

국내 토지이용도별 토양 중 다환방향족탄화수소류(PAHs)의 농도 수준 및 분포 특성

노회정¹ · 윤정기¹ · 윤대근² · 유순주¹ · 김태승¹ · 이재영^{3*}

¹국립환경과학원

²녹색환경지원센터연합회

³서울시립대학교 환경공학부

The Influence of Land Use on the Concentration Levels and Distribution Characteristics of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in Korea

Hoe-Jung Noh¹ · Jeong Ki Yoon¹ · Dae-Geun Yun² · Soon-Ju Yu¹ · Tae Seung Kim¹ · Jai-Young Lee^{3*}

¹National Institute of Environmental Research

²Green Environment Centers Association

³School of Environmental Engineering, University of Seoul

ABSTRACT

We investigated soil contamination depending on the land use by examining the contamination levels and distribution characteristics of 16 polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in the national soil. Total PAHs (the sum of 16 PAH concentrations) and carcinogenic PAHs (the sum of seven carcinogenic PAH concentrations) were 8.50~3,437.16 µg/kg and 2.94~2,136.96 µg/kg, respectively. The concentration of benzo(a)pyrene, one of the contaminants regulated by the soil quality standard in the nation, was ND~924.73 µg/kg. Its maximum value of 924.73 µg/kg was detected in railroad (Region 3) and is approximately 13% of the standard value for Region 3 (i.e., 7 mg/kg). We also investigated the characteristics of contamination sources of PAHs in soil of the upland, forests, roads, and railroads, examining the fraction distribution of PAHs concentration by the number of benzene rings against the total PAHs concentration. The results demonstrate that the mean fraction of 4~6-ring PAHs against total PAHs concentration in soil was in the range of 51.8~80.7% with relative abundance of high-molecular PAHs, showing that the origin of contamination is under the category of combustion sources. When the molecular indices (Flu(Flu/Pyr), Ant(Ant+Phe), InP(InP+BP), and BaA/(BaA+Chr)) were applied, they were also categorized as petroleum-based combustion sources. The individual PAH concentrations in soil by the land use were grouped into Regions 1, 2, and 3, which are statistically treated and are the parts of the national category system of soil quality standard. As a result, the concentration level of 16 PAHs was 0.02~2.63 µg/kg in Region 1, 0.05~4.26 µg/kg in Region 2, and 2.36~178.27 µg/kg in Region 3. The concentration level of 6 carcinogenic PAHs was 14.2~320.4% against that of benzo(a)pyrene in Region 3 and sites of recycling waste sleepers. Considering that there were similarities among PAHs in terms of structures and toxicities, it would be recommended to review other types of carcinogenic PAHs together with benzo(a)pyrene when developing the soil quality standards in the nation.

Key words : PAHs, Soil, Land use, Contamination sources

1. 서 론

다이옥신, PCBs (Polychlorobiphenyls) 등 잔류성유기

오염물질(Persistent Organic Pollutants, POPs)은 강한 독성, 생물농축성, 난분해성, 잔류성의 특성을 가지고 있어 인체 및 환경에 장기적인 피해를 유발할 것으로 우려됨에

*Corresponding author : leejy@uos.ac.kr

Received : 2014. 9. 18 Reviewed : 2014. 12. 6 Accepted : 2014. 12. 19

Discussion until : 2015. 2. 28

따라 POPs 물질 감축에 관한 스톡홀름협약 등 국제적인 관리가 이루어지고 있다. POPs 후보물질인 다환방향족탄화수소류(Polycyclic Aromatic Hydrocarbons, PAHs)는 두 개 이상의 방향족 고리가 융합된 유기화합물로 탄소 및 수소를 함유한 유기물질이 고온에서 열분해 되거나 불완전연소에 의해 발생되며, 쉽게 환경매체에 축적되고, 벤조(a)피렌 등 일부 물질들은 발암성, 변이원성을 일으키는 물질로 알려져 있다(IPCS, 1998; NIER, 2007).

잔류 특성을 가지고 있는 PAHs는 토양오염과 밀접한 관련이 있으며, 토양 매체에서의 주요 PAHs 오염원은 불완전 연소에 의해 발생된 가스상 또는 입자상 물질들이 부유분진 등과 흡착하여 장거리 수송이나 건·습식 과정에 의해 침적되는 간접적인 경로와 주유소 등 석유류저장시설에서 발생되는 유류오염사고 또는 폐침목에 함유된 크레오소트 등으로 인한 직접적 경로를 통해 존재하게 된다. 이에 토양 중 PAHs 오염관리를 위하여 미국, 유럽 등 선진국에서는 PAHs에 대한 토양오염기준 또는 정화기준을 설정하여 관리하고 있다(NIER, 2009). 우리나라의 경우, 2009년 6월 토양환경보전법 시행규칙 개정에 따라 유독물의 제조 및 저장시설과 폐침목을 사용한 지역에 한하여 벤조(a)피렌을 토양오염물질로 설정하고 있다(MOE, 2009a). 그러나 현재 유류오염물질 기준은 총량 개념의 석유계총탄화수소류(TPHs)로 규제하고 있어 토양오염에 의한 위해성을 예방하기 위해 TPHs 중 인체 및 환경 위해성이 높은 PAHs의 추가 규제 방안 검토가 필요한 실정이다.

IPCS(1998) 보고서에 따르면 세계적으로 비오염지역의 PAHs 농도는 5~50 µg/kg로 제시하고 있으며, 세계 토양 중 PAHs 관련 배경농도 및 토지이용도별 농도에 관한

자료가 다수 확보되어 있다. 그러나 우리나라 토양 중 배경농도로 볼 수 있는 자료는 매우 제한적으로, 국내의 경우, 권역별로 나눈 전국 농경지 토양의 표토(Nam et al., 2003), 전국의 대표적인 공업단지, 화력발전소, 산불 발생 지역의 농작물 재배 토양(Lim et al., 2007)의 PAHs 농도 분포를 조사하였다. 또한 일부 국내 도시를 중심으로 공업용지, 주거용지, 도로용지, 임야 등 토지이용도별 PAHs 농도 분포 및 오염원을 평가하였다(Cho et al., 1996; Jin et al., 2006; Kim et al., 2000; Kim et al., 2001).

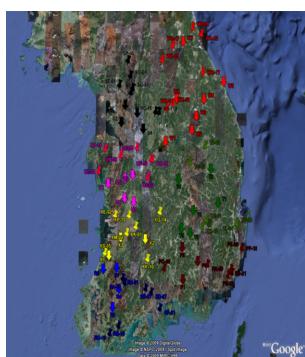
따라서 본 연구에서는 미국 EPA 우선관리대상오염물질인 나프탈렌 등 다환방향족탄화수소류(PAHs) 16종을 대상으로 전국 지목별 토지이용도 및 오염원별 토양오염실태조사를 수행하여 우리나라 토양 중 PAHs의 농도 수준 및 분포 특성을 파악할 뿐만 아니라 다양한 오염원 경로를 통해 환경 중에 배출되는 PAHs 특성을 고려하여 토양 중 PAHs의 오염기원 및 특성 평가방법을 적용·평가함으로써 토양오염기준의 단계적 확대 및 관리방안 마련을 위한 기초자료를 제공하고자 한다.

2. 연구내용 및 방법

2.1. 조사지점 선정 및 시료 채취

토양 중 US EPA PAHs 16종(이하 PAHs) 오염실태조사를 위하여 토지이용도(지목)별 및 오염원별로 구분하여 조사지점을 선정하였다(N=86). 토지이용도별 조사지점의 경우, 환경부 토양측정망을 활용하여 전국을 대상으로 농경지 등 1지역 35지점, 임야 등 2지역 19지점, 공장용지 등 3지역 27지점 등 총 81지점을 선정하였다. 오염원별 조사지점은 PAHs 오염가능성이 높은 도로, 철도용지 등

Table 1. Soil sampling sites

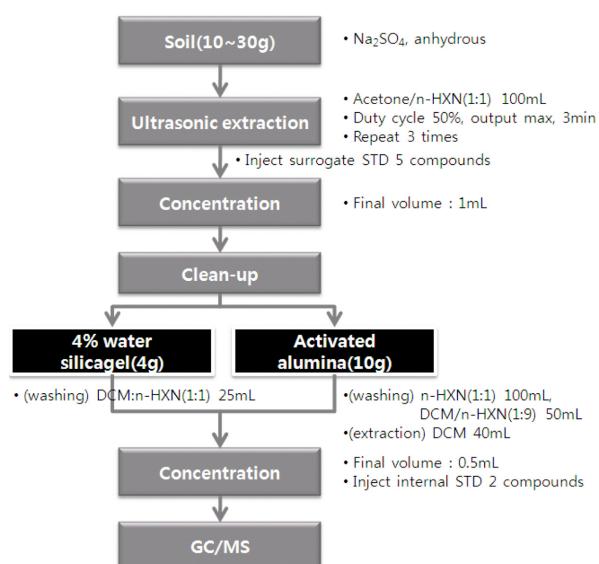


<sampling sites of the national soil monitoring network>

1. the national soil monitoring network by land use (N = 81)

	Region 1 (N = 35)	Region 2 (N = 19)	Region 3 (N = 27)
Upland	6	Forest	7
Paddy	6	Riverbed	5
Orchard	5	Sports Site	5
Ranch	5	Amusement	2
Residence	5	Park	
School	5		
Park	3		

2. sites of recycling waste sleeper(N=5)

**Fig. 1.** Analytical procedure for determination of PAHs in soils.**Table 2.** Analytical condition of GC/MS for PAHs

Instrument	(GC)Agilent 6890N (MS)Agilent 5975B inert XL MSD
Separation column	HP5-MS 5% Phenyl methyl siloxane (30 m × 250 um × 0.25 um)
Oven temperature	70°C (4 min) → 10°C/min → 300°C (15 min)
Injection temperature	250°C
Ms source temperature	230°C
Splitless injection	1 μL
Carrier gas flow	1.2 mL/min(He)
Ionization	EI (70 eV)
Data Aquisition	SIM mode

토양측정망 3지역과 함께 추가적으로 폐침목재활용부지 5지점을 선정하였다. 조사지점의 토양시료는 2009년 6월~9월에 표토(0~15 cm)를 채취하였으며, 이때 시료채취방법은 토양오염공정시험기준(MOE, 2009b)에 따랐다. 본 연구의 조사지점은 Table 1과 같다.

Table 3. Monitoring ions and calibration levels of PAHs analysis

Target Compounds	Monitoring ion		Calibration levels(ng)					
	Primary ion	Secondary ion	CS 1	CS 2	CS 3	CS 4	CS 5	
Fl-d ₁₀	Naphthalene(NaP)	128	129	50	100	250	500	1000
	Acenaphthylene(Acy)	152	151	50	100	250	500	1000
	Acenaphthene(Ace)	154	152	50	100	250	500	1000
		166	165	50	100	250	500	1000
	Fluorene(Fl)	178	176	50	100	250	500	1000
		178	176	50	100	250	500	1000
	Phenanthrene(Phe)	202	101	50	100	250	500	1000
		202	101	50	100	250	500	1000
	Benz(a)anthracene(BaA)	288	226	50	100	250	500	1000
		228	226	50	100	250	500	1000
Pyr-d ₁₂	Chrysene(Chr)	252	250	50	100	250	500	1000
	Benzo(b)fluoranthene(BbF)	252	250	50	100	250	500	1000
	Benzo(k)fluoranthene(BkF)	252	250	50	100	250	500	1000
	Benzo(a)pyrene(BP)	252	250	50	100	250	500	1000
Pery-d ₁₂	Indeno(1,2,3-c,d)pyrene(InP)	276	138	50	100	250	500	1000
	Dibenz(a,h)anthracene(DahA)	278	138	50	100	250	500	1000
	Benzo(g,h,i)perylene(BghiP)	276	138	50	100	250	500	1000
Surrogate std.								
Naphthalene-d ₈ (Nap-d ₈)		136		50	100	250	500	1000
Acenaphthene-d ₁₀ (Ace-d ₁₀)		164	162	50	100	250	500	1000
Phenanthrene-d ₁₀ (Phe-d ₁₀)		188		50	100	250	500	1000
Chrysene-d ₁₂ (Chr-d ₁₂)		240		50	100	250	500	1000
Perylene-d ₁₂ (Pery-d ₁₂)		264	260	50	100	250	500	1000
Internal std.								
Fluorene-d ₁₀ (Fl-d ₁₀)		176		250	250	250	250	250
Pyrene-d ₁₀ (Pyr-d ₁₀)		212		250	250	250	250	250

2.2. PAHs 분석

토양 중 PAHs 시험방법은 초음파 추출, 4% 힘수실리카겔 정제 및 기체크로마토그래피-질량분석계(GC/MS) 측정 순으로 수행하였으며, 유류오염토양 중 실리카겔 정제 적용이 어려운 일부 토양시료의 경우, 알루미나 정제방법으로 분석하였다(MOE, 2009b). 토양시료 추출 전 시료 내 존재하는 수분을 제거하기 위하여 Na_2SO_4 (Pesticide residue analysis, Kanto)를 첨가하였고, Acetone(Organic residue analysis, J.T.Baker)과 n-Hexane(Organic residue analysis, J.T.Baker) 혼합용매(1 : 1) 100 mL를 주입한 후, 초음파추출기(Sonifier 450, Branson, USA)로 3분간 추출하였다(최대출력, duty cycle 50%). 5B여지로 여과 과정을 거친 추출액은 Turbovap 500(Caliper, Brazil)의 Fan speed A, Bath temperature 35°C 조건에서 1 mL로 농축하였다. 4% 힘수실리카겔 또는 알루미나 정제 후 질소농축기(TurboVap II, Caliper Life Sciences, Brazil)로 최종액량 0.5 mL로 농축된 시료에 내부표준물질(Fluorene-d₁₀, Pyrene-d₁₀, Accustandard)을 주입하여 PAHs 분석용 시료로 하였다(Fig. 1). 분석을 위해 GC/MS을 이용하여 선택적 이온 모니터링(Selected ion monitoring, SIM) 방법으로 분석하였으며, Table 2와 Table 3에 기기분석조건 및 모니터링 이온을 나타내었다. 정량을 위하여 5 point의 검량선을 작성하였고, 대상물질과 내부표준물질의 면적비 및 농도비를 이용하는 내부표준법을 통하여 정량하였다. PAHs 시험분석시 d₈-Naphthalene 등 대체표준물질 5종 주입을 통해 회수율을 확인하였으며, 분석대상물질 및 표준물질에 대한 검량선 농도는 Table 3에 나타내었다. 또한 GC/MS 측정시 S/N비의 2~5배 농도가 되는 PAHs 표준물질로 7번 반복 측정하여 얻은 결과의 표준편차에 98% 신뢰도에서의 t-분포값을 곱한 기기검출한계(Instrumental detection limit, IDL)을 산정하여 PAHs 분

석결과의 검출여부를 판정하는 기준으로 적용하였다. 산정된 IDL은 Table 4와 같다.

2.3. 국내 토양 중 PAHs 오염기원 및 농도 분포 특성 평가

본 연구에서 수행한 토양 중 PAHs 오염실태조사 결과 중 대표적인 PAHs 오염기원으로 분류될 수 있는 전(1지역), 임야(2지역), 도로 및 철도용지(3지역)를 주요 대상으로 하여 총 PAHs 농도 대비 벤젠고리 개수별 PAHs 농도 분율 분포(Dong and Lee, 2009) 및 개별 PAHs 이성질체간 분율 산정(Jiang et al., 2009)을 통한 토양 PAHs 오염 기원을 평가하였다. 또한 기존 국내외 토양 중 PAHs 농도 자료와의 비교·검토를 통하여 본 연구에서 도출된 토지이용도별(1, 2, 3지역) PAHs 통계 자료 수준을 평가하였다.

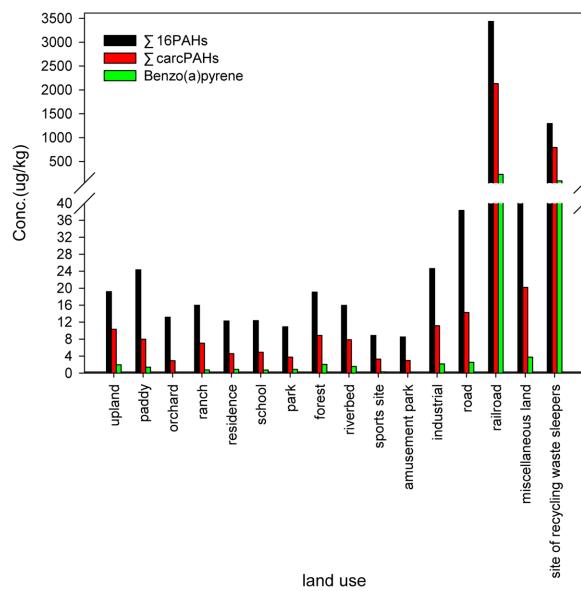


Fig. 2. Distribution of PAHs concentrations(median) in soils by land use.

Table 4. Instrumental detection limit (IDL) for PAHs analysis in soils

Element	IDL ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	Element	IDL ($\mu\text{g}/\text{kg}$)
Naphthalene	1.758	Benzo(a)anthracene	3.195
Acenaphthylene	0.685	Chrysene	0.805
Acenaphthene	1.232	Benzo(B)fluoranthene	2.565
Fluorene	1.305	Benzo(k)fluoranthene	1.487
Phenanthrene	1.306	Benzo(a)pyrene	2.896
Anthracene	1.887	Indeno(1,2,3-cd)pyrene	2.654
Fluoranthene	3.201	Benzo(g,h,i)perylene	1.426
Pyrene	1.614	Dibenz(a,h)anthracene	1.544

3. 결과 및 고찰

3.1. 국내 토양 중 PAHs 농도 현황

본 연구에서는 토양환경보전법상 관리되어지고 있는 토지이용도별(1, 2, 3지역) 15종류의 지목별로 총 81개 지점의 토양을 채취하였다. 또한 현재 토양환경보전법 상 PAHs 중 토양오염물질로 지정되어 있는 벤조(a)피렌의 경우 유독물의 제조 및 저장시설과 폐침목을 사용한 지역에만 적용됨에 따라 대표적인 벤조(a)피렌 오염원인 폐침목 재활용 부지 5개 지점의 토양을 채취하여 총 86개 지점의 토양 중 PAHs를 분석한 결과는 Fig. 2 및 Table 5와 같다.

3.1.1. 총 PAHs

토양 중 PAHs 분석 결과는 Fig. 2와 Table 5에서 보는 바와 같이, 미국 EPA PAHs 16종의 농도 합인 Σ 16PAHs의 중앙값 및 농도범위는 1지역의 경우, 전 19.17(6.48~168.43 $\mu\text{g}/\text{kg}$), 담 24.33(6.25~44.03 $\mu\text{g}/\text{kg}$), 과수원 13.14(7.42~69.78 $\mu\text{g}/\text{kg}$), 목장용지 15.97(4.21~36.16 $\mu\text{g}/\text{kg}$), 대 12.28(4.00~13.30 $\mu\text{g}/\text{kg}$), 학교용지 12.37(5.43~25.38 $\mu\text{g}/\text{kg}$), 공원 10.90(7.79~49.38 $\mu\text{g}/\text{kg}$), 2지역의 경우, 임야 19.10(3.39~54.34 $\mu\text{g}/\text{kg}$), 하천부지 15.95(6.69~230.18 $\mu\text{g}/\text{kg}$), 체육용지 8.87(5.64~103.98 $\mu\text{g}/\text{kg}$), 유원지 8.50(4.85~12.16 $\mu\text{g}/\text{kg}$), 3지역의 경우, 공장용지 24.63(6.28~91.30 $\mu\text{g}/\text{kg}$), 도로 38.30(2.70~239.71 $\mu\text{g}/\text{kg}$), 철도용지 3,437.16(7.10~13,221.01 $\mu\text{g}/\text{kg}$), 집중지 42.98(21.74~387.32 $\mu\text{g}/\text{kg}$)이었다. 그리고 폐침목 재활용부지 Σ 16PAHs의 중앙값 및 농도범위는 1,294.19(97.78~4,903.93 $\mu\text{g}/\text{kg}$)이었다. Σ 16PAHs 중앙값은 철도용지 > 폐침목 재활용 부지 > 집중지 > 도로 > 공장용지 > 담 > 전 > 임야 > 목장용지 > 하천부지 > 과수원 > 학교용지 > 대 > 공원 > 체육용지 > 유원지 순으로 나타났다.

3.1.2. 발암성 PAHs

Fig. 2와 Table 5에서 보는 바와 같이, 미국 EPA 16 PAHs 중 발암성 PAHs 7종(BaA, Chr, BbF, BkF, BP, InP, DaA)의 농도 합인 Σ carcPAHs의 중앙값 및 농도 범위는 전 10.32(불검출~80.78 $\mu\text{g}/\text{kg}$), 담 7.99(불검출~19.16 $\mu\text{g}/\text{kg}$), 과수원 2.94(0.38~53.77 $\mu\text{g}/\text{kg}$), 목장용지 7.04(불검출~19.71 $\mu\text{g}/\text{kg}$), 대 4.58(0.18~5.56 $\mu\text{g}/\text{kg}$), 학교용지 4.93(1.51~13.81 $\mu\text{g}/\text{kg}$), 공원 3.78(1.97~25.96 $\mu\text{g}/\text{kg}$), 임야 8.88(불검출~32.72 $\mu\text{g}/\text{kg}$), 하천부지 7.86(2.46~86.63 $\mu\text{g}/\text{kg}$), 체육용지 3.29(0.27~74.49 $\mu\text{g}/\text{kg}$), 유원지 2.95

(0.95~4.95 $\mu\text{g}/\text{kg}$), 공장용지 11.16(1.30~42.08 $\mu\text{g}/\text{kg}$), 도로 14.27(불검출~98.04 $\mu\text{g}/\text{kg}$), 철도용지 2,136.96(2.54~7842.79 $\mu\text{g}/\text{kg}$), 집중지 20.19(10.49~274.89 $\mu\text{g}/\text{kg}$)이었다. 그리고 폐침목 재활용부지 Σ carcPAHs의 중앙값 및 농도 범위는 795.29(81.87~2,638.78 $\mu\text{g}/\text{kg}$)이었다. Σ carcPAHs 농도수준은 철도용지 > 폐침목 재활용 부지 > 집중지 > 도로 > 공장용지 > 전 > 임야 > 담 > 하천부지 > 목장용지 > 학교용지 > 대 > 공원 > 체육용지 > 유원지 > 과수원 순으로 나타나, Σ 16PAHs과 Σ carcPAHs의 농도수준은 토지이용도별로 유사한 분포특성을 보였다.

3.1.3. 벤조(a)피렌

현재 국내 토양환경보전법상 토양오염물질인 벤조(a)피렌은 PAHs 중 가장 대표적인 발암물질로서 IARC (International Agency for Research on Cancer)와 미국 EPA의 오염물질 발암등급 분류체계에서 각각 Group 2A(probably carcinogenic to humans) 및 B2(probable human carcinogen)로 분류되고 있다(NIER, 2009). 이번에 조사된 국내 토양 중 벤조(a)피렌의 중앙값 및 농도 범위는 전 1.98(불검출~12.96 $\mu\text{g}/\text{kg}$), 담 1.39(불검출~2.37 $\mu\text{g}/\text{kg}$), 과수원 불검출(불검출~4.75 $\mu\text{g}/\text{kg}$), 목장용지 0.76(불검출~1.94 $\mu\text{g}/\text{kg}$), 대 0.88(불검출~1.67 $\mu\text{g}/\text{kg}$), 학교용지 0.73(불검출~2.01 $\mu\text{g}/\text{kg}$), 공원 0.87(불검출~5.34 $\mu\text{g}/\text{kg}$), 임야 2.04(불검출~9.36 $\mu\text{g}/\text{kg}$), 하천부지 1.58(불검출~16.36 $\mu\text{g}/\text{kg}$), 체육용지 0.29(불검출~16.42 $\mu\text{g}/\text{kg}$), 유원지 불검출, 공장용지 2.16(불검출~13.10 $\mu\text{g}/\text{kg}$), 도로 2.55(불검출~15.19 $\mu\text{g}/\text{kg}$), 철도용지 229.29(불검출~924.73 $\mu\text{g}/\text{kg}$), 집중지 3.76(2.24~47.75 $\mu\text{g}/\text{kg}$)이었다. 그리고 폐침목 재활용부지 벤조(a)피렌의 중앙값 및 농도 범위는 93.80(10.15~257.30 $\mu\text{g}/\text{kg}$)이었다. 벤조(a)피렌의 농도수준은 철도용지 > 폐침목 재활용 부지 > 집중지 > 도로 > 공장용지 > 임야 등의 순으로 나타났다. 조사된 토양 중 철도부지 1곳에서 벤조(a)피렌 924.73 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 으로 최고 농도로 검출되어 1지역 기준(0.7 mg/kg)을 초과하였으나, 3지역 기준(7 mg/kg)의 약 13% 수준이었다.

3.2. 국내 토양 중 PAHs 오염기원 평가

일반적으로 PAHs 오염기원에 대한 분류로는 연소기원에 의한 PAHs 오염은 4~6개의 벤젠고리를 가진 고분자의 PAHs가 2~3개의 벤젠고리를 가진 저분자의 PAHs에 비해 상대적으로 풍부하며, 이에 반해 유류오염에 의한 PAHs 오염원은 2~3개의 벤젠고리를 가진 저분자의 PAHs가 우세하고 5~6개의 벤젠고리를 가진 화합물은 미량으

Table 5. PAHs concentrations in soils by land use

PAHs	Region 1						Region 2						Region 3						Site of Miscella- neous waste sleepers
	Land use	Upland	Paddy	Orchard	Ranch	Residence	School	Park	Forest	Riverbed	Sports site	Amuse- ment park	Industrial	Road	Railroad	Miscella- neous land			
Sample NO	6	6	5	5	5	5	3	7	5	5	5	2	8	7	6	6	5		
Min	6.48	6.25	7.42	4.21	4.00	5.43	7.79	3.39	6.69	5.64	4.85	6.28	2.70	7.10	21.74	97.78			
Σ 16PAHs	Max	168.43	44.03	69.78	36.16	13.30	25.38	49.38	54.34	230.18	103.98	12.16	91.30	239.71	13,221.0	387.32	4,903.93		
Median	19.17	24.33	13.14	15.97	12.28	12.37	10.90	19.10	15.95	8.87	8.50	24.63	38.30	3,437.16	42.98	1,294.19			
Min	ND	ND	0.38	ND	0.18	1.51	1.97	ND	2.46	0.27	0.95	1.30	0.00	2.54	10.49	81.87			
Σ CarcPAHs	Max	80.78	19.16	53.77	19.71	5.56	13.81	25.96	32.72	86.63	74.49	4.95	42.08	98.04	7,842.79	274.89	2,638.78		
Median	10.32	7.99	2.94	7.04	4.58	4.93	3.78	8.88	7.86	3.29	2.95	11.16	14.27	2,131.96	20.19	795.29			
BP	Max	12.96	2.37	4.75	1.94	1.67	2.01	5.34	9.36	16.36	16.42	ND	13.10	15.19	924.73	47.75	257.30		
Median	1.98	1.39	ND	0.76	0.88	0.73	0.87	2.04	1.58	0.29	ND	2.16	2.55	229.29	3.76	93.80			

* ND : Not Detected

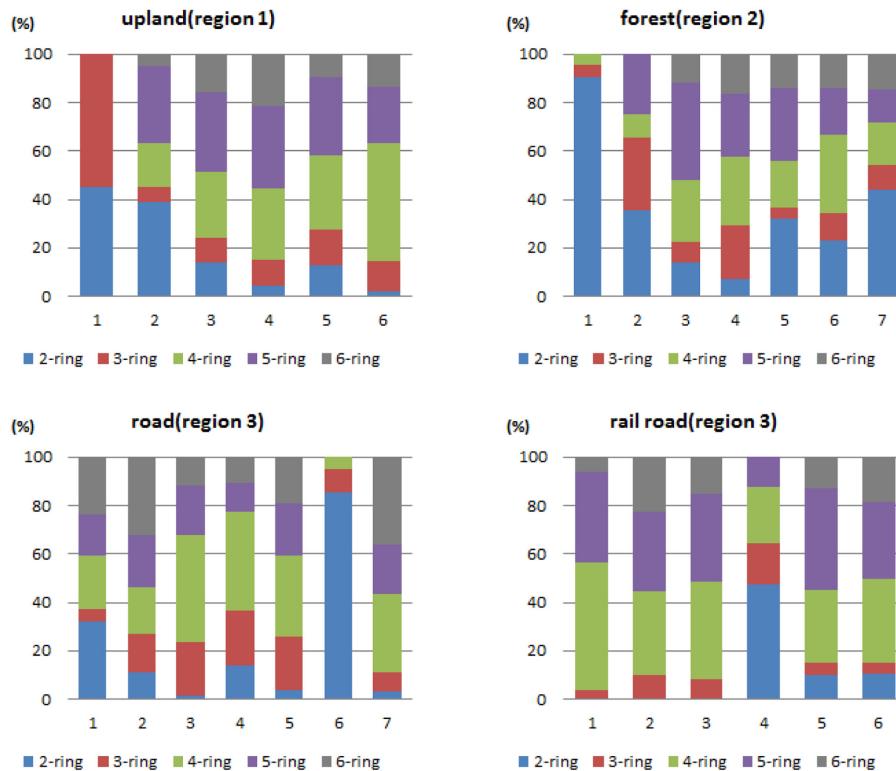


Fig. 3. Distribution of 2-, 3-, 4-, 5-, 6-ring PAHs in soils by land use.

로 검출된다고 알려져 있어, 선택된 개별 화합물의 이성질체 물질들은 토양 중 PAHs 전달 루트와 오염원인의 좋은 지시자로 고려되어 왔다(Maliszewska-Kordybach et al., 2008; Jiang et al., 2009).

토양환경보전법상 토양오염기준의 토지이용도로 분류되는 지역 중 전은 작물재배기간 동안 담수상태로 있는 논과 비교하여 상대적으로 PAHs가 토양에 침적할 기회를 가지는 것으로 추정되고 있다(Nam et al., 2007). 임야는 토양의 자연배경농도를 추정할 수 있는 대표적인 지역이며, 도로는 자동차 등 교통수단들의 불완전 연소, 타이어 파편, 아스팔트 포장 등으로 인한 도로 먼지에 기인된 PAHs 오염원을 내포하고 있다(Aryal et al., 2006). 또한 철도부지는 목재 방부제인 크레오소트 및 석탄·석유계 등의 화석연료의 연소과정 등 복합적인 고정/이동형 오염원에 장기적인 영향으로 다른 지역과 비교하여 상대적으로 매우 높은 PAHs 분포 수준을 보일 수 있다.

Fig. 3은 본 연구에서 조사된 지역 중에서 우리나라 토양오염기준 설정을 위한 토지이용도별(1, 2, 3 지역) 구분 중 대표적인 PAHs 오염기원으로 분류될 수 있는 전(N=6, 1지역), 임야(N=7, 2지역), 도로(N=7, 3지역) 및 철도용지(N=6, 3지역) 토양 중 총 PAHs 농도에 대

한 2~6-ring PAHs 농도의 각 분율을 나타내었다. 전, 임야, 도로 및 철도부지 토양 중 2-ring(Nap)과 3-ring(Acy + Ace + Fl + Phe + Ant)의 각 평균 분율 합계의 범위는 19.3~48.2%이며, 4-ring(Flu + Pyr + BaA + Chr), 5-ring(BbF + BkF + BP + DahA) 및 6-ring(BghiP + InP)의 각 평균 분율 합계의 범위는 51.8~80.7%로 고분자의 PAHs 분포가 상대적으로 풍부하여 주로 연소기원으로 분류될 수 있었다. 또한 전, 임야, 도로 및 철도부지 토양 중 평균 6-ring PAHs 분율 범위는 10.0~19.1%이며, 이 중 도로에서 가장 높은 분율(19.1%)을 나타내어, 교통기원의 경우, 6개의 벤젠고리를 가진 PAHs 화합물이 타 그룹보다 높은 발생비율을 보이며, 이는 운송 수단으로부터 분자량이 크고 고비점의 PAHs 화합물의 발생 기여가 크기 때문인 것으로 평가된다는 기존 문헌 결과와 일치하였다(Dong and Lee, 2009).

위의 결과를 통해 주로 연소기원으로 분류된 전, 임야, 도로, 철도용지 토양을 주요 대상으로 개별 PAH 이성질체간 분율 산정(Jiang et al., 2009)을 통한 토양 PAHs 오염 기원을 추가로 평가하였다. 개별 PAH 농도간 분율을 통하여 유류/연소기원을 평가할 수 있으며, 또한 연소기원 중 액체연료와 고상(비아오매스, 석탄)연료 기원을

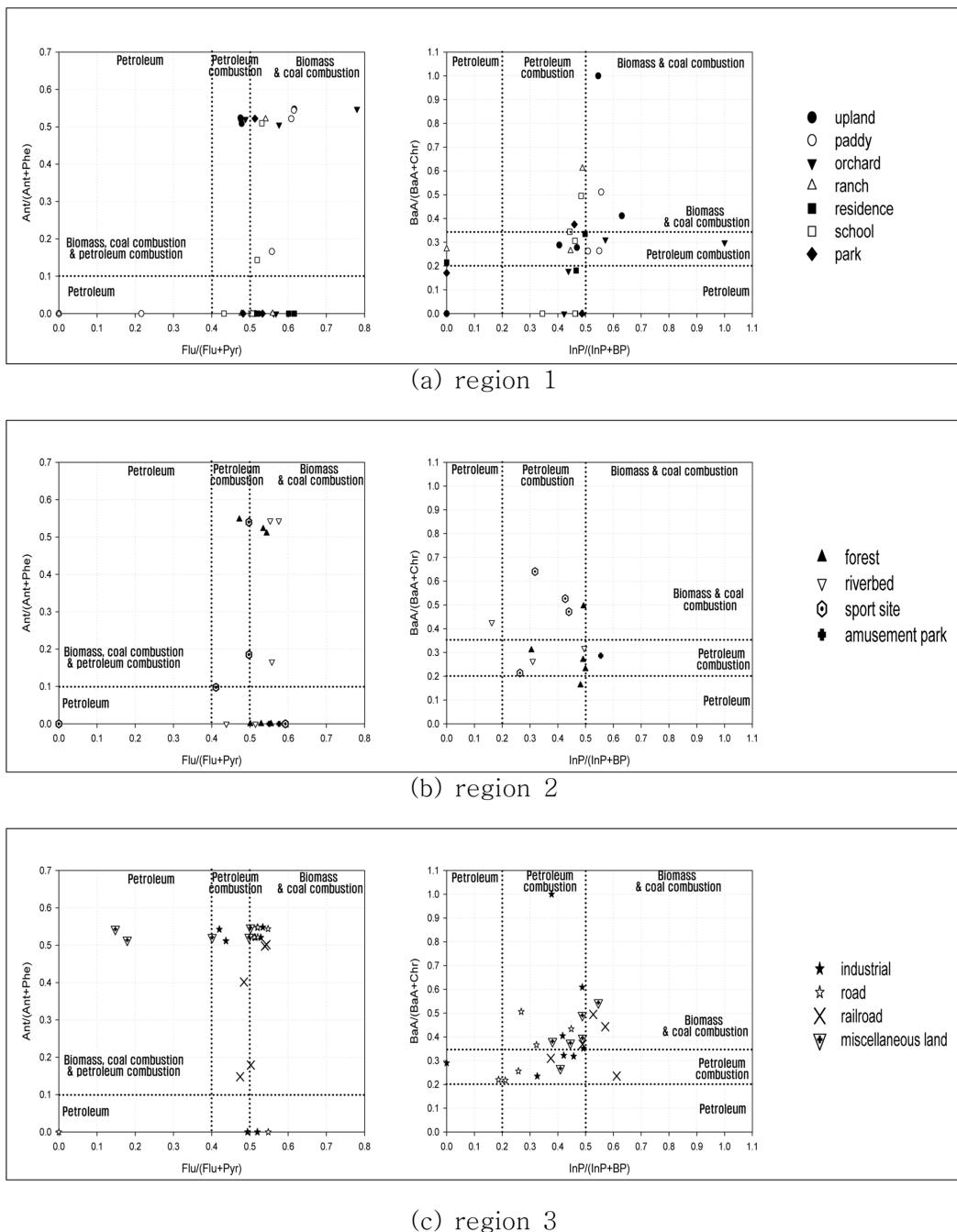


Fig. 4. Application of molecular indices for evaluation of PAHs contamination sources for soils by land use.

상세 평가할 수 있다. $\text{Ant}/(\text{Ant} + \text{Phe}) < 0.1$ 이면, 보통 유류기원이라 설명하고, 반면에 > 0.1 이면 연소기원이라 설명한다. 반면에 $\text{Flu}/(\text{Flu} + \text{Pyr}) < 0.4$ 유류기원에 대해서는 0.4보다 작고, 바이오매스 또는 석탄 연소 기원에는 0.5보다 크고, 0.4~0.5이면 액체연료의 연소기원으로 본다. $\text{InP}/(\text{InP} + \text{BP})$ 의 경우, 0.2보다 작을 경우 유류 기원을, 0.5

보다 클 경우 바이오매스와 석탄 연소기원을, 0.2~0.5는 액체연료의 연소기원으로 본다. $\text{BaA}/(\text{BaA} + \text{Chr})$ 의 경우, 0.2보다 작으면 유류기원, 0.2~0.35는 액체연료 연소기원, 0.35보다 크면 바이오매스와 석탄 연소기원으로 본다 (Yunker et al., 2002). Fig. 4는 토지이용도별 및 지목별 토양 중 PAHs 실태조사 결과를 바탕으로 개별 PAHs 분

율을 적용하여 그램에 도식한 결과이다. Fig. 3의 결과와 마찬가지로 오염기원 평가대상 토양 중 PAHs는 주로 연소기원으로 분류될 수 있었으며, 개별 토양별로 다소 차이는 보이나 전반적으로 액체 연소기원으로 분류되었다.

3.3. 국내 토양 중 PAHs 농도 분포 특성

PAHs는 다양한 경로를 통해 환경 중으로 배출되고 있으며, 주요 발생원은 석탄, 석유로 대표되는 화석연료 등의 불완전 연소과정에 의한 것으로 가정 난방, 발전소와 각종 산업시설, 자동차 등이 지적되고 있다(Kim and Ok, 2005). 이러한 PAHs의 불특정한 오염기원으로 인해 토양 중 PAHs 농도 수준을 평가하기 위해서는 기존 문헌에서 제시된 바와 같이 지역별 또는 토지이용도별로 수행하고 있다. Table 6에서 보는 바와 같이, 조사방법이나 규모 등에 따라 차이를 보일 수는 있으나, 국내외를 막론하고 오염원을 포함하고 있는 부지에서 PAHs 농도 수준이 상대적으로 높아, 소도시보다는 대도시, 주거지역보다는 산업지역의 토양에서 다소 높은 PAHs 농도를 나타내고 있었다(Butler et al., 1984; Jin et al., 2006; Nam et al., 2008; Vogt et al., 1987).

무기물질 또는 방사성물질과 같은 화학물질들은 토양 중에 자연적으로 존재하는 물질에 포함되기 때문에 자연적 기원으로 인한 농도 수준이 위해 기반 기준(risk-based criteria)을 초과하더라도 정화를 요구하지 않으며, 자연배경농도의 근거는 주정부 토양오염조사, 지역 배경농도 또는 해당부지에서의 배경농도 조사를 통해 참조할 수 있다(USEPA, 1996). 또한 PAHs와 같이 인간 활동으로 인해 비의도적으로 환경 중에 존재 가능한 물질들의 낮은 농도 수준을 인위적 배경농도라고 하며, 관련 법률에서는 명백하게 규정하고 있지는 않으나, 실질적으로 자연배경농도와 같은 개념으로 접근하여 정화 수준을 기준하는 기준으로 평가받고 있다(FDEP, 2012). 특히 USEPA (1989)에서는 인위적 배경농도로 구분할 수 있는 화학물질로 자동차와 연소 공정으로 인해 발생될 수 있는 PAHs를 포함하고 있어, 토양오염물질 관리에 있어 PAHs 배경농도 자료 축적은 중요한 요소일 수 있을 것이다. 따라서 Table 6에는 또한 기존 문헌자료와 함께 본 연구에서 수행한 토지이용도별 조사지점(N = 81)의 개별 PAH 농도를 우리나라 토양오염기준 분류체계인 1, 2, 3지역으로 그룹화하여 통계 처리한 자료와 폐침목재활용부지의 PAHs 농도 결과를 제시하였다. 지역별 토양 중 16개 PAHs의 평균 농도 수준을 비교한 결과, 오염원의 영향이 가장 적은 농경지, 주거지를 포함한 1지역의 토양 중 PAHs 농도 수준

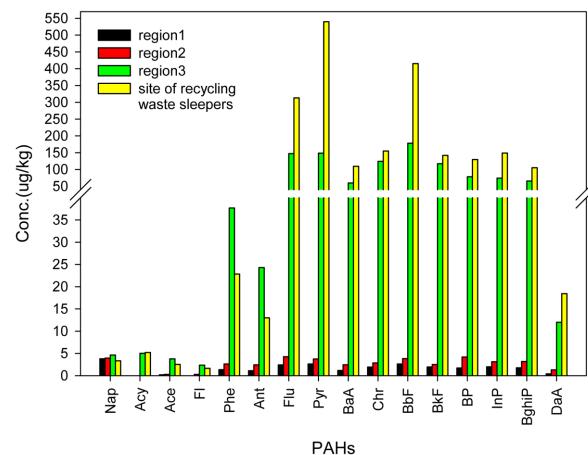


Fig. 5. Distribution of individual PAHs concentrations (average) in soils by land use.

(0.02~2.63 µg/kg)이 가장 낮았다. 1지역을 기준으로 하여 각 지역별 평균 농도 수준을 비교한 결과, 2지역은 임야, 하천부지, 체육용지 등으로 구성되어 있어 1지역 PAHs 수준(1.0~3.8배)과 큰 차이를 보이지 않았으나, 공장용지, 도로, 철도용지 등 잠재적 오염원을 다수 내포하고 있는 3지역의 경우, 저비점 PAHs에서부터 고비점 PAHs까지 전반적으로 수십 배 이상 농도가 높은 것으로 나타났다. 또한 PAHs별 농도 분율을 비교했을 때, 1, 2지역과 비교하여 3지역 PAHs는 2~3-ring의 저비점 PAHs 농도 분율(7.2%)보다 4~6-ring의 고비점 PAHs 농도 분율(92.8%)이 월등히 높아 본 연구에서 수행한 PAHs 오염기원 평가와 같이 연소 기원의 영향이 큰 것으로 판단되었다.

침목의 사용 수명 연장을 위해 방부처리에 사용하는 크레오소트 중 90% 이상이 PAHs이기 때문에(Lee et al., 2010; WHO, 2004), 침목이 폐기된 후 재활용될 때 환경 중으로 PAHs를 비롯한 여러 종류의 유해물질로 인한 오염이 야기될 수 있다(Chung et al., 2011). 따라서 본 연구에서는 토지이용도별 PAHs 농도 결과와 함께 토양환경 보전법상 벤조(a)피렌 기준이 설정되어 있는 폐침목재활용부지(N = 5)의 개별 PAHs 평균 농도를 Table 6에 나타내었다. 대표적인 PAHs의 고정오염원인 폐침목재활용부지에서 총 PAH의 평균 농도는 2,126.68 µg/kg으로 3지역 (1,084.72 µg/kg)보다 2배 높았으나, 2~3-ring 저비점 PAHs는 3지역의 농도가 더 높은 결과를 나타내었다(Fig. 5). 이는 3지역이 1, 2지역에 비해서는 PAHs 오염기원이 연소 기원으로 보여지고 있으나, 크레오소트 오염기원인 폐침목재활용부지보다는 유류오염 기원이 상대적으로 높은 것으로 판단되었다.

Table 6. PAHs concentrations in domestic and foreign soils by land use

	Jeju						Changwon						This study			(unit : µg/kg)		
	UK	Norway	Forest	Road	Forest	Industrial	Residence	Traffic	Power plant	Harbor	Incineration	Factory	Residence	Industrial	Region 1	Region 2	Region 3	Site of recycling waste sleepers
sample	-	-	-	-	2	2	1	4	5	5	7	35	19	27	5			
NO	-	-	-	-	2	2	1	4	5	5	7	35	19	27	5			
Nap	14	-	14	48	1.9	5.6	1.9	5.3	3.2	3.4	0.2	0.2	min	2.22	2.01	2.31	2.21	
													max	6.93	8.11	14.33	4.61	
													average	3.79	3.93	4.63	3.34	
													median	3.62	3.06	3.65	3.20	
Acy	-	-	-	5	ND	0.8	1.2	0.9	1.5	1.0	0.0	0.6	max	0.34	0.46	50.79	13.64	
													average	0.02	0.05	5.02	5.20	
													median	ND	ND	4.50		
Ace	3.4	-	4.6	-	ND	ND	ND	ND	0.3	0.1	0.0	2.8	max	4.75	3.58	43.59	5.85	
													average	0.20	0.28	3.78	2.52	
													median	ND	ND	ND	2.65	
Fl	5.9	-	8.8	80	ND	1.6	0.9	2.2	2	1.5	0.2	4.1	max	0.56	3.83	23.07	5.08	
													average	0.08	0.30	2.36	1.65	
													median	ND	ND	0.24	0.73	
Phe	54	-	42	353	1.3	9.4	5.2	8.9	9.4	10.2	5.7	48.0	max	8.90	26.62	360.04	77.95	
													average	1.35	2.61	37.68	22.82	
													median	0.63	0.70	2.15	8.76	
Ant	5.4	-	4	-	0.8	2.1	0.9	0.7	2.2	2	0.0	2.7	max	9.66	31.70	337.40	38.74	
													average	1.12	2.43	24.29	12.99	
													median	ND	ND	1.55		
Flu	102	200-3,703	24	573	2	21.5	9	4.8	12.1	8.7	7.9	43.7	max	26.05	31.40	2,208.28	943.87	
													average	2.41	4.26	147.61	313.15	
													median	ND	ND	3.78		
Pyr	73	145.4,515	21	459	4.2	24.3	12.6	3.3	13.2	10.3	7.8	39.8	max	28.68	23.15	2,350.49	1,609.96	
													average	2.62	3.75	148.57	539.96	
													median	0.96	0.84	4.47	147.25	

* ND : Not Detected

Table 6. continued

(unit : $\mu\text{g}/\text{kg}$)

sample NO	Land Use	Forest	Road	Forest	Industrial	Residence	Traffic	Power plant	Harbor	Incineration	Factory	Residence	Industrial	Changwon			This study		
														Region 1	Region 2	Region 3	recycling waste sleepers		
BaA	37	169-3,297	6.5	-	0.9	9.5	5.3	0.5	7.2	2.6	1.1	15.1	min	ND	ND	ND	15.18		
Chr	64	251-2,703	22	-	1.7	16.8	6.2	3.8	13.7	6.8	7.2	28.0	max	11.28	10.64	563.64	234.46		
BbF	73	-	34	-	2.8	12.8	7.1	5.3	12.4	6.7	6.2	30.3	average	1.17	2.47	60.15	109.70		
BkF	25	-	6	-	3	11.2	5.3	3.6	10.5	7.4	2.5	19.6	median	0.17	0.43	2.59	52.86		
BP	35	165-3,196	9.3	321	1.9	5.3	1.9	1.5	6.2	3.3	0.6	13.3	max	ND	ND	ND	18.79		
ImP	-	-	-	-	0.3	2.6	1.4	0.9	2.5	1.5	0.4	2.7	average	1.94	2.50	117.25	415.54		
BghiP	43	-	17	-	2.6	11.5	5.5	3.6	9.8	7.3	3.6	19.4	median	1.33	2.14	4.46	212.41		
DaA	5.7	-	2	-	2.9	16.1	5.2	3.3	6.4	7.9	7.3	35.0	max	ND	ND	ND	14.11		
$\Sigma 16\text{PAHs}$	-	-	-	-	26	150.8	69.2	48.7	112.4	80.8	53.2	305.2	max	168.43	230.18	1322.01	4903.93		
													average	25.15	41.06	1084.72	2126.68		
													median	13.30	15.60	40.36	1294.19		

* ND : Not Detected

우리나라의 토양오염물질인 벤조(a)피렌(BP)은 Benz(a)anthracene(BaA), Chrysene(Chr), Benzo(b)fluoranthene(BbF), Benzo(k)fluoranthene(BkF), Indeno(1,2,3-c,d)pyrene(InP), Dibenz(a,h)anthracene(DaA)와 함께 USEPA에서 지정하고 있는 발암성 PAH이다. PAHs는 흔히 환경 중에 2종 또는 그 이상의 물질이 혼합된 형태로 존재하기 때문에 종종 개별물질이 아닌 그룹으로 논의되곤 한다. 더욱이 PAH 물질 간에 유사한 구조와 독성 때문에 위해성평가 시 유사하게 취급된다. 그로 인해 다이옥신처럼 독성등가지수(Toxic Equivalency Factors, TEF)을 벤조(a)피렌 1을 기준으로 나머지 6개 발암성 PAHs를 0.001~1로 설정하고 있다(USEPA, 1993). 본 연구에서 지역별 토양 중 벤조(a)피렌 평균 농도는 1지역 1.72 µg/kg, 2지역 4.20 µg/kg, 3지역 78.48 µg/kg으로 토양오염우려기준(1지역 0.7 mg/kg, 2지역 2 mg/kg, 3지역 7 mg/kg)의 0.2%, 0.2%, 1.1% 수준이었으나, BaA 등 6개 발암성 PAHs 또한 오염원이 존재하는 3지역과 폐침목재활용부지에서 벤조(a)피렌 농도 대비 약 14.2~320.4% 수준으로 존재하고 있어(Table 6), 기존 문헌에서 언급하고 있는 환경 중 PAHs 존재 형태 및 독성 특성 등을 고려해볼 때 우리나라의 토양오염기준 설정시 벤조(a)피렌과 함께 기타 발암성 PAHs의 추가 검토가 필요할 것으로 판단된다.

4. 결 론

본 연구에서는 미국 EPA 우선관리대상오염물질인 다환방향족탄화수소류(PAHs) 16종을 대상으로 전국 토지이용도별 및 오염원별 토양오염실태조사($N = 86$)를 수행하여 우리나라 토양 중 PAHs의 농도 수준 및 분포 특성을 평가한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

전국 토지이용도별 토양 중 PAHs 농도(중앙값)는 총 PAHs(PAHs 16종 농도의 합) 8.50~3,437.16 µg/kg, 발암성 PAHs(발암성 PAHs 7종 농도의 합) 2.94~2,136.96 µg/kg으로, 최대값인 924.73 µg/kg은 철도부지(3지역)에서 검출되었으며, 3지역 기준(7 mg/kg)의 약 13% 수준이었다. 전, 임야, 도로, 철도용지를 대상으로 총 PAHs 대비 벤젠 고리 개수별 농도 분율 분포 평가를 통해 국내 토양 중 PAHs 오염기원 특성을 평가한 결과, 대상 토지이용도별 토양 중 총 PAHs 대비 4~6-ring PAHs의 각 평균 분율 합의 범위가 51.8~80.7%로 고분자 PAHs 분포가 상대적

으로 풍부하여 주로 연소기원으로 분류될 수 있었다. 또한 개별 PAHs 이성질체간 분율(Flu(Flu/Pyr)와 Ant/(Ant + Phe), InP/(InP + BP), BaA/(BaA + Chr))의 도식화를 통하여 연소기원 중에서도 주로 액체연료 연소기원으로 분류될 수 있었다. PAHs 발생 특성상 인간 활동에 의해 비의도적으로 환경 중에 존재 가능하기 때문에 토양 중 PAHs의 인위적 배경농도 자료 축적은 중요한 요소로 인식되고 있다. 따라서 본 연구에서 조사된 토지이용도별 토양 중 개별 PAH 농도를 우리나라 토양오염기준 분류 체계인 1, 2, 3지역별로 그룹화하여 통계처리한 결과, 16 종 PAHs의 농도(평균) 수준은 1지역 0.02~2.63 µg/kg, 2지역 0.05~4.26 µg/kg, 3지역 2.36~178.27 µg/kg으로 나타났다. 오염원이 존재하는 3지역과 폐침목재활용부지에서 벤조(a)피렌 농도 대비 나머지 개별 발암성 PAH(6종) 농도 수준이 각각 14.2~320.4%으로 존재하고 있어, 환경 중 PAHs 존재 형태 및 독성 특성 등을 고려해볼 때 우리나라 토양오염기준 설정시 벤조(a)피렌과 함께 기타 발암성 PAHs의 추가 검토가 필요할 것으로 판단된다.

References

- Aryal, R.K., Furumai, H., Nakajima, F., and Boller, M., 2006, Characteristics of particle-associated PAHs in a first flush of a highway runoff, *Water Sci. Technol.*, **53**, 245-251.
- Butler, J.D., Butterworth, V., Kellow, S.C., and Robinson, H.G., 1984, Some observations on the polycyclic aromatic hydrocarbon(PAH) content of surface soils in urban areas, *Sci. Total Environ.*, **33**, 75-85.
- Cho, K.-C., Whoang, K.-C., Lim, C.-S., Cho, K.-R., and Kim, H.-K., 1996, Concentrations and distributions of PAHs in soils sampled at the roadsides in Seoul, *J. Kor. Air Poll. Res. Assoc.*, **12**(5), 517-521.
- Chung, David, Yoon, J.-I., Kim, M.-S., Yu, H.Y., Im, J.-H., Kim, Y.-J., Park, H.-Y., Cho, J.-H., Kim, K.-K., Han, S.-O., Shin, S.-K., and Oh, G.-J., 2012, Hazardous characteristics of waste timber from rail road, *J. Kor. Soc. Waste Manage.*, **29**(1), 59-69.
- Dong, T.T. and Lee, B.-K., 2009, Characteristic, toxicity, and source apportionment of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in road dust of Ulsan, Korea, *Chemosphere*, **74**, 1245-1253.
- Florida Department of Environmental Protection (FDEP), 2012, Guidance for comparing background and site chemical concentrations in soil.
- International Programme on Chemical Safety (IPCS), 1998, Environmental Health Criteria 202, Selected Non-Heterocyclic

Polycyclic Aromatic Hydrocarbons.

Jiang, Y.-F., Wang, X.-T., Wang, F., Jia, Y., Wu, M.-H., Sheng, G.-Y., and Fu, J.-M., 2009, Levels, composition profiles and sources of polycyclic aromatic hydrocarbons in urban soil of Shanghai, China, *Chemosphere*, **75**, 1112-1118.

Jin, Y.-K., Lee, M.-G., and Kam, S.-K., 2006, Distribution characteristics of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in soils in Jeju City of Jeju Island, Korea, *J. Environ. Sci.*, **15**(5), 405-415.

Kim, D.-H., Kim, S.-J., Kim, Y.-K., Kim, S.-Y., Ok, S.-B., and Ok, G., 2001, Distribution characteristics of PCDDs/DFs and polycyclic aromatic hydrocarbons in soil at Daegu City, *J. Kor. Soc. Environ. Anal.*, **4**(1), 23-28.

Kim, D.-H. and Ok, G., 2005, Survey on concentration characteristics of polycyclic aromatic hydrocarbons in soil in Seoul, *Environ. Sci.*, **14**(1), 71-80.

Kim, S.-J., Chung, Y.-H., and Ok, G., 2000, Concentration levels and distribution characteristics of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) at soil in Changwon City, *J. Kor. Soc. Environ. Anal.*, **3**(3), 171-175.

Lee, J.-S. and Park, J.-Y., 2010, Wood properties and residual creosote oil of disused railway wood ties, *J. Agric. Sci.*, **37**(3), 465-469.

Lim, J.S., Kim, S.S., Park, D.S., Joo, J.H., Lim, C.K., and Heo, J.H., 2007, Monitoring of polycyclic aromatic hydrocarbon residues in environmental samples in Korea, *Kor. J. Pestic. Sci.*, **11**(2), 95-105.

Maliszewska-Kordybach, B., Smreczak, B., Klimkowicz-Pawlak, A., and Terelak, H., 2008, Monitoring of the total content of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in arable soils in Poland, *Chemosphere*, **73**, 1284-1291.

Ministry of Environment (MOE), 2009a, Soil Environment Conservation Act.

Ministry of Environment (MOE), 2009b, Soil official testing

method.

Nam, J.J., Hong, S.-Y., Lee, J.-S., So, K.-H., and Lee, S.-H., 2007, Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in Korean Soil: Distribution by Depth and Land Use, *J. Environ. Toxicol.*, **22**(2), 129-135.

Nam, J.J., Song, B.H., Eom, K.C., Lee, S.H., and Smith, A., 2003, Distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in agricultural soils in South Korea, *Chemosphere*, **50**, 1281-1289.

Nam, J.J., Thomas, G.O., Jaward, F.M., Steinnes, E., Gustafsson, O., and Jones, K.C., 2008, PAHs in background soils from Western Europe: Influence of atmospheric deposition and soil organic matter, *Chemosphere*, **70**, 1596-1602.

National Institute of Environment Research (NIER), 2007, Establishment of the soil quality standards for organic pollutants (II).

National Institute of Environment Research (NIER), 2009, Assessment for characteristic of POPs contamination in soil.

USEPA, 1993, Provisional Guidance for Quantitative Risk Assessment of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons, Office of Research and Development, EPA/600/R-93/089.

USEPA, 1996, Soil Screening Guidance: User's Guide, Office of Emergency and Remedial Response, Washington, DC, EPA/540/R-96/018.

Vogt, N.B., Brakstad, F., Thrane, K., Nordenson, S., Krane, J., Aamot, E., Kolset, K., Esbensen, K., and Steinnes, E., 1987, Polycyclic aromatic hydrocarbons in soil and air: Statistical analysis and classification by the SIMCA method, *Environ. Sci. Technol.*, **21**, 35-44.

WHO, 2004, Coal tar creosote.

Yunker, M.B., Macdonald, R.K., Vingarzan, R., Mitchell, R.H., Goyette, D., and Sylvestre, S., 2002, PAHs in the Fraser River Basin: a critical appraisal of PAH ratios as indicators of PAH source and composition, *Org. Geochem.*, **33**, 489-515.