

대기 중 다환방향족탄화수소의 측정을 위한 시료포집방법의 비교평가

Evaluation of Sampling Methodology for the Measurement of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in the Atmosphere

백 성 옥 · 최 진 수

영남대학교 환경공학과

(1997년 11월 14일 접수, 1998년 2월 18일 채택)

Sung-Ok Baek, Jin-Soo Choi

Department of Environmental Engineering, Yeungnam University

(Received 14 November 1997; accepted 18 February 1998)

Abstract

This study was carried out to investigate the influence of different sampling methods on the measured concentrations of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) both in the vapor and particulate phases, and to evaluate the effects of ambient temperature and sampling duration on the losses of PAH associated with particle samples due to volatilization. The experimental protocol of this study is consisted of two parts. The first part is related to the comparison of PAH concentrations measured by 4 different sampling systems, each of which involves different sampling principles for comparison purposes, including a medium-volume sampler with XAD-2 adsorbent, a high-volume sampler with polyurethane foam (PUF), two identical low-volume samplers: one with XAD-2 and the other with PUF, respectively. The second part of this study is to quantitatively estimate the losses of particulate PAH samples by volatilization during sampling, using two identical low-volume samplers: one was used for changing the filters every 3 hrs, 6 hrs, 12 hrs, and 24 hrs sampling, while the other was maintained for continuous 48 hours sampling without changing the filter. The concentrations of volatile PAH including 2-3 rings appeared to be significantly affected by the type of adsorbent. Measured levels of these lower-molecular weight PAH by XAD-2 adsorbent were much higher than those by PUF for both high-volume and low-volume sampling. PUF was found to give rise to unknown components that interfered with the PAH analysis, even after extensive clean-up. In addition, the retention efficiency of PUF for lower molecular weight PAH was subject to a large variation, being significantly influenced by sampling conditions such as ambient temperature. However, the effect of sampling methods with different adsorbents on the measured levels of semi-volatile compounds including 4 rings PAH such as fluoranthene, pyrene, BaA and chrysene, was not so much significant as more volatile PAH compounds. It was also clear from this study that volatilization losses of the semi-volatile PAH collected on the filters were inevitably occurred during prolonged sampling, and hence the results obtained from conventional sampling methods may not be expected to yield an accurate distribution of PAH between the vapor and particulate phases.

Key words : Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAH), vapor-particle distribution, benzo(a)pyrene

1. 서 론

대기 중 다환방향족 탄화수소(polycyclic aromatic hydrocarbons, 이하 PAH)는 주로 화석연료 등과 같은 유기물의 불완전 연소과정이나 코크스 제조와 같은 석탄변환 과정 등을 통하여 발생하며 대부분 입자상으로 존재하나 PAH 화합물의 분자량과 주변 공기의 온도에 따라 부분적으로는 기체상으로도 존재하기도 한다. 이들 PAH 화합물들 중 일부는 강한 발암성 혹은 돌연변이원성을 가지고 있는 것으로 알려져 있을 뿐만 아니라, 실내와 실외의 대기환경 어디에나 널리 분포되어 있을 가능성이 높으므로 다른 물질들에 비해 더 많은 연구와 관심의 대상이 되어 왔다(IARC, 1983; WHO, 1987).

대기 중의 PAH를 포함하는 반휘발성 유기화합물(semi-volatile organic compounds, 이하 SVOC)에 대한 최근의 연구동향은 크게 나누어 다음과 같은 3가지 부류로 구분할 수 있다: (i) 대기 중 극저농도 수준의 SVOC의 포집, 동정 및 정량 등에 관련된 측정 및 분석방법의 개발과 개선(Davis *et al.*, 1987; Winberry *et al.*, 1988; Kaupp and Umlauf, 1992); (ii) 대기 중에서의 SVOC의 농도, 화학적 변환, 침적 및 거동 등에 관한 현상론적 평가(Arey, 1987; Pankow, 1993; Kamens *et al.*, 1994; Fan *et al.*, 1996); (iii) SVOC의 독성과 인체영향 및 위해도평가 (IARC, 1983; US EPA, 1978; US NRC, 1983; Menzie *et al.*, 1992). 위와 같은 연구분야들은 궁극적으로 PAH와 같은 SVOC에 대한 인간의 노출정도와 위해도 평가에 있어서 필수적인 사항들이므로 이들 주제에 대한 신뢰성 있는 연구결과는 무엇보다도 시급히 요구되어지고 있는 실정이다.

실제 다양한 발생원에서 배출된 환경시료 중에는 많은 종류의 유기물들이 복합 함유되어 있으므로 환경시료로부터 서로 다른 SVOC 및 이성질체들을 정확히 분리하는 데는 많은 어려움이 있다. 결과적으로 SVOC측정에 있어서 여러가지 종류의 샘플링과 분석방법들이 특별한 경우와 상황에 따라 개발 적용되어 왔으며 이로 인한 자료의 호환성 문제가 큰 논란의 대상이 되어 왔다(Daisey *et al.*, 1986). 이 같은 문제점을 해결하기 위하여 최근들어 대기중의 SVOC 포집과 추출 및 분석방법 등에 있어서 표준

화의 필요성이 크게 강조되고 있으며(Clements and Lewis, 1988; Winberry *et al.*, 1988), 아울러 일관성 있는 data-base의 확보를 위하여 환경매체에서 분석 보고되어야 할 SVOC의 종류에 대한 표준화도 거론되어지고 있다(Karcher, 1983; Daisey *et al.*, 1986; Calabrese and Kenyon, 1991; Winberry *et al.*, 1988). 특히, PAH의 대기 중에서의 거동에 관한 현상론적 연구는 이들 물질들의 대기 중 농도변동 및 화학적인 변환기구와 이에 영향을 미치는 요인들을 규명하기 위한 측면에서 여러가지 방법으로 시도되고 있으나 앞서 언급한 바와 같은 분석·측정상의 문제로 인해 아직은 만족할 만한 수준의 연구결과가 얻어지지 못하고 있는 실정이다(Ligocki and Pankow, 1989; Arey *et al.*, 1989; Daisey *et al.*, 1986; Davis *et al.*, 1987).

현재 가장 많이 이용되고 있는 SVOC의 기체상과 입자상 동시 측정방법은 High-Vol 샘플링을 통하여 필터와 back-up 흡착제를 이용하는 방법으로서 편의상 필터에 포집된 성분을 입자상, 흡착제에 포집된 성분을 가스상으로 간주하게 된다. 대부분의 SVOC는 환경대기 중에서 ng/m^3 혹은 그 이하 수준의 저농도로 존재하므로 시료포집량을 증대할 목적으로 High-Vol 샘플링 방법이 권장되고 있는데 이때 입자상을 포집할 매체로는 유리섬유나 석영섬유 필터를, 기체상을 포집할 흡착제로는 고유량에서도 압력손실을 적게 유발하는 polyurethane foam (PUF) 이 많이 사용되고 있다. 이와 같은 기존의 SVOC 측정방법에 내재된 중요한 문제점들을 요약하면, 첫째로는 시료포집과정에서 많은 양의 공기시료가 필터를 통과하면서 기체상 물질들이 필터와 필터에 포집된 분진에 인위적으로 흡착될 수 있으며 이와 동시에 이미 포집된 분진에 함유된 입자상 물질이 필터 후면으로 재회발되어 결과적으로 기체-입자상의 상분포가 불가피하게 왜곡될 수 있다는 점이다. 이러한 이유에서 현재 미국 EPA에서는 High-Vol 샘플링 대신에 포집유량이 100~200 l/min 정도인 Med-Vol 샘플링을 SVOC 측정방법(TO4, TO9, TO10 및 TO13)으로 채택하고 있다(Winberry *et al.*, 1988). 둘째는 SVOC에 대한 PUF의 불순물 함량과 흡착능에 관련된 문제로서 PUF자체에 함유된 불순물이 많을 뿐만 아니라 제품에 따라 매우 불규칙적으로 나타나며(Billings and Bidleman, 1980; Davis *et*

al., 1987; Chuang *et al.*, 1988), PUF 충전량과 SVOC의 breakthrough-용량에 대한 정확한 조사가 수행되지 않고는 자료의 신뢰성이 저하된다는 문제점을 들 수 있다(Hart *et al.*, 1992).

SVOC의 대기 중 상분포는 샘플링이 진행되는 동안의 농도변동과 온도변화에 따라 계속 변할 수 있다. 이러한 문제점들을 개선하기 위한 하나의 방법으로 최근에는 동심형 확산관(annular denuder)을 필터 전면에 설치하여 기체상 SVOC가 필터상 분진에 흡착되기 전에 실리콘 gum 등으로 coating된 denuder 표면에 먼저 흡착하게 하고 다시 필터 후면에 back-up 흡착제를 설치하여 필터에 포집된 입자상 PAH로부터 재휘발된 기체상 PAH를 실제 기체상 PAH와는 구분하여 포집할 수 있도록 하는 장치가 몇몇 연구가들에 의해 제안된 바 있다(Lane *et al.*, 1988; Coutant *et al.*, 1988). 그러나 이들 방법들도 장치구성에 내재된 몇가지 문제점들로 인하여 입자상 시료의 재휘발성 문제를 완전히 해결하지는 못한다고 지적된 바 있다(Kaupp and Umlauf, 1992).

PAH와 같은 화학적 발암성 물질에 관한 한, 일반적으로 장기간에 걸친 저농도 수준에서의 만성노출로 인한 영향이 단기간의 급성노출에 비하여 대도시와 같은 지역에서는 피해규모의 측면에서 오히려 더 심각할 수 있다고 보고된 바 있다(Menzie *et al.*, 1992). 대기 중 PAH에 대한 인간의 노출정도는 이들 물질의 대기 중의 농도와 이들 물질들의 상분포 및 함유된 입자의 입도분포의 함수로 설명되어질 수 있다. 이러한 변수들은 결국 배출원에서의 배출강도에 직접적으로 연관되어질 뿐만 아니라 대기 중에서의 화학 및 광화학적인 반응과 국지적인 기상상태에도 큰 영향을 받게되므로 대기 중 농도변동을 설명하기 위해서는 이들 영향인자들의 관련성을 정량적으로 평가할 필요가 절실히 요구된다. 더욱이 국내의 경우 기준성 오염물질들에 비해 PAH와 같은 non-criteria 오염물질의 연구는 상대적으로 미진하여 독성 유기오염물질에 대한 노출정도를 평가할 신뢰성 있는 자료가 거의 없는 실정이다. 따라서 이들 물질의 대기 중 농도를 측정함에 있어서 시료포집과정에서 유발될 수 있는 문제점을 규명하고 측정·분석과정에서 발생하는 오차 및 샘플링 artifact에 대한 정량적인 평가에 관한 연구는 매우 중요하다고 할 수 있다. 아울러 PAH의 대기 중 상

분포를 보다 정확히 추정할 수 있는 방법론의 개발은 PAH의 대기 중에서의 변환과 소멸과정을 대기질 상태변수들과 관련지어 해석하는 데 있어서 핵심적인 내용이 될 수 있으며, 나아가 향후의 대기질 관리에 있어서 매우 유용한 정보를 제공할 수 있을 것으로 사료된다.

이러한 측면에서 본 연구는 SVOC 중에서 가장 환경적 관심이 높은 그룹인 PAH를 대상으로 서로 다른 샘플링 방법에 따른 측정결과를 상호 비교하고, 측정된 농도의 상대적 차이를 유발하는 주요 요인을 파악하고자 함에 근본적인 목적이 있다. 보다 구체적으로는 샘플링 방법이 PAH 농도측정 결과에 미치는 영향을 평가하기 위하여 포집유량에 따른 영향과 기체상 PAH 포집을 위한 흡착제의 종류에 따른 영향을 각각 파악하고자 하였으며, 이를 위하여 포집유량과 흡착제의 종류를 달리한 총 4개의 서로 다른 포집장치를 구성하여 측정결과를 비교, 평가하였다. 또한 본 연구에서는 시료포집방법에 따른 측정결과와의 비교와는 별도로 동일한 형상을 갖는 두 개의 샘플러를 이용하여 필터의 교환 주기를 조절함으로써 시료포집기간에 따른 입자상 PAH의 휘발로 인한 손실의 정도를 정량적으로 평가하고자 하였다.

2. 재료 및 방법

2.1 시료포집장치의 구성

본 연구에서는 대기 중 PAH의 농도측정 결과에 미치는 포집방법의 영향을 평가하기 위하여 아래와 같이 서로 다른 형태의 4가지 종류의 샘플링장치를 구성하였다.

2.1.1 Medium-volume sampler

미국 EPA에서 권장하고 있는 PAH와 PCB, pesticides 등과 같은 SVOC를 측정하기 위한 방법(TO13, TO4, TO9, TP10)에서 규정된 샘플러와 동일한 장치로서 미국 General Metal Works사의 PS-1 sampler를 이용하였다. 이 샘플러에는 분진 포집부 뒤에 기체상 시료의 포집을 위한 흡착제가 충전될 수 있는 유리 카트리지(내경 5.8 cm, 길이 12.5 cm)가 설치되어 있다. 본 연구에서는 필터는 직경 4" 석영섬유필터(Whatman QMA, USA)를 사용하였으며, 흡착제로서는 약 60 g의 Amberlite XAD-2 (20/

60 mesh, Sigma Inc., USA)를 유리 카트리지에 충전하여 사용하였다. 포집유량은 120 l/min (유효여과면적 75 cm², 여과속도 26.7 cm/sec)로 설정하여 24시간 샘플링을 함으로서 시료당 평균 약 170 m³의 공기가 포집되어졌다. 이하 본 논문에서는 이 시스템을 Med-Vol (XAD)로 약칭한다.

2. 1. 2 High-volume sampler

본 실험을 위해서 일반적인 TSP 측정용 high-volume 샘플러 (Sierra Andesen Model 2000, USA)를 본진 포집부 뒷부분 throat에 직경 7 cm, 높이 12 cm의 cartridge를 삽입하여 흡착제를 충전할 수 있도록 변형제작하였다. 분진시료는 8" × 10" 석영섬유필터 (Whatman QMA, USA)를 이용하여 포집하였으며, 기체상 시료의 포집을 위해 PUF (직경 8 cm, 길이 10 cm, 밀도 0.02 g/cm³)를 본 실험에 맞는 크기로 주문제작하여 사용하였다. 시료의 포집유량은 흡착제 충전에 따른 지나친 압력 손실의 발생을 피하기 위하여 600 l/min (유효여과면적 390 cm², 여과속도 25.6 cm/sec)로 설정하였으며 결과적으로 시료당 평균 약 860 m³의 공기가 포집되어졌다. 이하 이 시스템은 High-Vol (PUF)로 약칭한다.

2. 1. 3 Low-volume sampler A

low-volume 샘플러 A로 이용된 장치는 그림 1에 나타낸 바와 같이 PM10 (혹은 PM15) inlet가 설치되어 있으며 하단부에 3개의 channel (양쪽 2개는 2.5 μm 이하의 미세분진, 가운데 1개는 2.5 μm 이상의 조대분진 포집용)이 연결되어 분진시료와 가스상 시료를 동시 포집할 수 있도록 고안된 미국 URG사에서 제작한 versatile atmospheric pollutant sampler (VAPS)를 이용하였다. PAH 측정에 이용된 미세분진 포집 channel의 유량은 15 l/min로 고정하였으며 시료당 평균 약 21.6 m³의 공기가 포집되었다. 분진 포집용 필터는 직경 47 mm 석영섬유필터 (유효여과면적 9.6 cm², 여과속도 26.0 cm/sec)를 이용하고, 흡착제는 Med-Vol 샘플러와 동일하게 XAD-2 (약 10g)를 사용하여 포집유량의 차이에 따른 측정결과를 상호 비교하기 위해 이용되었다. 이하 이 시스템은 Low-Vol (XAD)로 약칭한다.

2. 1. 4 Low-volume sampler B

low-volume 샘플러 A와 구조가 동일하며 (미세분진용 2개 channel 중 다른 1개) 포집유량과 필터

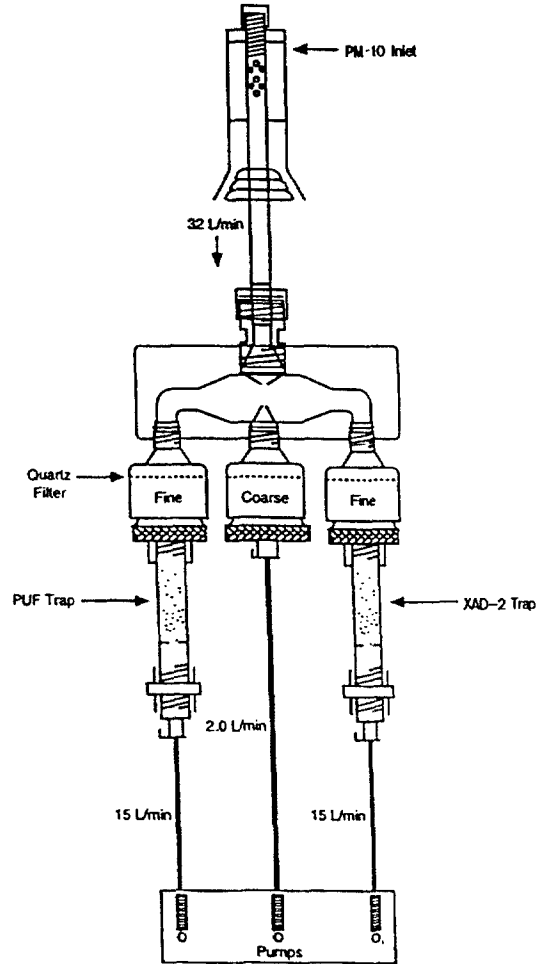


Fig. 1. Schematic diagram of Versatile Atmospheric Pollutant Sampler (VAPS) used for Low-Vol sampling in this study.

도 동일하게 구성하였다. 그러나 흡착제는 PUF (직경 2.54 cm, 길이 7.6 cm, 밀도 0.02 g/cm³)를 사용함으로써 Low-Vol (XAD) 샘플러와는 흡착제의 종류에 따른 측정 결과의 비교, 그리고 High-Vol (PUF) 샘플러와는 포집유량에 따른 차이를 상호 비교하고자 하였다. 이하 이 시스템은 Low-Vol (PUF)로 칭한다.

2. 2 시료포집방법

모든 PAH 시료의 포집은 영남대학교 공대 캠퍼스 내의 4층 건물 옥상에서 이루어졌다. 이 지점은

공장이나 도로상 자동차 통행 등 특별한 국지적인 발생원의 영향을 거의 받지 않으며 비교적 공기의 유통과 순환이 원활한 탁 트인 곳이다. 본 연구에서는 1995년 2월부터 1996년 1월까지의 1년간에 걸쳐 월 2회(24시간 연속 샘플링)의 주기로 4개의 샘플러를 모두 동시에 가동하여 시료를 포집하고자 계획하였다. 그러나 일부 측정기간 중 예상치 않은 기기 관리상의 문제와 또 다른 목적의 실험으로 인하여 4개 샘플러를 계획한 바대로 모두 동시에 가동하지는 못하였다. 결과적으로 이 기간 중 Med-Vol과 High-Vol 샘플러를 동시에 가동하여 얻은 시료는 총 24 세트(48개)였으며, 4개 샘플러를 모두 동시에 가동하여 얻은 시료는 총 14세트였다.

또한 위의 4개의 포집장치를 동시에 이용한 실험과는 별도로 시료채취시간에 따른 입자상 시료의 재취발로 인한 손실량을 추정하기 위한 실험은 구조가 동일한 Low-Vol 샘플러 A와 B를 이용하여 95년 여름(8월)과 가을(10월) 및 겨울(96년 1월)에 각 계절별로 이틀간(48시간) 4회씩 수행하였다. 본 실험에서는 PAH시료의 휘발성에 미치는 시료포집시의 온도의 영향을 보기 위하여 계절을 달리하였으며, 분진시료의 공기 중 노출시간을 조절하기 위하여 샘플러 A는 중간에 필터교환 없이 48시간 연속으로 가동하고(비교기준), 샘플러 B는 4가지 경우, 즉 필터교환주기를 매 3시간, 6시간, 12시간, 24시간으로 나누어 각 경우의 실험을 여름, 가을, 겨울마다 반복하였다. 이 실험을 진행하는 동안 필터 하단부의 XAD-2 흡착제는 두 샘플러 모두 48시간 동안 교환하지 않았다. 결과적으로 48시간 포집기간 중에 매 3시간 마다 분진 포집용 필터를 교환하는 경우 샘플러 B에서 얻어지는 필터시료는 총 16개가 되며, 매 6시간의 경우에는 8개, 매 12시간과 24시간의 경우는 각각 4개 및 2개의 시료가 발생하였다. 결과적으로 한 계절의 휘발성 실험에서 샘플러 B에서만 얻어진 필터시료는 총 30개였으며, 전체적으로는 총 90개가 되었다.

각 계절별로 시료채취가 완료된 후 샘플러 A와 B에서 얻어진 분진시료(각 경우별로 복수로 얻어진 시료를 취합하여 추출함)와 흡착제 시료를 각각 별도로 분석하여, 48시간 연속으로 노출된 분진에 포함된 입자상 PAH의 농도와 그 하단부의 XAD-2 흡착제에서 검출된 기체상 PAH의 농도를 필터교환

주기를 달리한 시료에서 검출된 입자상과 기체상 PAH농도와 서로 비교함으로써 분진시료로부터의 휘발로 인한 PAH시료 손실량을 추정하고자 하였다. 시료를 포집한 XAD-2와 PUF 및 필터 시료들은 ice-box에 넣어 실험실로 옮긴 후 추출전까지 -4°C 의 냉동고에 보관하고 대체로 1주일 이내에 분석이 완료되었다.

2.3 PAH의 분석

본 연구에서 이용한 PAH의 추출과 전처리 및 분석방법에 관한 상세한 내용은 기존 문헌(백성옥 등, 1995; 백성옥과 최진수, 1996a, b, 1997)에 나타나 있으며 본 논문에서는 그 주요 내용에 대해서만 간략히 설명하고자 한다. 유리섬유필터와 XAD-2에 포집된 PAH성분의 추출은 CH_2Cl_2 를 용매로 하여 속슬렛 장치상에서 약 16~20시간 수행하였으며 PAH 함유성분의 분획채취에는 실리카 SeP-Pak 칼럼(Waters, USA)을 이용하였다(백성옥 등, 1995). 분진시료 포집에 이용된 석영섬유필터는 사용전에 $350\sim 400^{\circ}\text{C}$ 에서 6시간 이상 열처리하여 휘발성 불순물을 일차 제거시키고 다시 1시간 이상 CH_2Cl_2 (HPLC grade)로 초음파 세척한 후 사용하였다. 흡착제로 이용된 XAD-2와 PUF는 사용전에 비극성(C_6H_{12}), 반극성(CH_2Cl_2), 극성(CH_3OH)의 3가지 서로 다른 용매로 속슬렛 추출장치에서 연속으로 각 24시간 이상 불순물을 추출한 뒤 진공건조기에서 질소가스로 건조시킨 후 시료포집에 사용하였다.

PAH의 분석에는 미국 EPA의 독성유기물 분석 공정시험법(TO13)에서 PAH 분석의 표준방법으로 GC/MS와 함께 권장되고 있는 고성능액체크로마토그래피(HPLC)를 이용하였으며 자외선 검지기와 형광검지기를 직렬로 연결하여 사용하였다. 이와 같은 HPLC 시스템의 기기명세와 운전조건에 관한 상세한 내용은 문헌(백성옥 등, 1995)에 나타나 있다. HPLC의 이동상으로는 H_2O 와 CH_3CN 의 혼합용액을 사용했으며 1 ml/min의 유속으로 50% $\text{CH}_3\text{CN}/\text{H}_2\text{O}$ 농도로 5분간 isocratic 상태에서 elution하고 이후 30분 동안 CH_3CN 농도가 50%에서 100%까지 gradient elution한 후 다시 CH_3CN 100% 상태에서 10분간 purging하였다. 분석칼럼은 가드칼럼이 연결된 C_{18} 칼럼(Hypersil Green PAH column, 0.46×10 cm, Shandon, UK)으로서 온도는 35°C 에서 일정하

게 유지하였다.

본 연구에서는 표 1에 나타난 바와 같은 총 21개 PAH 화합물을 분석대상으로 선정하였다. 그러나 실제 분석결과 형광검지기에서 검출되지 않는 acenaphthylene과 cyclopenta(c,d)pyrene 및 그 농도가 매우 낮아 대부분 검출한계 이하로 나타난 benzo(c)phenanthrene과 anthanthrene 등 4개 PAH는 자료처리에서 제외하여 결과적으로 본 연구에서는 총 17개의 PAH를 평가대상으로 하였다. PAH의 농도정량을 위한 검량선 작성에 이용된 표준혼합시료는 미국 표준시험연구소(NIST)의 표준참조물질(Standard Reference Material) 중 16개 PAH의 농도가 검정된 PAH표준시료 SRM 1647C와 이에 포함되지 않은 5개의 PAH시료(CcdP, BcPH, BeP, ANTHN, COR)를 혼합하여 이용하였다. 한편, 정량을 위한 표준시료와는 별도로 본 연구에서 적용한 PAH 분석방법에 대

한 정도관리를 위하여 미국 NIST에서 제작한 SRM 1649(도시대기 중에서 포집한 분진에 함유된 PAH 농도가 검증된 표준시료)를 이용하였으며, 추출과 시료전처리과정에서의 시료회수율을 평가하기 위한 내부표준물질로는 d_{10} -phenanthrene, d_{12} -chrysene 및 d_{12} -perylene의 3개의 deuterated PAH 표준시료(Supelco, USA)를 각각 이용하였다. 이상과 같은 HPLC방법의 정확성은 대상물질에 따라 대략 7~14% 정도로 나타났으며, 재현성과 회수율, 검출한계 등 분석방법의 QC/QA에 관한 보다 자세한 내용은 이미 문헌에 발표한 바 있다(백성욱 등, 1995; 백성욱과 최진수, 1997).

3. 결과 및 고찰

대기 중 PAH는 온도에 따라 기체상과 입자상으

Table 1. Nomenclatures, abbreviations and physico-chemical properties of 21 PAH analyzed in this study.

Nomenclature (IUPAC)	Abbreviation	Formular	Molecular Weight	Melting point (°C)	Boiling point ^a (°C)	Vapor Pressure ^b (mmHg)
Naphthalene	NPHTL	C ₁₀ H ₈	128.16	80	217.9	NR
Acenaphthylene	ACNPL	C ₁₂ H ₈	152.20	92~93	265~275	NR
Acenaphthene	ACNPN	C ₁₂ H ₁₀	154.21	96	279	NR ^c
Fluorene	FLURN	C ₁₃ H ₁₀	166.22	116~117	293~295	NR
Phenanthrene	PHEN	C ₁₄ H ₁₀	178.22	100	340	6.8 × 10 ⁻⁴
Anthracene	ANTHR	C ₁₄ H ₁₀	178.22	218	342	1.95 × 10 ⁻⁴
Fluoranthene	FLRTH	C ₁₆ H ₁₀	202.26	110	NR	NR
Pyrene	PYR*	C ₁₆ H ₁₀	202.26	156	399	6.85 × 10 ⁻⁷
Cyclopenta(c, d)pyrene	CcdP	C ₁₈ H ₁₀	226.30	170	NR	NR
Benzo(c)phenanthrene	BcPH	C ₁₈ H ₁₂	228.30	166	NR	NR
Benzo(a)anthracene	BaA	C ₁₈ H ₁₂	228.29	158~159	NR	1.1 × 10 ⁻⁷
Chrysene	CHRY*	C ₁₈ H ₁₂	228.29	255~256	NR	NR
Benzo(e)pyrene	BeP	C ₂₀ H ₁₂	252.32	178~179	NR	NR
Benzo(b)fluoranthene	BbF*	C ₂₀ H ₁₂	252.32	168	NR	NR
Benzo(k)fluoranthene	BkF*	C ₂₀ H ₁₂	252.32	217	480	9.6 × 10 ⁻¹¹
Benzo(a)pyrene	BaP*	C ₂₀ H ₁₂	252.32	177	310~312	5.5 × 10 ⁻⁹
Dibenzo(a, h)anthracene	DahA*	C ₂₂ H ₁₄	278.35	262	NR	NR
Benzo(g, h, i)perylene	BghiP	C ₂₂ H ₁₂	276.34	273	NR	1.01 × 10 ⁻¹⁰
Indeno(1, 2, 3-cd)pyrene	I123P*	C ₂₂ H ₁₂	276.34	162~163	NR	NR
Anthanthrene	ANTHN	C ₂₂ H ₁₂	276.30	264	NR	NR
Coronene	COR	C ₂₄ H ₁₂	300.36	438	525	1.47 × 10 ⁻¹²

* Indicate a subset of seven PAHs identified by IARC (1983) as animal carcinogens, and have been studied by the US EPA (1978, 1980, 1995) as potential human carcinogens.

a) Each boiling point is at a pressure of 1 atm, except BaP (at a pressure of 10 mmHg).

b) All vapor pressures are at 30°C.

c) NR indicates that data not reported, and data for boiling point and vapor pressure were taken from CRC (1983), Tucker (1979) and US EPA (1995).

로 상분배될 수 있으므로 분진에 함유된 PAH는 시료포집 중에 휘발되어 실제농도보다 낮게 나타날 가능성이 있다. 따라서 시료포집방법에 따라 측정된 PAH의 농도는 다르게 나타날 수 있으며 특히 포집 시간과 포집유량에 따라 큰 영향을 받을 수 있다. 특히 PAH와 같은 반휘발성 유기화합물은 포집방법에 따라 농도가 다르게 나타날 수 있으므로 서로 다른 연구방법에 의해 수집된 PAH 측정자료를 비교해석하는에는 많은 주의를 요하게 된다. 본 연구에서는 시료의 포집방법에 따른 PAH농도 측정결과를 비교하기 위하여 서로 다른 4개의 샘플링 시스템을 구성하였으며, 이들 샘플러들을 동시에 가동하여 입자상과 기체상 PAH시료를 포집한 후 각각의 측정결과를 다음과 같이 비교평가하였다:

- High-Vol (PUF)와 Med-Vol (XAD)
- High-Vol (PUF)와 Low-Vol (PUF)
- Med-Vol (XAD)와 Low-Vol (XAD)
- Low-Vol (XAD)와 Low-Vol (PUF)

이와 같은 서로 다른 샘플링 시스템을 비교함에 있어서 일단 포집유량의 차이로 인한 분진시료에 함유된 PAH의 재휘발로 인한 시료 손실 및 상분배의 왜곡문제를 최소화 하기 위하여 각 샘플링 시스템의 포집공기 총량은 다르더라도 필터 통과 유속은 거의 동일한 수준(약 26 cm/sec 전후)을 유지할 수 있도록 포집유량을 설정하였다.

3.1 시료포집방법에 따른 분진 측정자료의 비교

그림 2에는 위와 같은 4개의 샘플러에 의해 포집된 부유분진의 농도를 비교한 결과를 수록하였다. 대기 중 분진의 농도는 포집된 분진의 입도의 함수이므로 시료포집 유량과 유속에 따라 포집되는 분진의 입경은 큰 영향을 받게된다. 따라서 High-Vol과 Med-Vol 및 Low-Vol으로 측정된 분진농도가 반드시 일치하지 않을 수 있으며 일반적으로 입도분리장치가 부착되지 않은 High-Vol 샘플러가 입경이 큰 분진까지 포집하게 되므로 High-Vol 측정치가 Low-Vol 측정치보다는 크게 나타나게 된다(Davis *et al.*, 1987). 그림 2에서 볼 수 있는 바와 같이 본 연구에서는 Med-Vol 측정치(시료당 평균 포집유량 170m³)와 High-Vol 측정치(시료당 평균 포

집유량 860m³)는 매우 양호한 상관(R=0.94)을 나타내며 그 측정결과도 평균이 각각 62.4 g/m³와 71.7 g/m³로서 평균치의 ±10% 이내에서 일치하고 있어(표 2의 SPM 자료) High-Vol과 Med-Vol간의 측정결과는 큰 차이가 없음을 알 수 있다. 그러나 Low-Vol 측정치(시료당 평균 포집유량 약 22m³)는 Med-Vol의 약 70%(표 3) 수준을, High-Vol의 약 50%(표 4) 수준을 나타내며 상관성도 각각 R=0.76 및 R=0.83으로 약간 떨어지고 있다. 그러나 동일한 구조를 한 Low-Vol 샘플러간의 측정결과는 각각 42.5 g/m³와 46.8 g/m³으로 나타났으며(표 5), 상관계수도 0.97로 매우 높게 나타나 대체로 측정결과는 일치하는 것으로 보아진다.

본 연구에서 사용한 Low-Vol 샘플러의 경우 실제 측정된 분진은 유효한계입경 2.5µm 이하인 미세분진이므로 입도분리장치가 부착되지 않은 High-Vol과 Med-Vol 샘플러에서 얻어진 측정결과와 비교해 볼 때 절반정도의 낮은 농도로 나타나는 것은 당연하다고 할 수 있다. 참고로 최진수와 백성욱(1997)이 본 연구가 수행된 지점과 동일한 장소에서 94~95년에 걸쳐 월 7회씩 1년간 표준 High-Vol 샘플링(유량 1.12 m³/min)에 의한 PM10과 TSP를 측정된 결과에 의하면 PM10 농도가 TSP의 평균 71%(비난방기간 68%, 난방기간 75%)수준이었으며, 양자간의 상관계수는 0.95로 조사된 바 있다. 이러한 결과 등으로 미루어 볼 때 본 연구에서 얻어진 서로 다른 형태의 샘플러로 포집된 분진농도 측정치간의 상대적 오차는 포집유량과 샘플러의 형상 등의 차이에도 불구하고 포집된 분진의 입도분포 및 중량법에 의한 분진측정의 일반적인 오차범위가 100 g/m³ 농도수준에서 ±5%, 그리고 10 g/m³ 농도수준에서 ±13%라는 점(Lodge, 1988) 등을 감안하면 대체로 허용오차 범위내에 포함되는 것으로 보아진다.

3.2 시료포집방법에 따른 기체상 및 입자상 PAH농도의 비교

한편, 서로 다른 샘플러에 의한 PAH 측정치들의 비교는 평균상대오차(mean relative error, 이하 MRE) 및 양자간의 상관성의 측면에서 평가하였다. 표 2에서 표 5에 걸쳐서 High-Vol (PUF)와 Med-Vol (XAD), Med-Vol (XAD)과 Low-Vol (XAD), High-

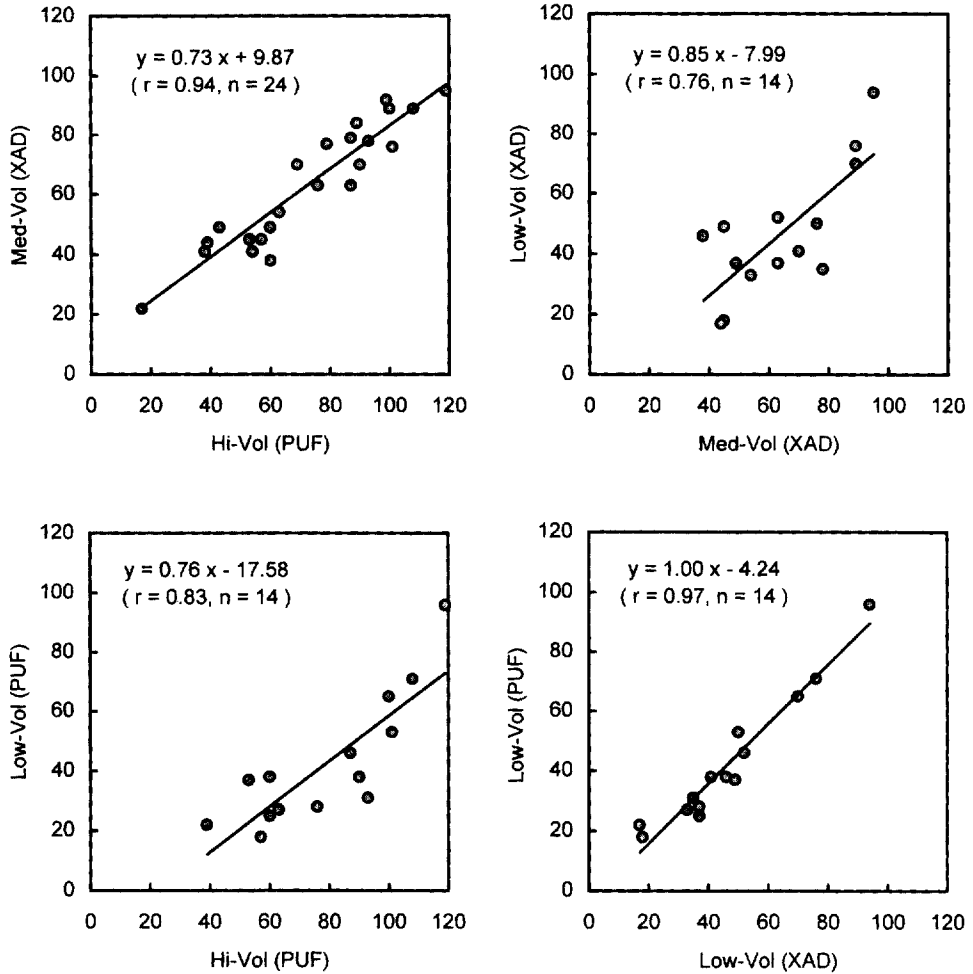


Fig. 2. Comparison of suspended particulate matter concentrations (in $\mu\text{g}/\text{m}^3$) measured by different sampling systems.

Vol (PUF)과 Low-Vol (PUF), 그리고 Low-Vol (XAD)와 Low-Vol (PUF)의 PAH 측정 결과를 각각 수록하였다.

먼저 표 2에서 나타낸 바와 같이 High-Vol (PUF)와 Med-Vol (XAD)의 측정치들을 비교해 보면 벤젠고리가 2~3개인 비교적 저분자 PAH (NPHL에서 ANTHR까지)의 경우 High-Vol (PUF) 샘플러의 기체상 PAH 측정결과는 Med-Vol (XAD)의 측정치에 비해 월등히 낮은 농도를 보이고 있으며, 이와는 대조적으로 입자상의 경우는 두 측정결과가 비교적 잘 일치하는 것을 알 수 있다. 이러한 사실로 미루어 볼 때 기체상 PAH시료 포집을 위해

High-Vol 샘플러에 부착된 PUF는 Med-Vol 샘플러에 부착된 XAD에 비해 그 흡착능이 월등히 낮다는 점을 추정할 수 있으며, 이로 인한 영향은 특히 벤젠고리가 2~3개인 휘발성이 강한 저분자 PAH에 있어서는 매우 크다는 것을 알 수 있다. XAD-2에 비해서 PUF의 포집능이 떨어진다는 사실은 이미 기존 문헌 (Davis *et al.*, 1987; Winberry *et al.*, 1988; Chuang *et al.*, 1987; Kaupp and Umlauf, 1992)에서도 보고된 바 있으며, 이 점은 본 연구에서 수행한 또 다른 측정결과인 표 3에 나타낸 자료에서도 잘 입증되고 있다. 표 3에 의하면 포집유량은 다르지만 동일한 흡착매체를 이용한 Med-Vol

Table 2. Comparison of PAH concentrations measured by High-Vol (PUF) and Med-Vol (XAD) samplers.

PAH (ng/m ³)	Vapor Phase (n=24)					Particulate Phase (n=24)				
	High-Vol (PUF)	Med-Vol (XAD)	M.R.E. ^{a)}	t-value ^{b)}	R	High-Vol (PUF)	Med-Vol (XAD)	M.R.E.	t-value	R
NPThL	11.82±9.87	480.32±290.83	92.6%	-7.86	-0.10*	<L.D.L. ^{c)}	<L.D.L.	N.A. ^{d)}	N.A.	N.A.
ACNPN	0.53±0.58	91.55±103.64	94.9%	-4.29	-0.35*	<L.D.L.	<L.D.L.	N.A.	N.A.	N.A.
FLURN	3.58±4.38	30.26±28.38	72.4%	-4.36	-0.30*	<L.D.L.	<L.D.L.	N.A.	N.A.	N.A.
PHEN	17.55±10.93	25.66±7.85	27.6%	-4.06	0.50	0.99±1.37	0.95±1.16	13.3%	0.80	0.99
ANTHR	1.08±0.86	1.87±0.71	33.8%	-5.73	0.65	0.23±0.20	0.24±0.14	19.5%	-0.37	0.80
FLRTH	3.05±1.14	3.80±1.57	12.9%	-3.38	0.72	1.11±1.99	1.00±1.60	14.7%	1.36	0.98
PYR	2.79±1.31	2.59±1.22	15.6%	0.99	0.69	1.15±2.04	1.07±1.74	15.8%	0.96	0.99
BaA	0.31±0.08	0.34±0.08	7.4%	-1.69	0.52	1.23±1.11	1.13±0.84	4.8%	1.67	0.99
CHRY	0.68±0.30	0.73±0.31	10.3%	-1.12	0.76	2.91±2.51	3.03±2.33	8.6%	-0.88	0.97
BeP	0.28±0.24	0.19±0.16	14.7%	3.50	0.86	1.79±2.33	1.77±1.91	14.2%	0.20	0.98
BbF	0.02±0.03	0.02±0.02	1.2%	1.00	0.80	0.96±0.84	1.04±0.85	11.2%	-1.78	0.96
BkF	<L.D.L.	<L.D.L.	N.A.	N.A.	N.A.	0.39±0.47	0.38±0.37	13.6%	0.45	0.96
BaP	<L.D.L.	<L.D.L.	N.A.	N.A.	N.A.	0.67±1.00	0.66±0.81	12.4%	0.28	0.98
DahA	<L.D.L.	<L.D.L.	N.A.	N.A.	N.A.	0.20±0.27	0.19±0.22	10.4%	0.98	0.97
BghiP	<L.D.L.	<L.D.L.	N.A.	N.A.	N.A.	1.15±1.33	1.18±1.05	14.6%	-0.28	0.96
1123P	<L.D.L.	<L.D.L.	N.A.	N.A.	N.A.	0.85±0.84	0.86±0.65	14.7%	-0.19	0.94
COR	<L.D.L.	<L.D.L.	N.A.	N.A.	N.A.	0.56±0.55	0.54±0.45	13.7%	0.43	0.94
SPM (µg/m ³)	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	62.4±20.6	71.7±26.3	8.7%	-4.55	0.94

a) M.R.E = mean relative error (%); b) two means are significantly different at a level of 0.05 by paired t-test when the t-value is greater than 2.08
 c) L.D.L = lower detection limit; d) N.A. = not applicable
 * correlation coefficient is not significant at a level of 0.01.

Table 3. Comparison of PAH concentrations measured by Med-Vol (XAD) and Low-Vol (XAD) samplers.

PAH (ng/m ³)	Vapor Phase (n=14)					Particulate Phase (n=14)				
	Med-Vol (XAD)	Low-Vol (XAD)	M.R.E. ^{a)}	t-value ^{b)}	R	Med-Vol (XAD)	Low-Vol (XAD)	M.R.E.	t-value	R
NPThL	485.60±280.38	618.58±399.97	22.4%	-2.08	0.81	<L.D.L. ^{c)}	<L.D.L.	N.A. ^{d)}	N.A.	N.A.
ACNPN	74.22±95.29	90.06±131.47	25.4%	-0.93	0.89	<L.D.L.	<L.D.L.	N.A.	N.A.	N.A.
FLURN	25.84±27.92	37.17±40.42	28.1%	-1.86	0.84	<L.D.L.	<L.D.L.	N.A.	N.A.	N.A.
PHEN	27.50±7.90	42.56±20.81	21.7%	-2.73	0.31*	1.38±1.38	1.46±1.33	10.9%	-0.82	0.97
ANTHR	2.04±0.84	2.21±1.06	8.8%	-1.28	0.89	0.30±0.16	0.29±0.13	16.3%	0.02	0.62
FLRTH	4.40±1.58	4.06±1.73	8.3%	1.54	0.88	1.57±1.92	1.59±1.91	10.0%	-0.28	0.99
PYR	3.01±1.24	3.04±1.25	10.2%	-0.16	0.87	1.69±2.09	1.84±2.28	15.7%	-1.12	0.98
BaA	0.38±0.08	0.39±0.07	9.3%	-0.48	0.49*	1.50±0.94	1.64±1.17	8.1%	-1.46	0.97
CHRY	0.74±0.32	0.80±0.27	10.8%	-1.19	0.80	4.43±2.20	4.94±2.24	7.2%	-3.10	0.96
BeP	0.29±0.14	0.41±0.18	18.5%	-5.67	0.91	2.63±2.12	2.76±2.32	6.5%	-1.09	0.98
BbF	0.02±0.03	0.05±0.05	7.1%	-1.92	0.95	1.47±0.89	1.60±1.04	7.7%	-1.59	0.96
BkF	<L.D.L.	<L.D.L.	N.A.	N.A.	N.A.	0.5±0.40	0.69±0.56	11.1%	-2.71	0.97
BaP	<L.D.L.	<L.D.L.	N.A.	N.A.	N.A.	1.05±0.87	1.32±1.24	10.3%	-2.58	0.99
DahA	<L.D.L.	<L.D.L.	N.A.	N.A.	N.A.	0.29±0.25	0.39±0.29	18.7%	-3.86	0.94
BghiP	<L.D.L.	<L.D.L.	N.A.	N.A.	N.A.	1.66±1.15	1.82±1.38	7.8%	-1.85	0.98
1123P	<L.D.L.	<L.D.L.	N.A.	N.A.	N.A.	1.17±0.69	1.37±0.76	11.6%	-3.21	0.95
COR	<L.D.L.	<L.D.L.	N.A.	N.A.	N.A.	0.75±0.49	0.96±0.72	13.8%	-2.54	0.94
SPM (µg/m ³)	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	64.1±19.0	46.8±21.4	20.0%	4.59	0.76

a) M.R.E = mean relative error (%); b) two means are significantly different at a level of 0.05 by paired t-test when the t-value is greater than 2.15.
 c) L.D.L = lower detection limit; d) N.A. = Not applicable
 * correlation coefficient is not significant at a level of 0.01.

(XAD)와 Low-Vol (XAD)의 기체상 PAH 측정치들은 MRE와 양자간의 상관성 모두 표 2의 결과보다는 나은 것으로 나타나 비교적 잘 일치하는 것으로 나타났다. 한편, 입자상 PAH의 경우도 대부분 MRE가 20% 전후로 나타나 상대적으로 양호한 측정결과를 보이고 있다. 그러나 동일한 흡착제를 사용하였음에도 불구하고 표 3에 나타난 기체상 PAH의 측정결과 중 NPTHL에서 ANTHR까지의 저분자 PAH들의 농도는 Med-Vol에 의한 측정치가 Low-Vol에 의한 측정치보다 모두 낮은 것으로 나타났다. 이와 같은 결과는 각 샘플러에서 사용된 흡착제의 충전량과 연관하여 설명할 수 있을 것으로 보인다. 본 연구에서 Med-Vol과 Low-Vol 샘플러에 충전된 XAD-2흡착제는 각각 60g과 10g이었으며 이를 포집된 공기 1m³당 흡착제 충전량으로 환산하면 각각 0.35 g 및 0.46 g이 된다. 따라서 Low-Vol 샘플러가 Med-Vol 샘플러에 비해 포집공기량을 기준으로 할 때 약 30% 정도 많은 흡착제가 충전되었으며 결과적으로 휘발성이 강한 저분자 PAH화합물에 대한 포집효율이 높아 측정치가 높게 나타난 것으로 추정된다. 그러나 XAD-2에 대한 PAH화합물 각각의 정확한 breakthrough용량에 대한 자료가 제시되지 않는 한 이와 같은 추정에 대한 타당성을 완전히 입증할 수는 없으며 아쉽게도 본 연구에서는 이들 자료를 제시할 수 있는 추가적인 실험을 수행하지는 못하였다. 특정 PAH에 대한 breakthrough용량을 산정할 수 있는 방법으로는 XAD-2를 충전한 GC칼럼을 이용하여 이론적으로 추정할 수 있는 방법과 실제 샘플러를 변형하여 흡착제를 다단으로 충전하고 각 단의 시료를 별도로 분석하여 breakthrough가 일어나는 대략적인 범위를 추정하는 경험적인 방법 등을 고려할 수 있다. 따라서 이와 관련된 일련의 실험은 향후의 연구과제로 계획하고 있다.

XAD-2를 비교한 표 3의 결과와 유사하게 표 4에는 흡착제로서 PUF를 사용하며 단지 유량만 차이가 나는 High-Vol (PUF)와 Low-Vol (PUF)간의 측정결과를 비교하였다. PUF는 XAD-2에 비해서 불순물 함유량의 측면은 상대적으로 불리한데도 불구하고 시료포집시 압력손실 유발의 정도가 덜하므로 시료포집량을 증대할 목적의 High-Vol 샘플링에 더 적합한 흡착제로 알려져 현장에서 많이 이용

되어 왔다. 그러나 PUF에 내재된 가장 큰 문제점 중 하나는 특정된 포집대상물질에 대한 정확한 breakthrough용량을 추정하기 어렵다는 점을 들 수 있다 (Hart *et al.*, 1992). 휘발성이 강한 저분자 PAH의 breakthrough문제를 개선하기 위해 필터 후단에 설치되는 PUF plug의 충전량을 증가하는 방안을 생각할 수 있으나 현실적으로는(특히 High-Vol 샘플링의 경우) 과도한 압력손실의 유발로 인해 샘플러의 작동이 큰 영향을 받게되므로 PUF 충전량 역시 어느 정도 제한이 따르지 않을 수 없다. 따라서 많은 연구에서 경험적으로(예를 들면 이단 직렬 배열을 통한) 적정 충전량을 결정하고 있다. 본 연구에서 High-Vol 샘플러에 충전한 PUF의 충전량은 약 500 cm³ (PUF 단위 cm³당 약 1.72 m³의 공기포집)로서 PUF를 포집매체로 사용한 기존 연구들을 조사하여 가장 빈번히 이용되는 충전량을 고려하여 결정하였다 (Yamasaki *et al.*, 1982; Thrane and Mikalsen, 1981; Thrane *et al.*, 1985; Chuang *et al.*, 1987; Smith and Harrison, 1996). 한편, Low-Vol 샘플러의 경우 기존 High-Vol 샘플러의 PUF충전량에 대한 포집효율성을 비교평가하기 위하여 공기포집량의 측면에서 High-Vol 샘플러에 비해 상대적으로 많은 용량의 PUF를 사용하였다. 즉, PUF 충전량은 약 38 cm³로 소량이었으나 PUF 단위 cm³당 공기포집량은 약 0.58 m³가 되게 하였다.

표 4의 결과를 분석해 보면 표 2와 3의 경우에서 처럼 포집유량이 크게 차이가 남에도 불구하고 입자상 PAH의 농도 및 기체상 PAH 중 휘발성이 약한 고분자 PAH의 경우에는 두 샘플러간의 측정결과는 큰 차이를 보이지 않고 있다. 그러나 휘발성이 강한 저분자 PAH(특히 벤젠고리가 2개인 NPTHL에서 FLURN까지)의 경우는 XAD를 흡착제로 사용한 경우(표 3)와 유사하게 High-Vol의 측정치가 Low-Vol에 비해 상당히 낮은 농도를 나타내고 있다. 이러한 차이 역시 흡착제로 충전된 PUF 용량의 차이에서 기인하는 것으로 추정되는데, 본 연구에서 각 샘플러에 충전한 PUF의 용량을 포집공기 1m³당으로 환산하면 High-Vol은 0.58 cm³, Low-Vol은 High-Vol의 약 3배인 1.73 cm³가 된다. 따라서 Low-Vol 샘플러에 비해 상대적으로 적은 양의 PUF를 사용한 High-Vol 샘플러에 의한 측정결과는 특히 휘발성이 강한 저분자 PAH의 경우 breakthrough로

Table 4. Comparison of PAH concentrations measured by High-Vol (PUF) and Low-Vol (PUF) samplers.

PAH (ng/m ³)	Vapor Phase (n=14)					Particulate Phase (n=14)				
	High-Vol (PUF)	Low-Vol (PUF)	M.R.E. ^{a)}	t-value ^{b)}	R	High-Vol (PUF)	Low-Vol (PUF)	M.R.E.	t-value	R
NPThL	17.16±9.74	37.40±39.51	31.7%	-2.32	0.76	<L.D.L. ^{c)}	<L.D.L.	N.A. ^{d)}	N.A.	N.A.
ACNPn	0.83±0.58	2.14±2.09	43.3%	-2.43	0.24*	<L.D.L.	<L.D.L.	N.A.	N.A.	N.A.
FLURN	5.70±4.71	9.20±5.55	33.7%	-2.81	0.60	<L.D.L.	<L.D.L.	N.A.	N.A.	N.A.
PHEN	22.81±11.32	30.81±19.01	23.4%	-1.77	0.47*	1.53±1.60	1.57±1.60	7.9%	-0.53	0.98
ANTHR	1.44±0.96	1.61±0.91	17.3%	-1.19	0.84	0.30±0.22	0.36±0.13	23.2%	-1.31	0.63
FLRTH	3.42±1.14	3.38±1.21	9.3%	0.16	0.78	1.81±2.39	1.73±2.12	13.4%	0.68	0.99
PYR	2.96±1.28	3.18±1.15	9.0%	-0.98	0.77	1.88±2.44	1.89±2.39	14.3%	-0.20	0.99
BaA	0.31±0.04	0.35±0.07	8.2%	-0.98	0.51*	1.70±1.27	1.62±1.27	4.7%	2.30	0.99
CHRY	0.65±0.25	0.60±0.17	8.4%	1.33	0.81	4.41±2.33	4.29±2.03	4.8%	0.82	0.98
BeP	0.40±0.22	0.34±0.15	18.7%	1.63	0.73	2.82±2.61	2.76±2.56	7.6%	0.58	0.99
BbF	<L.D.L.	<L.D.L.	N.A.	N.A.	N.A.	1.40±0.87	1.52±0.93	10.2%	-1.36	0.93
BkF	<L.D.L.	<L.D.L.	N.A.	N.A.	N.A.	0.60±0.52	0.64±0.51	8.1%	-1.15	0.97
BaP	<L.D.L.	<L.D.L.	N.A.	N.A.	N.A.	1.09±1.15	1.23±1.22	9.1%	-2.42	0.98
DahA	<L.D.L.	<L.D.L.	N.A.	N.A.	N.A.	0.32±0.30	0.36±0.29	11.8%	-2.27	0.98
BghiP	<L.D.L.	<L.D.L.	N.A.	N.A.	N.A.	1.71±1.51	1.74±1.42	9.4%	-0.25	0.95
I123P	<L.D.L.	<L.D.L.	N.A.	N.A.	N.A.	1.23±0.93	1.24±0.87	14.8%	-0.13	0.92
COR	<L.D.L.	<L.D.L.	N.A.	N.A.	N.A.	0.82±0.60	0.94±0.74	15.2%	-1.32	0.89
SPM (µg/m ³)	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	79.0±24.0	42.5±22.0	32.3%	10.09	0.83

a) M.R.E = mean relative error (%); b) two means are significantly different at a level of 0.05 by paired t-test when the t-value is greater than 2.15
 c) L.D.L = lower detection limit; d) N.A. = Not applicable
 * correlation coefficient is not significant at a level of 0.01.

Table 5. Comparison of PAH concentrations measured by Low-Vol (PUF) and Low-Vol (XAD) samplers.

PAH (ng/m ³)	Vapor Phase (n=14)					Particulate Phase (n=14)				
	Low-Vol (PUF)	Low-Vol (XAD)	M.R.E. ^{a)}	t-value ^{b)}	R	Low-Vol (PUF)	Low-Vol (XAD)	M.R.E.	t-value	R
NPThL	37.40±39.51	618.58±399.97	86.7%	-5.68	-0.06*	<L.D.L. ^{c)}	<L.D.L.	N.A. ^{d)}	N.A.	N.A.
ACNPn	2.14±2.09	90.06±131.47	87.7%	-2.53	0.62	<L.D.L.	<L.D.L.	N.A.	N.A.	N.A.
FLURN	9.20±5.55	37.17±40.42	49.0%	-2.57	0.01*	<L.D.L.	<L.D.L.	N.A.	N.A.	N.A.
PHEN	30.81±19.01	42.56±20.81	18.2%	-2.18	0.49*	1.57±1.60	1.46±1.33	8.1%	0.88	0.96
ANTHR	1.61±0.91	2.21±1.06	18.7%	-2.40	0.55*	0.36±0.13	0.29±0.13	15.0%	2.41	0.64
FLRTH	3.38±1.21	4.06±1.73	13.1%	-2.19	0.74	1.73±2.12	1.59±1.91	12.5%	1.44	0.99
PYR	3.18±1.15	3.04±1.25	14.2%	0.40	0.41*	1.89±2.39	1.84±2.28	12.6%	0.37	0.97
BaA	0.35±0.07	0.39±0.07	9.1%	-1.62	0.35*	1.62±1.27	1.64±1.17	5.7%	-0.52	0.99
CHRY	0.60±0.17	0.80±0.27	15.3%	-3.37	0.56*	4.29±2.20	4.94±2.24	9.0%	-2.71	0.98
BeP	0.34±0.15	0.41±0.18	18.5%	-2.01	0.69	2.76±2.56	2.76±2.32	8.1%	-0.01	0.97
BbF	0.02±0.04	0.05±0.05	5.7%	-1.44	0.84	1.52±0.93	1.60±1.04	10.1%	-0.91	0.95
BkF	0.04±0.03	0.06±0.03	7.0%	-1.07	0.32*	0.64±0.51	0.69±0.56	8.8%	-1.77	0.98
BaP	0.04±0.03	0.04±0.03	1.2%	-0.86	0.43*	1.23±1.22	1.32±1.24	9.3%	-1.55	0.99
DahA	<L.D.L.	<L.D.L.	N.A.	N.A.	N.A.	0.36±0.29	0.39±0.29	12.6%	-1.34	0.95
BghiP	<L.D.L.	<L.D.L.	N.A.	N.A.	N.A.	1.74±1.42	1.82±1.38	10.6%	-1.07	0.98
I123P	<L.D.L.	<L.D.L.	N.A.	N.A.	N.A.	1.24±0.87	1.37±0.76	12.9%	-2.11	0.97
COR	<L.D.L.	<L.D.L.	N.A.	N.A.	N.A.	0.94±0.74	0.96±0.72	16.0%	-0.18	0.86
SPM (µg/m ³)	<L.D.L.	<L.D.L.	N.A.	N.A.	N.A.	42.5±22.0	46.8±21.4	7.6%	-3.04	0.97

a) M.R.E = mean relative error (%); b) two means are significantly different at a level of 0.05 by paired t-test when the t-value is greater than 2.15.
 c) L.D.L = lower detection limit; d) N.A. = Not applicable
 * correlation coefficient is not significant at a level of 0.01.

인한 시료 손실의 영향을 크게 받는 것으로 추정된다.

표 5에는 동일한 포집유량 및 동일한 구조를 갖는 Low-Vol 샘플러이면서 단지 흡착제만 XAD-2와 PUF로 다르게 충전한 두 시스템에 의한 PAH 측정결과를 비교하였다. 전술한 바와 같이 휘발성이 비교적 약한 벤젠고리 4개 이상의 PAH(FLRTH에서 COR까지)의 농도는 입자상과 기체상 모두 유사한 수준으로 나타난 반면 벤젠고리 2~3개인 저분자 PAH(NPHTL에서 ANTHR까지)의 측정 결과는 큰 차이를 보이고 있어 흡착제의 종류에 따라 기체상 PAH의 포집능이 큰 영향을 받고 있음을 알 수 있다. 결과적으로 High-Vol 샘플러에 비해서는 비교적 충분한 양의 PUF를 사용하였음에도 불구하고 PUF만을 이용한 Low-Vol 샘플링은 XAD-2를 이용한 샘플링에 비해 기체상 PAH의 측정결과는 매우 불확실할 수 있으며, 특히 벤젠고리 2개 이하인 저분자 휘발성 PAH의 시료포집에는 PUF를 이용하는 것은 High-Vol이던 Low-Vol이던 바람직하지 않다고 사료된다.

3.3 반휘발성 PAH의 측정결과 비교

PAH와 같은 유해성 대기오염물질의 대기 중 농도 측정은 근본적으로 이들 물질에 대한 피폭도 평가에서 입력자료를 제공한다는 측면에서 위해도 평가의 필수적인 과정이라고 할 수 있다. 따라서 기체상과 입자상 어느 한쪽에 지배적으로 분포되지 않고 두 상 사이에서 상분배가 일어나는 반휘발성 PAH(벤젠고리 3~4개)의 경우는 실제 대기 중 이들 물질의 농도를 평가하고자 할 때 두 상 모두의 농도를 동시에 측정하여 총농도(기체상+입자상)를 파악하는 것은 매우 중요하다고 할 수 있다. 표 2, 3, 4, 5에서 볼 수 있는 바와 같이 NPHTL, ACNPN, FLURN 등 벤젠고리가 2개인 저분자 PAH는 대부분 기체상으로 측정되므로 이들 물질의 측정에 있어서 분진시료만의 포집은 전체농도를 파악하는데 큰 도움을 주지는 않을 것으로 보인다. 대조적으로 벤젠고리가 5개 이상인 BeP, BkF, BbF, BaP, DahA, BghiP, I123P 및 COR 등은 입자상의 농도가 지배적이므로 굳이 흡착제를 이용하지 않아도 전체 농도를 파악하는데는 큰 무리가 없음을 알 수 있다. 그러나 비교적 상분배가 뚜렷한 PAH화합물인 벤젠고

리가 3~4개인 PHEN, ANTHR, FLRTH, PYR, BaA 및 CHRY 등 6개 물질에 대해서는 입자상과 기체상 농도를 같이 측정하지 않으면 측정된 농도는 실제 농도보다 항상 낮은 수준을 나타내게 된다. 특히 PYR과 CHRY은 발암가능성이 높은 물질로 분류되고 있으므로 이들 물질의 정확한 농도를 측정하는 것은 환경보건학적 측면에서 중요한 사안이 된다 (IARC, 1983; U.S. EPA, 1995)

따라서 본 연구에서는 서로 다른 시료 포집방법으로 얻어진 이들 반휘발성 PAH의 총농도(기체상+입자상 농도)를 비교하여 샘플링 방법이 측정결과에 미치는 영향을 평가하고자 하였다. 전술한 바와 같은 4개의 샘플러를 대상으로 측정결과를 상호 비교하기 위해서 회귀분석을 통한 상관성을 파악하였으며, 그 결과는 그림 3에서 그림 6에 걸쳐 나타내었다. 4개의 그림에서 볼 수 있는 바와 같이 벤젠고리가 3개인 PHEN과 ANTHR을 제외하고는 휘발성이 중간 정도인 FLRTH, PYR, BaA, CHRY 등과 같은 벤젠고리 4개의 PAH 화합물들의 측정 결과는 공기포집유량과 흡착제의 상이함에도 불구하고 서로 다른 샘플링 방법간에 전반적으로 양호한 상관성을 보이고 있어 기체상 시료의 포집효율이 그다지 큰 영향을 받지 않는다는 것을 알 수 있다. 그러나 휘발성이 상대적으로 강한 PHEN과 ANTHR은 기체상 시료의 포집을 위한 흡착제의 종류에 따라 측정결과가 큰 영향을 받으며 breakthrough용량을 초과하지 않는 범위내에서 샘플링 유량을 조절하거나 흡착제의 충전량을 결정하는 것이 매우 중요한 관건이 된다.

3.4 시료포집 중 휘발로 인한 입자상 PAH 시료의 손실 추정

대기 중 PAH는 온도에 따라 상분배되거나 실제 분진에 함유된 입자상 PAH화합물 중 휘발성이 강한 화합물들은 필터에 침적된 후 필터를 통과하는 공기흐름으로 인해 시료포집 중에 휘발되어 입자상 농도의 변동이 일어날 수 있다. 이와 같은 현상은 PAH의 증기압과 분자량에 따라 화합물질별로 각각 다르게 나타날 수 있으므로 PAH 측정시에 오차를 유발 할 수 있는 큰 요인이 된다.

본 연구에서는 실제 시료의 포집 중에 일어날 수 있는 휘발성 PAH화합물들의 시료손실 정도를 평가

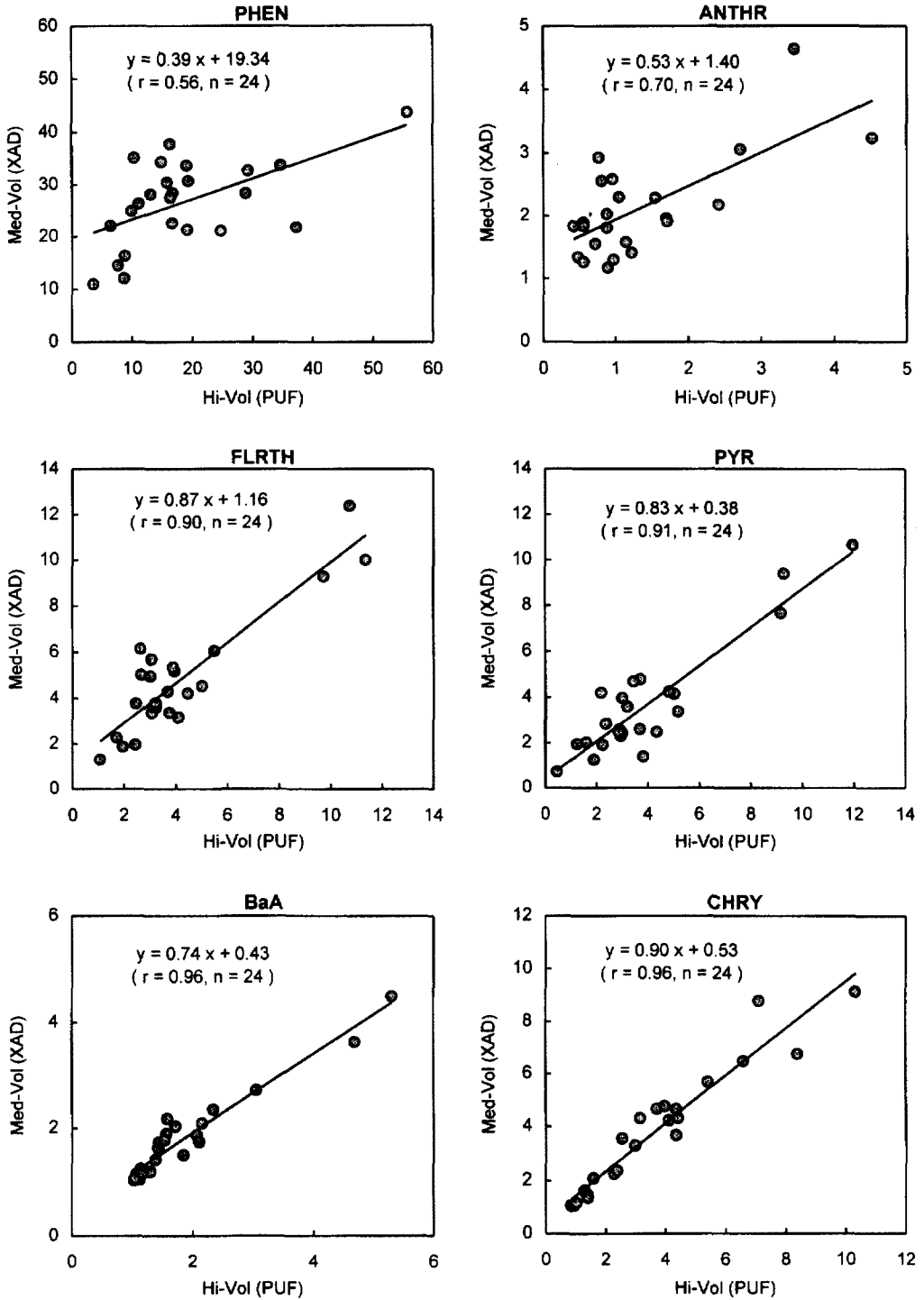


Fig. 3. Comparison of semi-volatile PAH concentrations (in ng/m^3) measured by High-Vol (PUF) and Med-Vol (XAD) samplers.

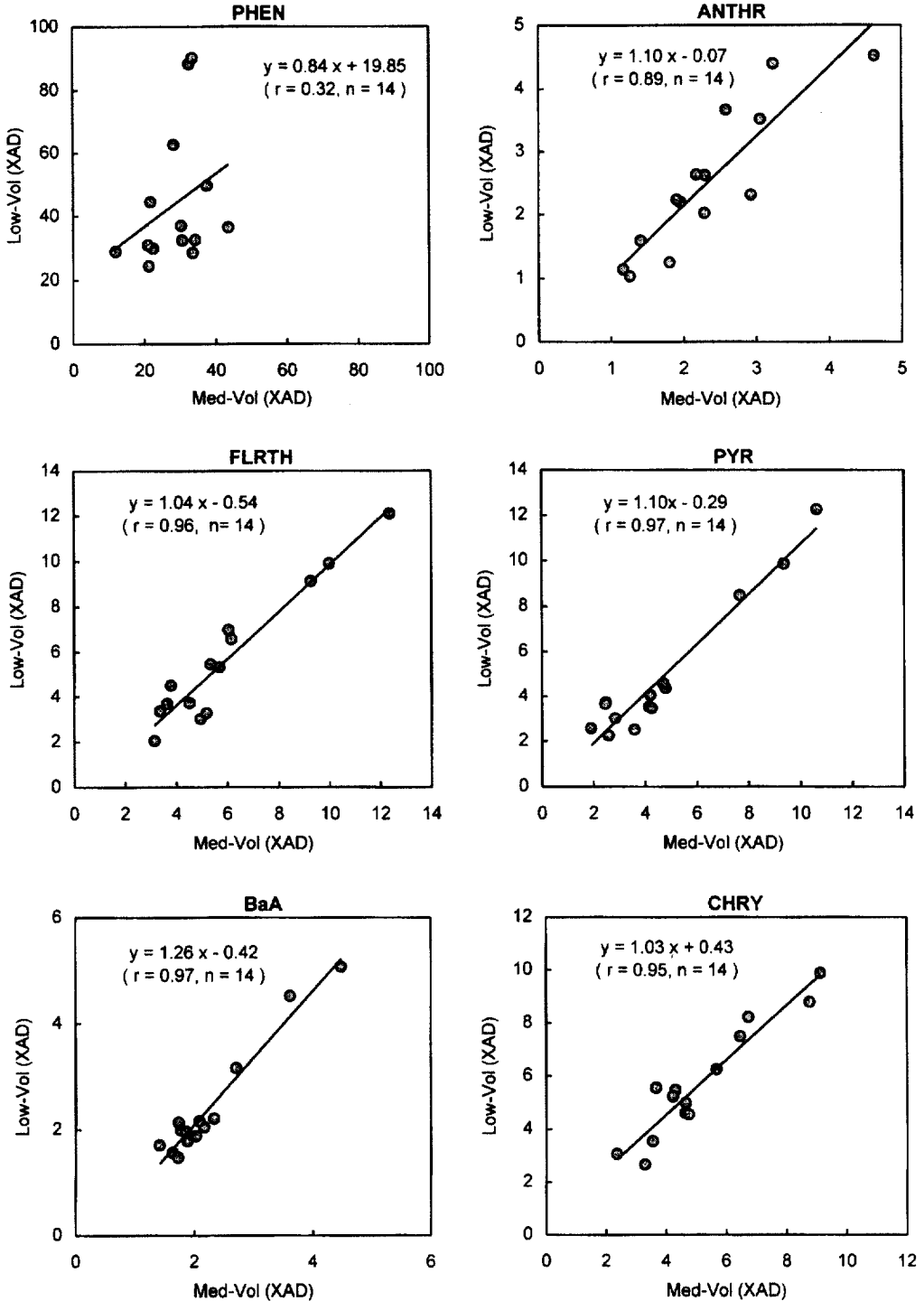


Fig. 4. Comparison of semi-volatile PAH concentrations (in ng/m³) measured by Low-Vol (XAD) and Med-Vol (XAD) samplers.

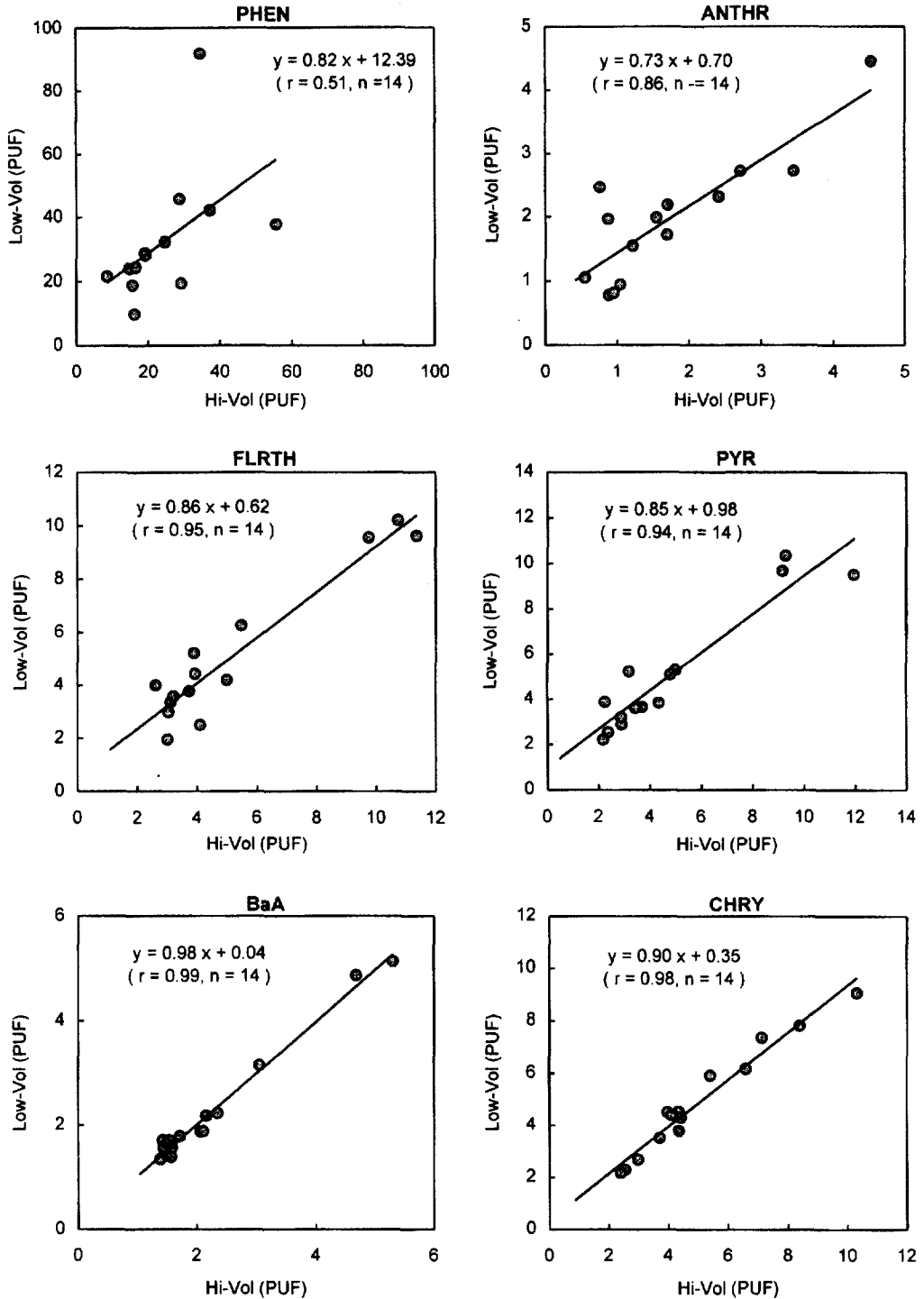


Fig. 5. Comparison of semi-volatile PAH concentrations (in ng/m^3) measured by High-Vol (PUF) and Low-Vol (PUF) samplers.

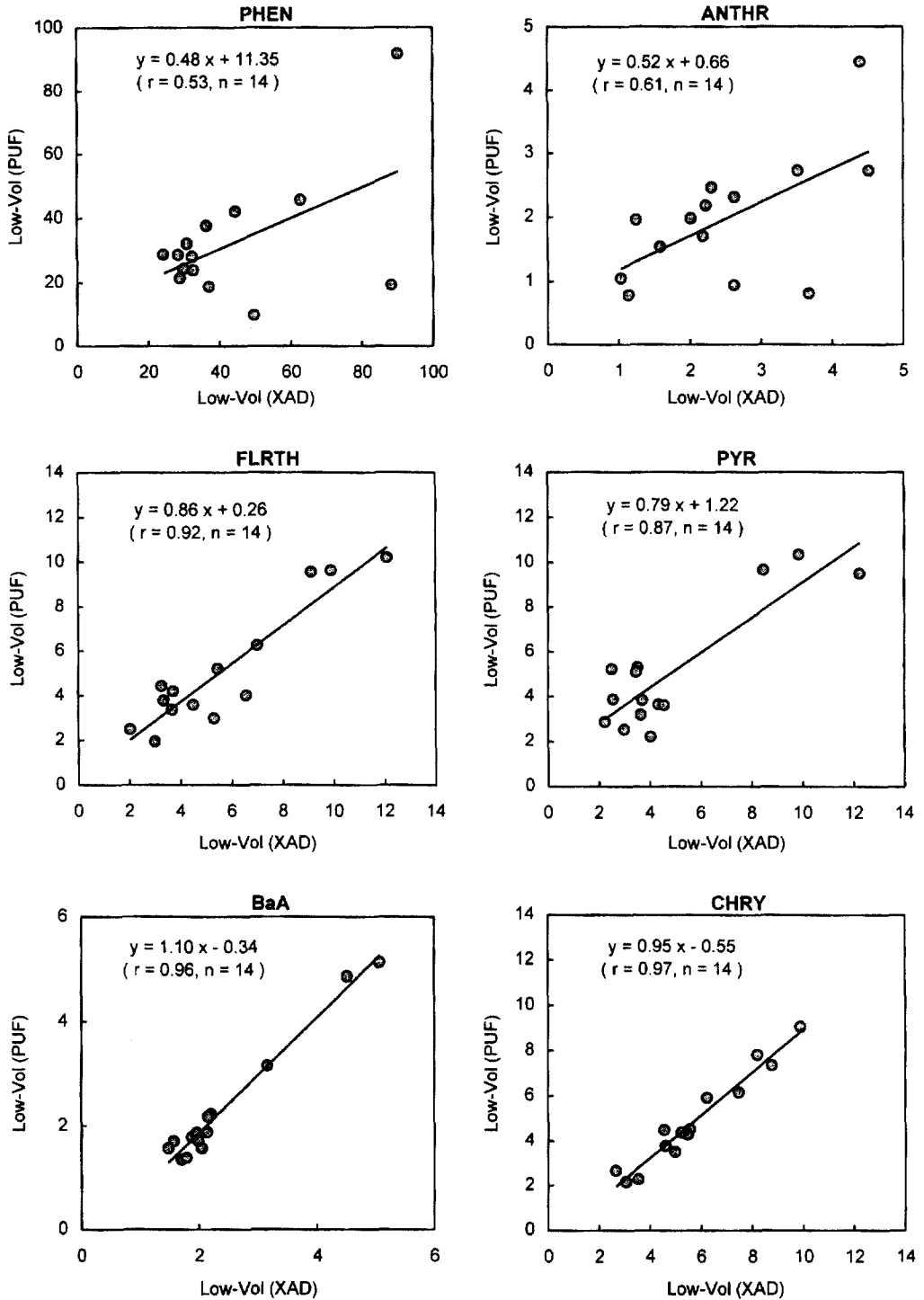


Fig. 6. Comparison of semi-volatile PAH concentrations (in ng/m^3) measured by Low-Vol (PUF) and Low-Vol (XAD) samplers.

하기 위하여 동일한 구조와 동일한 흡착제 (XAD-2)를 장착한 두개의 Low-Vol 샘플러를 이용하여 한 샘플러는 필터 교환없이 48시간 동안 연속 가동하고 다른 샘플러는 매 3시간, 6시간, 12시간, 24시간 마다 새로운 필터를 교환하면서 가동하여 48시간 후 샘플링을 종료한 뒤 양쪽 시료들(필터 및 흡착제 시료)를 각각 별도로 분석하였다. 결과적으로 48시간 동안 연속으로 노출된 분진시료에서 측정된 농도와 필터교환 주기를 달리한 분진시료의 농도를 비교하여 양자간의 차이는 일단 시료포집기간 중에 휘발로 인한 시료 손실량으로 간주하였다. 한편, 분진시료로부터 휘발된 기체상 시료는 필터 후단에 설치된 흡착제에 포집되게 될 것이므로 이론적으로는 두 샘플러의 흡착제에서 측정된 기체상 PAH의 농도 증감은 분진시료 농도 증감과는 반대현상을 나타내게 될 것이다. 또한 본 연구에서는 온도에 따른 휘발로 인한 손실의 정도를 평가하기 위하여 여름(평균 온도 29°C), 가을(평균온도 14°C) 및 겨울(평균 온도 3°C)의 3 계절에 걸쳐 실험을 반복하였다. 이와 같이 추정한 48시간 노출된 분진시료의 손

실 정도는 매 3시간, 6시간, 12시간, 24시간마다 교환한 시료에 대한 상대오차로 표현하여 표 6에 수록하였다.

휘발성으로 인한 시료 손실에 관한 실험 결과는 벤젠고리 3~4개의 상분배가 뚜렷한 반휘발성 PAH만을 대상으로 분석하였다. 이들 반휘발성 PAH들은 표 6에서 볼 수 있는 바와 같이 입자상 PAH의 경우 48시간 연속으로 노출한 시료의 농도가 필터 교환 주기를 짧게한 시료의 농도보다 전반적으로 낮게 나타났으며 이와는 대조적으로 48시간 노출된 시료의 필터 하단에 설치된 XAD 흡착제에서 포집된 기체상 PAH농도는 예상한 바 대로 그 반대현상을 나타내고 있다. 이와 같은 결과가 의미하는 바는 필터에 포집된 분진에 함유된 입자상 PAH가 장기간 필터를 통과하는 공기에 노출되면서 상평형상태가 깨어지게 되고 결과적으로 휘발된 성분은 필터 하단의 흡착제에 재포집되게 되므로 입자상 농도는 감소하고 기체상 농도는 증가하는 현상을 입증하는 것으로 사료된다. 그러나 표 6의 분석결과를 자세히 검토하면 몇가지 문제점을 지적할 수 있다. 첫째, 노

Table 6. Relative errors of measured concentrations of semi-volatile PAH by 48 hours continuous sampling compared to those by sampling with changing filters every 3, 6, 12 and 24 hours.

PAH	Season*	Vapor Phase				Particulate Phase			
		3 h	6 h	12 h	24 h	3 h	6 h	12 h	24 h
PHEN	Summer	12%	18%	5%	5%	-15%	-53%	-25%	-35%
	Fall	24%	41%	35%	16%	-31%	-18%	-14%	-18%
	Winter	17%	20%	21%	27%	-27%	-29%	-5%	-25%
ANTHR	Summer	55%	-2%	65%	62%	-9%	-27%	-9%	-25%
	Fall	34%	48%	37%	25%	-21%	-40%	-24%	-26%
	Winter	51%	45%	4%	70%	-11%	-32%	-32%	-25%
FLRTH	Summer	24%	27%	16%	14%	-8%	22%	-13%	-36%
	Fall	13%	35%	24%	23%	-18%	-31%	-7%	-25%
	Winter	62%	52%	2%	27%	-16%	-39%	-42%	-14%
PYR	Summer	88%	78%	15%	43%	-10%	-26%	-45%	-30%
	Fall	17%	16%	34%	55%	-11%	-7%	-5%	-32%
	Winter	50%	64%	3%	15%	-19%	-48%	-44%	-17%
BaA	Summer	15%	17%	16%	5%	-18%	18%	-12%	-12%
	Fall	8%	3%	52%	2%	-21%	-17%	-19%	-10%
	Winter	21%	23%	28%	20%	-16%	-16%	-22%	-12%
CHRY	Summer	36%	46%	17%	16%	-37%	-6%	-5%	-28%
	Fall	58%	46%	29%	41%	-13%	-67%	-14%	-2%
	Winter	66%	35%	11%	41%	-6%	-11%	-17%	-16%

* Sampling periods and average temperature during the sampling for each season are as below: summer - 1995. 8. 17 - 8.28 (29°C); fall - 1995. 10. 21 to 10. 31 (14°C); winter - 1996. 1. 5. to 1.12 (4°C).

출된 시간(혹은 필터교환 주기)에 따른 손실량의 증감이 비례적으로 일관성 있게 나타나고 있지는 않다는 점과, 둘째로는 온도에 따른 휘발손실의 정도 역시 예상한 것 만큼은 일관성을 보이지 않고 상당히 불규칙적인 양상을 보이고 있다는 점이다. 또한 휘발성으로 인한 시료손실을 추정하기 위한 본 연구에서 나타난 결과는 이론적인 질량 수지(휘발로 인한 입자상 농도 감소분=기체상 농도의 증가분)와는 일치하지 않고 있다. 이와 같은 문제점들에 대해서는 그 이유를 명확히 파악하기는 어려우나 대략적으로 다음과 같은 두가지 이유와는 관련이 있는 것으로 사료된다. 첫째는 휘발로 인한 error가 배제된 상태의 PAH시료의 측정오차(최소한 20% 정도로 추정)를 random error로 간주할 경우, 이러한 random error가 이들 자료들에 공통적으로 포함되어 있다는 점과, 둘째는 본 실험에서 수집한 시료의 수가 매우 제한되어(각 경우 당 1회) 사실상 표 6에 나타난 자료만으로는 유의적인 결론을 도출하기에는 어려운 점이 많다는 점이다. 그럼에도 불구하고 표 6에 나타난 입자상과 기체상 PAH 농도 측정결과와의 증감상황으로 미루어 볼 때, 입자상 시료의 휘발로 인한 손실 가능성은 분명하게 나타나므로 본 실험의 가설을 어느 정도 뒷받침하는 것으로 보아진다. 그러나 이에 관한 보다 확실한 결론을 도출하기 위해서는 향후 더욱 정밀한 실험을 통하여 온도와 샘플링기간에 따른 휘발로 인한 손실의 정도를 정량화 할 수 있는 연구가 필요하다고 사료된다.

4. 결 론

본 연구에서는 위해성에 대한 판정기준이 아직 제대로 마련되지 않은 유해성 대기오염물질 중 대표적인 반휘발성 유기화합물인 PAH를 대상으로 환경대기 중에서의 기체-입자상 분포특성을 조사하기 위한 방법론과 시료포집 방법에 따른 측정결과를 비교·평가하였으며, 본 연구의 결론은 다음과 같다.

첫째, 휘발로 인한 손실량을 정규화 하기 위하여 필터 여과속도를 동일하게 유지한 High-Vol, Med-Vol, Low-Vol 샘플링에 의한 입자상 PAH의 측정 농도는 샘플러의 구조와 형상 및 공기포집량의 차

이에도 불구하고 측정된 농도가 평균상대오차 20% 범위내에서 대체로 일치하는 결과를 나타내었다. 그러나 기체상 PAH의 농도는 흡착제의 종류와 충전량에 따라 큰 농도차이를 보였으며 XAD-2가 PUF에 비해 우수한 포집능을 가지고 있는 것을 알 수 있었다. 따라서 향후 PAH시료포집에 대한 표준화를 시도할 경우 무엇보다도 시료포집 유량(여과속도 기준으로), 포집시간, 흡착제의 종류와 충전량 등과 같은 영향인자들을 매우 신중히 검토하여야 할 것으로 사료된다.

둘째, 기체상과 입자상에 상분배가 일어나는 벤젠고리 3~4개인 반휘발성 PAH의 총농도(기체상 + 입자상 농도)에 대한 서로 다른 시료포집방법간의 측정 결과를 비교해 본 결과 PAH의 농도는 벤젠고리가 2~3개인 저분자 PAH(분자량 178인 ANTHR까지)는 흡착제의 종류에 따라 큰 영향을 받으며 벤젠고리가 4개인 반휘발성 PAH 역시 기체상 농도에 따라 전체 농도가 큰 영향을 받을 수 있으므로 PAH시료포집시 포집매체의 선정은 매우 중요한 사안이라고 할 수 있다.

셋째, 벤젠고리 3~4개의 PHEN, ANTHR, FLRTH, PYR, BaA 및 CHRY 등 상분배가 뚜렷한 6개의 반휘발성 PAH를 대상으로 시료포집기간중 휘발성으로 인한 시료손실을 평가한 결과 반휘발성 PAH들은 필터에 포집된 분진에 함유된 입자상 PAH가 장기간 필터를 통과하는 공기에 노출되면서 상평형상태가 깨어지게 되고 결과적으로 휘발된 성분은 필터하단의 흡착제에 재포집되게 되므로 입자상 농도는 감소하고 기체상 농도는 증가하는 현상을 나타내었다. 따라서 상분배가 뚜렷한 반휘발성 PAH를 측정함에 있어서 입자상과 기체상 시료의 동시 포집은 총 PAH농도에 대한 정확한 자료를 제시한다는 측면에서 매우 중요한 사안이라고 할 수 있다.

사 사

본 연구는 95년도 한국과학재단 연구비지원(과제번호: 951-1106-131-1)에 의한 결과이며 연구비 지원에 감사를 표합니다.

참고 문헌

백성욱, 김기남, 최진수(1995) HPLC와 형광검지기를 이용한 대기분진 중 다환방향족 탄화수소의 농도측정, 대한환경공학회지, 17, 85-99.

백성욱, 최진수(1996a) 환경대기 중 다환방향족 탄화수소의 출현양상과 거동 (1) - 지역적 및 계절적 농도분포, 대한환경공학회지, 18, 465 - 480.

백성욱, 최진수(1996b) 환경대기 중 다환방향족 탄화수소의 출현양상과 거동 (2) - 농도변동에서의 영향인자, 대한환경공학회지, 18, 573 - 586.

백성욱, 최진수(1997) 대기 중 다환방향족탄화수소의 상분포에 미치는 온도의 영향, 한국대기보전학회지, 투고중.

최진수, 백성욱(1997) 대기 중 TSP와 PM10의 관련성, 한국대기보전학회지, 투고중.

Arey, J. (1987) Polycyclic Aromatic hydrocarbon and Nitroarene concentrations in ambient air during a winter time High-NOx episode in the Los Angeles Basin, Atmos. Environ., 21, 1437-1444.

Arey, J., R. Atkinson, B. Zielinska, and P.A. McElroy (1989) Diurnal concentrations of volatile polycyclic aromatic hydrocarbons and nitroarenes during a photochemical air pollution episode in Glendora, California, Environ. Sci. Technol., 23, 321-327.

Bidleman, T.F. and W.T. Foreman (1987) Vapour-particle partitioning of semivolatile organic compounds, in *Advanced Chemistry 216, Sources and Fates of Aquatic Pollutants* (eds. R.A. Hites and S.J. Eisenreich), American Chemical Society, Washington D.C.

Billings, W.N. and T.F. Bidleman (1980) Field comparison of polyurethane foam and Tenax-GC resin for high-volume air sampling of chlorinated hydrocarbons, Environ. Sci. Tech., 14, 679-682.

Chuang, J.C., S.W. Hannan, and N.K. Wilson (1987) Field comparison of polyurethane foam and XAD-2 resin for air sampling for PAH, Environ. Sci. Technol., 21, 798-804.

Clements, J.B. and R.G. Lewis (1988) *Principles of Environmental Sampling* (ed. L.H. Keith), American Chemical Society, Washington D.C., 285-296pp.

Coutant, R.W., L. Brown, J.C. Chuang, R.M. Riggan, and R.G. Lewis (1988) Phase distribution and artifact formation in ambient air sampling for polynuclear aromatic hydrocarbons, Atmos. Environ., 22, 403-409.

CRC (1983) *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, CRC Press Inc., Boca Taton, Florida.

Daisey, J.M., J.L. Cheney, and P.J. Liroy (1986) Profiles of organic particulate emissions from air pollution sources: status and needs for receptor source apportionment modelling. J. Air Poll. Cont. Accos., 36, 17-33.

Davis, C.S., P. Fellin, and R. Otson (1987) A review of sampling methods for polyaromatic hydrocarbons in air, J. Air Pollut. Cont. Assoc., 37, 1397-1408.

Fan, Z., R.M. Kamens, J. Zhang, and J. Hu (1996) Ozone-nitrogen dioxide-NPAH heterogeneous soot particle reactions and modeling NPAH in the atmosphere, Environ. Sci. Tech., 30, 2821-2827.

Hart, K.M., L.M. Isabelle, and J.F. Pankow (1992) High-Volume air sampling for particle and gas sampling. 1. Design and gas sampling performance, Environ. Sci. Technol, 26, 1048-1052.

Hoff, R.M. and K.W. Chan (1987) Measurement of polycyclic aromatic hydrocarbons in the air along the Niagara river, Environ. Sci. Technol., 21, 556-561.

IARC (1983) *Polynuclear Aromatic Compounds, Part1: chemical, environmental and experimental data*, 32, Lyon, France, IARC working group on the evaluation of the carcinogenic risk of chemicals to humans.

Kamens, R.M., Z. Fan, Y. Yao, D. Chen, S. Chen, and M. Vartiainen (1994) A methodology for modeling the formation and decay of nitro-PAH in the atmosphere. Chemosphere, 28, 1623-1632.

Karcher, W. (1983) Standardisation aspects in PAH/POM analysis. In *Mobile Source Emissions including polycyclic organic species*. D. Rondia *et al.* (eds), D. Reidel Pub., 327-347.

Kaupp, H. and G. Umlauf (1992) Atmospheric gas-particle partitioning of organic compounds: comparison of sampling methods, Atmos. Environ., 26A, 2259-2267.

Keith, L.H. (1992) *Compilation of EPA's Sampling and Analysis Methods*. Lewis Pub. Inc., 802pp.

Keller, C.D. and T.F. Bidleman (1984) Collection of airborne PAH and other organics with a glass fibre filter-polyurethane foam system, Atmos. Environ., 18, 837-845.

Lane, D.A., N.D. Johnson, S.C. Barton, G.H.S. Thomas, and W.H. Schroeder (1988) Development and evaluation

- tion of a novel gas and particle sampler for semivolatile chlorinated organic compounds in ambient air, *Environ. Sci. Technol.*, 22, 941-947.
- Ligocki M.P. and J.F. Pankow (1989) Measurements of the gas/particle distributions of atmospheric organic compounds, *Environ. Sci. Technol.*, 23, 75-83.
- Lodge, J.P. Jr., editor (1988) *Methods of Air Sampling and Analysis*, Lewis Pub. Inc., 427-428pp.
- Menzie, C.A., B.B. Potocki, and J. Santodonato (1992) Exposure to carcinogenic PAHs in the environment, *Environ. Sci. Technol.*, 26, 1278-1284.
- Smith, D.J.T. and R.M. Harrison (1996) Concentrations, trends and vehicle source profile of polynuclear aromatic hydrocarbons in the UK atmosphere, *Atmos. Environ.*, 30, 2513-2525.
- Thrane, K.E. and A. Mikalsen (1981) High-volume sampling of airborne polycyclic aromatic hydrocarbons using a glass fibre filters and polyurethane foram, *Atmos. Environ.*, 15, 909-918.
- Thrane, K.E., A. Mikalsen, and H. Stray (1985) Monitoring method for airborne polycyclic aromatic hydrocarbons, *Environ. Anal. Chem.*, 23, 111-134.
- Tucker, S.P. (1979) Analysis of Coke Oven Effluents for Polynuclear Aromatic Compounds, in *Analytical Methods for Coal and Coal Products*, Volume II, Chap. 43, 163-169.
- Yamasaki, H., K. Kuwata, and H. Miyamoto (1982) Effects of ambient temperature on aspects of airborne polycyclic aromatic hydrocarbons, *Environ. Sci. Technol.*, 16, 189-194.
- Winberry, W.T. Jr., N.T. Murphy, and R.M. Riggan (1988) *Methods for determination of toxic organic compounds in air - EPA Methods*, Noyes Data Co., New Jersey, USA, 370-466pp.
- U.S. EPA (1978) *Health Assessment Document for Polycyclic Organic Matter*, External Review Draft, Research Triangle Park, North Carolina, EPA Report No. 2/102. Section 3.
- U.S. EPA (1980) POM Source and Ambient Concentration Data: Review and Analysis, Washington DC, EPA Report No. 600/7-80-044, March, 1980.
- U.S. EPA (1995) Locating and Estimating Air Emissions from Sources of Polycyclic Organic Matter, External Review Draft Report, Radiation No. 293-130-43.
- U.S. National Research Council (1983) *Polycyclic Aromatic Hydrocarbons; Evaluation of Sources and Effects*, National Academy of Science, Washington DC, 477pp.
- WHO (1987) *Air Quality Guidelines for Europe*, WHO Pub. European Ser. No.23.