



저작자표시-비영리-변경금지 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



저작자표시, 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.



비영리, 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.



변경금지, 귀하는 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공할 수 없습니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 [이용허락규약\(Legal Code\)](#)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

[Disclaimer](#)

공학석사 학위 청구논문

농림지역의 대기 및 토양매체에
의한 PAHs 오염원 동정(同定)



2008년 2월

부경대학교 대학원

지구환경공학 학·연협동과정

오 제 범

공학석사 학위논문

농림지역의 대기 및 토양매체에 의한 PAHs 오염원 동정(同定)

지도교수 옥 곤

이 논문을 공학석사 학위논문으로 제출함



2008년 2월

부경대학교 대학원

지구환경공학연합동과정

오 제 범

오제범의 공학석사 학위논문을 인준함

2008 년 2 월



주 심 이학박사 김 영 섭 (인)

위 원 공학박사 정 용 현 (인)

위 원 공학박사 옥 곤 (인)

목 차

List of tables	IV
List of figures	V
Abstract	VII
I . 서론	1
1. 연구 배경	1
2. 이론적 배경	3
2.1 PAHs의 물리·화학적 특성	3
2.2 PAHs의 배출원	6
3. PAHs의 환경 내 거동	8
3.1 PAHs의 환경 내 분포	8
3.2 PAHs 화합물의 환경 내 분배	8
3.3 PAHs의 대기 침적	9
3.4 PAHs 화합물의 환경 내 분해	12
4. PAHs의 인체 위해성	14
4.1 발암성	14
4.2 급성독성	18
4.3 만성독성	18

4.4 태아독성과 최기형성	18
4.5 생식독성	19
4.6 돌연변이원성	19

II. 실험방법 21

1. 고정 배출원	21
1.1 대상시설 개요	21
2. 연구대상지역의 지리적조건 및 주변 환경	22
3. 시료채취	23
3.1 굴뚝 배출가스 시료채취	24
3.2 대기질 시료채취	28
3.3 토양 시료채취	29
4. PAHs 전처리 및 기기 분석	33
4.1 PAHs 전처리 및 정제	33
4.2 기기분석	36

III. 결과 및 고찰 37

1. PAHs 농도 및 특성	37
1.1 고정발생원 배출가스 중 PAHs 농도	37
1.2 대기 중 PAHs 농도	39
1.3 토양 중 PAHs 농도	40
1.4 환상 별 PAHs 농도 특성	44

1.5 발암성 PAHs 농도 특성	45
2. PAHs 의 오염원 동정	48
2.1 균집분석	48
2.2 토양에 대한 PAHs 오염원 추정	50
IV. 결론	53
참고문헌	55



List of tables

Table 1. The physical and chemical properties of PAHs	5
Table 2. Environmental source of PAHs	7
Table 3. Contribution of atmospheric deposition to total loadings of pollutants of concern for selected waterbodies	11
Table 4. Atmospheric loading estimates for selected pollutants (kg/yr) in the Great Lakes	11
Table 5. Classification within carcinogenic for PAHs(IARC)	16
Table 6. Cancer incidence data for Benzo(a)pyrene	17
Table 7. Mutagenicity of PAHs	20
Table 8. Equipment for PAHs sampling	25
Table 9. Equipment for PAHs Ambient sampling	29
Table 10. Information of soil samples	32
Table 11. Analysis conditions of GC/MS	36
Table 12. total and carcinogenic PAHs in the flue gases	38
Table 13. PAHs levels of soil samples from references	43
Table 14. Classification within ring-group of PAHs compound	44

List of figures

Figure 1. Transportation of pollutants for Lakes and Estuaries.	12
Figure 2. Flow Sheet of Incinerator.	22
Figure 3. Location of the target incinerator.	23
Figure 4. Sampling sites.	24
Figure 5. Mimetic diagram of equipment of PAHs sampling.	26
Figure 6. Flowchart of PAHs sampling.	27
Figure 7. Ambient PAHs Sampling Point.	29
Figure 8. method of soil sampling.	31
Figure 9. Silica gel clean-up column.	35
Figure 10. Flowchart for PAHs analysis.	35
Figure 11. Concentration of carc. PAHs and none-carc. PAHs in flue gases.	38
Figure 12. Concentration of carc. PAHs and none-carc. PAHs in ambient air.	39
Figure 13. Concentration profiles of 16 PAHs in ambient air.	40
Figure 14. Concentration of carc. PAHs and none-carc. PAHs in soil.	41
Figure 15. Concentration profiles of 16 PAHs in soil.	42
Figure 16. Ratio of each Ring groups of 16 PAHs.	45
Figure 17. Ratio between carc. PAHs and none-carc. PAHs.	46
Figure 18. Contribution of each carc. PAH compound.	47

Figure 19. Dendrogram of gaseous and particulate phase of PAHs profile in crematory. 49

Figure 20. cross-plot analysis of InP/(InP+BghiP) to FluA/(FluA+Pyr) (● : soil sample) 51

Figure 21 cross-plot analysis of AnT/PhA to FluA/FluA+Pyr (▲: ambient air, ● : soil sample) 51



SOURCE IDENTIFICATION OF PAHs IN
AGRICULTURE AND FORESTRY AREA USING
AMBIENT AIR AND SOIL

Je-Beom Oh

**Interdisciplinary Program of Earth Environmental Engineering,
Graduate School, Pukyong National University Busan 608-737, Korea**

Abstract

Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) are serious and ubiquitous environmental contaminants. Besides some of PAHs, including Benzo[a]pyrene (BaP) and so on, were indicated mutagen and carcinogen, namely Endocrine Disruptors (EDs) in view of the environmental toxicology

In this study, Ambient air samples, which were sampled in summer and winter, and 28 soil samples were collected to investigate 16 polycyclic

aromatic hydro -carbons (PAHs) including the 6 carcinogenic PAHs in agriculture and forestry area in 2007. Two emission gas samples from incinerator which is considered as the only point source in the study area also were sampled to compare with these samples. These samples were analyzed by gas chromatography/mass spectrometer (GC/MS).

Total concentrations of PAHs in ambient air were 35.94 ng/Sm³ and 140.99 ng/Sm³ in summer and winter, respectively. Moreover 6 carcinogenic PAHs concentrations were 7.67 ng/Sm³ and 22.5 ng/Sm³, respectively. Total concentrations of PAHs in soil samples ranged 68.99 to 6730.95 ng/Sm³ and concentration of carcinogenic PAHs was 71.26 ng/Sm³ on the average. Total concentration of PAHs in emission gases were much higher than other samples with the value 182.99 ng/Sm³ and 547.55 ng/Sm³.

Specific PAHs compound ratio, 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]pyrene) and Fluoranthene/(Fluoranthene+Pyrene) were used to identify the origin of PAHs contamination in the samples.

This result showed that there is little correlation between emission gas samples and the other samples. Moreover, PAHs in ambient air and soil were originated from grass/wood/coal considering as agricultural wastes combustion from agriculture and forestry area.

key words : PAHs, carcinogenic PAHs, soil, ambient air, agriculture and forestry area

I. 서론

1. 연구 배경

인류 삶의 질의 향상을 위한 산업과 공업의 발달은 환경 중으로 수많은 유기화합물의 배출을 유발하여왔으며, 환경 중 어디에도 나타나고 있어 이들 오염물질을 Ubiquitous Compounds로 거론되고 있다. 다환 방향족 탄화수소(Polycyclic aromatic hydrocarbons, 이하 PAHs)도 이러한 화합물들 중 하나로 지적되고 있다(옥 등, 1998; 2001).

PAHs는 두 개 이상의 방향족 고리를 포함하고 탄소와 수소 원자로 이루어진 유기화합물로서, 환경독성학적인 관점에서 발암성과 변이원성에 관한 연구 결과가 많이 보고되고 있다. 특히 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 (Carcinogenic PAHs)로 보고되고 있다(IARC, 1984; IARC, 1984; IARC, 1985; IARC, 1987).

PAHs는 인간을 비롯한 생태계의 생식작용, 성장·면역 기능 저하, 암 유발 등의 위해성을 가진 화합물로 독성(toxicity), 생체축적성(bioaccumulation), 잔류성(persistent) 및 장거리 이동성(long range transfer) 등의 특성을 가지고 있는 화합물질 중 하나이다. 또한, aldrin, chlordane, dichloro diphenyl trichloroethane(DDT), dieldrin, endrin, heptachlor, mirex, toxaphene, hexachlorobenzene(HCB), polychlorinated dibenzo-p-dioxins(PCDDs), polychlorinated dibenzofurans(PCDFs), polychlorinated biphenyls(PC

Bs) 등 12종의 잔류성유기오염물질(Persistent organic pollutants, POPs)과 함께 UNEP에서는 PAHs를 POPs 물질로 포함하고 있으며(OSPAR,1992), UNEP의 경우도 향후 새로운 규제대상물질로 지정할 가능성이 높을 것으로 추정하고 있으며, 유럽을 중심으로 한 유럽연합도 이에 대하여 적극적인 연구에 착수하고 있다(옥 등, 2007))

POPs물질 및 유해대기오염물질 중의 하나인 PAHs는 발생원이 매우 다양하며 모든 탄소와 수소로 구성된 물질이 고온에서 열 분해되는 과정 또는 불완전연소과정에서 주로 발생한다. 대표적인 발생원은 화석연료를 사용하는 난방, 발전소 등의 산업시설, 알루미늄 제련공정, 코크스와 아스팔트 제조공정, 목재보존시설, 산불, 소각장, 식품의 조리, 담배 연기 그리고 자동차의 배기가스도 주요 발생원 중의 하나로 보고되며, 이는 주로 인간의 활동에 기인되어 대부분 생성된다고 알려지고 있다(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 자유 낙하, 강우 등에 의한 건·습식 침적과정(dry and wet depositon process) 또는 가스상 성분의 침착을 통해 토양이나 식생 등으로 축적된다(Keiichi et al., 1992; Tysklind et al., 1993; Tremolada et al., 1996).

본 연구는 농림지역에서의 대기과 토양에서의 PAHs 농도를 조사하고 상호간의 특성을 비교 평가 및 그에 대한 상관성 관계를 평가하여, 농림지역 환경 중 잔류하는 PAHs의 발생원을 동정(Identification)할 수 있도록 하기 위함이며, 이를 통하여 발생원의 추정과 발생원관리의 기초 자료로 활용하고자 한다.

2. 이론적 배경

2.1 PAHs의 물리·화학적 특성

PAHs는 두 개 이상의 방향족 고리가 연결된 다고리 형태의 탄화수소를 말한다. 다환 방향족화합물(Polycyclic aromatic compounds)의 경우에는 질소, 황, 산소 등 다른 원소를 포함한 다환 구조의 물질들도 포괄적으로 포함하고 있다.

실온에서 PAHs는 고체 상태이며, 일반적 특성은 고비점, 고융점, 증기압이 낮으며, 분자량 증가에 따라 매우 낮은 물에 대한 용해도를 나타내나, 많은 종류의 유기 용매에는 잘 용해되는 친유성이 높은 화학물질이다.

PAHs는 방향족 고리가 2~4개인 경우 기체 또는 고체에 흡착된 형태로 분포하지만 5개 이상이 되면 주로 고체에 흡착된 상태로 존재한다. 특히, 발생원에서 배출되어 대기 중에 잔존하는 PAHs는 대기광화학 반응이 일어나며, 또한, NO_2 와 반응하여 nitro-PAHs등이 생성된다.

또한, PAHs는 탄소와 수소의 비율이 커질수록 화학적으로 안정하며, 이러한 안정성은 벤젠고리가 밀집한 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 불완전 연소를 야기 시킨다.

PAHs는 화합물의 종류에 따라 입자 또는 기체 상태로 존재하면서 두 상 간에 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^{-9} kpa이하에서 PAHs의 분배에 영향을 주지 않는 것으로 알려져 있으며, 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 수산기 라디칼(radical)과의 반응으로 손실이 발생한다.

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



Table 1. The physical and chemical properties of PAHs

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-cd)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	

N.R. : Not reported

2.2 PAHs의 배출원

PAHs는 불완전 연소 시 배출된다. 주로 산화에 의한 탄화수소의 중합 반응이 일어나는 연료가 매우 풍부한 불꽃에서 형성되는 것으로 알려져 있다(Flagan and Seinfeld, 1988). 또한 PAHs는 탄화수소의 열분해(500~800℃)에 과정 중 자유 라디칼(Reactive free radical)의 생성에 의해 진행되어지는데 부분적으로 응축된 방향족 분자들을 부분적으로 형성하기 위하여 빠르게 결합된다.

PAHs의 오염원은 고정 및 이동 오염원의 두 종류로 나눌 수 있다.(Ramdahl et al., 1983). 고정오염원은 주거용 난방, 산업(코크스, 알루미늄, 철, 스틸생산, 석유 정제, 혈암유(Shale oil) 생산, 아스팔트 생산 및 사용, 카본블랙(생산), 전력 및 열 생산, 소각 및 노천 소각 등을 들 수 있다. 이동오염원은 자동차 엔진에서의 연소가 해당된다.

우리나라의 PAHs의 부문별 배출량을 추정한 한 연구결과에 의하면 산업 35.3ton/yr, 상업공공 0.01 ton/yr, 가정 36.6ton/yr, 수송 9.1ton/yr의 배출량을 나타냈다. 연료별 PAHs의 배출량은 유연탄과 목재에서 배출량이 높은 것으로 나타났다. 연료 및 소비부문을 동시에 고려하여 살펴보면 PAHs는 산업의 유연탄 소비, 가정의 목재 소비, 수송의 휘발유와 경유 소비 등에서 높은 배출량을 보이고 있다(조규탁 등, 2000).

PAHs의 주요배출원에 대한 설명을 Table 2 에 간략히 나타내었다.

Table 2. 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)



3. PAHs의 환경 내 거동

3.1 PAHs의 환경 내 분포

대기 중에서 관찰된 PAHs 화합물을 통해 2개 이상의 벤젠고리를 포함하는 PAHs 화합물의 환경 내 분포를 결정하는 가장 중요한 물리적 성질은 증기압으로 알려졌다..

일반적으로 25°C의 대기 평형상태에서 Naphthalene은 100% 가스상으로 존재하고, 반면 5~6개의 벤젠고리를 가지고 있는 Benzo(a)pyrene과 기타 PAHs 화합물들은 입자상 물질에 현저하게 흡착되어 존재한다. 그리고 3~4개의 벤젠고리를 가지고 있는 PAHs 화합물들은 가스상과 입자상으로 동시에 존재한다. 대기 중의 PAHs 화합물은 장거리 이동에 의해 변화되거나 희석됨이 없이 상당히 먼 거리까지도 전달된다

3.2 PAHs 화합물의 환경 내 분배

다양한 분배 및 전환과정을 통해 개개의 PAHs의 거동이 결정되는데, 물과 대기, 물과 퇴적물, 물과 생물 간의 분배가 가장 중요한 PAHs의 환경 중으로의 거동 과정이다. PAHs는 물에 대한 용해도가 낮은 소수성으로, 물에 대한 친화도는 매우 낮다. 그러나 대부분 대기를 경유하여 환경 중으로 배출됨에도 불구하고, 많은 농도가 낮은 헨리상수로 인하여 수계에서 검출된다. 유기용매에 대한 PAHs의 친화도가 물보다 크므로, PAHs는 물이나 퇴적물에 서식하는 생물체 및 먹이에 축적된다. 물벼룩 및 연체동물의 PAHs의 축적은 옥탄올-물 분배계수(Kow)와 양의 상관관계가 나타나나, PAHs를 대사 할 수 있는 어류나 조류에서는 농도와 분배계수

(Kow)간에 상관관계가 없는 것으로 알려져 있다. 먹이사슬을 통한 PAHs의 생물 농축 과정은 수계에서 관찰되지 않았는데, 이는 대부분의 생물체가 PAHs에 대하여 잠재적으로 높은 생물전환력(biotransformation)을 지니고 있기 때문이다.

또한 대기의 경우는 오존(O₃)과 밀접한 관계를 가진다. 어두운 상태에서 0.19 ppm의 O₃에 노출된 Benzo(a)pyrene의 반감기가 약 40분 정도이며(Lane and Kats, 1977), Benzo(a)pyrene과 Anthracenes의 Ozonolysis에 의한 반감기는 상대적으로 비교적 짧다. 반면 Benzo(b)fluoranthene과 Benzo(k)fluoranthene은 긴 편이며, Benzo(e)pyrene과 Pyrene은 중간정도에 해당된다. Benzo(a)anthracene의 경우, Ozonolysis에 의한 반감기는 70분 정도인데 비해 광산화에 대한 반감기가 12분 정도로 광분해에 의한 변화보다는 그 작용이 다소 약하다고 할 수 있고, Napthalene, Phenanthrene, Anthracene의 반감기는 각각 12시간, 8시간, 3시간 정도로 알려지고 있다.

3.3 PAHs의 대기 침적

PAHs의 대기 침적은 대기오염물질이 대기에서 지표나 수계로 이동하는 중요한 방법이다. 미국 환경보호청이 최근 미국 5대호 및 주요한 수체의 수질을 조사한 결과, 엄격한 환경규제와 공공 및 산업시설의 수질정화 노력에 힘입어 수질이 많이 개선되어진 것으로 나타났다. 그럼에도 불구하고, 5대호의 생태계는 극심한 오염상태를 나타내고 있는데, 이는 대기로부터의 오염물질의 침적 등 다른 오염원이 기여하고 있음을 암시하고 있다. (U.S EPA, 1994)

Table 3에는 5대호의 납이나 BaP, PCBs 농도에서 대기 침적이 차지하는 비율을 보여주고 있다. Table 4에서는 주요한 대기오염물질이 대기

침적에 의해서 5대호에 유입되는 정도를 나타내고 있다. 남풍의 경우 대기 침적에 의해 Superior호에 유입되고 있는 것으로 밝혀져, 대기 침적이 이들의 오염원으로서 기여하는 정도가 매우 큼을 나타내고 있다.

대기 침적은 오염물질이 흡착, 흡수, 화학반응에 의해 대기로부터 지표면에 직접적으로 이동하는 것을 의미한다. Fig. 1에 보인바와 같이 대기 침적은 오염물질의 배출, 대기 중에서의 이동, 지표로의 침적 등 세 가지 과정을 통해 이루어진다. 우선, 오염물질은 자연적인 또는 인위적인 오염원으로부터 대기 중으로 방출된 후, 오염원에서 다른 지역으로 대기를 통해 이동하게 된다. 이 때 기상조건과 물질의 물리적, 화학적 성질에 따라 멀리, 또는 가까운 곳으로 이동하거나, 물리적, 또는 화학적인 반응을 하게 된다. 이와 같은 이동은 물질의 대기 중에서의 체류시간과 관계있으며, 이는 지역 특성적인 기상, 농도, 대기질에 지배적인 영향을 받는다. 오염원에서 이동한 대기 중 오염물질은 건식침적 또는 습식침적에 의해 지표면이나 수면으로 떨어지게 되는데, 습식침적의 경우 오염물질이 비나 눈에 의해 제거되며, 건식침적은 대기 중의 입자와 결합되어 있는 오염물질이 입자가 땅이나 물로 떨어질 때 함께 제거되거나 기체상 오염물질이 떨어져 제거된다. 땅에 떨어진 대기오염물질은 홍수로 인한 범람이나 강우로의 배수 등을 통한 간접적인 방법으로 수체로 유입되기도 한다. 이와 같이 침적되는 많은 대기 오염물 중 일부는 쉽게 분해되지 않고 오래 잔류하게 된다. 이들 물질들은 침적전의 이동과정이나 또는 침적 후 재 비산되어 이동하는 과정을 통해 오염원에서 상당히 멀리 떨어진 지역까지 이동해 중요한 오염원인물질로 작용할 가능성을 지니고 있어, 이들의 이동 및 침적되는 정도 등을 연구해야하는 중요한 동기를 부여하고 있다.

Table 3. Contribution of atmospheric deposition to total loadings of pollutants of concern for selected waterbodies (U.S.EPA 1994)

	Pb(%)	benzo(a)pyrene (%)	PCBs (%)
Superior	95	76~89	96
Michigan	95	58	96
Huron	95	63	80
Erie	-	20	79
Ontario	-	13	72
Mid Atlantic Bight	96	-	-

Table 4. Atmospheric loading estimates for selected pollutants (kg/yr) in the Great Lakes (U.S EPA 1994)

Pollutnat of Concern	Superior	Michigan	Huron	Erie	Ontario
PCBs(wet & dry)					
1988	550	400	400	180	140
1992	160	110	110	53	42
1994	85	69	180	37	64
PCBs(net gas transfer)					
1998	-1900	-5140	-2560	-1100	-708
1994	-1700	-2700	-	-420	-440
DDT(wet & dry)					
1988	90	64	65	33	26
1992	34	25	25	12	10
1994	17	32	37	46	16
DDT(Net gas transfer)					
1988	-681	-480	-495	-213	-162
1994	30	67	-	34	13
Benzo(a)pyrene(Wet & dry)					
1988	69	180	180	81	62
1992	120	84	84	39	31
1994	200	250	-	240	120

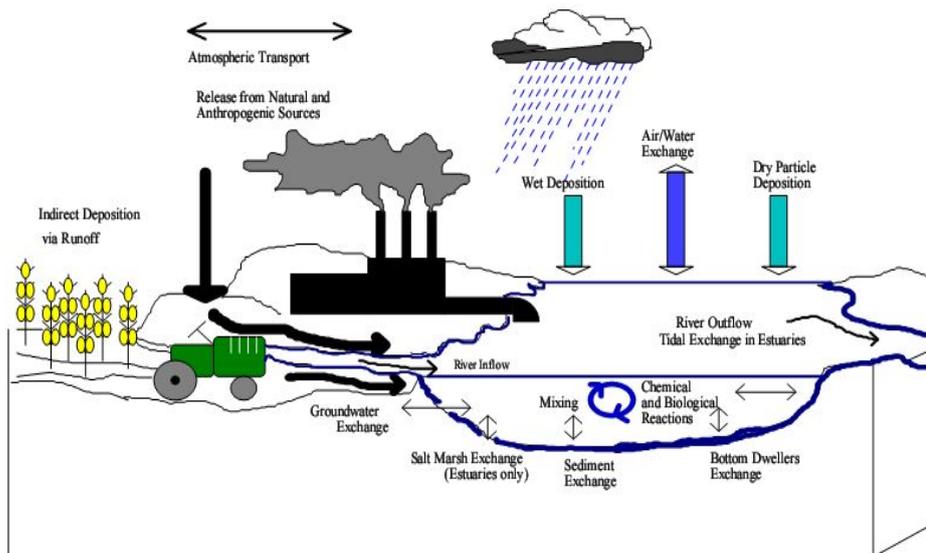


Figure 1. Transportation of pollutants for Lakes and Estuaries (U.S EPA 1994).

3.4 PAHs 화합물의 환경 내 분해

PAHs는 광분해, 미생물에 의한 생분해 및 고등생물체의 대사과정에 의해 분해되나, 화학적으로 안정하고 반응성 그룹이 없기 때문에 가수분해는 일어나지 않는다.

PAHs의 생분해는 몇 가지 표준 시험법을 이용하여 측정할 수 있으며, 일반적으로 호기성 조건(aerobic)에서 생분해되며, 분해율은 방향족 고리의 수에 따라 급격히 감소하나, 혐기성 조건(anaerobic)에서는 분해가 아주 느리게 진행된다.

PAHs는 $\text{OH}\cdot$, $\text{NO}_3\cdot$, $\text{O}_3\cdot$ 와 같은 민감한 라디칼이 존재하는 물이나 대기 중에서 광산화 된다. 대기 중에서 $\text{OH}\cdot$ 라디칼과 반응에 의한 반감기는 약 1일인 반면에, $\text{NO}_3\cdot$, $\text{O}_3\cdot$ 과의 반응은 훨씬 낮은 속도상수를 가

진다. 환경 중 탄소 입자의 고분자 PAHs의 흡착은 OH· 라디칼과의 반응을 안정화 할 것이다. 두 개에서 네 개의 고리를 가진 PAHs의 반응은 증기상태에서 주로 발생하며, NO₃· 와 반응하여 변이원성 물질로 알려진 nitro-PAHs를 생성한다. 일부 PAHs의 광산화 반응은 공기보다 물에서 빠른 것으로 알려져 있다(Juan et al., 1997; Doug et al., 1997; 옥 등, 1998).



4. PAHs의 인체 위해성

PAHs는 물에서의 용해도가 낮고 유기용매에서의 용해도가 높은 지용성물질로 상피막 이동에 의한 피부흡수가 가능하며, 주로 발암성 PAHs는 그 자체의 낮은 증기압으로 입자상 물질에 흡착되어 폐로 유입된다. 이 경우 대기입자의 크기에 영향을 받는데, 특히 PAHs 중 대부분 benzo(a)pyrene은 2.0 um이하의 작은 입자상 물질에 흡착되어 있으므로, 장시간 폐포에 잔류되고, 입자에서 분리되어 호흡기계조직과 반응한다 (Miguel and Friellander, 1978).

4.1 발암성

PAHs는 독성학적 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), Indeno(1,2,3-cd)pyrene(InP), dibenzo(a,h)anthracene(DbA)등에 대하여 IARC(International Agency for Research on Cancer)에 의해 발암성 물질(Σ PAH_{carc})로 지정되고 있다.(IARC, 1989). 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) 구분되며 Group B중 B1은 역학연구에서 발암성의 제한된 증거를 갖는 물

질이며, B2는 동물 발암성의 충분한 증거가 있는 물질로서 인체에 대한 불충분하거나 증거 및 자료가 없는 물질을 말한다.

또한, IARC체계는 USEPA체계 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(probably not carcinogenic to humans)로 구분하고 있다. 환경 중으로 배출되는 PAHs 화합물들의 IARC 분류를 Table. 5 에 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 오염으로 Benzo(a)pyrene에 노출된 집단에서 폐, 피부, 음낭 등에 암 발생이 증가됨이 보고된 바 있다(IARC, 1972).

PAHs 중 일부 물질은 발암성을 나타내며 (weight-of-evidence classification : B2, IRIS) 대표적 발암물질인 Benzo(a)pyrene의 발암성에 대한 동물자료는 Table. 6과 같다.

Benzo(a)pyrene은 PAHs중 단독으로 암을 발생시키는 대표적 물질로 mice, rats, hamsters, guinea, pigs, rabbits, monkeys등 거의 모든 동물실험에서 가능한 모든 경로를 통해 암을 발생시키는데, 각 경로별로 낮은 농도에서의 암 발생이 관찰되었다.(inhalation 9.5 mg/m³; skin 1.7 μg/day; oral 5.2 mg/kg/day; skin injection 0.062 mg). Benzo(a)pyrene의 표적이 되는 주된 장기는 피부와 폐로, 식이 중 투여로 소화기계 상부 암이 관찰되며, 간장과 신장암의 관찰은 드물게 보고되고 있다. 피부암의 경우 rats, r

abbits, guinea pigs 등의 동물실험에서 관찰되며, mice에서 가장 민감하게 나타는 것으로 알려지고 있다 (CHEMINFO, 1996 ; U.S. EPA(1994)의 자료에 따르면, hamster를 이용한 Benzo(a)pyrene의 호흡노출에서 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 B(a)P은 자동차의 연료 부산물로 다량 배출되고 있어 대표적인 PAHs로 다루어지고 있다.

Table 5. Classification within carcinogenic for PAHs(IARC)

Group	Item
Class 2A (probable human carcinogen)	Benzo(a)anthracene benzo(a)pyrene Dibenzo(a,h)anthracene
Class 2B (possible human carcinogen)	Benzo(b)fluoranthene Benzo(k)fluoranthene Dibenzo(a)pyrene Indeno(1,2,3-cd)pyrene
Class 3 (unclassifiable as to carcinogenicity to human)	Chrysene Dibenzo(a,h)anthracene
Co-carcinogenic PAHs	pyrene Fluoranthene Benzo(a)pyrene Benzo(ghi)perylene
Salmonella typhimurium Ta 100균주(菌株)	2-methyanrancene perylene Bebzo(b)chrysene

Table 6. 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	Untreated	3/64(129)66
			esophagus	0 mg/kg	/64(102)
			laynx	6	13/64(112)
				18	26/64(113)
				39	14/64(87)
Thsseen 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

4.2 급성독성

benzo(a)pyrene을 0.1%(1000ppm)농도로 식물에 노출 시켰을 때, 성장저하가 보고되고 있다 (CHEMINFO, 1996). benzo(a)pyrene을 복강 내로 투여했을 경우 mice에서 250 mg/kg, 피하투여의 경우 rats에서 50 mg/kg의 LD50값이 알려지고 있다.

4.3 만성독성

실험용 쥐를 대상으로 6개월간 식이 중 benzo(a)pyrene 120 mg/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 피부 질환자를 대상으로 한 연구에서는 1% benzo(a)pyrene용액을 매일 기존 질환이 있는 피부에 적용시켰을 때, 4개월 내에 redness, pigmentation 및 피부암 발현 증세가 나타나기 시작했으나, 약물적용을 중단한 지 2~3개월 안에 다시 회복되었다 (Cotini et al., 1939). 이 밖에도 작업장에서 PAHs가 함유된 물질에 계속적으로 피부에 노출된 경우 pigmentation과 광 알레르기가 알려지고 있다 (NAS, 1983).

4.4 태아독성과 최기형성

benzo(a)pyrene의 태반 전이는 경구와 정맥주사에 의한 경우 rats와 mice에서 보고되었다. 이 경우 용량이나 종간 차이는 있으나 태아독성과 최기형성이 관찰되었다. Mice에서 임신 7~16일 기간 중 benzo(a)pyrene

10 mg/kg/day를 경구 투여한 실험에서 태아의 체중감소 및 생식선의 발달 저하가 나타났으며 (Mackenzie et al., 1981). 또 다른 실험에서도 benzo(a)pyrene의 경구투여는 몇몇 종의 rats와 mice에서 유산과 기형 등을 유발시켰다 (Legavernarend et al., 1984).

4.5 생식독성

Benzo(a)pyrene의 경구투여는 생식독성을 나타낸다. 특히, mice에서 번식능력저하 (태아수 감소, 불임기간의 연장)를 보이는데, 임신 7~16일 기간에 용량을 달리하여 benzo(a)pyrene (10, 40, 160 mg/kg/day)을 경구 투여했을 때, benzo(a)pyrene 10 mg/kg/day 적용군의 경우 다음세대의 생식 능력과 번식력이 암 · 수 모두에서 감소되었고, benzo(a)pyrene 40 mg/kg/day 적용군의 다음세대는 거의 대부분이 불임상태임이 보고되었다 (Mackenzie et al., 1981).

4.6 돌연변이원성

PAHs는 몇몇 화합물질에 대한 발암성과 함께 돌연변이원성이 보고되고 있으며, 물질별로 나타나는 돌연변이성의 성향은 아래의 Table. 7 과 같다. Jerina 등(1978)에 의하면, 위의 일반 독성기전에서 언급된 바와 같이 benzo(a)pyrene, Chrysene, benzo(a)anthracene, Phenanthrene, Dibenzo(a,h)anthracene등 “bay-region” 구조를 지닌 물질에서 돌연변이원성을 나타내는 독성적 특징을 갖게 되었다고 하였다.

특히, benzo(a)pyrene은 여러 가지 단기실험에서도 DNA binding, DNA repair, sister chromatid exchange (SCE), chromosomal aberration 등이

보고되고 있다 (Osborn et al., 1987).

Table 7. 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(b)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

II. 실험방법

1. 고정 배출원

1.1 대상시설 개요

본 연구를 실시한 농림지역의 경우 중소형 감염성폐기물 소각시설이 단독으로 존재하고 있으며, 발생원은 가스 및 입자상 물질의 배출 기준에 의해 설계된 40 톤/일 규모의 스토커식 연소방식을 채택한 소각로로서, 연소가스 냉각설비로는 수냉식 열교환기, 공냉식 열교환기가 설치되어 있고, 연소가스 처리설비로는 반건식반응탑→여과집진기→습식세정시설을 채택하고 있으며, 그밖에 급배수 설비, 폐수 처리 설비, 급배기 설비 등을 구비하고 있다.

대상시설의 연소가스 유해물질을 처리하는 설비로는 무촉매탈질장치, 반건식반응탑, 여과집진기, 습식세정시설이 설치되어있다. 처리계통별로는 Fig 2에 나타낸 바와 같이 연소실후단 고온영역(920~950℃)에 요소수를 분사하여 질소산화물을 제어하고, 반건식 반응탑에서는 소식회의 표면적을 크게 하기 위해 슬러리(Slurry) 상태로 분사하여 HCl 및 SOx 등을 흡착·포집한다. 여과집진기 전단에 분말소식회 및 활성탄을 주입하여 미세분진류를 흡착·포집한다. 세정집진시설에서는 잔존 산성가스의 흡수 및 증류(Distillation), 증습(Humidification) 및 먼지(Dust)와 액적(Mist)등을 제거하고 굴뚝으로 배출되며 대상 시설의 공정을 Fig. 2 에 나타내었다.

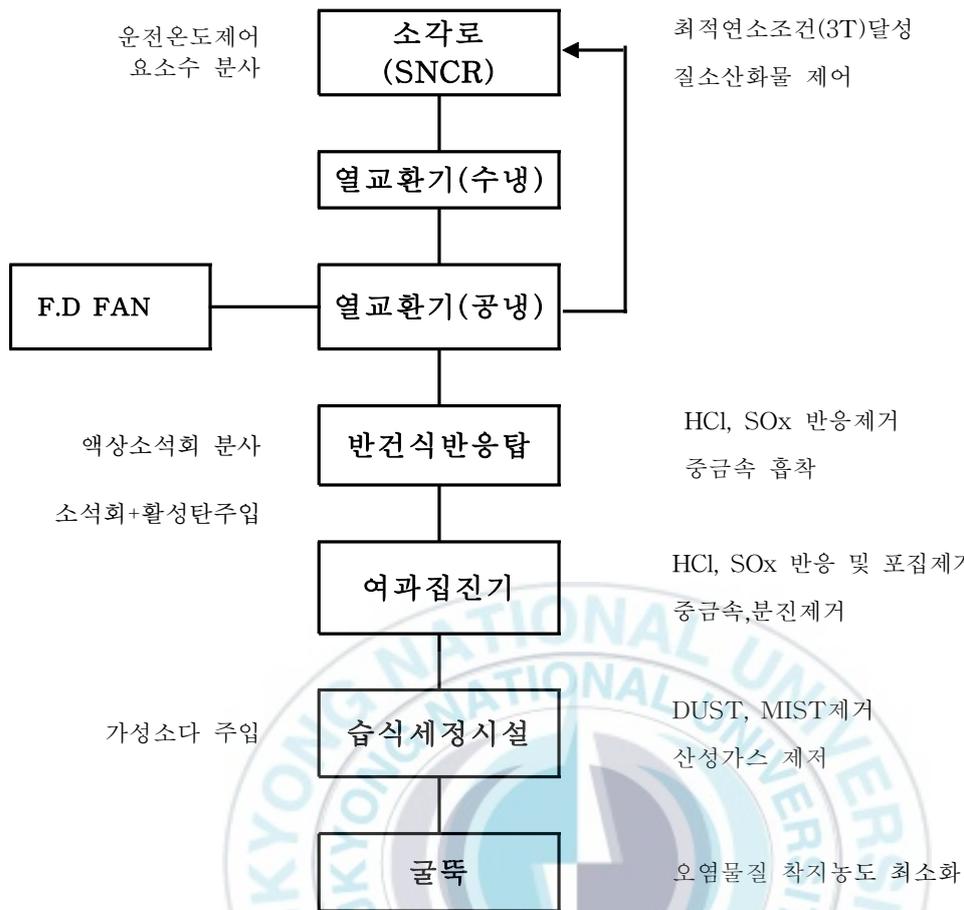


Figure 2. Flow Sheet of Incinerator.

2. 연구대상지역의 지리적조건 및 주변 환경

본 연구를 수행한 농림지역의 지리적 조건 및 주변 환경 특성을 보면 연구 지역은 Fig. 3 에 나타낸 바와 같이 단독 배출원이 존재하고 있으며, 시설을 중심으로 반경 2 km 이내에는 소각시설을 포함한 대기오염물질 배출시설은 없고 전형적인 농촌의 조건을 갖추고 있다. 또한, 북쪽으로는

주로 논과 거주지가 형성되어 있고, 남쪽으로는 주로 낮은 야산이 위치하고 있다.

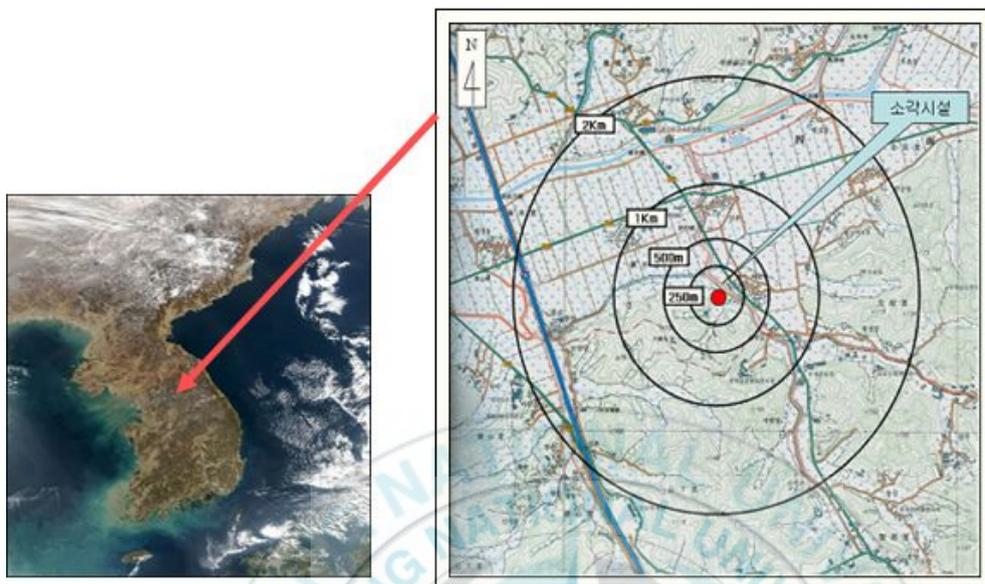


Figure 3 . Location of the target incinerator.

3. 시료채취

본 연구를 위한 배출원 시료는 대상 시설인 폐기물 소각시설의 배출가스(flue gas), 농림지역의 대기(Ambient air) 및 토양(Soil)을 채취하였다.

배출원의 배출가스 중 PAHs 분석을 위한 시료채취는 하절기 및 동절기로 구분하여 각 1회씩 시료채취를 수행하였다. 이와 함께 주변 대기 시료를 “내분비계장애물질 측정분석방법” (국립환경과학원, 2002)에 따라 하절기 및 동절기에 각 1회씩 채취하였다. 토양시료채취점 선정은 토지

이용 및 관리상황이 명확한 지점에서 채취를 함과 동시에 토양오염공정시험법 제2장 1항의 채취방법 (5지점 혼합방식)에 따라 대상 시설 주변의 27개 지점과 대조군 1개 지점에서 채취하였다. 이상의 시료 채취 지점은 아래 Fig. 4 에 나타내었다.

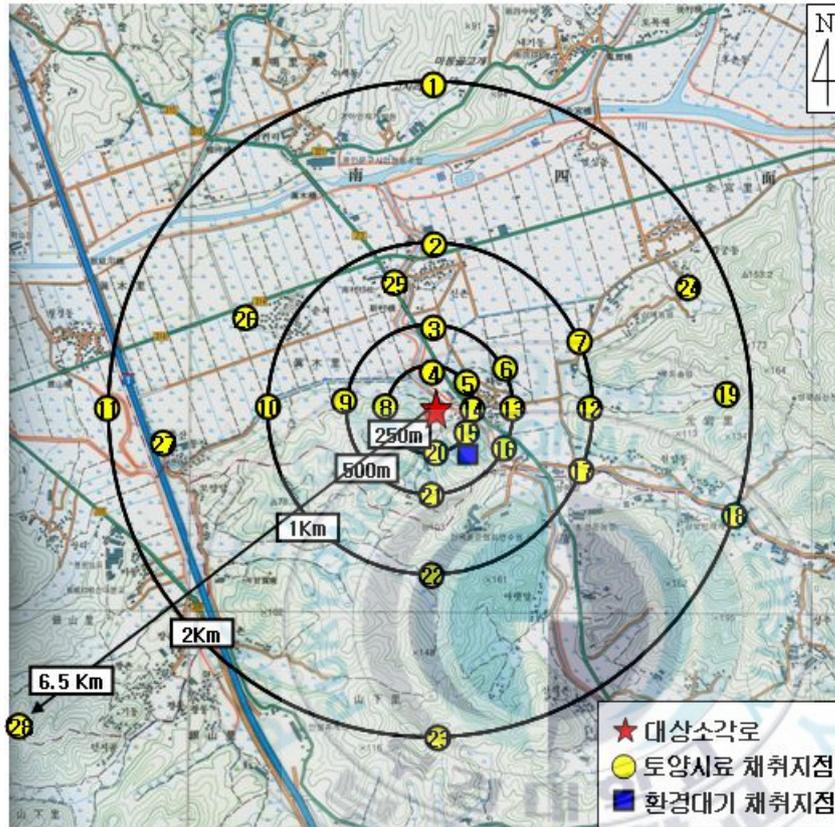


Figure 4. Sampling sites.

3.1 굴뚝 배출가스 시료채취

시료채취 준비는 원통여지의 경우 전처리는 850℃에서 2시간동안 강열시킨 후 아세톤 및 톨루엔으로 1시간 30분 이상 세척한 후 사용하고, XA

D수지는 아세톤 및 톨루엔으로 2시간 30분 이상 세척한 후 속실렛(Soxxhlet)장치를 이용하여 메틸렌클로라이드로 4시간이상 세척 후 사용하였다. 초자류는 세제세척 → 초음파세척(60분) → 세제세척 → 증류수 세척(건조) → 용매세척(2회세척 : 아세톤 → 톨루엔 → n-헥산세정수 → 디클로로메탄) → 건조 후 알루미늄호일로 밀봉하여 사용하였다.

시료채취방법은 굴뚝직경에 따라 등 간격으로 분배하고, 시료채취장비(Stack Sampler)를 이용하여 분배된 시료채취지점에서 등 시간 간격으로 굴뚝 배출가스 유속에 따라 등속흡인 하였으며, 시료채취시간은 4시간이상, 시료량은 3 Sm³ 이상 채취하는 것을 원칙으로 하였다. 또한 Dust Sampler 및 연소가스 분석기를 통하여 평균 배기 가스량, 유속, 배기가스 온도, 수분율 등 시료 채취를 위한 자료는 5분 간격으로 확인하였다.

본 연구에 사용된 굴뚝 배출가스 중 PAHs 시료채취장비 및 장치의 구성도를 Table 8 및 Fig. 5 에 나타내었으며, 굴뚝 배출가스 중 PAHs 시료채취방법을 Fig. 6 에 나타내었다.

Table 8. Equipment for PAHs sampling

품 명	규 격
Stack Sampler	Apex MC 572 (U.S.A)
Gas Analyser	PG-250A (JAPAN)

A: 굴뚝	I: 임핀저(공병)	Q: 진공펌프
B: 배출가스 흐름방향	J: 흡착관	R: 온도계
C: 흡인관	K: 임핀저(디에틸렌글리콜)	S: 건식 가스메타
D: S형 피토우관	L: 공병	T: 오리피스
E: 여과지 홀더	M: 임핀저(제습용 실리카겔)	U: 오리피스 마노메타
F: 열전도 온도계	N: 진공게이지	V: 피토우 마노메타
G: 연결관	O: 주 조정밸브	W: 얼음상자
H: 임핀저(물)	P: 바이패스	

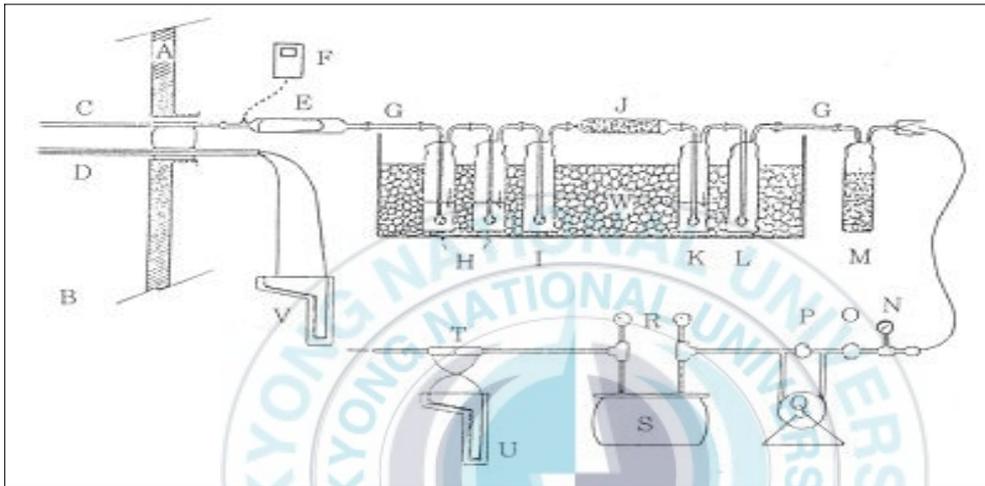


Figure 5. Mimetic diagram of equipment of PAHs sampling.

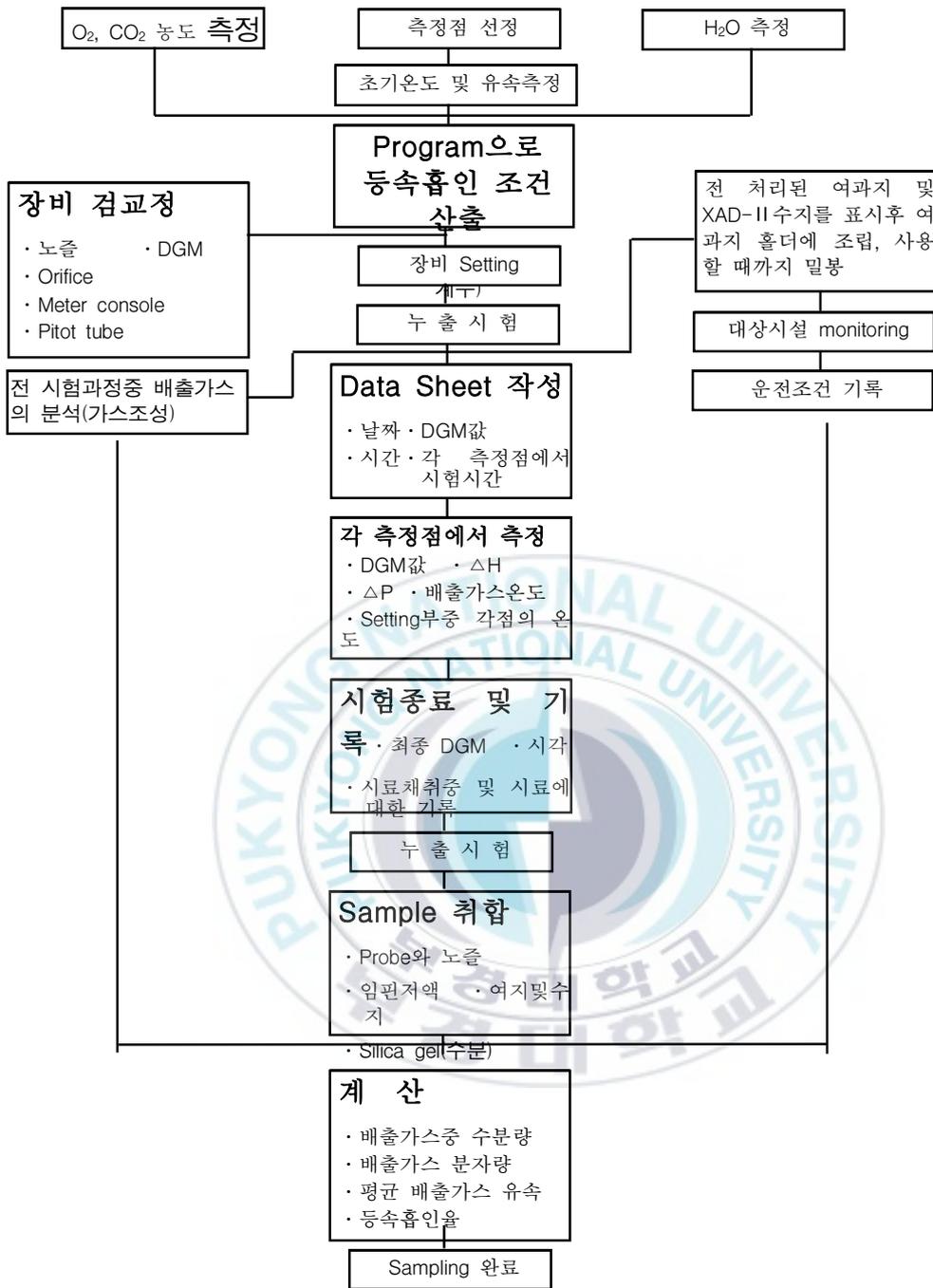


Figure 6. Flowchart of PAHs sampling.

3.2 대기질 시료채취

본 연구의 농림지역 대기 환경 중 PAHs분석을 위한 시료채취는 “내분비계장애물질 측정분석방법” (국립환경과학원 2002)에 따라 실시하였다.

대기시료채취지점 선정은 대기오염확산 모델링의 결과를 기초로 하여 본 연구 지역 내에서 유일한 고정발생원의 최고농도 착지지점을 고려하여 실시하였다. 대기시료는 굴뚝배출가스 중 PAHs농도와와의 상관성 및 주변 지역의 계절적 요인에 따른 주 풍향을 고려하여 하절기 및 동 절기로 구분하여 배출가스 시료채취와 함께 수행하였으며, 시료채취지점은 그 지역의 주위환경 및 기상조건을 고려하여 다음과 같이 선정하였다.

- 1) 시료채취 위치는 원칙적으로 주위에 건물이나 수목 등의 장애물이 없을 것.
- 2) 주위에 건물이나 수목 등의 장애물이 있는 경우에는 채취위치로부터 장애물까지의 거리가 그 장애물 높이의 2배 이상 또는 채취지점과 장애물의 상단을 연결하는 직선이 수평선과 이루는 각도가 30이하가 되는 곳을 선정.
- 3) 주위에 건물 등이 밀집되어 있을 경우에는 건물 바깥벽으로부터 적어도 1.5 m 이상 떨어진 곳을 채취지점으로 선정.
- 4) 시료채취 높이는 그 부근의 평균오염도를 나타낼 수 있는 곳으로 3.0~10 m 지점.

시료채취는 고용량포집장치(High Volume Air Sampler)를 사용하였으며 장비사양 및 현장사진을 Table 9 및 Fig. 7 에 각각 나타내었다.

시료채취시간은 24 시간이상, 시료량은 1,000 Sm³ 이상 채취하였으며 동

시에 기상장비를 설치하여 풍향, 풍속, 온도, 습도, 대기압 등 시료정보에 필요한 자료도 확보하였다.

Table 9. Equipment for PAHs Ambient sampling

품 명	규 격
High Volume Air Sampler	HV-1000F (JAPAN)
Ambient Monitoring	HB3289-01 (England)

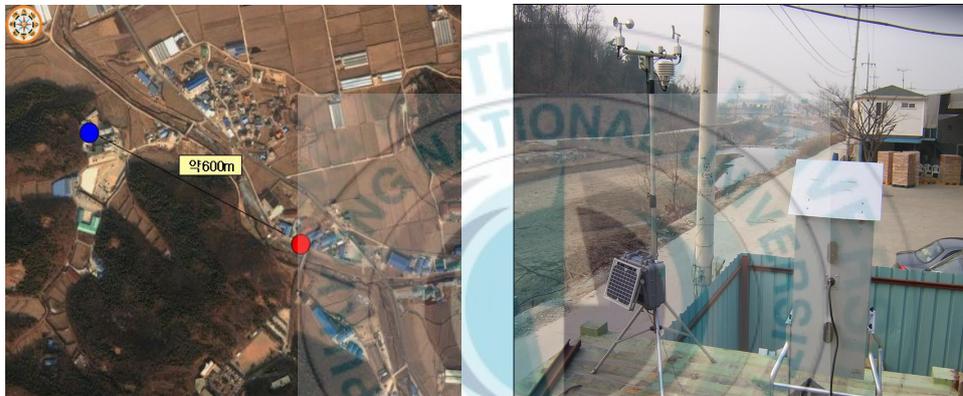


Figure 7. Ambient PAHs Sampling Point.

3.3 토양 시료채취

토양시료채취는 토양오염공정시험법 제2장 1항의 채취방법 (5지점 혼합 방식)에 따라 가로×세로 10m되는 평지에서 낙엽 등으로 덮여있지 않은 장소를 선정하여, 다음 항목에 대해 실시하였다.

- 1) 토지이용 및 관리상황의 파악 (인위적 교란, 객토의 실시, 자재 사용의 가능 등)
- 2) 토지의 기록, 가상되는 바람의 흐름 등 주변상황
- 3) 토양의 종류 (국토 조사법에 근거한 토지분류조사 등을 참조)
- 4) 발생원 근방의 경우는 발생원으로부터의 거리, 배출상황, 배출 경로 (사고 등의 경우는 다이옥신의 누출 가능성, 시기, 장소, 누출 물질명 및 누출량 등)

토양시료 채취지점 및 지점에 대한 정보를 Table. 10 에 나타내었다.

토양시료채취장비는 Fig. 8 에 나타낸 코어 채취기(Core Sampler)를 이용하였으며, 토지이용 및 관리 상황 등의 파악이 명확한 장소에서 다음과 같이 시료를 채취하였다.

- 1) 시료채취는 10m 사방정도의 평지에서 낙엽 등으로 덮여있지 않은 장소를 선정하였으며, 표층에 낙엽 등의 피복물이 있는 경우에는 이를 제거하였다.
- 2) 원칙적으로 5지점 혼합방식에 의해 시료채취를 하였다. 토양오염공정 시험방법 제2장 1항(8)에 의거 1개소 당 중심 1지점과 주변 4방위의 5~10 m까지의 사이에서 각각 1지점씩 총 5지점에서 시료를 채취하였으며, 채취 지점의 상황에 따라 5지점의 간격이 충분하지 않은 경우에는 간격이 작아도 5지점으로부터 채취하였다.
- 3) 시료채취 심도는 기본적으로 지표면으로부터 5 cm까지의 부분을 채취하였고, 농경지 등 인위적인 교반을 하는 토지에서 조사하는 경우에는 인위적 교반에 의한 영향을 고려하기 위하여 논두렁 등의 토양도 채취하였다.

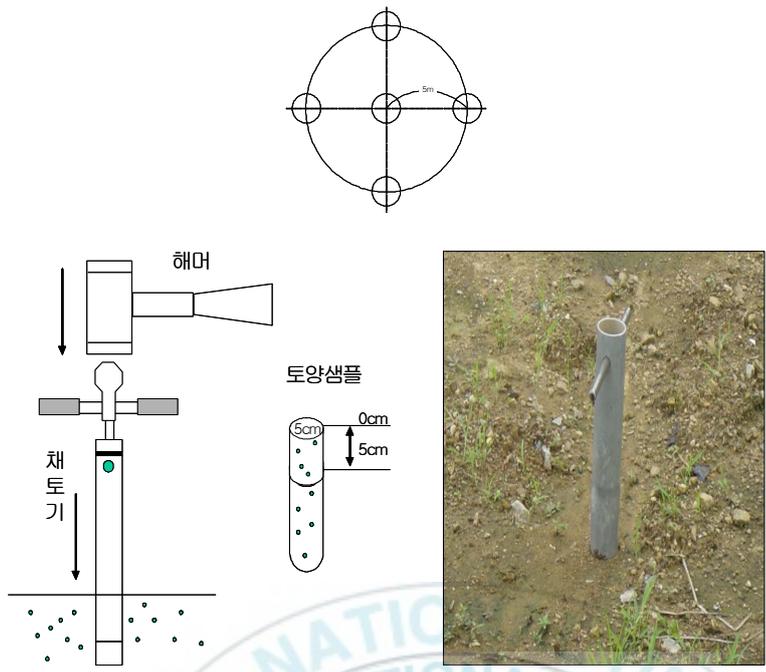


Figure 8. method of soil sampling.

Table 10. Information of soil samples

No.	채취지점 (고정발생원중심)	토지 이용	특이사항
1	N-2km	논/산	인근 논/야산 경계지점
2	N-1km	논	교차로 400후방 우측 논
3	N-500m	논	원진교 맞은편
4	N-250m	논	축사 후방
5	ENE-250m	밭	300m지점 좌측비닐하우스 편 밭
6	ENE-500m	논	왼쪽 논 윗 언덕논
7	ENE-1km	산	야산
8	W-250m	논	사업장 좌측 배수로 부근 논
9	W-500m	논	소각로 지점에서 서쪽방향으로 500m지점
10	W-1km	논	소각로 지점에서 W방향으로 1km지점
11	W-2km	논	경부고속도로 하향방향
12	E-1km	논	도솔암 앞 400m지점
13	E-500m	논	소각시설 E 500m지점
14	E-250m	도로변	독방
15	ESE-250m	도로변	하천 건너편 독방
16	ESE-500m	밭	건물 옆 밭
17	ESE-1km	논	교량 우측으로 200m지점
18	ESE-2km	논	논두렁 흙
19	ENE-1.8km	논	교회 부근 논 흙
20	S-250m	논	뒤편 논/EM앞
21	S-500m	논	삼거리 좌측 논
22	S-1km	논	도로에서 100m들어온 지점 우측 논
23	S-2km	논	도로에서 300m들어온 지점
24	ENE-1.8km	논	농로길 50m 뒤쪽 좌측 논
25	NNW-900m	화단	초등학교 내 화단 흙
26	WNW-1.2km	논	교회 앞 논 흙
27	W-1.8km	논	교회 앞 논 흙
P28 [대조군]	WSW-6.5km	야산	야산으로 잡초 및 잡목

4. PAHs 전처리 및 기기 분석

4.1 PAHs 전처리 및 정제

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

채취된 배출가스 시료는 가스상과 입자상으로 구분하여 분리 회수 하였다. 배출 가스는 여과지까지의 시료를 입자상으로 하였으며 이후의 물과 XAD-2 (Supelco, USA), 그리고 Diethylene glycol (Kanto chemical, Japan)은 가스상으로 분리하였다.

채취한 시료는 실험실로 가져온 후, 여과지와 XAD의 용매추출은 Toluene과 Acetone을 9:1의 비율로 18시간동안 Soxhlet 추출하였다. 물과 Diethylene glycol (Kanto chemical, Japan)의 액상시료는 1L 분액여두에 넣고 추출용매로 Toluene과 Methanol (Ultra residue analysis, J.T. Baker, USA)를 사용하여 3회의 액-액 추출하였다.

추출된 시료는 각각 회전진공농축기(Rotary evaporator : EYELA社)를 이용하여 시료전체의 부피가 약 10ml가 되도록 농축하였다. 이 중 1ml(2g 분량)를 분취하여 PAHs 분석을 위한 시료로 하였다.

채취된 대기 시료는 속실렛 장치를 이용하여 Glass fiber filter는 톨루엔(Ultra residue analysis, J.T.Baker) 200 mL로 16시간 이상을, Polyurethane foam 은 아세톤(Ultra residue analysis, J.T.Baker)으로 16시간 이상 추출하였다. 추출된 시료는 배출가스 시료와 같이 10ml가 되도록 농축하였다. 이 중 1ml(2g 분량)를 분취하여 PAHs 분석을 위한 시료로 하였다.

채취된 토양 시료는 동결 건조 후 나무와 풀, 돌멩이 등의 조대물질을 제거한 후 막자사발을 이용하여 분쇄하였으며, 분쇄한 시료는 2mm 채

(mesh)로 걸러 시료 입자의 크기가 균질화 되도록 하였다. 균질화한 시료를 일정량 분취하여 톨루엔 200 mL로 16시간 동안 속실팩 추출을 하였다. 추출된 시료는 배출가스 시료와 같이 10mL가 되도록 농축하였다. 이 중 1 mL(2g 분량)를 분취하여 PAHs 분석을 위한 시료로 하였다.

정제 칼럼을 통과시키기 위하여 시료 1mL에 Keeping solvent로 세정된 n-Nonane(Fluka 社) 300 μ L를 첨가한 후 실온에서 각각 Toluene과 Acetone이 완전히 없어 질 때까지 질소(N₂) 가스로 purge 시킨 후, n-Hexane (J.T. baker 社, 잔류농약분석용)으로 용매전환 하여, 두 시료를 합하여 정제를 실시하였다.

시료의 정제는 중성 Silica gel(Merck 社, 70~230mesh, Art. 7734)을 600 $^{\circ}$ C의 전기로 내에서 2시간 동안 활성화하여 진공 데시케이터에 보관된 것을 1.5cm \times 25cm 유리관 Column에 충전하여 정제하였다. 충전 순서는 Toluene으로 세정·건조된 탈지면, 무수황산나트륨 1cm, 600 $^{\circ}$ C에서 2시간 활성화 한 Silica gel 5g, 무수황산나트륨 1cm의 순으로 충전 하였다.

본 실험에 사용된 Cleanup Column Chromatography를 Fig. 9 에 나타내었으며, 시료의 Cleanup up 의 흐름은 Fig. 10 에 나타내었다.

시료의 정제는 Silica gel을 충전한 칼럼을 n-Hexane으로 세정한 후 세정된 Column에 시료를 넣고 용출 시켰다. 용출 순서는 1st fraction은 n-Hexane 6mL를 매초 1방울의 유속으로 용출하였고, 2nd fraction은 10%의 Dichloromethane (Yakuy pure chemical, 잔류농약분석용)/n-Hexane 50 mL를 용출시킨 후, 2nd fraction을 받아 Rotary evaporator로 농축한 후 질소가스(N₂)로 농축 한 뒤, 최종 농축량 50 μ L를 분석용 시료로 사용하였다..

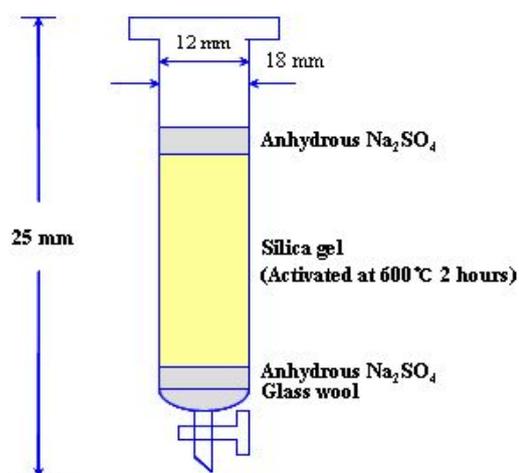


Figure 9. Silica gel clean-up column.

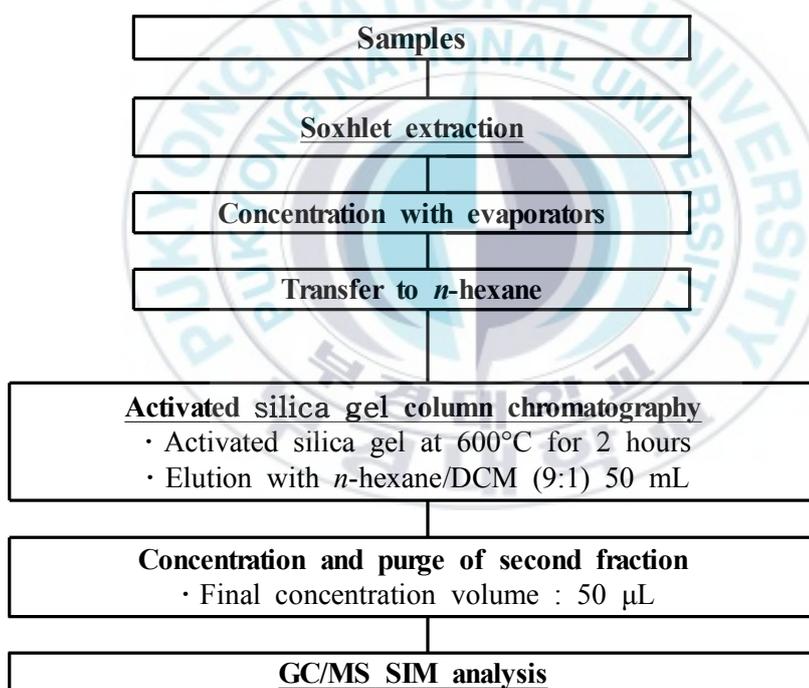


Figure 10. Flowchart for PAHs analysis.

4.2 기기분석

본 연구에는 16종의 PAHs standards(EPA Method 610)가 사용되었으며, 기기는 기체크로마토그래피/질량분석계(GC/MSD, Shimadzu GC/MS-QP2010)이 사용되었다. 목적성분의 분리를 위해 사용된 모세관칼럼은 HP-5MS Column(30m × 0.32 mm × 0.25 μm)이다.

16종 PAHs에 대한 GC/MS의 분석조건을 Table. 11 에 나타내었다.

Table. 11. Analysis conditions of GC/MS

Item	Condition
GC/MS	Shimadzu GC/MS-QP2010
Column	HP-5MS (30m×0.25mm×0.25μm)
Ion source Temp.	200℃
Injector Temp.	250℃
Carrier Gas	He (1.75 ml/min)
Injection mode	Splitless
Ionization mode	EI mode
GC Program	
Initial Temp.	100℃ (2min)
Program rate	→8℃/min→250℃ (3min)→10℃/min →300℃ (3min)→10℃/min
Final Temp.	→350℃ (5.25min)

Ⅲ. 결과 및 고찰

1. PAHs 농도 및 특성

1.1 고정발생원 배출가스 중 PAHs 농도

본 연구는 배출가스 중 PAHs 의 농도 수준과 분포 특성을 조사하기 위해 동절기와 하절기의 2회에 걸쳐 16종의 PAHs(EPA 610)를 분석하였다.

동절기와 하절기에 연돌에서 채취한 배출 가스 중 PAHs의 총 농도는 각각 $547.55 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 과 $182.99 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 였다. 이 중 발암성 PAHs의 농도는 각각 $120.48 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 과 $0.02 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 동절기가 하절기에 비해 크게 높은 것으로 나타났다. 이는 아래의 Fig. 11 에 나타내었다. 동절기에 채취한 배출가스 중 총 PAHs농도는 하절기에 비해 2.9배 높았으며, 발암성 PAHs 의 경우에도 큰 차이를 나타내었다.

배출 가스 중 PAHs의 농도 수준을 결정하는 것은 대부분 Naphthalen 에 의한 것으로 나타났으며, 동절기와 하절기에 큰 차이를 나타내는 것은 발암성 PAHs 중 하나인 Benzo(A)pyrene에 의한 것으로 나타났다.

본 연구에서 나타난 결과와 유사하게 이외의 연구에서는 고정화격자와 이동상 화격자에서 배출된 배출가스 중 발암성 PAHs는 Naphthalene, Acenaphthylene과Phenanthrene가 농도에 지배적인 인자로 나타난다고 보고한다. 또한 Table 12에 나타낸 Giuseppe 등이 보고한 자료에 의하면, 병원성 폐기물 소각시설의 배출가스에서 측정된 발암성 PAHs 농도는 $0.018 \sim 0.5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 보고하고 있다(Giuseppe et al., 2007).

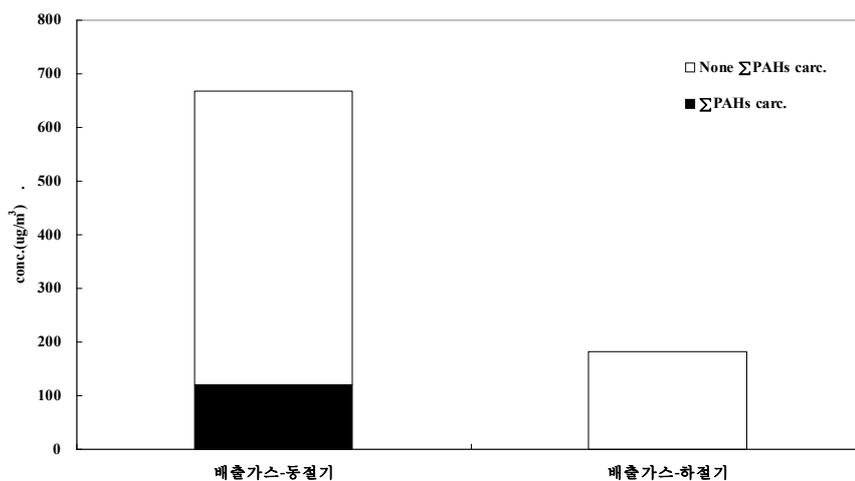


Figure 11. Concentration of carc. PAHs and none-carc. PAHs in flue gases.

Table 12. total and carcinogenic PAHs in the flue gases (Giuseppe et al., 2007)

Test	Stack flue gas (ug/m ³)	
	Total PAHs	PAHs Carc.
1	1.1037	0.018
2	3.4793	0.0459
3	0.9974	0.1398
4	2.2882	0.2702
5	3.4484	0.498.2
6	0.7623	0.0599
7	2.4604	0.1663
8	4.6461	0.0317

1.2 대기 중 PAHs 농도

본 연구의 농림지역 대기시료를 동절기와 하절기 2회에 걸쳐 대기 중 16종의 PAHs를 분석하였다 (EPA 610).

대기 중 PAHs의 총 농도는 동절기와 하절기에 각각 140.99 ng/m³와 35.94 ng/m³로 나타났다. 이 중 발암성 PAHs는 22.5 ng/m³ 와 7.67 ng/m³로 나타났다. 계절에 따른 PAHs농도의 차이는 동절기가 하절기에 비해 3.9 배가량 높은 것으로 나타났으며, 앞서 언급한 배출가스의 농도 추이와 같은 것으로 나타났고, 이를 아래 Fig. 12 에 나타내었다.

대상 시설 주변 대기 중에서는 Acenaphthene(동·하절기)와 Acenaphthylene(하절기)을 제외한 모든 PAHs가 검출되었다. PAHs의 총 농도에 대한 기여는 아래 Fig. 13 에 나타난 것과 같이 Anthracene > Fluoranthene > Pyrene > Chrysene > Benzo(a)anthracene 순으로 기여에 의한 것으로 나타났다.

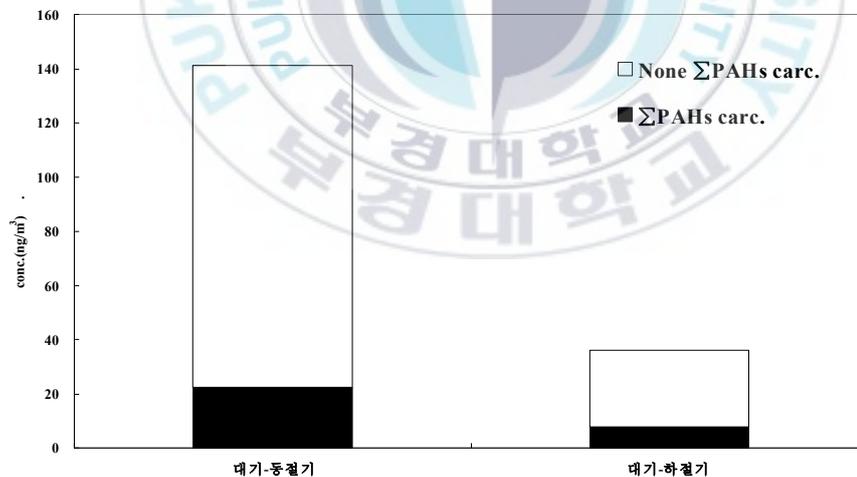


Figure 12 Concentration of carc. PAHs and none-carc. PAHs in ambient air.

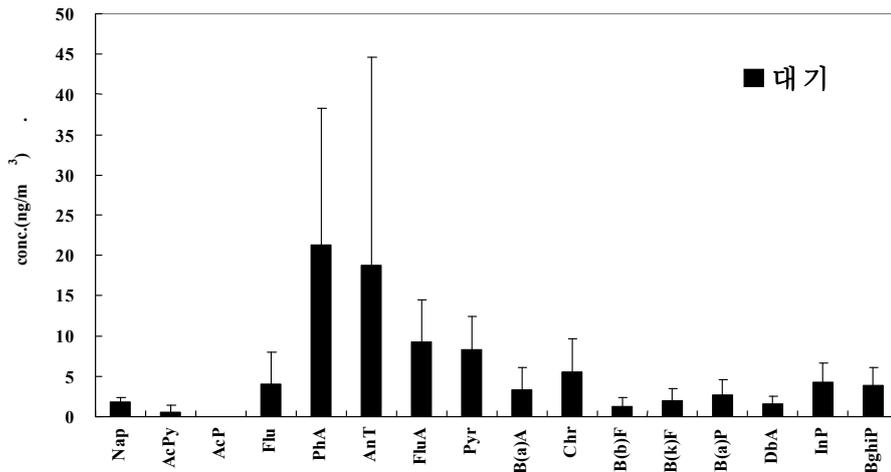


Figure 13. Concentration profiles of 16 PAHs in ambient air.

1.3 토양 중 PAHs 농도

발생원을 중심으로 주변 250 m, 500 m, 1 km 그리고 2 km의 거리를 중심으로 27개 지점과 6.5 km 거리의 대조군으로 선정된 1개 지점 등 28개 토양 시료 중 16종의 PAHs를 분석하였다 (EPA 610).

채취된 모든 토양 시료에서 PAHs 가 검출되었으며, 본 연구에서 나타난 PAHs의 농도를 아래의 Fig. 14 에 나타내었다.

연구 대상 지역의 토양 중 PAHs의 총 농도는 68.99 ng/g d.w.~6730.95 ng/g d.w.의 농도 범위를 가지며, 전체 평균 농도는 632.19 ng/g d.w.였다. 대조군의 경우 PAHs의 총 농도는 101.16 ng/g d.w.의 농도를 가져 대상 지역의 농도가 상대적으로 크게 높은 것으로 나타났다.

토양 중 발암성을 가진 PAHs의 농도는 대상지역의 토양 중에서 0.00~688.71 ng/g d.w.을 가지고, 71.26 ng/g d.w.의 평균 농도로. 대상소각 시설을 의 동남쪽에 위치한 P18을 제외하고 전체적으로 유사한 수준의 농도

값을 가졌다.

대조군의 토양의 발암성 PAHs 농도는 5.277 ng/g d.w.였다. 발암성 PAHs는 총 농도와 같이 대상 지역의 토양이 대조군에 비해 크게 높은 농도를 나타내었다.

아래의 Table 13은 국내·외의 토양 중 PAHs 농도값을 나타내었다. 본 연구의 대상 시설 주변 토양 중 PAHs의 농도는 국내의 다른 지역과 비교하면 부산, 울산에 비해서는 낮으나 대구, 창원, 서울보다는 높은 것으로 나타났다.

아래의 Fig. 15 .에 나타낸 것처럼 발생원 주변 토양 중에서 Acenaphthene을 제외한 모든 PAHs가 검출되었으며 대부분의 토양 시료에서 Flu > Nap > Pha 순으로 높은 기여율을 가졌다.

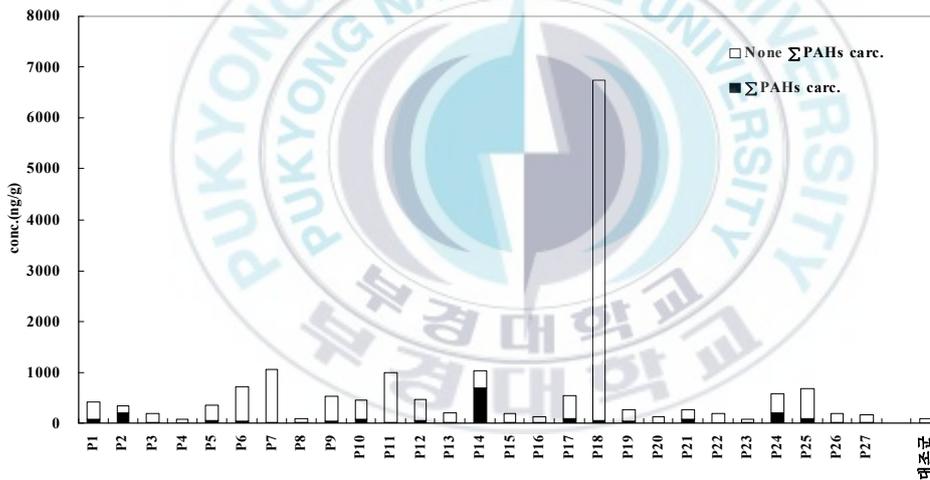


Figure 14. Concentration of carc. PAHs and none-carc. PAHs in soil.

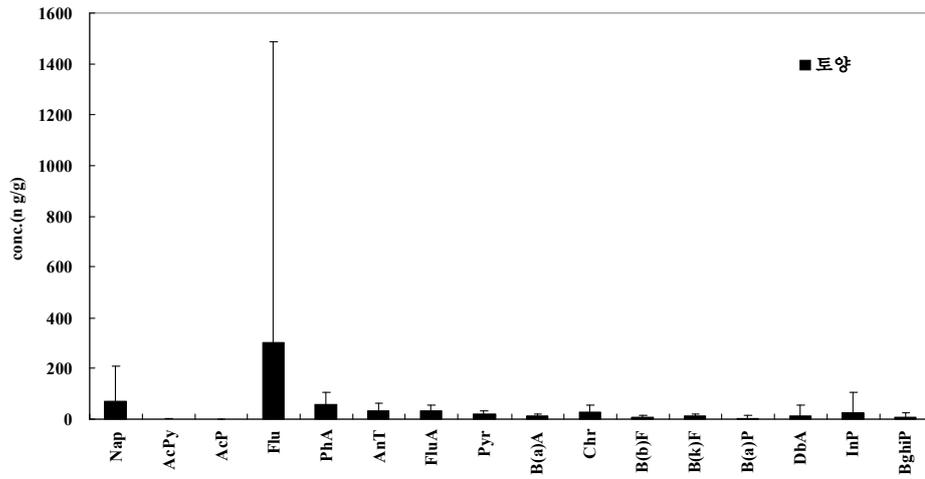


Figure 15. Concentration profiles of 16 PAHs in soil.



Table. 13. PAHs levels of soil samples from references

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 (2001)
Seoul (Korea)	15-1219	2000. 05	33	16	김 등 (2001)
Busan (Korea)	50-5930	1997. 05,06 1998. 05,06	24	16	윅 등 (1998)
Seine River basin (france)	450-5650	2000. 11	37	14	Massei et al. (2004)
Tarragona Country (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	2000. 04	47	16	Ma et al.(2005)
Beijing (china)	219-277825	-	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)

1.4 환상 별 PAHs 농도 특성

16종의 PAHs 는 환상별 구조를 가지며 2~6가지의 환상별로 구별될 수 있다. 환상별 PAHs의 물질은 Table. 14 에 나타내었다.

Table 14. Classification within ring-group of PAHs compound

	2 Ring	3 Ring	4 Ring	5 Ring	6 Ring
Compound	Nap	AcPy AcP Flu PhA AnT	FluA Pyr B(a)A Chr	B(b)F B(k)F B(a)P DbA	InP BghiP

배출가스와 주변대기 그리고 토양을 나누어 Ring별 농도분포와 발생 비율은 Fig. 16 에 나타내었다. 배출가스의 경우 2 ring의 전체 농도에 있어 절대적으로 우세한 경향을 나타내었으며, 3, 4, 6 ring의 영향은 매우 적은 것으로 나타났다.

F. Phrahl 등(1984)에 의하면 PAHs화합물 중 FluA, Pyr, B(a)A, B(b)F, B(k)F, Chr, B(a)P, B(e) P, Inp, Bghip 등과 같은 분자량이 높은 중·고비점 화합물의 경우 연소 활동에 의하여 생성되는 물질이라고 보고한다. 따라서 본 연구 중 배출가스의 경우 방지시설에 의하여 입자상 물질이 제거됨에 따라 고비점 화합물이 동시에 제거되어 상대적으로 저비점 화합물의 비율이 높게 나타나는 것으로 판단된다.

주변 대기는 연구 결과에서 ring 별 발생비율이 3 Ring > 4 Ring > 5 Ring > 6 Ring > 2 Ring 화합물 순으로 발생하였다. 이를 앞서 언급한 경우와 비교하면 대기 중 PAHs의 ring별 농도 분포는 연소에 의한 입

자상 물질과 고비점 화합물의 활동이 있는 것으로 사료된다.

토양 중 PAHs의 ring 별 발생 비율은 3 Ring > 4 Ring > 2 Ring > 5 Ring > 6 Ring 화합물 순이며, 고비점과 저비점에 비해 중간 정도의 비점을 가지는 PAHs 화합물의 영향이 큰 것으로 나타났다. 대조군의 토양은 3 Ring > 4 Ring > 2 Ring > 5 Ring > 6 Ring 화합물 순으로 나타나, 대상 지역의 토양과는 동일한 경향을 나타내었다.

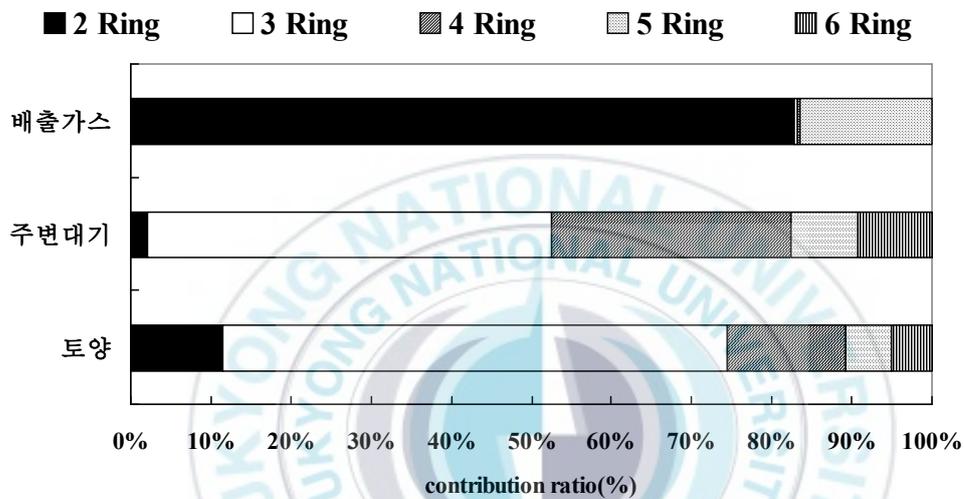


Figure 16. Ratio of each Ring groups of 16 PAHs.

1.5 발암성 PAHs 농도 특성

앞서 제시된 16종 PAHs 화합물 중 발암예상물질인 B(a)A, B(b)F, B(k)F, B(a)P, DbA, Inp은 Table. 7 에서 나타내고 있는 돌연변이성 물질인 B(a)P, B(a)A, B(b)F, B(k)F, DbA, Inp, BghiP, Chr 과도 상당부분 일치하

고 있다.

발암성과 돌연변이성을 유발할 수 있는 이들 물질은 대부분이 중, 고비점 화합물로서 본 연구에서의 carc. PAH 농도범위는 배출가스, 주변대기 그리고 토양에서 각각 평균 $60.25 \mu\text{g}/\text{Sm}^3$, $15.08 \text{ ng}/\text{Sm}^3$, $71.26 \text{ ng}/\text{g d.w.}$ 로 검출되었다.

각 시료별로 발암성 PAHs와 비 발암성 PAHs의 비율 아래의 Fig. 17에 나타내었다. 각각 총 PAHs농도에 대한 carc. PAH의 비율은 각각 16.49%, 17.05% 그리고 11.27%으로 배출가스와 주변대기가 토양에 비해 carc. PAH의 비율이 높은 것으로 나타났다.

배출가스는 carc. PAH 중 대표적인 발암물질인 Benzo(a)pyrene이 절대적으로 높은 발생비율을 나타냈지만, 이와 달리 토양과 주변대기는 Indeno(1,2,3-cd)pyrene 이 가장 높은 발생율을 나타내는 유사한 경향을 가지고, Benzo(a)pyrene의 발생비율은 낮았다. carc. PAH 화합물별 농도분포를 Fig. 18에 나타내었다.

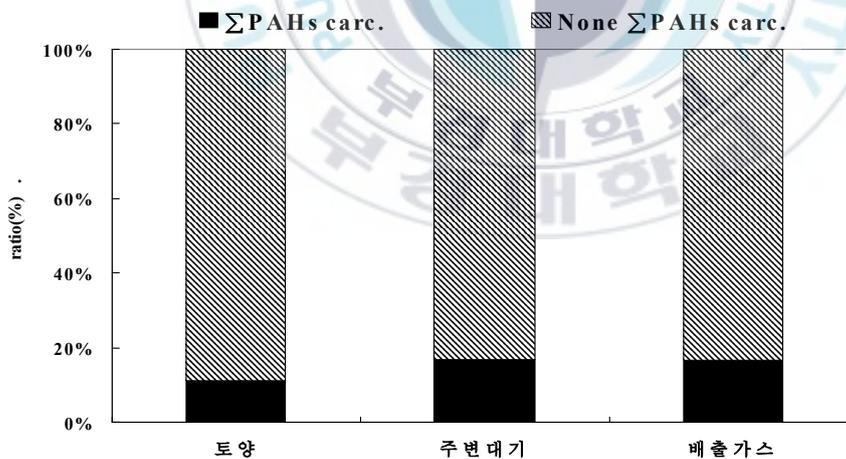


Figure 17. Ratio between carc. PAHs and none-carc. PAHs.

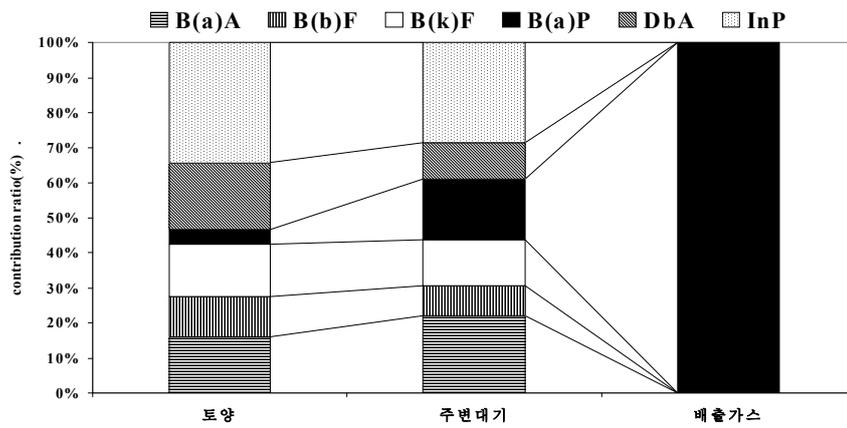


Figure 18. Contribution of each carc. PAH compound.



2. PAHs 의 오염원 동정

2.1 군집분석

2개의 배출가스시료, 2개의 대기질 시료 및 28지점의 토양시료에 대한 16종의 PAHs에 대하여 SPSS (Statistical Package for the social Science)를 통한 군집분석(Cluster analysis)을 실시한 결과를 Fig. 19 에 나타냈다.

군집분석결과 대기질 시료와 다수의 토양시료는 1차 군집 및 2차 군집을 형성하여 유사한 경향을 보이는 것으로 나타났다. 반면 배출가스인 GS(하절기시료)와 GW(동절기시료)의 경우 대부분의 토양시료와 대기질 시료와는 서로 다른 군집을 형성하는 것으로 조사되었다. GW시료의 경우 총 31단계의 군집에 있어서 31단계에 위치함으로 다른 시료와는 상이한 농도 pattern을 보였고, 배출가스 중 하나인 GS도 31단계중 28단계에서 P7의 시료와 군집을 형성하였다.

위의 결과에서 알 수 있듯이 배출가스와 대기질, 토양시료의 경우 서로 다른 경향성을 보임으로써 토양 및 대기질에 있어서 대상시설인 감염성폐기물 소각시설에서의 토양 및 대기질에의 영향은 다른 오염원에 비하여 상대적으로 낮은 것으로 판단된다.

Rescaled Distance Cluster Combine

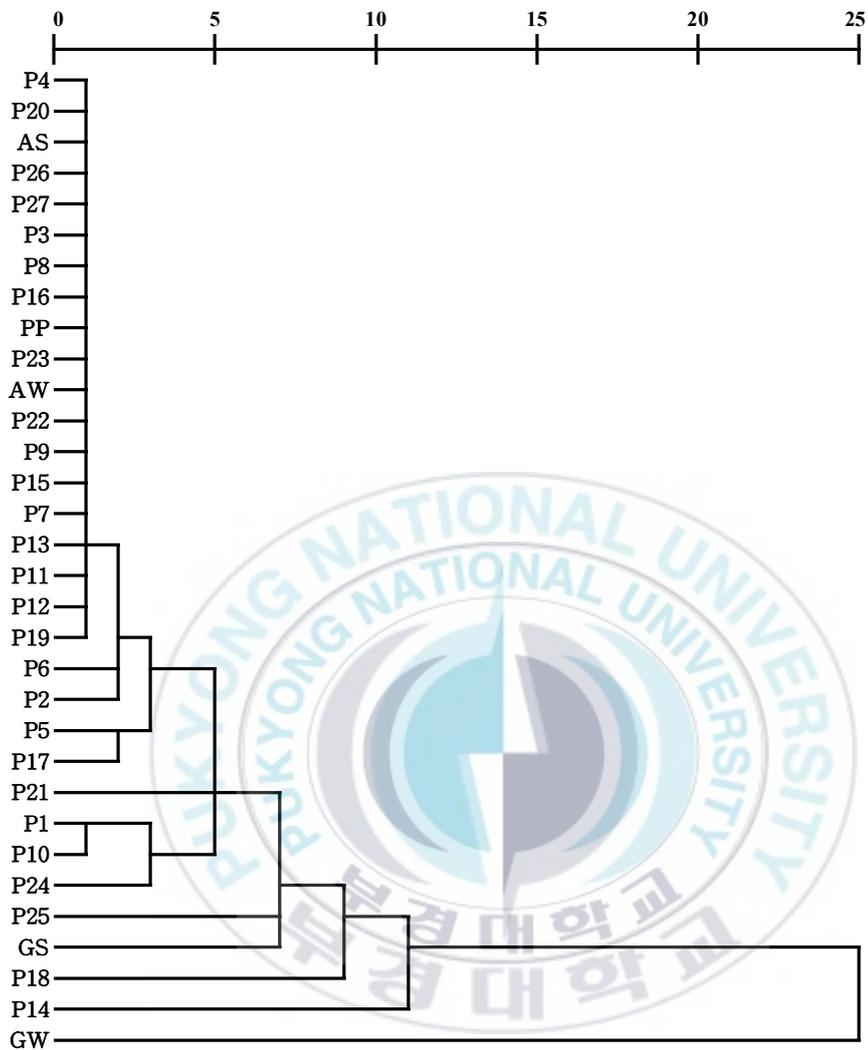


Figure 19. Dendrogram of gaseous and particulate phase of PAHs profile in crematory.

2.2 토양에 대한 PAHs 오염원 추정

PAHs의 오염원을 추정하기 위한 접근 방법으로 시료중의 특정화합물의 잔존 비율을 적용하는 방법들이 이루어지고 있다(Yunker et al, 2002; Ma et al., 2005; Zhang et al., 2005; 옥 등, 2007).

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

본 연구 지역의 토양에 대한 PAHs의 기원을 추정하기 위해 AnT/PhA, 와 FluA/FluA+Pyr, InP/(InP+BghiP)와 FluA/(FluA+Pyr)의 cross-plot을 Fig. 20 에 나타내었다.

InP/(InP+BghiP)와 FluA/(FluA+Pyr)의 cross-plot의 경우 대부분의 시료에서 InP가 검출되지 않음에 따라 대부분의 시료는 비교에서 제외되었다. 해당시료의 농도가 존재하는 8개의 시료를 비교분석한 결과 일부 시료에서 petroleum combustion의 영향을 보인 반면 대부분의 시료에서는 Grass/Wood/Coal combustion의 경향이 높은 것으로 나타났다.

AnT/PhA, 와 FluA/FluA+Pyr의 cross-plot 분석의 경우 Fig. 21에 나타낸 것과 같이 모든 토양 시료에서 Grass/Wood/Coal combustion의 특성을 나타냈고, 동절기와 하절기 대기의 경우도 같은 특성을 가지는 것으로 나타났다..

토양에서의 PAHs 기원을 추정하기 위해 cross-plot을 조사한 결과, 두 가지의 cross-plot에서 대해 유사한 결과를 나타내었고 연구 대상 지역의

대기 중에서도 토양의 기원과 동일한 결과를 나타내었다. 이러한 결과로 볼 때 인근의 감염성폐기물소각에 의한 영향보다는 주변지역의 특성인 농경지의 비점오염원으로서의 농업 잔재물의 소각에 의한 영향이 큰 것으로 판단되며, 농업 잔재물 소각 시 배출되어진 PAHs의 경우 물리화학적 특성상 장기간에 걸쳐 토양에 축적 잔류되는 것으로 판단된다.

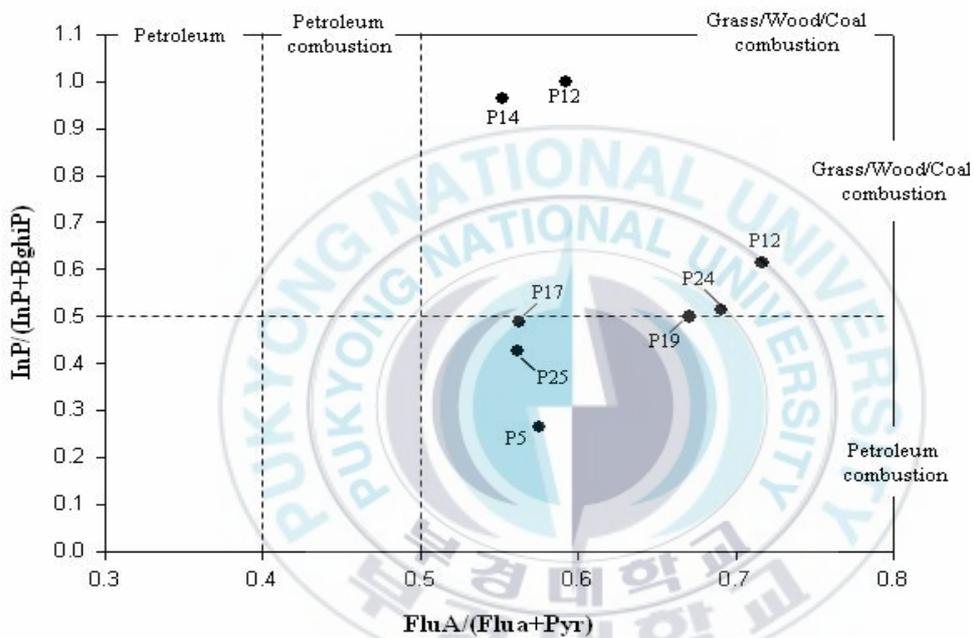


Figure 20. cross-plot analysis of InP/(InP+BghiP) to FluA/(FluA+Pyr) (● : soil sample)

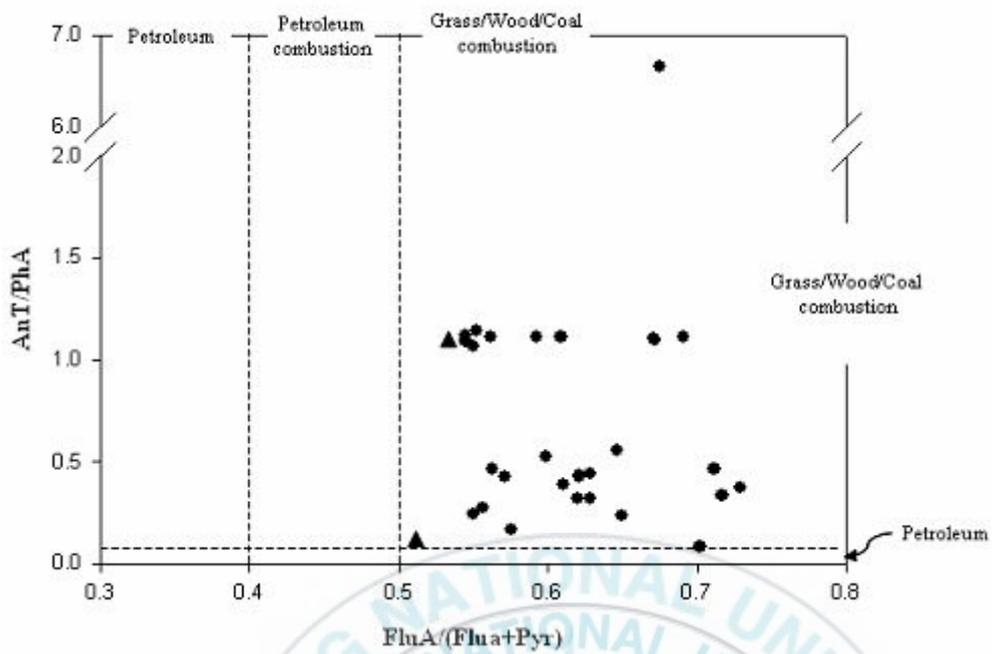


Figure 21 cross-plot analysis of AnT/PhA to FluA/FluA+Pyr (▲: ambient air, ● : soil sample)

IV. 결론

본 연구는 농림지역 내 대기과 토양에서의 PAHs 농도를 조사하고 상호간 특성을 비교 평가하여 상관성을 파악하고, 농림지역에 잔류하는 PAHs의 발생원을 추정하여 발생원 관리의 기초자료로 사용하고자 실시되었다.

연구 대상 지역 내 점 오염원으로 여겨지는 소각시설을 중심으로 소각시설 배가스와 대기는 동절기와 하절기에 나누어 채취하였고, 토양은 계절의 상관없이 총 27개의 채취지점에서 채취되었고, 1개의 대조군 토양을 PAHs 분석에 사용되었다. 본 연구의 결과를 요약하면 다음과 같다.

연구 대상인 농림 지역의 유일한 점 오염원에서의 배출가스의 농도는 하절기와 동절기에 각각 $182.99 \mu\text{g}/\text{Sm}^3$, $547.55 \mu\text{g}/\text{Sm}^3$ 로 나타났으며, 이중 발암성 PAH의 농도는 평균 $60.25 \mu\text{g}/\text{Sm}^3$ 였다. 대기 중 PAHs의 총 농도와 발암성 PAHs는 하절기와 동절기 각각 $35.94 \text{ ng}/\text{Sm}^3$, $140.99 \text{ ng}/\text{Sm}^3$ 와 $15.08 \text{ ng}/\text{Sm}^3$ 로 배출가스와 대기 모두 동절기의 농도가 크게 높게 나타났다. 토양의 총 농도와 발암성 PAHs 농도는 각각 $68.99 \sim 6730.95 \text{ ng}/\text{g}$ 와 $71.29 \text{ ng}/\text{g}$ 으로 지점별 편차가 크게 나타났으며, 대조군의 총 농도는 $101.16 \text{ ng}/\text{g}$ 이었다. 토양에서의 PAHs의 농도는 공업지역인 부산, 울산 지역보다는 낮고, 대구, 창원 등지에 비해서는 높은 수준을 나타내었다.

연구 대상인 대기과 토양 그리고 배출가스를 ring별로 나누어 살펴본 환상별 PAH 배출특성은 주변대기 및 토양의 경우 3 ring과 4 Ring 우세한 유사 경향을 나타내었고, 배출가스는 2 ring이 크게 우세한 경향을 나

타내었고, 대기나 토양과 달리 3 ring과 4 ring의 비중이 낮은 것으로 나타났다.

발암성 PAHs로 알려진 B(a)A, B(b)F, b(k)F, b(a)P, DbA, Inp와 총 PAHs의 비율은 대기, 토양, 배출가스에서 각각 17.05%, 16.49%, 11.27%으로 대기과 배출가스에서 발암성 PAHs의 비율이 높았으며, 발암성 PAHs 화합물 중 배출가스에서는 B(a)P의 기여가 절대적으로 높았으나, 이와 다르게 대기과 토양은 Inp의 비율이 높은 유사한 경향을 가진 것으로 나타났다.

연구 대상 지역의 PAHs의 오염원 추정하기 위하여 대상 시료에 대하여 군집 분석을 실시하였다. 토양 중 PAHs는 대기 중 PAHs와 근접한 군집을 형성하였으나, 배출가스는 대기 및 토양과는 상이한 군집을 형성하는 경향성을 나타내는 것으로 나타나, 연구 대상 지역 내 점 오염원인 소각시설은 대기과 토양에 대한 오염원으로서의 상관성은 낮은 것으로 사료된다.

또한 PAHs의 기원을 추정하기 위하여 실시한 cross-plot 분석 결과는 토양과 대기 중의 PAHs의 근원은 Grass/Wood/Coal의 연소에 의한 것으로 나타나는 것으로 보아, 토양의 잔존하는 PAHs의 기원은 대기로부터 축적, 잔류하며 소각시설에 의한 영향보다는 주변 지역인 농림지역에서 발생한 농업 잔재물의 소각에 의한 PAHs에 기인하는 것으로 사료된다.

참고문헌

- 국립환경과학원, 2005 : 폐기물소각시설 주변 다이옥신 잔류량 조사 매뉴얼, p.17-25.
- 옥곤, 지성희, 문효방, 양한섭, 1998 : 토양 중 다환방향족탄화수소(PAHs)의 분포특성, 한국환경분석학회, 1(3) 257-263.
- 옥곤, 지성희, 문효방, 김중구, 1999 : 대기 중 다환방향족탄화수소의 시료채취 방법 검토에 관한 연구, 한국환경분석학회 추계학술대회, 113-116.
- 옥곤, 김동환, 김상조, 박지현, 김성태, 2001 : 토양중 다환방향족탄화수소(PAHs)의 오염특성연구, 한국환경분석학회 2001 춘계학술대회 초록집, 155-159.
- 옥곤, 윤광옥, 김철수, 정봉길, 이석형, 황성민, 박노진, 2007 : 은행나무 잎을 지표로 한 부산지역 PAHs의 대기오염 그 기원과 엽면 농축특성 평가, 한국환경분석학회지,
- 윤광옥, 2006 : 부산지역의 토양과 은행잎의 PAHs오염 특성에 관한 연구, 부경대 교육대학원 석사논문, p.6-17.
- 이지이, 2001 : 입자상PAHs의 입경분포와 건식침적에 관한 연구, 이화여대 과학기술대학원 석사논문, p.10-17.
- 조규탁, 이동수, 신용승, 2000 : 다환방향족탄화수소의 국내 배출량 추정 (잔류성유기오염물질의 국제규제에 대응하여), 한국환경분석학회지, 22(10), 1921-1932.

환경부, 1998 : 대기오염공정시험법, 제 29항 다이옥신 및 퓨란류.

환경부, 2002 : 대기오염공정시험법, p.348-355.

황종섭, 2003 : 부산의 하수슬러지 중 다환방향족 탄화수소(PAHs)의 배출 특성, 부경대 산업대학원 석사논문, p.13-18.

A review of the mutagenicity and rodent carcinogenicity of ambient air
Mutation Research/Reviews in Mutation Research, Volume 636, Issues 1-3, November-December 2007, Pages 36-94

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

Giuseppe Mininni, Andrea Sbrilli, Camilla Maria Braguglia, Ettore Guerriero, Dario Marani and Mauro Rotatori, 2007, Dioxins, furans and polycyclic aromatic hydrocarbons emissions from a hospital and cemetery waste incinerator, Atmo. Environ., Volume 41, Issue 38, 8527-8536

IARC, IARC Monographs on the evaluation of carcinogenic risk of chemicals to humans, Molume 33 : Polynuclear aromatic compounds, Part 2: Carbon blacks, mineral oils and some nitroarenes. Lyon: International Agency for Research on cancer, 1984

IARC, IARC Monographs on the evaluation of carcinogenic risk of chemicals to humans, Molume 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, 1984

IARC, IARC Monographs on the evaluation of carcinogenic risk of chemicals to humans, Molume 35 : Polynuclear aromatic compounds, Part 4: Bitumens, coal-tars and derived products, shale-oils and soots. Lyon: International Agency for Research on cancer, 1985

IARC, IARC Monographs on the evaluation of carcinogenic risk of chemicals to humans, Molume 36 : Overall evaluations of carcinogenicity : an updation of IARC Monographs. Lyon: International Agency for Research on cancer, 1987

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 Asia Clams frim the Rio de plata estuary, Argentina, Environ. Sci. Techno., 31, 3551-3557

Keiichi. A., S. Takashi, Y. Masahiro and K. Yasushi, 1992 : Polynuclear aromatic hydrocarbon concentration and mutagenic activity in soils sampled at roadsides, J. japan Soc. Air Pollut., 27(4), 190-197

Larry D. Claxton and George M. Woodall Jr., 2007 : A review of the mutagenicity and rodent carcinogenicity of ambient air, Mutation Research/Reviews in Mutation Research, Vol. 636, 36-94

OSPAR Convention for the protection of the Marine Environment of the North-East Atla, 1992

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

Terzi E. and C. Samara, 2005: Dry deposition of polycyclic aromatic hydrocarbons in urban and rural sites of Western Greece, *Atmospheric Environment*, 39(34), 6261–6279

Tysklind M., I. Faengmaga, S. Markund, 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, Resolutions Adopted By The Conference Of Plenipotentiaries On The Stockholm Convention On Persistent Organic Pollutants, 2001.



감사의 글

새로운 한해가 시작되는 즈음에 조금은 미흡하지만 이 한편의 논문을 작성하기까지 많은 도움을 주신 모든 분들께 진심으로 감사드립니다.

먼저 석사과정을 무사히 마무리 할 수 있도록 기회를 부여하고, 가고자하는 길에 언제나 함께하면서 격려와 조언 그리고 많은 관심과 애정으로 지도를 하여 주신 옥 곤 교수님께 진심으로 감사를 드리며, 바쁘신 시간을 나누어 한편의 논문이 마무리 될 수 있도록 조언을 아끼지 않으신 김영섭 교수님, 정용현 교수님께도 감사를 드립니다.

논문이 완성되기까지 도움을 주신, 김동환 박사님, 정봉길님, 김철수님, 황성민님, 정유진님, 심영지님 그리고 밤을 새워 가며 논문 완성에 힘써주신 이석형님을 비롯한 연구실 모든 분들께 감사를 드립니다.

회사생활을 하면서 석사과정을 잘 마무리 할 수 있도록 많은 배려와 조언을 주신 환경분석연구센터 염상욱 센터장님, 오재학 팀장님, 오화석 팀장님, 그리고 언제나 든든한 후원자 역할을 해주신 문동호 팀장님을 비롯한 모든 직원분들께도 이 자리를 빌어 감사를 드립니다,

마지막으로 언제나 베품의 미덕으로 세상을 살아오신 부모님과 형제 가족에게 감사드리며, 아직은 재롱덩어리인 우리아들 오동욱, 늘 곁에서 아낌없는 격려와 사랑으로 함께한 세상에서 가장 사랑하는 아내에게 작지만 소중한 저의 작품하나를 드리며, 아빠는 또 다른 도전을 위한 출발을 준비하며 글을 마무리 합니다.

2008. 2.