떤 영향도 관찰되지 않았다 (Rubinson, 1975). 일부 피부질환자를 대상으로 한 연구에서는 1%

Benzo(a)pyrene용액을 매일 기존 질환이 있는 피부에 적용시켰을 때, 4개월 내에 redness, 색소침착 (pigmentation) 및 피부암 발현 증세가 나타나기 시작했으나, 약물 투여를 중단한 지 2~3개월 만에 다시 회복되었다 (Cotini et al., 1939). 그 외, 작업장에서 계속적으로 PAHs가 함유된 물질에 피부가 노출된 경우 pigmentation과 알러지가 알려지고 있다 (NAS, 1983).

2.2.5 태아독성과 최기형성

Benzo(a)pyrene의 태반 전이는 경구와 정맥주사에 의한 경우 rats와 mice에서 보고되고 있다. 이때, 용량이나 종간 차이는 있으나 태아독성과 최기형성이 관찰되었다. mice에서 임신 7~16일 기간 중에 Benzo(a)pyrene 10mg/kg/day를 경구 투여한 실험에서 태아의 체중감소 및 생식선의 발달저하가 나타났으며 (Mackenzie et al., 1981), 다른 실험에서도 Benzo(a)pyrene의 경구투여는 몇 종의 rats와 mice에서 유산과 기형 등을 유발시키는 것으로 보고되고 있다 (Legavernarend et al., 1984).

2.2.6 생식독성

mice에 Benzo(a)pyrene의 경구 투여한 실험에서 번식능력저하(태아수 감소, 불임기간의 연장)가 나타난다. 임신 7~16일 기간에 용량을 달리하여 Benzo(a)pyrene (10, 40, 160mg/kg/day)을 경구 투여했을 때, Benzo(a)pyrene 10mg/kg/day 적용군의 경우 다음세대의 생식능력과 번식력이 암·수 모두 감소하였고, Benzo(a)pyrene 40mg/kg/day 적용군의 다음세대는 거의 대부분이 불임상태임이 보고되고 있다 (Mackenzie et al., 1981).

2.2.7 돌연변이원성

Jerina 등 (1978)에 의하면, Benzo(a)pyrene, Benzo(a)anthracene, Chrysene, Dibenzo(a,h)anthracene, Phenanthrene 등 “bay-region”구조를 지닌 물질에서 돌연변이원성을 나타내는 독성적 특징을 갖게 되었다고 한다. 특히, Benzo(a)pyrene은 여러 가지 단기 실험에서도 DNA binding, DNA repair, sister chromatid exchange (SCE), chromosomal aberration 등이 보고되고 있다 (Osbron et al., 1987). 확실한 돌연변이원성을 나타내는 주로 발암성 물질로 분류된 PAHs 의 화합물의 물질별로 Table 4에 나타내었다.

Table 4. Mutagenicity of PAHs

PAHs	Mutagenicity
Benzo(a)pyrene	<ul style="list-style-type: none"> • DNA damage, reverse and forward mutation in prokaryotic assays • Mammalian cell culture assay <ul style="list-style-type: none"> - DNA damage, forward mutation, chromosomal effects, cell transformation
Benzo(a)anthracene	<ul style="list-style-type: none"> • Mutation in bacterial and in mammalian cells • Transformed mammalian cells in culture <ul style="list-style-type: none"> - surian hamster embryo cell, mouse prostate C3HG23 cell • Forward mutation in Chinese hamster cell, V76 cells, mouse lymphoma L5178Y cells, and rat liver epithelial cell
Benzo(b)fluoranthene	<ul style="list-style-type: none"> • Positive results for mutation in Salmonella typhimurium TA98 • Negative results in Salmonella typhimurium TA100
Benzo(k)fluoranthene	<ul style="list-style-type: none"> • Reverse mutation in S. typhimurium TA100 and TA98
Dibenzo(a,h)anthracene	<ul style="list-style-type: none"> • DNA damage and mutagenicity in bacteria <ul style="list-style-type: none"> - reverse mutation in Salmonella typhimurium strains TA100 and TA98 - forward mutation in strain TM677 • DNA damage, mutagenicity and cell transformation in mammalian cell
Indeno(1,2,3)pyrene	<ul style="list-style-type: none"> • Reverse mutation assay in Salmonella typhimurium TA100 and TA98
Benzo(g,h,i)perylene	<ul style="list-style-type: none"> • DNA damage in chinese hamster ovary cells • Reverse mutation in Salmonella typhimurium
Chrysene	<ul style="list-style-type: none"> • Chromosomal abnormalities in hamsters and mouse germ cell • Bacterial gene mutation and transformed mammalian cells

2.3 PAHs의 배출원

19세기 후반, 석유정제공장 그리고 석탄정제 공장에 근무하는 근로자들에 대한 피부암의 높은 유병률이 보고되면서, PAHs 화합물에 대한 관심이 고조되기 시작했다.

PAHs가 환경 중으로 배출되는 발생원을 Table 5에 나타내었다.

Table 5. Environmental source of PAHs

Primary Source	Secondary Source
<ul style="list-style-type: none"> · Incomplete combustion of Petroleum, wood, coal, and synthetic chemicals · Gas manufacturing plants · Wood treatment plants using creosote · Coal-fired electric generating plants · Municipal trash incinerators · Asphalt, coal tar and production plant · Vehicle exhaust · Coking and aluminum plant · Cooked food with charcoal-grilling and charring · Open burning 	<ul style="list-style-type: none"> · Heavy oils containing PAH · Food containing PAH (cereals, vegetables, fruit, meats, beverages, chewing tobacco)

PAHs의 화합물은 휘발유, 쓰레기, 목재류 등이 연소될 때 발생되며, 담배 연기와 매연 등에서도 검출되고 있다 (Wild et al., 1992).

이 화합물은 대기 중에서 먼지입자와 쉽게 결합하여 수질 및 토양으로 전달된다. PAHs 화합물의 형성은 석탄, 목재, 유류 등 연료로 쓰여지는 탄화수소의 열분해(500~800℃) 과정 중 reactive free radical의 생성에 의해 진행되는데 부분적으로 응축된 방향족 화합물들을 형성하기 위하여

빠르게 결합하게 된다 (Badger, 1962).

최근에는 고온에서 숯을 이용하여 식품을 구울 때나, 음식물이 타는 과정 중에 PAHs 화합물이 발생하는 것 이외에, PAHs 화합물로 오염된 토양에서 재배된 식품들 즉, 곡식, 채소, 과일들과 오염된 식물들을 섭취한 동물들의 육질, 그리고 오염된 채소나 야채로 만들어진 식·음료들에서도 PAHs 화합물이 검출되고 있으며, coal tar를 함유하고 있는 삼푸, 생활용품 등에서도 검출되고 있다 (ATSDR, 1990).

2.4 환경에서의 이동, 분포 및 전환

다양한 분포 및 전환과정을 통해 개개의 다환방향족탄화수소 및 혼합물의 거동이 결정되는데, 물과 대기, 물과 퇴적물, 물과 생물 간의 분배가 가장 중요한 분포 과정이다. PAHs는 물에 대한 용해도가 낮은 소수성으로, 물에 대한 친화도는 매우 낮다. 그러나 대부분 대기를 경유하여 환경중으로 배출됨에도 불구하고, 많은 농도가 낮은 헨리상수로 인하여 수계에서 검출된다. 유기용매에 대한 PAHs의 친화도가 물보다 크므로, 옥탄올과 같은 유기용매와의 분배계수가 물에 대한 분배계수보다 크다. 퇴적물이나 토양, 생물상의 유기성분에 대한 친화도가 크므로, PAHs는 물이나 퇴적물에 서식하는 생물체 및 그들의 먹이에 축적된다. 물벼룩 및 연체동물의 PAHs의 축적은 옥탄올-물분배계수(K_{ow})와 정의 상관관계가 나타나나, PAHs를 대사 할 수 있는 어류나 조류에서는 농도와 K_{ow} 간 상관관계가 없는 것으로 알려져 있다. 먹이사슬을 통한 PAHs의 생물농축 과정은 수계에서 관찰되지 않았는데, 이는 대부분의 생물체가 PAHs에 대해 잠재적으로 높은 생물 전환력 (biotransformation)을 지니

고 있기 때문이다. PAHs는 광분해, 미생물에 의한 생분해 및 고등생물체의 대사과정에 의해 분해되나, 화학적으로 안정하고 반응성 그룹이 없기 때문에 가수분해는 일어나지 않는다. PAHs의 생분해는 몇 가지 표준시험법을 이용하여 측정할 수 있으며, 일반적으로, 호기성 조건 (acrobic)에서 생분해되며, 분해율은 방향족고리의 수에 따라 급격히 감소하나, 혐기성 조건 (anaerobic)에서는 분해가 아주 느리다. PAHs는 $\text{OH}\cdot$, $\text{NO}_3\cdot$, $\text{O}_3\cdot$ 와 같은 민감한 라디칼이 존재하는 물이나 대기 중에서 광산화 된다. 실험조건하에서, 대기 중 $\text{OH}\cdot$ 라디칼과의 반응의 반감기는 약 1일인 반면에, $\text{NO}_3\cdot$, $\text{O}_3\cdot$ 와의 반응은 보통 훨씬 낮은 속도상수를 갖는다. 환경 중 탄소 입자의 고분자 PAHs의 흡착은 $\text{OH}\cdot$ 라디칼과의 반응을 안정화 할 것이다. 두개에서 네 개의 고리를 가진 PAHs의 반응은 증기상태에서 주로 발생하며, $\text{NO}_3\cdot$ 와 반응하여 변이원성 물질로 알려진 니트로·PAHs를 생성한다. 일부 PAH의 광산화반응은 공기보다 물에서 더욱 빠르다 (Juan et al., 1997; Doug et al., 1997; 옥 등, 1998; 김 등, 2001).

II. 실험방법

1. 시료채취

본 연구는 부산지역의 토양과 식생 (은행잎) 중의 PAHs 농도와 분포 특성을 조사하여 부산지역의 토양환경과 식생을 이용한 간접적인 대기환경의 오염 실태를 조사하기 위한 기초 연구로 실시되었다.

본 연구의 시료 채취는 2004년 10월에 실시하였으며, 시료 채취 지점은 부산지역을 주거지역 (R), 교통혼합지역(T), 공업지역(I)으로 구분하였으며, 교통혼합지역(T)은 다시 교차로(TI)와 교차로 주변 주거지역(TR)으로 구분하여 총 17지점에서 토양과 은행잎 시료를 채취하였다. 본 연구의 시료 채취지점을 Table 6과 Figure 1에 각각 나타내었다.

Table 6. Classification of sampling site for soil and gingko sample

Groups	Sample lable	N	
Residential area (R)	R1 ~ R3	3	
Traffic area (T)	Intersection(TI)	TI1 ~ TI5	5
	Residential(TR)	TR1 ~ TR5	5
Industrial area (I)	I1 ~ I4	4	

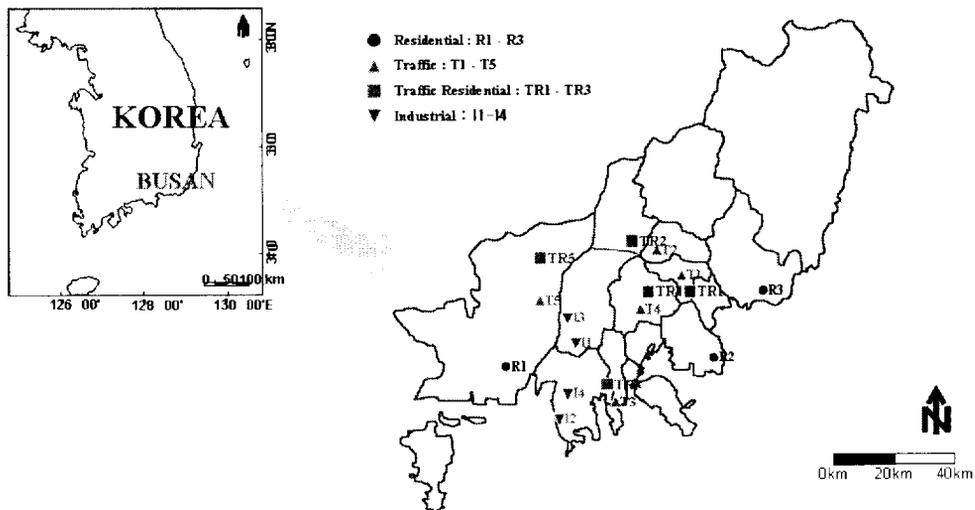


Figure 1. Map showing the sampling stations in Busan, Korea. R, T, TR and I indicate the characterization of sampling station.

2. PAHs의 분석방법

2.1 시료의 전처리 및 정제방법

PAHs의 분석을 위한 시료의 전처리 및 정제방법에 대하여 옥 등 (1998)의 방법을 근거로 하여 실시하였다.

토양 시료는 각 조사 지역에서의 표층토양을 30×30×5cm의 크기로 채취하여 알루미늄 호일로 감싸 차광한 후, 폴리에틸렌 재질의 지퍼 팩으로 밀봉하여 즉시 실험실로 옮겨 동결건조 하였다.

건조된 시료는 나무와 풀, 돌맹이 등의 조대물질을 제거한 후 막자사발을 이용하여 분쇄하였으며, 분쇄한 시료는 2mm 체로 걸러 시료 입자의 크기가 균일화 되도록 하였다.

균일화한 시료를 20 g 분취하여 분석용 시료로 사용하였으며, 분취한 시료는 속실렛 추출 장치를 이용하여 톨루엔 200 mL (Ultra residue analysis, J.T. Baker)로 16시간 추출하였다. 추출된 시료는 회전증발농축기 (Rotrary evaporator, Eyela, N-N형)를 이용하여 약 10 mL까지 농축하였으며, 이 중 1 mL는 PAHs 분석에 사용하였다.

각 조사 지역에서 채취한 은행잎 시료는 알루미늄 호일로 감싸 차광한 후, 폴리에틸렌 재질의 지퍼 팩으로 밀봉하여 즉시 실험실로 옮겨 동결건조 하였다.

건조된 시료 중 잎 부분만을 0.2×0.2cm로 잘라 60 g을 분취하여 분석용 시료로 사용하였으며, 분취한 시료는 속실렛 추출 장치를 이용하여 톨루엔 600 mL (Ultra residue analysis, J.T. Baker)로 16시간 동안 추출하였다. 추출이 끝난 시료는 은행잎에 존재하는 염록소 (Chloropy11)와 같은 방해물질을 제거하기 위해 유리깔대기의 밑 부분에 톨루엔으로 미리 세정한 탈지면으로 막은 후 무활성 실리카겔 (Merck, 70-230mesh,

중성)을 시료에 따라 50~100 g 정도를 채운 후 필터링하였다. 시료의 필터링이 끝난 후 톨루엔 50~100 mL 이상으로 다시 한번 용출하였다. 용출된 시료는 회전증발농축기 (Rotrary evaporator, Eyela, N-N형)를 이용하여 약 10 mL까지 농축하였으며, 이 중 1 mL를 PAHs 분석에 사용하였다.

시료 정제를 위해 분취한 토양과 은행잎 시료는 n-헥산으로 10 mL 표 선한 후 Figure 2의 활성 실리카겔 칼럼 크로마토그래피 (Activated silica gel column chromatography:70-230 mesh, 중성, Merck)를 통과시켜 정제하였다.

시료의 용출은 첫 번째 분획으로 n-헥산 6 mL, 두 번째 분획은 10% CH₂Cl₂/n-헥산 50 mL로 용출시켰으며, 두 번째 분획을 받아 회전증발농축기로 농축한 후 질소가스로 농축하여 최종 농축량 50 uL를 분석용 시료로 하였다.

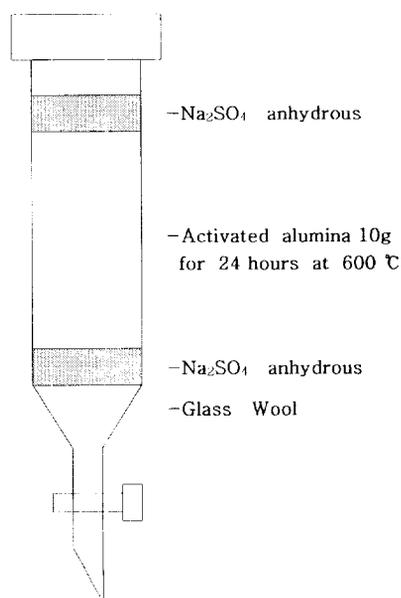


Figure 2. Activated silica gel column chromatography for PAHs analysis.

2.2 기기분석조건 및 방법

본 연구에 사용된 기기는 기체크로마토그래피/질량분석계 (GC/MSD, Shimadzu GC/MS-QP2010)이며, 분리를 위해 사용된 모세관칼럼은 HP-5MS (30 m × 0.32 mm × 0.25 μm)를 사용하였다. 16종 PAHs에 대한 GC/MS 분석조건을 Table 7에 나타내었다.

Table 7. Analytical conditions of GC/MS for PAHs

Item	Conditions
GC/MS	Shimadzu GC/MS-QP2010
Column	HP-5MS (30 m x 0.32 mm x 0.25 μm)
Ion source temp.	200°C
Injector temp.	250°C
Carrier gas	He (1.75 mL/min)
Injection mode	Splitless
Ionization mode	EI mode
GC oven program	100°C (2min) → 8°C/min → 250°C (3min) → 10°C/min → 300°C (3min) → 10°C/min → 350°C (5.25min)

2.3 토양시료의 총유기탄소(TOC) 분석

토양의 PAHs 농도와 총유기탄소 (Total organic carbon, TOC)와의 상관관계를 알아보기 위해 각 지점별 토양 시료에 대해 TOC 분석을 하였다.

동결건조 후 균일화한 시료 0.1~0.2 g를 분석용 시료로 하였으며, Solid sample module로는 SSM-5000A을 사용하여, TOC-Vcph로 TOC를 분석하였다.

III. 결과 및 고찰

1. 토양 중 PAHs 농도 수준

본 연구는 부산시 토양 중 PAHs의 농도 수준 및 분포 특성을 조사하기 위하여 총 17개 지점에서 채취된 토양시료에 대하여 16종 PAHs (EPA 610)를 분석하였다.

채취된 모든 토양 시료에서 PAHs가 검출되었으며, 본 연구의 그룹별 토양 중 평균 PAHs 농도를 Figure 3에 나타내었다. 본 연구 지역의 토양에 대한 PAHs의 총 농도는 848~10,971 ng/g d.w.의 농도 범위를 가지며, 전체 평균 농도는 4,520 ng/g d.w.였다.

PAHs의 총 평균 농도는 교차로 지점 (TI) > 교차로 인접 주거지역 (TR) > 공단지역 (I) > 주거지역 (R) 순으로 나타나며, 그 농도 수준은 각각 6,753, 4,776, 3,341, 1,944 ng/g d.w. 순으로 나타났다. 교차로 지역이 주거 지역과 비교하면 3.4 배 높은 농도 수준의 결과를 나타내었다.

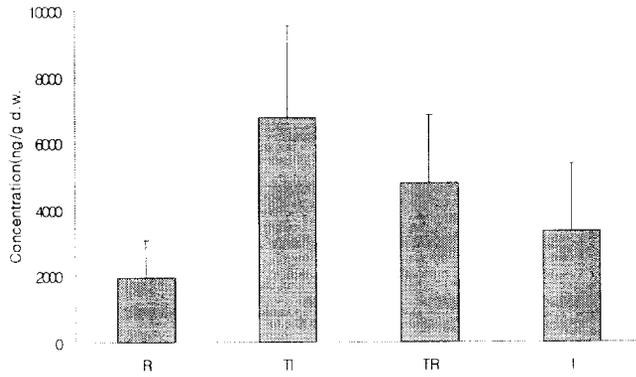


Figure 3. Average of PAHs total concentration in soil for each group.

각 그룹에 대한 지점별 농도를 Figure 4에 나타내었다.

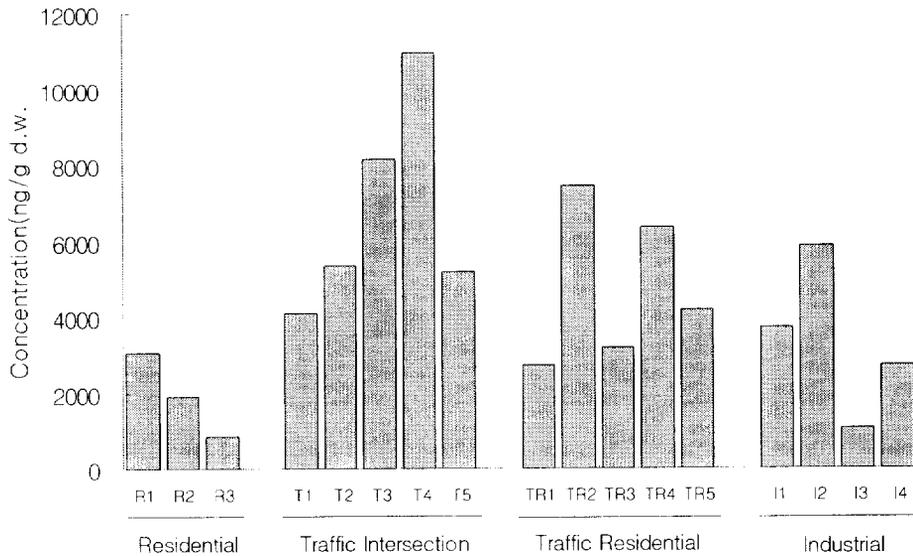


Figure 4. Total concentration of PAHs in soil for each site.

주거지역인 경우, 848~3067 ng/g d.w. 농도 범위로 명지동인 R1 지점이 가장 높게 나타났는데, 교차로는 4015~10971 ng/g d.w. 의 농도범위로 범내 교차로인 TI4 지점이 가장 높게 나타났다. 공단지역의 경우, I3 지점이 1059.3 ng/g d.w. 가장 낮게 조사되었는데, 이는 공단에 인접한 아파트 단지에서 시료를 채취한 결과라 사료된다.

Maliszewska-Kordybach (1996)의 PAHs에 대한 토양 오염도 분류표에 따르면, 대부분 지점에서 PAHs 농도가 1000 ng/g d.w. 이상을 나타내어 “Heavily contaminated”로 오염 수준이 높은 것으로 조사되었다.

이러한 토양 중의 PAHs 농도 분포는 일반적으로 유기물 함유량과 상관성이 높은 것으로 보고되고 있다 (Wilcke, 2000; Wilcke and Amelung, 2000; Tam et al., 2001; Ribes et al., 2003).

본 연구 지역에서 채취한 토양 중 PAHs 농도와 총유기탄소(TOC)의 상관관계를 조사하기 위하여 각 지점별 시료에 대해 TOC를 분석하였다. 토양 중 PAHs의 농도와 TOC와의 상관관계를 Figure 5와 6에 나타내었다. 토양 중 TOC 분석 결과, 0.7~6.8% 함유하고 있었으며, 토양 중 PAHs 농도와 TOC와의 상관관계는 $R^2=0.6629$ 값으로 약한 양의 상관관계를 나타내었다.

Tang et al. (2005)은 PAHs 농도와 TOC가 강한 양의 상관관계를 가져, TOC가 토양 중 PAHs 농도에 있어 중요한 요인으로 작용한다고 보고하였으며, Jones et al. (1989)은 TOC와 PAHs 농도 사이에 약한 양의 상관관계를 가진다고 보고하고 있다 (Zhang et al., 2005).

Zhang et al. (2005)의 연구 보고에서는 토양의 PAHs 농도와 TOC 농도와의 상관성이 거의 없는 것으로 나타났는데, 이는 상관관계가 각각 $R^2=0.754$, $R^2=0.735$ 값을 가지는 Kim et al.(1999)과 Yang(2000)의 연구 결과에서 나타나는 PAHs의 농도보다 상대적으로 낮은 PAHs 농도를 나

타낸 결과라고 설명하고 있다.

Simpson et al. (1996)은 PAHs의 농도가 2000 ug/kg 이상의 높은 농도 일 경우에만 PAHs와 TOC와의 상관성이 크다고 보고하고 있다.

따라서, 유기탄소량 하나만으로 다양한 샘플 지역에 대한 오염 정도를 설명하기에는 충분하지 않다고 판단되며, 상관계수에 따른 상관성에 대한 기준의 확립이 필요하다고 판단된다.

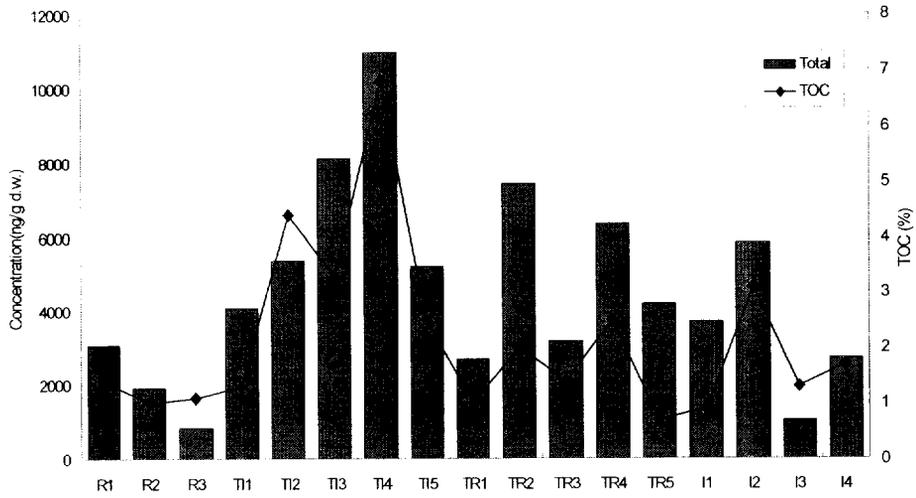


Figure 5. Correlation between total organic carbon(TOC) and total concentration of PAHs(Σ PAHs) in soil samples at each site.

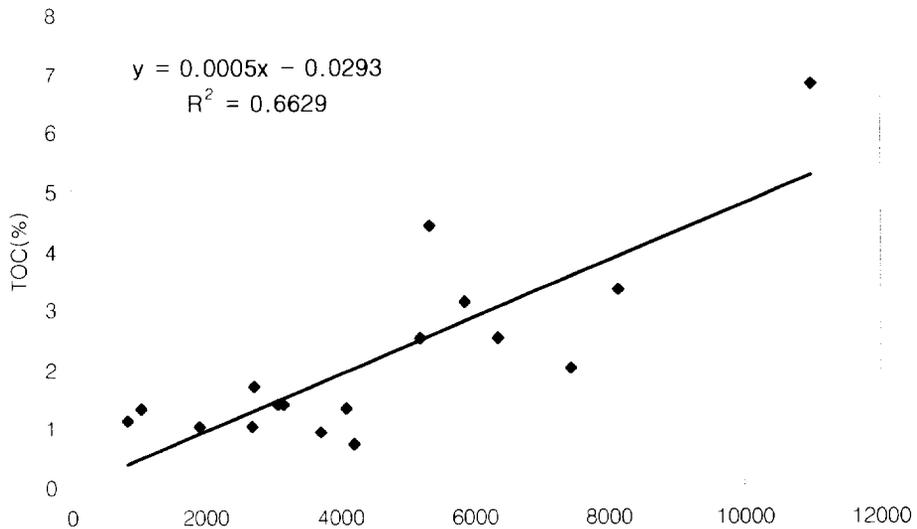


Figure 6. Plot of total PAHs concentration versus TOC for each site.

국내 및 외국의 토양 중 PAHs 농도 수준을 Figure 7과 Table 8에 비교하여 나타내었다.

본 연구에서 조사된 지역과 같은 지역에서 1997년 5월~6월, 1998년 5월~6월에 조사된 농도와 비교하면 교통 혼잡지역이 156~5927, 고정오염원 인접지역이 188~1411 ng/g d.w. 등으로 본 연구에서 조사된 농도보다 7-10배정도 낮은 결과를 나타내었다(옥 등, 1998). 이러한 결과는 6, 7년간에 걸쳐 그 동안 오염도가 더욱 증가한 것으로 판단된다.

본 연구 결과는 서울, 울산, 대구와 같은 국내의 다른 대도시 보다 높은 농도 범위를 나타내고 있으며, 에스토니아의 콘트라자베와 비슷한 농도 범위를 나타내고 있다.

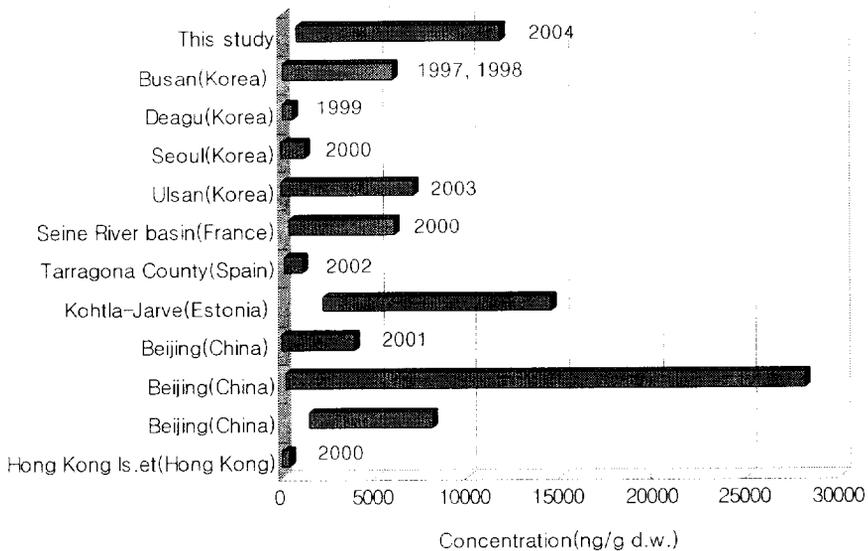


Figure 7. Comparison of PAHs conamination degree in Soil from Busan with different locations in the world.

Table 8. Comparison of PAHs contamination degree in soil from Busan with different locations in the world

Location (country)	Concentration (ng/g d.w.)	Sampling date	Sample (N)	PAHs (N)	Reference
Busan (Korea)	848-10971	2004. 10	17	16	This study
Ulsan (Korea)	124-7100	2003. 03	17	16	황 등 (2003)
Deagu (Korea)	83-513	1999. 10	9	16	김 등 (2001)
Changwon (Korea)	11-835	1999. 9	12	16	김 등 (2000)
Seoul (Korea)	15-1219	2000. 05	33	16	김 등 (2005)
Busan (Korea)	50-5930	1997. 05,06 1998. 05,06	24	16	옥 등 (1998)
Seine River basin (France)	450-5650	2000. 11	37	14	Massei et al. (2004)
Tarragona County (Spain)	112-1002	2002. 01	24	16	Nadal et al. (2004)
New Orleans (USA)	731-2927	-	38	16	Mialke et al. (2004)
Beijing (China)	16-3884	2001. 04	47	16	Ma et al. (2005)
Beijing (China)	219-27825	-	31	16	Tang et al. (2005)
Hong Kong Is. et (Hong Kong)	7-410	2000. 10	53	16	Zhang et al. (2005)
Bayreuth (Germany)	163-185961	-1	49	20	Krauss et al. (2003)

Table 2에서 제시된 16종 PAHs 화합물 중 발암예상물질인 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)은 Table 4에서 나타내고 있는 돌연변이성 물질인 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), Benzo(g,h,i)perylene, Chrysene과도 상당 부분 일치하고 있다.

발암성과 돌연변이성을 유발할 수 있는 이들 물질은 대부분이 중, 고비점 화합물로서 부산시 토양에서의 Σ PAH_{carc.} 최고농도는 3016 ng/g d.w.에서 최저 78 ng-TEQ/g d.w.까지 나타났다. 그룹별 평균 발생량을 살펴보면, Residential 지역이 239 ng/g d.w. < Industrial 지역이 332 ng/g d.w. < Traffic Residential 지역이 666 ng/g d.w. < Traffic Intersection 지역이 1063 ng/g d.w. 순으로 나타났으며, 이는 그룹별 Σ PAHs 농도와 같은 순의 농도 차이를 나타내고 있다. Traffic 지역의 경우, 이동배출원이 가장 많은 지역이며, 이동배출원 중 경유 차량의 경우 연소시 배출물질 중에는 Benzo(a)pyrene, Dibenzo(a,h)anthracene, Benzo(a)anthracene의 발암물질이 배출입자에 부착·배출되어 암을 유발시키는 것으로 알려지고 있다 (IARC, 1989).

Figure 8과 Figure 9에 지점별 Σ PAHs 농도와 Σ PAH_{carc.} 농도와의 상관관계를 나타내었다.

본 연구 지역의 토양 중 Σ PAH_{carc.} 농도 수준은 78-3016 ng/n d.w.이며, 평균 629 ng/n d.w.를 나타낸다. 이러한 결과는 1999년, 2000년 창원, 대구, 서울에서 채취한 토양보다 높은 Σ PAH_{carc.} 농도 수준을 나타낸다.

각 지점별 Σ PAHs 농도와 Σ PAHcarc. 농도와의 상관관계를 살펴본 결과, $R^2=0.6398$ 로 김 등 (2000, 2001, 2005)의 연구 결과인 $R^2=0.9305$, $R^2=0.87$, $R^2=0.8627$ 보다 약한 양의 상관관계를 나타내고 있다.

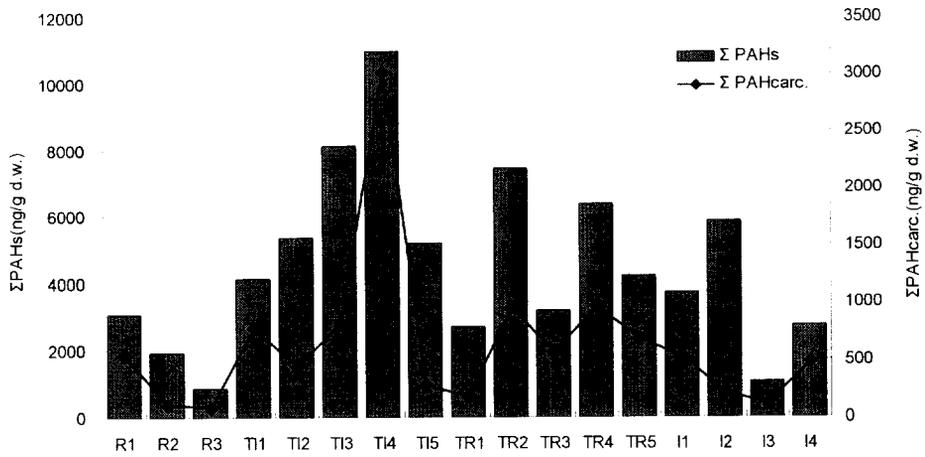


Figure 8. Correlation between Σ PAHs and Σ PAHcarc. in soil at each site.

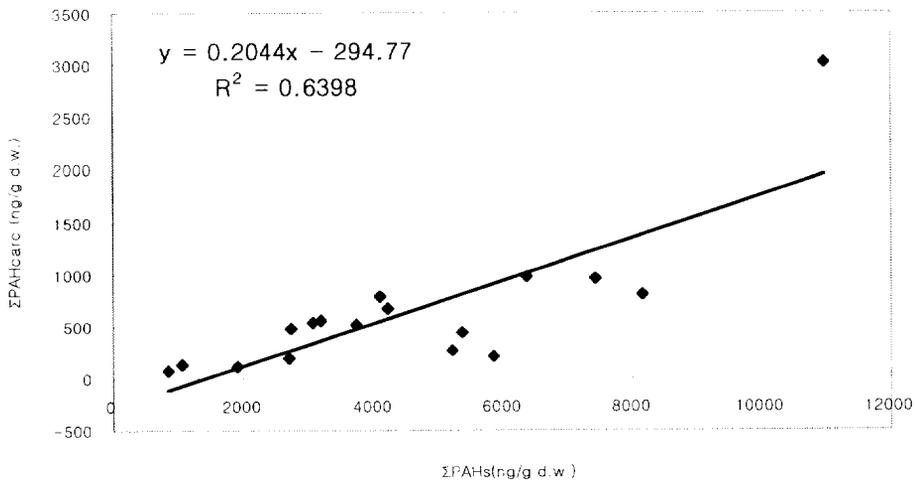


Figure 9. Plot between Σ PAHs and Σ PAHcarc. in soil at each site.

2. 은행잎 중 PAHs의 농도 수준

본 연구는 부산시 가로수로 이용되고 있는 은행잎 중 PAHs의 농도 수준 및 분포 특성을 조사하기 위하여 총 17개 지점에서 채취된 은행잎 시료에 대하여 16종 PAHs (EPA 610)를 분석하였다.

채취된 모든 은행잎 시료에서 PAHs가 검출되었으며, 본 연구의 그룹별 토양 중 평균 PAHs 농도와 각 지점별 PAHs 농도를 Figure 10과 11에 나타내었다. 본 연구 지역의 은행잎에 대한 PAHs의 총 농도는 123~745 ng/n d.w.의 농도 범위를 가지며, 전체 평균 농도는 367 ng/n d.w.였다.

PAHs의 총 평균 농도는 공단지역(I) > 교차로 지점(TI) > 주거지역(R) > 교차로 인접 주거지역(TR) 순으로 나타나며, 그 농도 수준은 각각 468, 409, 363, 244 ng/n d.w. 순으로 나타났다. 토양과 달리 공단지역이 다소 높게 나타난 것은 은행잎이 지면에서 2M 이상의 높이에 위치하기 때문에 시료의 위치상 자동차의 이동오염원 외 공단 굴뚝의 고정오염원의 영향을 직접적으로 토양보다 더 많이 받기 때문인 것으로 판단된다.

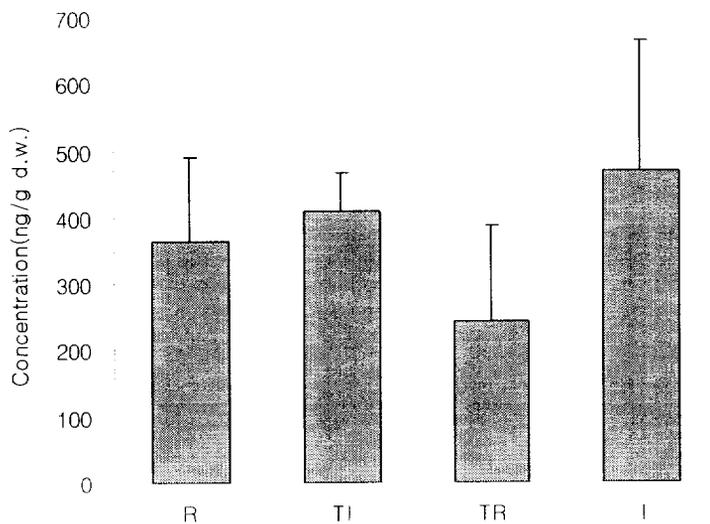


Figure 10. Average of PAHs total concentration in gingko for each group.

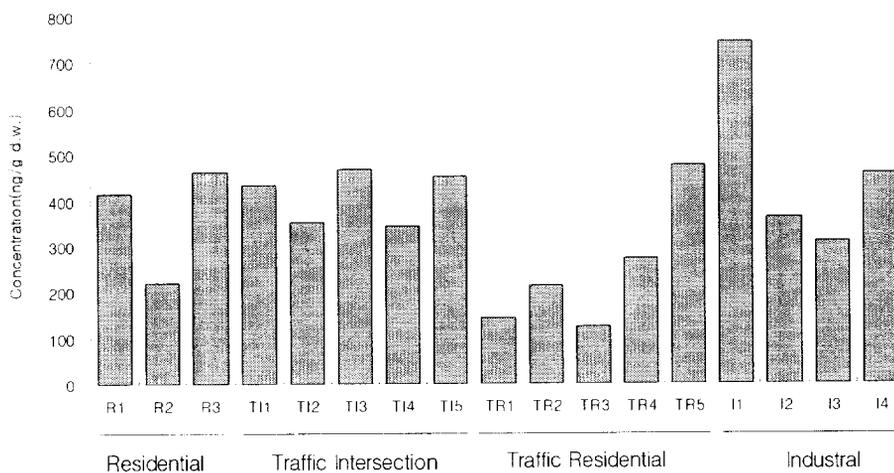


Figure 11. Total concentration of PAHs in gingko for each site.

발암성과 돌연변이성을 유발할 수 있는 이들 물질은 대부분이 중, 고비점 화합물로서 부산시 은행앞에서의 Σ PAHcarc. 최고농도는 52 ng/n d.w.에서 최저 0 ng/n d.w.까지 나타났다. 그룹별 평균 발생량을 살펴보면, Residential 지역이 4.7ng/n d.w. < Traffic Residential 지역이 9.7 ng/n d.w. < Traffic intersection 지역이 15.9 ng/n d.w. < Industrial 지역이 23.7 ng/n d.w. 순으로 나타났으며, 이는 그룹별 Σ PAHs 농도와 다소 차이를 나타내고 있다.

Figure 12과 Figure 13에 지점별 은행앞의 Σ PAHs 농도와 Σ PAHcarc. 농도와의 상관관계를 나타내었다.

각 지점별 은행앞의 Σ PAHs 농도와 Σ PAHcarc. 농도와의 상관관계를 살펴본 결과, $R^2=0.0691$ 로 거의 상관성을 나타내지 않는다. 이러한 결과는, 대기 중에 존재하는 가스/입자상 PAHs의 식생으로의 유입은 입자상 성분의 건/습식 침적 보다는 대부분 가스상 성분의 건식 침적에 의해 이루어지는 반면, 6종의 발암성 물질은 대부분 입자상 성분으로 습/건식 침적되는 고분자량 화합물로 이루어져 있기 때문으로 판단된다.

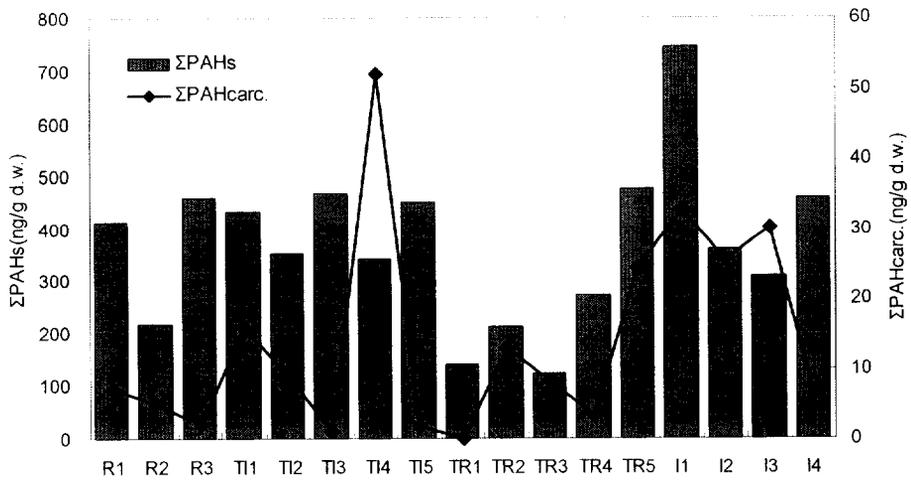


Figure 12. Correlation between Σ PAHs and Σ PAHcarc. in gingko at each site.

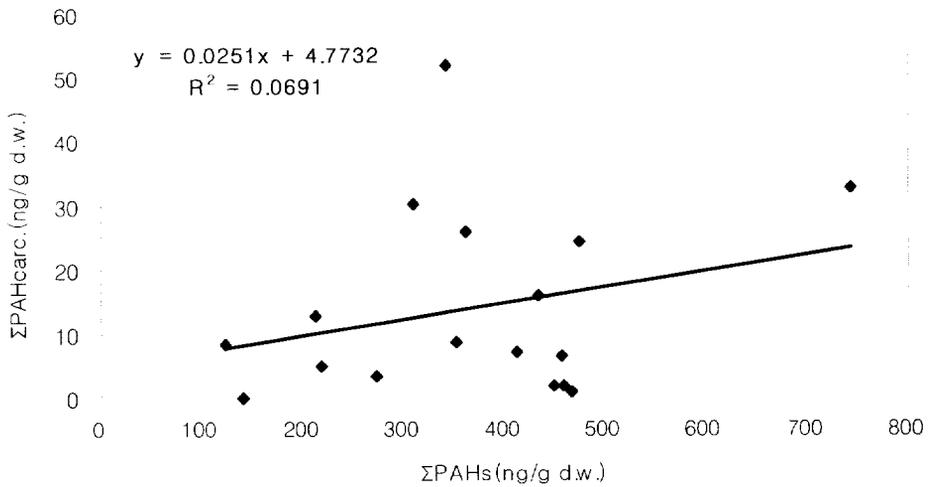


Figure 13. Plot between Σ PAHs and Σ PAHcarc. in gingko at each site.

3. 토양과 식생에 대한 PAHs의 오염원 추정

PAHs의 오염원을 추정하기 위한 접근 방법으로 시료 중의 특정화합물의 잔존 비율을 적용하는 방법들이 이루어지고 있다 (Yunker et al, 2002; Ma et al., 2005; Zhang et al., 2005).

Yunker et al. (2002)은 Anthracene/Phenanthrene (AnT/PhA), Fluoranthene/(Fluoranthene+Pyrene) (FluA/(FluA+Pyr))의 복합 지표와 Indeno(1,2,3-c,d)pyrene/(Indeno[1,2,3-c,d]pyrene+Benzo[g,h,i]perylene)(InP/(InP+BghiP)), Fluroanthene/(Fluoranthene+Pyrene) (FluA/(FluA+Pyr))의 복합 지표를 이용한 cross-plot을 나타내어 석유기원(petroleum)과 연소기원(combustion)을 추정하는 방법을 제시하였다.

본 연구 지역의 토양에 대한 PAHs의 기원을 추정하기 위해 AnT/PhA vs. FluA/(FluA+Pyr), InP/(InP+BghiP) vs. FluA/(FluA+Pyr)의 cross plot을 Figure 14에 나타내었다.

대부분의 시료에서 $AnT/PhA > 0.1$, $0.4 < FluA/(FluA+Pyr) < 0.5$ 값을 나타내어 부산 지역 토양에 대한 주 PAHs의 오염원은 petroleum combustion으로 가솔린이나 디젤의 연소과정으로 추정된다.

$0.2 < InP/(InP+BghiP) < 0.5$, $0.4 < FluA/(FluA+Pyr) < 0.5$ 값을 나타내어 (a)의 plot과 같은 결과인 petroleum combustion로 추정된다.

즉, 부산 지역 토양에 대한 PAHs의 주된 오염원은 가솔린이나 디젤의 연소 과정에 따른 자동차의 기원이 큰 것으로 사료된다.

본 연구 지역의 은행에 대한 PAHs의 기원을 추정하기 위해 AnT/PhA vs. FluA/(FluA+Pyr), InP/(InP+BghiP) vs. FluA/(FluA+Pyr)의 cross plot을 Figure 15에 나타내었다.

대부분의 시료에서 $AnT/PhA < 0.1$, $FluA/(FluA+Pyr) < 0.4$ 값을 나타내

어 부산 지역 은행잎에 대한 주 PAHs의 오염원은 petroleum으로 디젤, 원유와 같은 석유기원으로 추정된다.

$0.2 < \text{InP}/(\text{InP} + \text{BghiP}) < 0.5$, $\text{FluA}/(\text{FluA} + \text{Pyr}) < 0.4$ 값을 나타내어, 디젤에 대한 석유기원과 연소기원이 함께 나타나 (a)의 plot과 같은 다른 결과를 나타내었다.

토양과 은행잎의 PAHs 기원을 추정하기 위해 cross-plot을 조사한 결과, 토양의 경우 두 가지 cross-plot에 대해 같은 결과가 나왔으나, 같은 지역임에도 불구하고 은행잎의 경우 각각 상이한 결과를 나타내었다.

이러한 결과는 토양의 경우 PAHs에 대해 다년간 폭로 및 축적되어 안정된 상태로 특정 화합물을 이용한 오염원 추정이 가능하지만, 은행잎의 경우 최대 8개월 정도의 단기간 폭로 및 축적되었으므로 단기간의 오염 수준 파악은 가능한 것으로 판단된다. 이에 대하여 오염원을 추정하기 위해서는 토양 및 식생이 환경 매체의 수용체로 간주 할 수 있는 것으로 판단되어 발생원과 연계한 자료의 통합적인 축적과 취합으로 향후 수용 모델의 접근이 필요 할 것으로 판단된다.

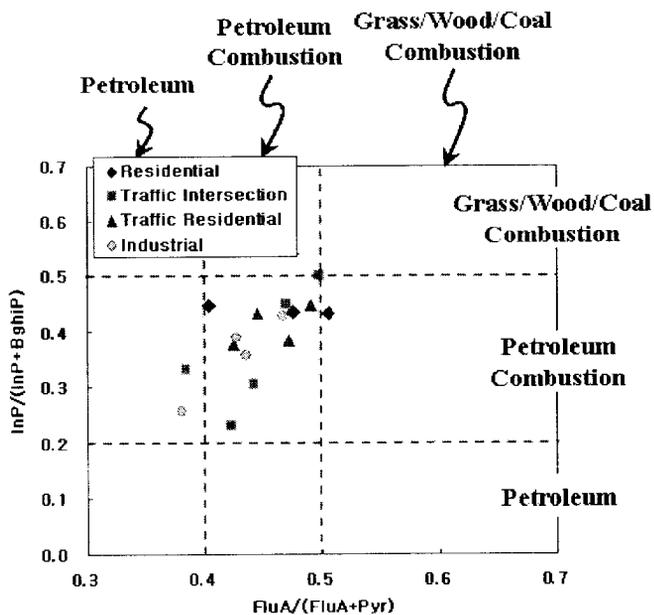
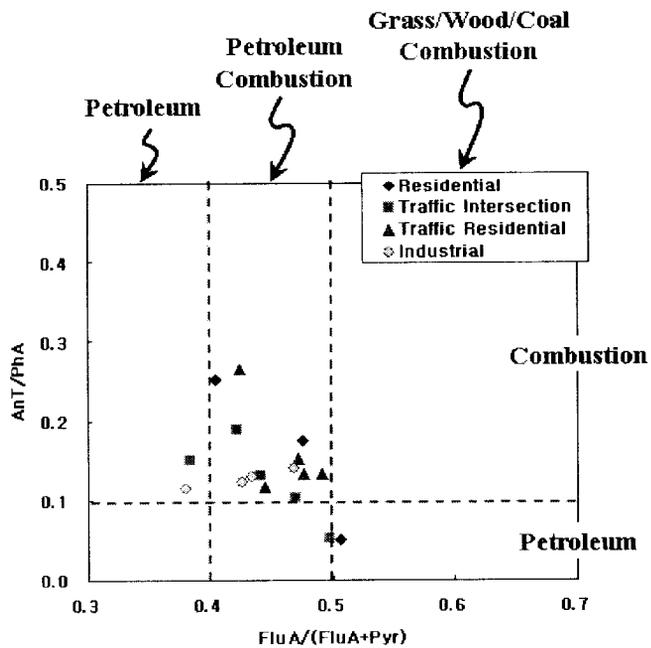


Figure 14. PAHs cross plot for the ratio of (a)AnT/PhA vs. FluA/(FluA+Pyr), (b)InP/(InP+BghiP) vs. FluA/(FluA+Pyr) in soil.

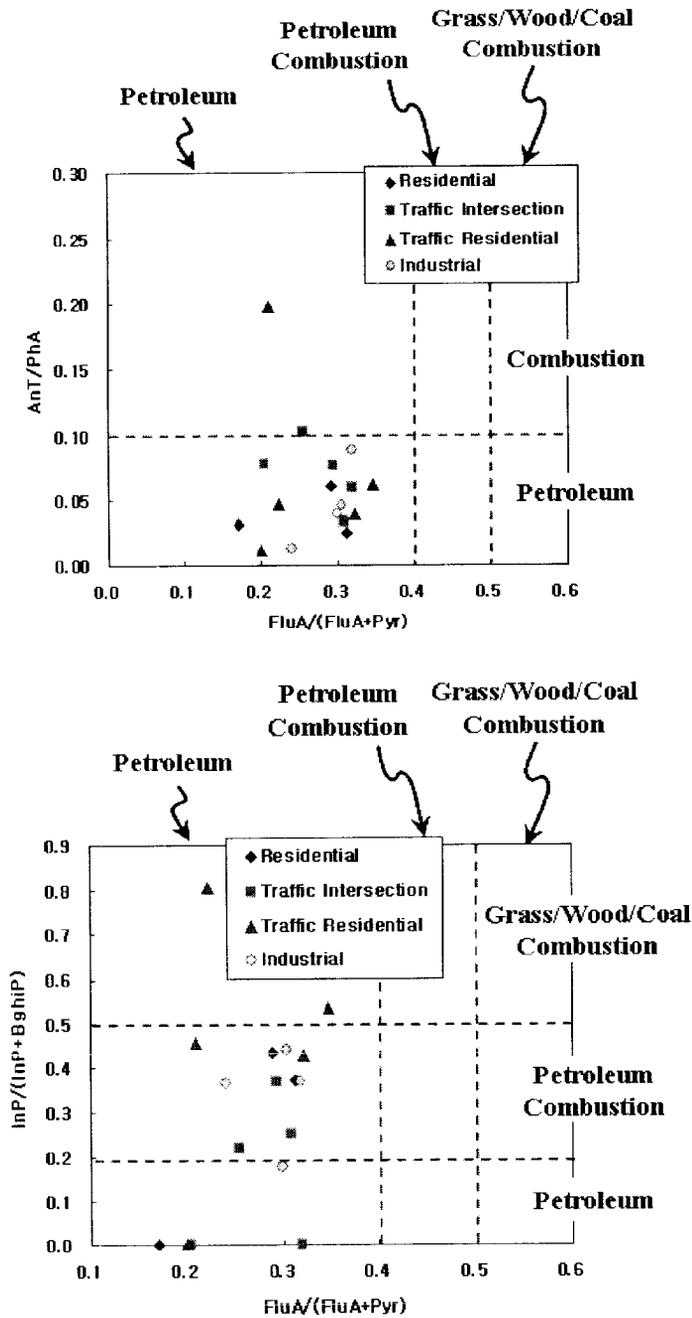


Figure 15. PAHs cross plot for the ratio of (a) AnT/PhA vs. FluA/(FluA+Pyr), (b) InP/(InP+BghiP) vs. FluA/(FluA+Pyr) in gingko.

IV. 결론

본 연구는 부산 지역의 토양과 은행잎 중 PAHs의 농도 및 분포 특성을 조사함으로써, 대기 침적에 의한 토양오염과 대기에서의 침적을 포함한 대기 오염의 수준을 장기간의 평균적인 평가방법으로서 식생을 지표로 한 평가의 가능성을 검토하여 SOCs 물질에 의한 환경오염관리의 기초 자료를 축적과 환경 오염에 대한 평가를 용이하게 할 수 있는 방법의 하나로서 환경교육부분의 현장조사를 위한 환경과 자연과학 교육의 자료로서 활용해 나가기 위한 기초 자료의 제공과 축적을 위해 수행되었으며 조사한 결과는 다음과 같다.

1. 채취된 모든 토양과 은행잎 시료에서 PAHs가 검출되었으며, 본 연구 지역의 토양과 은행잎에 대한 PAHs의 총 농도는 각각 848-10971, 123-745 ng/g d.w. 이며, 평균 농도는 각각 4520, 367 ng/g d.w.로서, 국내 대도시 및 국외의 토양 농도와 비교하여 높은 농도 수준을 나타내고 있다.
2. 토양 중 PAHs 농도와 TOC와의 상관계수는 $R^2=0.6629$ 로 약한 양의 상관관계를 나타내었으며, TOC가 PAHs 농도의 중요한 인자이긴 하지만, TOC 하나만으로 다양한 지역적 샘플에 대한 오염도를 설명하기에는 충분하지 않다고 판단되며, 탄소 원소의 분석 결과의 병행이 검토 될 필요가 있을 것으로 사료된다.
3. Σ PAHs 농도와 Σ PAH_{carc.} 의 상관계수는 토양의 $R^2=0.6398$ 로 약한 양의 상관성을 나타내고, 은행잎의 경우 $R^2=0.0691$ 로 거의 상관성이 나타나지 않는 것은 PAHs중 식물로의 유입은 대부분 가스상 성분의

저분자량 화합물인 반면, Σ PAH_{carc.}은 입자상 성분의 고분자량 화합물로 구성되기 때문이라고 판단된다.

4. 토양과 은행잎 중 PAHs의 기원을 추정하기 위하여 AnT/PhA vs. FluA/(FluA+Pyr), InP/(InP+BghiP) vs. FluA/(FluA+Pyr)의 cross-plot을 이용한 결과, 본 연구 지역 토양에 대한 주 오염원은 가솔린이나 디젤의 연소과정, 즉 자동차로 볼 수 있으나, 은행잎의 경우 단기간 폭로 및 축적되었으므로 오염원을 추정하기에는 불충분하지만, 표면적이 넓기 때문에 가스상 물질 침적에 있어 단기간의 오염물질 침적에 대한 수용체 중의 하나로 간주하여 생육의 일정기간에 대한 bio-monitoring 의 지표로서 활용가능성이 확인되었다. 따라서, 환경과 자연과학 교육에 대한 오염의 평가를 위한 조사 방법의 용이성이 확인되었으며, 식생을 통한 환경오염의 조사와 감시의 교육적 활용성이 제공될 수 있는 것으로 확인되었다.

5. 부산지역의 토양과 대기환경의 PAHs 오염 수준 정도가 높다고 판단되므로 오염 상태를 지속적으로 모니터링 할 필요가 있으며, 주 오염원인 자동차와 기타 발생원과의 대기 기여 등에 대한 Inventory를 비롯한 발생된 기여도 평가가 bio-monitoring 지표를 수용체로 한 Mass Balance에 대한 연구가 향후 수행 될 필요가 있을 것으로 판단된다.

참고문헌

- 김동환, 김상조, 김영교, 김성용, 옥삼복, 옥곤, 2001: 대구시 토양 중 다이옥신 및 다환방향족탄화수소의 분포특성, 한국환경분석학회지, 4(1), 23-28
- 김동환, 옥곤, 2005: 서울시 토양 중 다환방향족탄화수소의 농도특성에 관한 연구, 한국환경분석학회지, 14(1), 71-80
- 김상조, 정용현, 옥곤, 2000: 창원시 토양 중 다환방향족탄화수소화합물(PAHs)의 농도수준 및 분포특성, 한국환경분석학회지, 3(3), 171-175
- 김태승, 신선경, 2001: 환경 중의 다환방향족탄화수소류의 배출 및 분석 현황, 한국분석과학회, 14(4), 47A-74A
- 김태욱, 여현구, 최민규, 천만영, 2001: PCBs의 식물에 대한 침착 특성, 한국환경농학회지, 20(2), 99-107.
- 옥곤, 문효방, 지성희, 김중구, 1999: 대기 중 다환방향족탄화수소의 시료 채취 방법 검토에 관한 연구, 한국환경분석학회 추계학술대회, 113-116.
- 옥곤, 지성희, 문효방, 양한섭, 1998: 토양 중 다환방향족탄화수소(PAHs)의 분포특성, 한국환경분석학회지, 1(3), 257-263.
- 조규탁, 이동수, 신용승, 2000: 다환방향족탄화수소의 국내 배출량 추정 (잔류성유기오염물질의 국제규제에 대응하여), 한국환경분석학회지, 22(10), 1921-1932.
- Abbass M. K., 1991: The survivability of diesel fuel components in the organic fraction of particulate emissions from an IDI diesel. SAE Paper No. 910487. Warrendale PA: Society of Automotive Engineers.
- Alcock R. E. and K. C. Jones, 1996: Dioxins in the Environment; A

- Review of Trend Data, Environ. Sci. Technol.; (Critical Review), 30(11), 3133-3143.
- Bacci E., M. J. Cerejerira, C. Gaggi, G. Chemello, D. Calamari and M. Vighi, 1990a: Bioconcentration of organic chemical vapors in plant leaves : the azalea model. Chemosphere. 21, 525-535.
- Bacci E., D. Calamari, C. Gaggi and M. A. Vichi, 1990b: Bioconcentration of organic chemical vapors in plant leaves : experimental measurement and correlation, Environ. Sci. Technol., 24, 885-889.
- Barbells R. 1990: Behavior of a fuel oil during the combustion cycle of a direct injection diesel engine. Combust and flame 82, 191-198.
- Beak S. O., R. A. Field, M. E. Goldstone, P. W. Kirk, J. N. Lester, and R. Perry, 1991: A review of atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons: sources, fate and behavior. Water, Air, Soil Pollution 60, 279-300.
- Brzuzny L. P. and R. A. Hites, 1996: Global Mass Balance for Polychlorinated Dibenzo-p-dioxins and Dibenzofurans, Environ. Sci. Technol., 30(6), 1797-1804.
- Choudbury D. R., 1982: Characterization of polycyclic ketones and quinones in diesel emission particulates by gas chromatography/mass spectrometry. Environ Sci. Technol 16.
- Clemons J. H., L. M. Allan, C. H. Marvin, Z. Wu, B. E. McCarry, D. W. Bryant and T. R. Zacharewski, 1998: Evidence of estrogen- and TCDD-like activities in crude and fractionated extracts of PM10 air particulate material using in vitro gene expression assays, Environ. Sci. Technol., 32, 1853-1860.
- CONCAWE, 1992: the chemical composition of diesel particulate

- emissions. Report No. 92/51. Brussels.
- Doug A. B., S. L. Grundy and J. R. Kenneth, 1999: Differential Bioaccumulation of non-ortho-substituted and Other PCB Congeners in Coastal Arctic Invertebrates and Fish, *Environ. Sci. Technol.*, 29, 2504-2512.
- Govers H. A. and H. B. Krop, 1998: Partition constants of chlorinated dibenzofurans and dibenzo-p-dioxins. *Chemosphere*, 37, 2139-2152.
- Gross G. P., 1972: The effect of fuel and vehicle variables on polynuclear aromatic hydrocarbon and phenol emissions. SAE Paper No. 720210. Warrendale PA: Society of Automotive Engineers.
- Henderson T. R., 1982: MS/MS analysis of diesel emissions and fuels treated with NO₂ *J Applied Toxicol*, 2, 231-237.
- Hoffman C. S., 1971: Polynuclear aromatic hydrocarbon emissions from vehicles. ACS preprints 2-J6, E36-E52.
- IARC, 1984: IARC Monographs on the evaluation of carcinogenic risk of chemicals to humans, volume 34: Polynuclear aromatic compounds, Part 3: Industrial exposures in aluminium production, coal gasification, coke production, and iron and steel founding. Lyon: International Agency for Research on cancer.
- IARC, 1985: IARC Monographs on the evaluation of carcinogenic risk of chemicals to humans, volume 35: Polynuclear aromatic compounds, Part 4: Bitumens, coal-tars and derived products, shale-oils and soots. Lyon: International Agency for Research on cancer.
- IARC, 1987: IARC Monographs on the evaluation of carcinogenic risk of chemicals to humans, volume 1 42: suppl. 7: Overall

- evaluations of carcinogenicity: an updating of IARC Monographs. Lyon: International Agency for Research on cancer.
- IARC, 1989: IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans. Diesel and Gasoline Engine Exhausts and Some Nitroarenes, Monographs, 46, 41-57.
- Jones K. C., J. A. Stratford, K. S. Waterhouse and N. B. Vogt, 1989: Organic contaminants in Welsh soil: polynuclear aromatic hydrocarbons, *Environ. Sci. Technol.*, 23, 540-550.
- Juan C. C., B. Charles, B. Claudio., L. Patricia and M. Serge, 1997: Long-term Accumulation of Individual PCBs, Dioxins, Furans, and Trace Metals in Asiatic Clams from the Rio de plata Estuary, Argentina, *Environ. Sci. Technol.*, 31, 3551-3557
- Keiichi A., S. Takashi, Y. Masahiro and K. Yasuahi, 1992: Polynuclear aromatic hydrocarbon concentration and mutagenic activity in soils sampled at roadsides, *J. Japan Soc. Air Polut.*, 27(4), 190-197.
- Khim J. S., K. Kannan, D. L. Villeneuve, C. H. Koh and J. P. Giesy, 1999: Characterization and distribution of trace organic contaminants in sediment from Masan Bay, Korea. 2. In vitro gene expression assays, *Environ. Sci. Technol.*, 33, 4206-4211.
- Kim G. B., K. A. Maruya, R. F. Lee, J. H. Lee, C. H. Koh and S. Tanabe, 1999: Distribution and sources of polycyclic aromatic hydrocarbons in sediments from Kyeonggi Bay, Korea, *Marine Pollution Bulletin*, 38(1), 7-15.
- Klimm C., A. M. Hofmaier, K. W. Schramm and A. Kettrup, 1999: Using TEF concept for assessing toxic potency of polycyclic aromatic hydrocarbons in industrial samples, *Organo. Comp.*, 40,

39-42.

- Krauss M., and W. Wilcke, 2003: Polychlorinated naphthalenes in urban soils: analysis, concentrations, and relation to other persistent organic pollutants, *Environmental Pollution*, 122, 75-89
- Lee L. S., 1992: Partitioning of PAH from diesel fuel into water. *Environ. Sci. Technol.* 26(11), 2101-2110.
- Ma L. L., S. G. Chu, X. T. Wang, H. X. Cheng, X. F. Liu and X. B. Xu, 2005: Polycyclic aromatic hydrocarbons in the surface soils from outskirts of Beijing, China, *Chemosphere*, 58, 1355-1363
- Mielke H. W., G. Wang, C. R. Gonzales, E. T. Powel, B. Le and N. Quach, 2004: PAHs and metals in the soils of inner-city and suburban New Orleans, Louisiana, USA.
- Motelay-Massei, A., D. Ollivon, B. Garban, M. J. Teil, M. Blanchard and M. Chevreuil, 2004: Distribution and spatial trends of PAHs and PCBs in soils in the Seine River basin, France, 55, 555-565.
- Nadal M., M. Schuhmacher, and J. L. Domingo, 2004: Levels of PAHs in soil and vegetation samples from Tarragona County, Spain, *Environ. Sci. Technol.*, 132, 1-11.
- 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, 50, 1281-1289.
- Schuetzel D., 1992: analysis of nitrated polycyclic aromatic hydrocarbons in diesel particulates. *anal. Chem.*
- Simpson C. D., A. A. Mosi, W. R. Cullen and K. J. Reimer, 1996: Composition and distribution of polycyclic aromatic hydrocarbon contamination in surficial marine sediments from Kitimat Harbor, Canada, *The Science of the Total Environment*, 181,

265-278.

- Tang L., X. Y. Tang, Y. G. Zhu, M. H. Zheng and Q. L. Miao, 2005: Contamination of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in urban soils in Beijing, China, *Environmental International*, 31, 822-828.
- Tao S., Y. H. Cui, F. L. Xu, B. G. Li, J. Cao, W. X. Liu, G. Schmitt, X. J. Wang, W. R. Shen, B. P. Qing and R. Sun, 2004: Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in agricultural soil and vegetables from Tianjin, *The Science of the Total Environment*, 320, 11-24.
- Terzi E. and C. Samara, 2005: Dry deposition of polycyclic aromatic hydrocarbons in urban and rural sites of Western Greece, *Atmospheric Environment*, 39(34), 6261-6270.
- Trapido M., 1999: Polycyclic aromatic hydrocarbons in Estonian soil: contamination and profiles, *Environmental Pollution*, 105, 67-74.
- Trapp S. and M. Matthies, 1997: Modelling volatilization of PCDD/F from soil and uptake into vegetation, *Environ. Sci. Technol.*, 31, 71-74.
- Tremolada P., V. Burnett., D. Calamari and K. C. Jones., 1996: Spatial distribution of PAHs in the U.K. atmosphere using pine needles, *Environ. Sci. Technol.*, 30., 3570-3577.
- Tysklind M., I. Faengmark, S. Marklund, A. Lindskog, L. Thaning and C. Rappe, 1993: Atmospheric transport and transformation of polychlorinated dibenzo-p dioxins and dibenzofurans, *Environ. Sci. Technol.*, 27(10), 2190-2197.
- UNEP, 2001: Resolutions adopted by the conference of plenipotentiaries on the stockholm convention on persistent organic pollutants.

- Waldermajer D. A., 1990: The influence of sampling conditions on the repeatability of diesel particulate and vapor phase hydrocarbon and PAH measurements. SAE Paper No. 900642. Warrendale PA: Society of automotive engineers.
- Westerholm R. N., 1988: Some aspects of the distribution of polycyclic aromatic hydrocarbon(PAH) between particles and gas phase from diluted gasoline exhausts generated with the use of a dilution tunnel and its validity for measurement in ambient air. *Atmos Environ*, 22(5), 1005-1010 .
- Westerholm R. N., 1991: Chemical and biological characterization of particulate-, semivolatile-, and gas-phase-associated compounds in diluted heavy-duty diesel exhausts: a comparison of three different semivolatile-phase samplers. *Environ. Sci. Technol.* 25(2) 332-338.
- 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
- Willett K. L., P. R. Gardinali, J. L. Sericano, T. L. Wade and S. H. Safe, 1997, Characterization of the H4IIE rat hepatoma cell bioassay for evaluation of environmental samples containing polynuclear aromatic hydrocarbons (PAHs). *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* 32, 442-448.
- Williams P. T., 1986: Capillary GC analysis of diesel fuels using simultaneous parallel triple detection. *J. High Tesol. Chromat*, 9, 39.
- Yang G. P., 2000: Polycyclic aromatic hydrocarbons in the sediments of the South China Sea, *Environmental Pollution*, 108, 163-171.
- Yunker M. B., R. W. Macdonald, R. Vingarzan, R. H. Mitchell, D.

- Goyette and S. Sylvestre, 2002: PAHs in the Fraser River basin: a critical appraisal of PAH ratios as indicators of PAH source and composition, *Organic Geochemistry*, 33, 489–515.
- Zhang H. B., Y. M. Luo, M. H. Wong, Q. G. Zhao and G. L. Zhang, 2005: Distributions and Concentrations of PAHs in Hong Kong Soils, *Environ. Pollut.*, 1–8

감사의 글

이 한편의 논문을 위하여 애써 주신 분들께 진심으로 감사드립니다.

만날 때마다 독려와 채찍을 늦추지 않으신 옥곤 교수님!

교수님의 열성적인 충고가 이 자리에 까지 오도록 되었다고 생각합니다.

특히, 박지현씨! 나의 일처럼 모든 도움 아끼지 않고 수고하여 주신 점
깊이 감사드립니다.

항상 웃는 얼굴로 많은 일들을 처리하는 지현씨가 나에게서 무척 큰 사
람으로 보입니다.

낮선 실험실에서, 여러 기구를 하나하나 설명해 주던 정보라씨, 시료 채
취를 위하여 멀리까지 수고해 주신 지성희씨, 김성용씨, 김철수씨와 시료
분석을 위하여 힘써주신 김동환씨, 김영교씨, 황인자씨, 정봉길씨, 김동욱
씨, 이석형씨, 황성민씨, 박노진씨, 정유진씨께 다시 한번 머리 숙여 감사
를 표합니다.

실험실과 사무실의 책상을 치워가며 같이 시료를 자르던 시간들-

항상 밝고 재미있는 애깃거리가 있던 화기애애한 분위기

서로에 대하여 잘 알고 서로를 따뜻하게 배려하면서

늦은 시간까지 같이 생활하던 다이옥신연구센터의 연구원들

그 속에 잠시나마 몸담고 같이 호흡할 수 있었다는 것이

저에게는 큰 행운이며

영원히 잊지 못할 시간들입니다.