

## 대도시 교통밀집지역 도로변 대기 중 휘발성유기화합물의 농도분포 특성

### Characteristics of Atmospheric Concentrations of Volatile Organic Compounds at a Heavy-Traffic Site in a Large Urban Area

김 미 현 · 박 상 곤<sup>1)</sup> · 백 성 옥\*

영남대학교 토목도시환경공학부 대기환경연구실, <sup>1)</sup>해천대학 환경관리과

(2001년 5월 29일 접수, 2002년 3월 18일 채택)

Mi-Hyun Kim, Sang-Gon Park<sup>1)</sup> and Sung-Ok Baek\*

*School of Civil, Urban, and Environmental Engineering, Yeungnam University, Kyungsan*

<sup>1)</sup>*Dept. of Environmental Management, Hechyeon College, Taejeon*

(Received 29 May 2001; accepted 18 March 2002)

#### Abstract

This study was carried out to evaluate the temporal (daily, weekly, and seasonal) variations of volatile organic compounds (VOCs) concentrations at a road-side site in a heavy-traffic central area of Metropolitan Taegu. Ambient air sampling was undertaken continuously for 14 consecutive days in each of four seasons from the spring of 1999 to the winter of 2000. The VOC samples were collected using adsorbent tubes, and were determined by thermal desorption coupled with GC/MS analysis. A total of 10 aromatic VOCs of environmental concern were determined, including benzene, toluene, ethylbenzene, m+p-xylenes, styrene, o-xylene, 1,3,5-trimethylbenzene, 1,2,4-trimethylbenzene, and naphthalene. Among 10 target VOCs, the most abundant compounds appeared to be toluene (1.5~102 ppb) and xylenes (0.1~114 ppb), while benzene levels were in the range of 0.3~6 ppb. It was found that the general trends of VOC levels were significantly dependent on traffic conditions at the sampling site since VOC concentrations were at their maximum during rush hours (AM 7~9 and PM 7~9). However, some VOCs such as toluene, xylenes, and ethylbenzene were likely to be affected by a number of unknown sources other than vehicle exhaust, being attributed to the use of paints, and/or the evaporation of solvents used nearby the sampling site. In some instances, extremely high concentrations were found for these compounds, which can not be explained solely by the impact of vehicle exhaust. The results of this study may be useful for estimating the relative importance of different emission sources in large urban areas. Finally, it was suggested that the median value might be more desirable than the arithmetic mean as a representative value for the VOC data group, since the cumulative probability distribution (n=658) does not follow the normal distribution pattern.

**Key words :** VOCs, roadside monitoring, vehicle exhasut, benzene, BTEX, thermal desorption, GC/MS

\* Corresponding author

Tel : +82-(0)53-810-2544, E-mail : sobaek@yu.ac.kr

## 1. 서 론

도시 대기 중의 광화학 대기오염의 원인인 동시에 사람의 건강상에 유해한 성분(발암성 혹은 돌연변이성)들이 많이 존재하는 것으로 알려진 대기오염물질 중에서도 특히 휘발성유기화합물 (volatile organic compounds, 이하 VOCs) 성분에 대한 관심이 최근 들어 고조되고 있다. 환경대기 중 VOC는 그 종류가 다양할 뿐만 아니라 자동모니터링 기술이 국내에 제대로 확립되어있지 않은 상황이어서 그 실태파악은 충분히 이루어지지 않고 있는 상황이다. 대부분 VOC의 대기환경농도는 대체로 작업환경의 농도에 비해서는 매우 낮은 수준이어서 건강에 직접적으로 영향을 미치는 수준은 아니지만, 저 농도에서도 장기간 폭로되는 경우에는 만성적 피해를 피할 수는 없을 것으로 예상된다. 특히 벤젠과 같이 역치(threshold value)가 없는 발암성 물질 중에는 대기환경농도가 아무리 낮아도 발암 위험도가 없어지지 않으므로 환경적 중요성은 더욱 부각되고 있다(WHO, 2000; 佐佐木裕价, 1998). 이런 관점에서 이미 영국과 일본에서는 벤젠 등 주요 VOC에 대한 대기환경기준을 마련한 바 있다(백성욱과 김기현, 1998; 佐佐木裕价, 1998).

대도시 지역에서 대기 중 VOC의 가장 주된 배출원은 자동차 배출가스라는 점은 거의 상식적으로 알려져 있는 사실이다(若松伸司, 1998). 최근에 우리나라에서도 VOC 관련 측정 사례가 많은 연구자들에 의해 보고되고 있다(나광삼과 김용표, 1999; 허귀석 등, 1999; 홍민선 등, 1999; 나광삼 등, 1998). 정부차원에서도 환경부가 향후 정책자료로 활용하기 위하여 전국적인 VOC 농도에 대한 기초조사 사업을 수행한 바 있다(백성욱, 2000). 그럼에도 불구하고, 국내에서는 교통량이 많은 도심지 도로변에서의 여러 계절에 걸친 장기간의 시간대별 VOC 측정에 관한 연구는 빈약한 편이어서 계절에 따른 하루 중 VOC 농도의 변동과 영향인자에 대한 정량적인 상세한 자료는 그리 많지 않은 실정이다.

이러한 측면에서 본 연구에서는 대기환경학적 중요성이 높은 VOC를 측정대상물질로 선정하여 대도시 교통밀집지역의 도로변에서 장기간에 걸친 VOC의 대기 중의 농도 변화양상을 파악하고자 수

행되었으며, 주요 VOC에 대한 계절별, 주간별, 시간대별 농도변동 특성을 조사하였다. 결과적으로 본 연구에서는 1999년에서 2000년까지의 1년간 4계절에 걸쳐 총 658개의 VOC 시료를 채취하여 분석하였으며, 조사된 기간 및 분석된 시료수의 측면에서 지금까지 국내에서 수행된 VOC 측정 관련 연구 중 가장 방대한 규모의 연구라고 사료된다. 본 논문에서는 일차적으로 이들 측정 자료들을 기초로 도시 대기 중 VOC의 농도변동 특성에 대한 일반론적 평가에 치중하고 있으나, 향후 VOC 농도에 영향을 주는 다른 대기질 변수 및 기상인자와 교통량 등 각종 영향인자들과의 관련성을 규명하기 위한 통계적 분석작업의 data-base로 활용하고자 계획하고 있다.

## 2. 재료 및 방법

### 2.1 시료채취 지점

본 연구에서는 대구광역시의 도심지인 중구 반월당 네거리 부근에 시료 채취 장치를 설치하였다. 선정된 측정지점은 남북방향 왕복 12차선 도로의 약 200 m 길이구간으로, 대구광역시에서 도로 폭이 가장 넓으며, 도로양변에는 10층 이상의 고층건물이 밀집되어있는 대구광역시에서 자동차 통행량이 가장 많은 지점이다. 또한 이 지점에는 대기환경기준이 설정된 오염물질의 농도를 연속적으로 측정하는 도로변 대기측정소가 설치되어 있다. VOC 시료채취 장치는 도로변에서 약 2 m 정도의 거리에 위치한 도로변 자동측정소의 지붕(지면에서 약 4 m 높이)에 설치하였다.

### 2.2 시료채취 기간

시료채취기간은 1999년에서 2000년에 걸친 4계절을 포함하는 기간 중 매 계절당 2주간(봄: 1999년 5월 11일~5월 26일, 여름: 1999년 7월 25일~8월 3일, 8월 24일~8월 29일, 가을: 1999년 10월 12일~10월 26일, 겨울: 2000년 1월 12일~1월 26일)을 선정하여, 매 2시간 간격으로 흡착관을 교체하면서 24시간 연속으로 시료를 채취하였다. 결과적으로 얻어진 시료 수는 현장공시료(field blank)를 포함하여 각 계절별로 약 200개, 전체적으로는 총 800여

개의 시료를 채취하였으며, 그 중에서 이상치 및 시료채취과정에서 오류가 발생한 시료들을 제외하고 본 논문에서는 총 658개의 시료에 대한 농도 분석 결과를 제시하고 있다.

**2.3 시료채취방법**

시료의 채취방법은 시간대별 연속적인 채취를 위해서 최대 24개 시료의 연속 채취가 가능한 자동시료채취장치인 STS-25 (Sequential Tube Sampler, Perkin Elmer, UK)를 사용하였다. VOC 채취용 흡착매체로는 Carbotrap (400 mg, 20/40 mesh, Supelco, USA)을 충전한 스테인레스 스틸 흡착관 (1/4"×9 cm, Perkin Elmer, UK)을 사용하였으며, 각 흡착관의 샘플링 유량은 50 ml/min로, 샘플링 시간은 2시간으로 설정하였다. 공기시료는 휴대용 펌프 (SP15, Casella London, UK)를 사용하여 흡입하였으며, 유량은 Electronic UltraFlow Calibrator (SKC Inc., USA)를 이용하여 연속채취기에 흡착관을 장착하기 전과 후에 각각 측정하였다. 이와 같은 시료채취 전·후의 유량에 대한 상대표준편차는 약 3% 이내로서 매우 양호한 결과를 얻었으며, 전·후의 평균유량을 계산하여 시료채취기간 동안의 공기흡입량을 계산하였다.

STS 샘플러는 diffusion limiting cap을 씌운 흡착관을 장착하게 되어 있는데, 시료채취가 진행되는 시간 이외의 기간 중 공기 노출로 인한 오염 여부를 확인하기 위하여 Swagelok Cap으로 밀봉한 공

시료와 그 오염상태를 비교·분석하였다. 분석된 두 그룹의 공시료에서 검출된 VOC 검출량은 t-test를 통한 평균치 (n=28)에 대한 검정결과 유의수준 5%에서 두 그룹간에는 차이가 없는 것으로 나타났다. 따라서 시료채취 기간중에 발생할 수 있는 인위적 오염의 정도는 무시할 만한 수준으로 간주되었다.

VOC 채취용 흡착관은 시료를 채취하기 전에 고온 건조기를 사용해서 He 기체 흐름 하에서 유량 100 ml/min 정도에서 200°C에서 2시간, 그리고 300°C에서 2시간 정도 conditioning한 후 사용하였다. 전처리 된 흡착관은 Swagelok 타입의 마개와 PTFE 페럴로 막은 후 다시 50 mL의 Vial에 넣은 후 Septum이 부착된 마개로 밀봉하여 4°C의 냉장고에 보관하였다. 이와 같은 VOC 시료채취방법의 성능평가에 관한 자세한 내용은 이미 별도의 논문에서 보고한 바 있다 (백성욱 등, 1999).

**2.4 시료분석방법**

채취된 VOC시료의 분석은 자동열탈착장치 (ATD 400, Perkin Elmer, UK)와 연결된 Capillary Column GC/MSD (HP6890/5973, Hewlette-Packard, USA)를 사용하여 분석하였다. 열탈착 및 GC/MS의 분석 조건과 운전조건은 표 1에 나타내었다. 본 연구에서는 벤젠, 톨루엔, 에틸벤젠, 자일렌 (m-, p-, o-), 스티렌, 트리메틸벤젠 (1, 2, 4-와 1, 3, 5-), 나프탈렌 등을 포함하는 총 10가지 종류의 방향족 VOC를 분석대상으로 선정하였다. 시료의 정성 및 정량을 위하여

**Table 1. Operating conditions for the automatic thermal desorption and GC/MSD analysis.**

ATD 400 (Perkin elmer, UK)		GC/MSD (Hewlett Packard 6890/5973, USA)	
Parameter	Value	Parameter	Value
Oven temp.	320°C	Initial temp.	30°C
Desorb time	10 min	Final temp.	230°C
Valve temp.	200°C	Initial time	10 min
Trap hold	3 min	Final time	10 min
Trap high	350°C	Oven ramp rate	5°C/min
Trap low	-30°C	Column flow	2 ml/min
Line temp.	200°C	Transfer line temp.	200°C
Desorb flow	80 ml/min	Detector type	Quadropole
Min. pressure	15 psi	Q-pole temp.	150°C
Inlet split	No	MS source temp.	230°C
Outlet split	18 ml/min	Mass range	50 ~ 300 amu
Cold trap	Carbotrap (20/40) 30 mg	Electron energy	70 eV

사용한 표준물질은 시판되는 VOC 혼합용액 (VOC Mix 1, VOC Mix 2, Supelco, USA)을 사용하였으며, 7단계의 서로 다른 농도 수준의 표준시료를 마련하여 검량선의 선형성, 재현성, 검출한계 추정 등 일련의 정도관리목적의 실험을 수행하였다. 액상표준시료를 흡착관으로 함침시키기 위하여 GC의 충전칼럼 injector를 사용하였으며, 이에 대한 상세한 내용은 기존 문헌에서 찾을 수 있다(백성욱 등, 1999).

VOC 농도의 정량은 내부표준물질 (internal standard)을 이용한 내부보정법 (internal calibration)을 이용하였다. 즉, 혼합표준용액이 흡착된 표준시료와 도로변에서 채취된 시료에 앞에서 제시한 방법대로 흡착관당 질량이 50, 250, 100, 50 ng인  $d_6$ -benzene,  $d_8$ -toluene,  $d_{10}$ -ethylbenzene,  $d_5$ -bromobenzene 등 4종의 deuterated 물질 (Aldrich Chemicals, USA)을 주입하였다. 결과적으로 7개의 서로 다른 농도의 표준시료에 대하여 분석대상물질의 선택이온의 면적과 내부표준물질의 면적의 비와 주입된 표준물질의 농도를 이용하여 검량선을 작성하였다. 분석대상물질의 검출한계는 방법검출한계 (Method Detection Limit, 이하 MDL)로 추정한 결과(백성욱 등, 1999) 물질마다 다소 차이는 있으나 전반적으로 0.05~0.1 ppb의 범위로 나타났다.

## 2.5 VOC 분석의 정도관리

본 연구는 GC/MSD를 이용한 VOCs 분석방법의 재현성을 평가하기 위하여 검량용 표준시료와는 별도로 현장시료 매 20개 마다 QC용 표준시료를 분석하였다. 각 계절별로 약 10개의 QC용 시료가 분석되었으며 그에 대한 재현성 평가 결과 10개의 분석대상물질 중 가장 분자량이 큰 나프탈렌을 제외하고는 상대표준편차가 7~11% 수준으로 나타나 분석 재현성은 비교적 양호한 것으로 평가되었다. 나프탈렌의 경우 재현성은 30%를 상회하는 수준으로 나타났는데, 이는 다른 VOC에 비하여 비교적 휘발성이 낮은 나프탈렌에 비하여 시료채취매체로 사용한 Carbotrap의 흡착능이 상대적으로 강하여 열탈착 효율이 상대적으로 떨어졌을 것으로 추정할 수 있다.

이러한 이유에서 본 연구에서는 열탈착에 의한 시료의 손실(혹은 회수)정도를 알아보기 위해 회수율 평가실험 (Recovery Test)를 수행하였다. 이 때 회

수율에 대한 평가는 먼저 기지의 표준물질 및 내부 표준물질을 주입한 흡착관 시료를 통상적인 분석방법과 동일하게 열탈착장치를 통하여 GC 칼럼으로 주입되게 한 후 분석하고, 한편으로는 흡착관에 주입한 시료와 동일한 량의 표준용액시료를 GC의 injector를 통하여 칼럼에 직접 주입하여 분석 한 후 두 실험자료를 비교·분석하는 방법으로 수행하였다. 각 그룹에 대하여 5회의 반복 실험을 수행한 결과 예상한 바와 같이 나프탈렌을 제외하고는 벤젠고리가 하나인 방향족 VOC들의 회수율은 95~104% 수준으로 나타난 반면, 나프탈렌은 73%의 회수율을 나타내었다. 향후 나프탈렌에 대한 회수율을 높일 수 있는 한가지 방안으로는 흡착관에 충전되는 Carbotrap의 전반부에 이보다 흡착능이 약한 흡착제 (예를 들면, Carbotrap C)를 이중으로 충전하면 흡탈착능이 개선될 것으로 사료된다. 본 연구에서 나프탈렌은 다른 VOC에 비하여 재현성이 떨어지고 있으나 정도관리상 불확도 목표치를 대략 30% 수준 (US EPA, 1997)으로 설정한 측면에서 볼 때 크게 벗어나지 않으므로 농도 계산시 개별 VOC에 대하여 회수율을 특별히 보정하지는 않았다.

채취과정에서 생길 수 있는 시료의 손실율은 실제 시료와 동일한 채취조건하에서, 채취시 사용되는 흡착제의 파과용량 (Breakthrough Volume)을 평가함으로써 알 수 있다 (Woolfenden, 1997). 본 연구에서는 VOC 시료채취과정에서 파과의 발생유무를 파악하기 위하여 별도의 실험을 수행하였다. 즉, 동일한 흡착관 두 개를 직렬로 연결한 후 고농도 VOC가 나타나는 실내환경 (석유난로가 있는 사무실)에서 서로 다른 용량 (10L, 22L, 32L)의 공기시료를 채취하고, 두 개의 흡착관을 분리한 후 각각 분석하였다. 실험결과 본 연구에서 선정한 분석대상물질 중 휘발성이 가장 강한 벤젠의 경우 공기채취용량이 10L의 경우 상단 튜브에서는 약 40 ppb의 벤젠이 검출되었으나 하단 튜브에서는 상단 튜브의 약 1.6%인 0.6 ppb가 검출되었으며, 2차례의 추가 실험 결과도 이와 유사하게 나타났다. 참고로 본 연구에서 측정된 660여개의 VOC 시료 중 벤젠의 최고 농도는 5.8 ppb로 나타났으며 평균 공기 시료채취량은 약 6L였다. 따라서 본 연구에서 채취한 현장시료들 중에는 파과에 의한 시료 손실은 없었던 것으로 추정된다.

2.6 기타 관련 자료 및 통계처리

본 연구에서 이용한 기상자료는 대구기상대 관측 자료를 이용하였으며, 기준성 대기오염 자료는 현장에서 동시에 측정된 도로변 측정소의 자료를 이용하였다. 교통량 자료는 대구광역시 중부 경찰서에서 집계하고 있는 실측자료(현장에서 약 500 m 떨어진 거리)를 활용하였다. 본 논문에 나타난 모든 자료의 통계처리는 SAS프로그램을 이용하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 전반적인 VOC 농도분포

본 연구에서 측정된 VOC 농도 전체 자료에 대한 전반적인 분포상황은 표 2에 계절별 및 년간으로 구분하여 요약하였다. VOC 농도자료의 통계처리 결과 측정대상 VOC 모든 항목의 농도가 산술평균값이 중앙값이 보다 더 큰 것으로 나타나 이들 자료들의 분포는 좌우 대칭형 정규분포 개형에서 벗어나고 있음을 시사하고 있다. 일반적으로 대기오염물질의 농도자료는 정규분포 보다는 대수정규분포 개형에 더 가까운 것으로 보고되고 있다. 어떤 오염물질의 농도자료 분포가 어떠한 유형을 따르는가에 대한 이해는 자료집단의 대표치를 결정하는 과정에서 선결되어야 할 매우 중요한 사항이다.

이러한 관점에서 본 연구에서 수집한 VOC 자료

중 일례로 벤젠과 톨루엔에 대한 누적확률분포를 그림 1에 예시하였으며, 다른 VOC 항목들도 이들과 유사한 분포를 나타내었다. 누적확률분포 그림에서 볼 수 있는 바와 같이 VOC 농도자료들은 정규분포를 벗어나는 유형을 나타냄을 알 수 있다. 따라서, 본 연구에서는 편의상 산술평균치와 중앙값을 같이 제시하고 있으나, VOC 자료 집단의 대표치로는 소수의 고농도 자료의 영향을 크게 받을 수 있는 산술평균값 보다는 중앙값을 대표치로 사용하는 것이 타당할 것으로 사료된다. 한편, 본 연구에서는 통계처리를 위하여 측정 자료 중 검출한계 이하로 나타난 시료에 대해서는 추정된 검출저한계값의 1/2 값을 대입하였다.

표 1을 보면 연중 VOC의 농도는 대상물질에 따라 매우 다양하게 나타나고 있으며, 분석된 VOC의 전체 농도(10개 VOC 농도의 합) 중 톨루엔과 자일렌의 두그룹의 농도가 80% 이상을 차지하는 것으로 나타나 이들 물질들이 대기 중에서 매우 만연함을 알 수 있다. 또한, 톨루엔, 에틸벤젠, 자일렌 등의 농도는 그 변동폭이 벤젠이나 트리메틸벤젠 등의 농도와는 달리 매우 크게 나타나고 있다. 이와 같은 변동양상을 파악하기 위하여 그림 2에는 벤젠과 톨루엔의 전체 자료의 연간 농도 변화양상을 계절별로 대비하여 나타내었다. 그림에서 볼 수 있는 바와 같이 벤젠에 비해 톨루엔은 일부 특정일 혹은 특정 기간(특히 봄과 여름철 기간 중)에 집중적으로 고

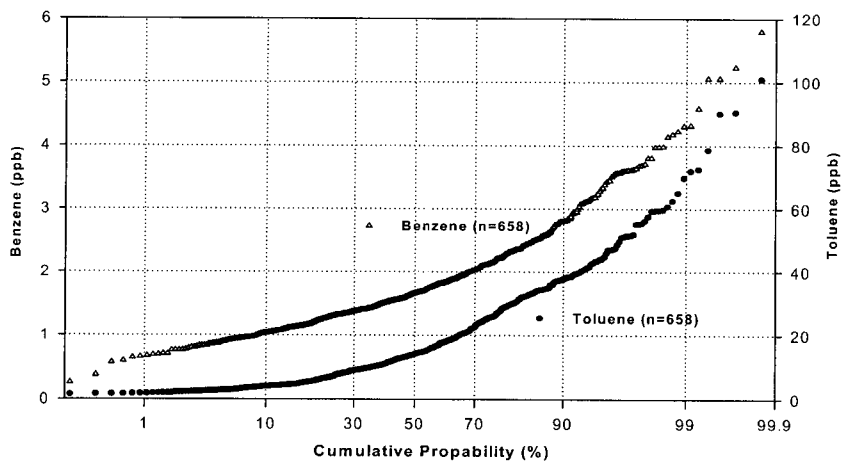


Fig. 1. Cumulative probability distributions of benzene and toluene concentrations.

Table 2. Summary of seasonal and annual concentrations of VOC measured at a heavy-traffic site in Taegu city during a period of 1999 to 2000. (Unit: ppb)

VOCs	Spring (n = 167) (1999. 5. 11 ~ 5. 26)			Summer (n = 157) (1999. 7. 25 ~ 8. 3. 8. 24 ~ 8. 29)			Fall (n = 167) (1999. 10. 12 ~ 10. 26)			Winter (n = 167) (2000. 1. 12 ~ 1. 26)			Annual (n = 658) (1999. 5. 11 ~ 2000. 1. 26)		
	Mean ±S.D	Median	Range	Mean ±S.D	Median	Range	Mean ±S.D	Median	Range	Mean ±S.D	Median	Range	Mean ±S.D	Median	Range
Benzene	1.81±0.51	1.69 <sup>a</sup>	0.87~3.45	1.63±0.71	1.48 <sup>b</sup>	0.71~5.23	1.92±0.81	1.75 <sup>a</sup>	0.26~5.80	1.87±0.89	1.68 <sup>a</sup>	0.59~5.06	1.82±0.76	1.66	0.26~5.80
Toluene	18.7±19.0	10.6 <sup>a</sup>	1.49~101.0	13.0±12.8	9.20 <sup>b</sup>	1.63~90.1	24.1±13.9	22.8 <sup>c</sup>	2.49~65.2	17.5±9.91	16.1 <sup>d</sup>	1.75~47.2	18.4±14.7	14.2	1.49~101.0
Ethylbenzene	0.84±0.56	0.73 <sup>a</sup>	0.16~4.33	3.33±7.20	1.66 <sup>b</sup>	0.22~65.1	2.36±3.40	1.43 <sup>c</sup>	0.15~27.8	0.84±0.64	0.60 <sup>a</sup>	0.20~3.25	1.79±3.97	1.02	0.15~65.1
m,p-Xylenes	1.86±1.23	1.71 <sup>a</sup>	0.17~10.23	6.07±13.19	3.11 <sup>b</sup>	0.44~113.4	5.61±7.90	3.34 <sup>b</sup>	0.35~60.0	1.94±1.42	1.52 <sup>a</sup>	0.43~7.49	3.77±7.63	2.18	0.17~113.4
Styrene	0.20±0.26	0.15 <sup>a</sup>	<MDL~1.98	0.24±0.14	0.21 <sup>b</sup>	<MDL~0.89	0.20±0.13	0.17 <sup>c</sup>	<MDL~0.95	0.19±0.15	0.15 <sup>d</sup>	<MDL~0.71	0.20±0.18	0.17	<MDL~1.98
o-Xylene	0.62±0.34	0.58 <sup>a</sup>	0.15~2.63	2.13±5.08	1.06 <sup>b</sup>	0.15~44.1	1.77±2.84	1.06 <sup>b</sup>	0.11~28.5	0.68±0.49	0.53 <sup>a</sup>	0.14~2.50	1.29±2.95	0.75	0.11~44.1
1,3,5-TMB	0.20±0.09	0.19 <sup>a</sup>	<MDL~0.62	0.29±0.14	0.26 <sup>b</sup>	<MDL~1.06	0.13±0.09	0.12 <sup>c</sup>	<MDL~0.74	0.16±0.10	0.15 <sup>d</sup>	<MDL~0.51	0.19±0.12	0.17	<MDL~1.06
1,2,4-TMB	0.68±0.26	0.64 <sup>a</sup>	0.25~1.43	0.90±0.44	0.81 <sup>b</sup>	0.27~3.25	0.54±0.33	0.47 <sup>c</sup>	0.09~3.32	0.55±0.33	0.52 <sup>c</sup>	0.10~1.75	0.66±0.36	0.60	0.09~3.25
Naphthalene	0.26±0.11	0.24 <sup>a</sup>	<MDL~0.78	0.65±0.37	0.52 <sup>b</sup>	0.22~2.12	0.23±0.15	0.21 <sup>c</sup>	<MDL~1.33	0.20±0.12	0.16 <sup>d</sup>	<MDL~0.58	0.33±0.28	0.26	<MDL~2.12

Note 1: Data less than the method detection limits (MDL) were replaced with a half value of each MDL for statistical calculation.

Note 2: Seasonal medians for each VOC are followed by a common letter are not significantly different at a level of 0.05 by Wilcoxon Rank Sum Test.

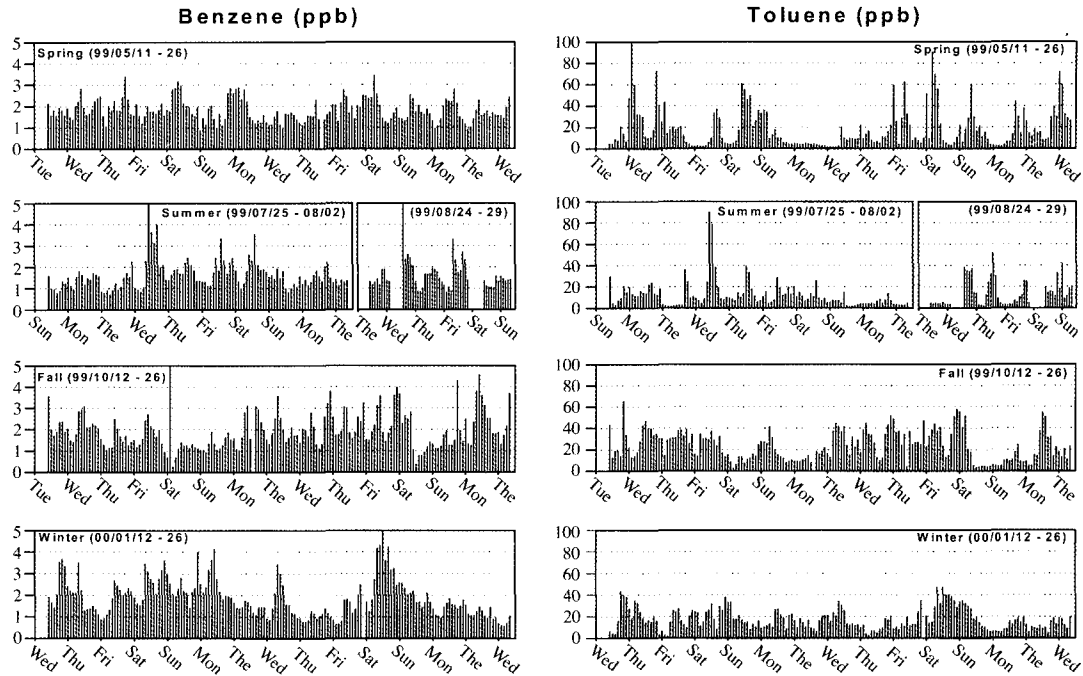


Fig. 2. Seasonal variations of concentrations of benzene and toluene at a heavy-traffic site in Taegu city.

농도가 나타나는 경향을 있음을 알 수 있다, 이러한 양상은 자일렌과 에틸벤젠의 경우도 유사하게 나타났다. 그 주된 이유로는 시료 채취 장소에서 대각선 거리로 약 20 m 부근에 대형 고층건물 건축공사가 있었는데, 공사장에서 페인트와 유기용제가 간헐적으로 사용되었으며 그로 인해 일부 시료가 큰 영향을 받았을 것으로 추정된다. 이와 같은 추정의 근거는 실제 현장조사에서 페인트와 유기용제의 사용이 확인되었으며, 건물 공사기간이 1998년 10월경부터 1999년 10월 15일까지인 점을 고려할 때, 공사가 완료된 이후의 가을철과 겨울철 자료들에서는 그와 같은 간헐적인 고농도의 영향이 나타나지 않고 있다는 점이다.

측정 대상 VOC 중 유일하게 WHO에서 일급 발암성 물질로 규정한 벤젠의 경우 전체 농도범위는 0.3~5.8 ppb로 나타났으며, 연평균농도는 1.7 ppb로 나타났다. 벤젠을 비롯하여 1, 3, 5-트리메틸벤젠, 1, 2, 4-트리메틸벤젠 등은 비교적 산술평균값과 중앙값이 거의 유사함을 보여주고 있으며, 자료의 변동폭 역시 톨루엔이나 자일렌 등 다른 VOC 항목들에

비해서는 크지 않은 것으로 나타나 측정지점 인근의 교통량에 따른 영향이 지배적인 것으로 사료된다.

국내의 경우 아직 벤젠에 대한 기준치가 마련되어 있지 않으나 다른 나라의 대기환경기준치를 적용하여 그 오염정도의 심각성을 비교해 볼 수 있다. 영국의 경우 VOC 중 벤젠(1994년 5 ppb 설정한 이후 2001년부터 1 ppb로 강화함)과 1, 3-뷰티디엔(1994년 1 ppb로 설정)에 대한 대기환경기준치를 설정한 바 있으며, 일본의 경우는 1997년에 벤젠(3  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ , 약 0.9 ppb), 트리클로로에틸렌과 테트라클로로에틸렌(각 200  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )의 3개 항목에 대한 대기환경기준치를 설정한 바 있다(백성욱, 2000). 따라서 이러한 기준들과 비교해 볼 때 대구지역 중심부 대기 중 벤젠 농도 수준은 영국과 일본의 대기환경기준을 약 2배 정도 초과하는 비교적 높은 수준임을 알 수 있다.

국내의 타 도시 혹은 공단지역 등에서의 VOC 측정사례를 계절 구분 없이 벤젠의 경우를 위주로 살펴보면 울산공단은 1.1~3.1 ppb(나광삼 등, 1998),

6~22 ppb(백성욱, 2000), 여천공단은 2~14.0 ppb(허귀석 등, 1999), 울산시는 0.1~1.7 ppb(나광삼 등, 1998), 서울시는 1.0 ppb(나광삼 등, 1999), 1.2~2.2 ppb(백성욱, 2000)로 조사된 바 있다. 배경지역에서는 전반적으로 이 보다 낮은 수준인 0.5~1.0 ppb로 나타났다(백성욱, 2000; 나광삼과 김용표, 1999; 허귀석 등, 1999; 나광삼 등, 1998). 따라서 본 연구에서의 측정결과와 국내에서 수행된 다른 연구자들의 측정결과를 비교해 볼 때 전반적으로 공단지역과 배경지역을 제외하고는 도시지역에서의 농도 분포는 매우 유사한 양상을 나타내고 있음을 알 수 있다. 그러나 이들 자료들을 직접 비교함에 있어서 측정지점과 시료채취기간, 채취빈도 및 방법, 시료추출 방법과 분석방법 등이 서로 달라 측정결과의 불확도와 대표성에 문제가 있을 수 있으므로 매우 세심한 주의가 요구된다. 그럼에도 불구하고 이들 자료들과의 비교를 통해 대략적으로나마 국내 대기 중 VOC의 오염정도를 파악해 볼 수 있다고 사료된다.

### 3.2 계절별 VOC 농도분포

표 2에 나타난 바와 같이 각 계절별로 측정 분석된 VOC 농도의 평균값, 중앙값, 표준편차, 최소값, 최대값을 비교해 볼 때, 자동차 배출가스가 주 오염원인 벤젠의 경우 각 계절별 농도는 중앙값을 기준으로 해서 10% 내외의 변동폭을 나타내고 있는 반면 시료 채취 기간 중에 부근 공사장의 간헐적이고 집중적인 페인팅 작업의 실시로 벤젠과 스티렌 및 트리메탈벤젠류를 제외한 톨루엔, 자일렌류 및 에틸벤젠의 농도 변동폭은 커짐을 알 수가 있다. 사계절 중 가을철이 대체적으로 VOC의 농도가 높은 것으로 나타났는데, 이는 다른 계절에 비해 가을철의 교통량이 다소 많았으며, 풍속 또한 연간 평균치인 2 m/sec보다 낮은 1.7 m/sec로 사계절 중 가장 낮은 것으로 나타났다는 사실과 관련지을 수 있다. 가을철에는 VOC 이외의 기준성 오염물질 중 NO, NO<sub>2</sub>의 농도도 가장 높은 것으로 나타나 농도 상승에 미치는 기상요인의 영향이 큰 것으로 파악된다. 그러나 일반적인 대기오염물질의 농도가 동고하저 혹은 하고동저와 같은 뚜렷한 계절유형을 나타내는데 비해 VOC의 농도 분포는 그다지 뚜렷한 계절유형을 나타내지는 않으며, 항목에 따라 계절변동 양상이 서로 다르게 나타나고 있다. 따라서 VOC의

경우 다양한 배출원에서의 서로 다른 배출강도 및 대기 중에서의 광화학 반응성, 국지기상요인 등 매우 복잡한 요인에 따라 농도가 결정되고 있어 다른 오염물질에 비해 그 거동양상을 명확히 파악하기가 매우 어려운 오염물질임을 알 수 있다.

### 3.3 시간대별 VOC 농도분포

VOC의 대기 중 농도의 시간대별 변동양상을 파악하기 위하여 그림 3과 4에 하루 중 매 두시간대별 농도분포상황을 계절별로 구분하여 나타내었다. 한편, 대기 중 VOC 농도와 밀접한 관련이 있는 인자로서 대기 중 이산화질소, 오존, 일사량 및 측정지점 인근의 교통량자료 역시 같은 방법으로 구분하여 그림 6에 각각 나타내었다.

그림 3과 4에 나타난 바와 같이 몇몇 예외적인 경우를 제외하고는 도심지 지표면 대기 중 VOC 농도는 주로 오전 8시~10시 사이에 최대를 나타내고 오후 2~4시 사이에는 감소하였다가 다시 저녁 시간대인 8시 경에 농도가 증가하는 양상을 보이고 있다. 산업공정이 주요 배출원인 스티렌의 경우 비교적 시간대별 변동폭이 적게 나타나 일중 일정한 농도 수준을 보이고 있으며, 톨루엔의 경우 앞서 언급한 바와 같이 건물도장작업의 영향으로 봄철의 변동양상이 다른 계절에 비해 특이한 유형을 보이고 있으나 봄철 자료를 제외하고는 전반적으로 다른 VOC와 유사한 양상을 나타낸다고 보아진다. 출·퇴근시간대인 오전과 저녁 시간대에 VOC 농도가 증가하는 것은 그림 5에서 나타난 교통량 자료와 이산화질소 농도 자료에서 알 수 있듯이 자동차 배기가스의 영향이 클 것으로 추정된다. 한편, 교통량이 많은 오후시간대에 VOC 농도는 오히려 감소하는 것으로 나타났는데, 이와 같은 경향의 주된 이유는 이 시간대가 하루 중 대기혼합층이 가장 높게 발달할 뿐만 아니라 일사량 역시 가장 많을 때이므로 VOC의 대기 중 희석과 반응을 통한 소멸과정 등과 관련 지을 수 있다. 따라서 VOC 농도와 교통량과의 상관성을 평가함에 있어서 단순히 단상관계수만으로 판단할 경우 상관계수는 의외로 그리 높지 않게 나타날 수도 있다.

### 3.4 주중과 일요일의 VOC 농도분포 비교

본 연구는 교통 밀집지역 도로변에서 시료채취가



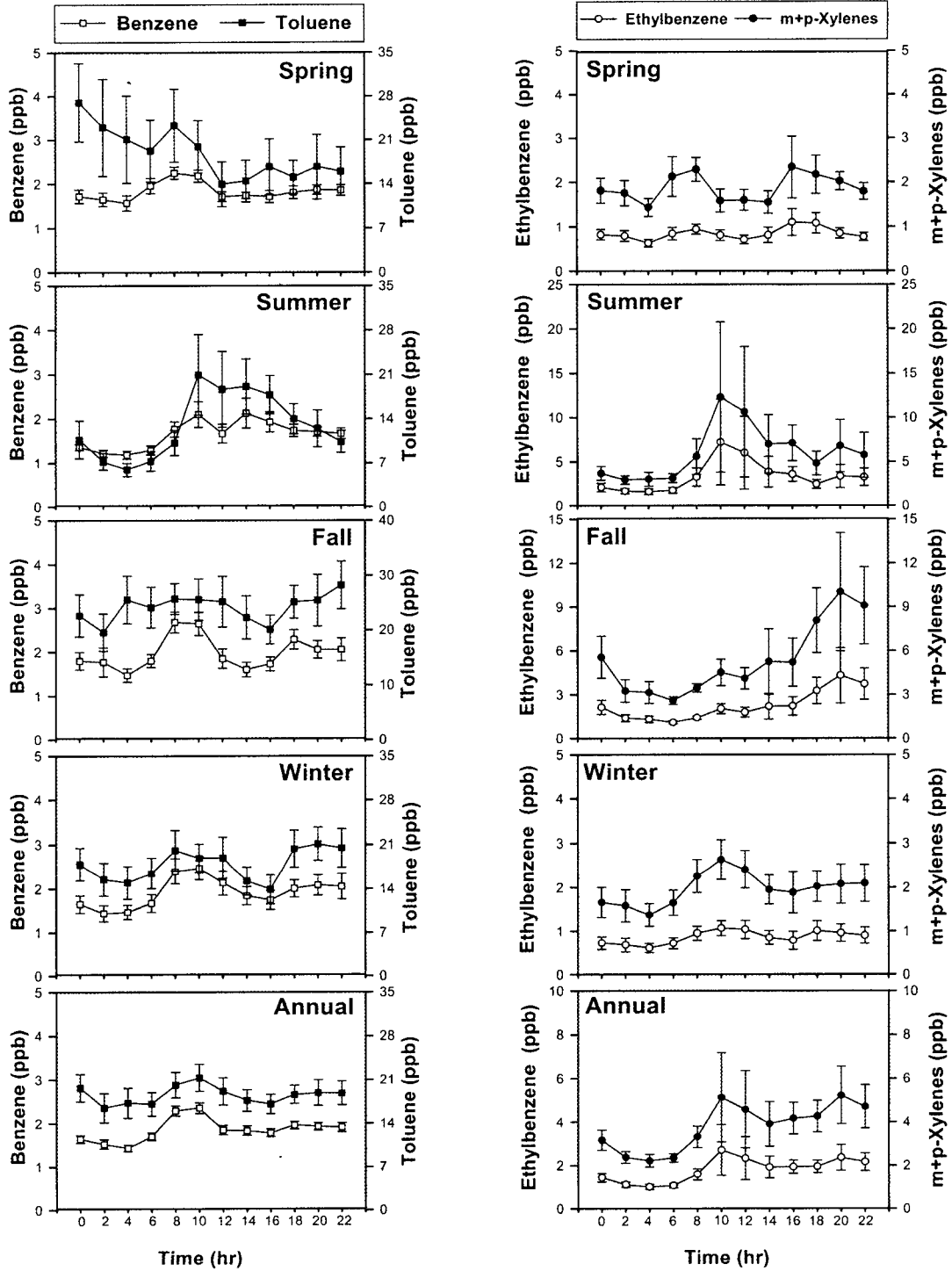


Fig. 3. Seasonal variations of hourly average concentrations of VOCs - part I.

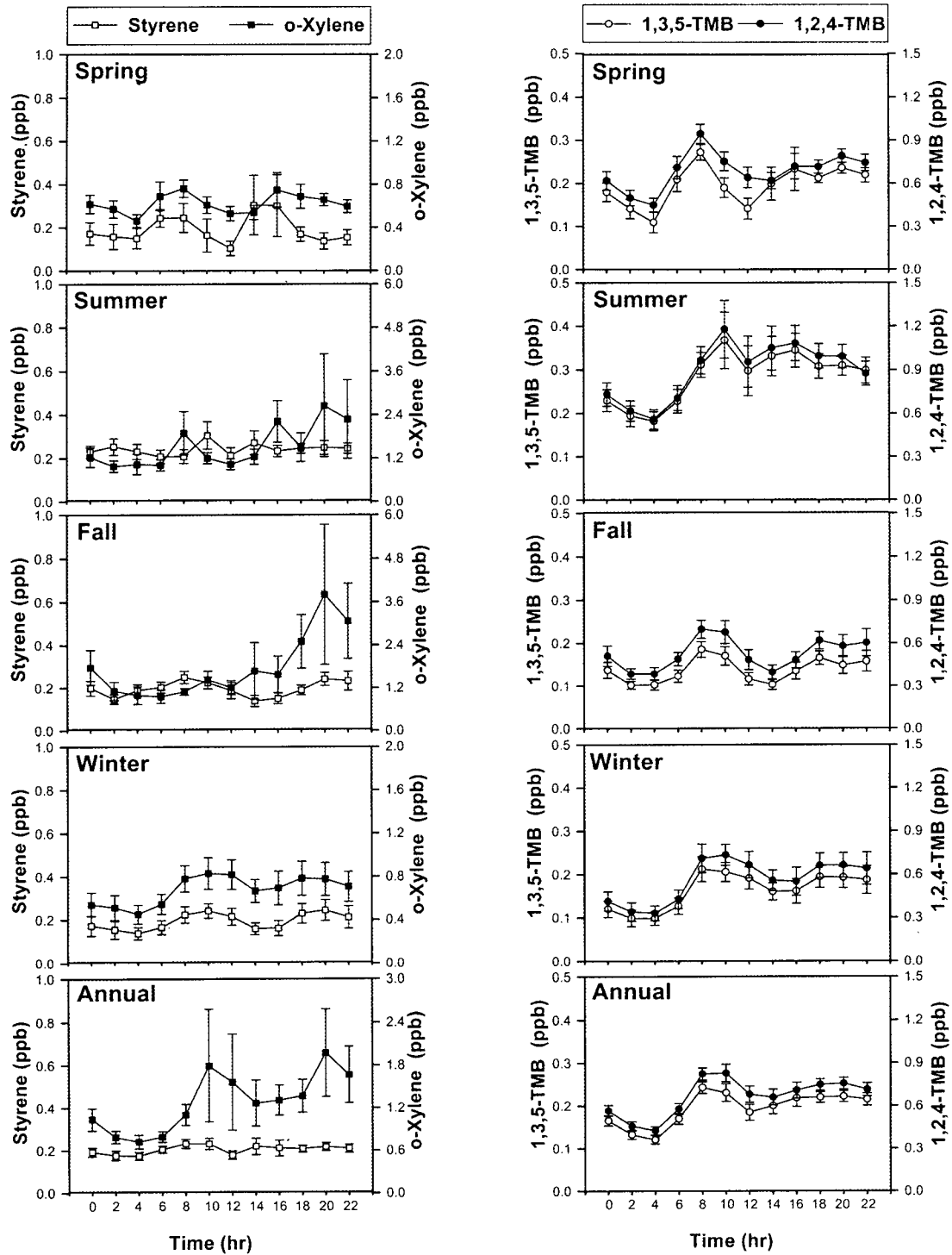


Fig. 4. Seasonal variations of hourly average concentrations of VOCs – part II.

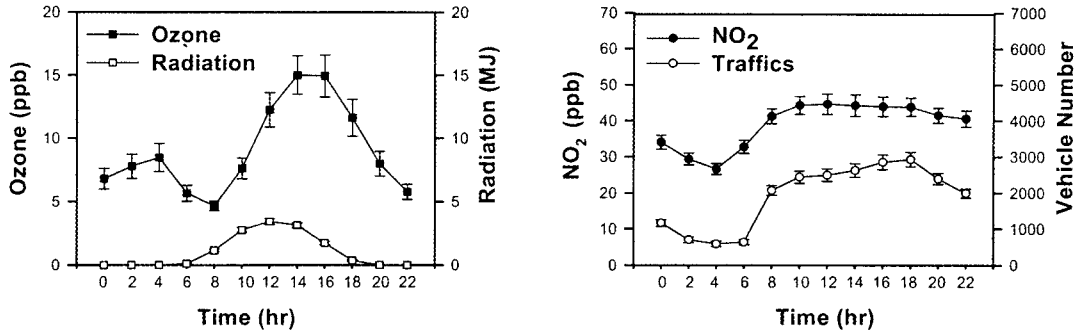


Fig. 5. Hourly variations of annual averages of ozone, solar radiation, nitrogen dioxide, and traffic data at the sampling site.

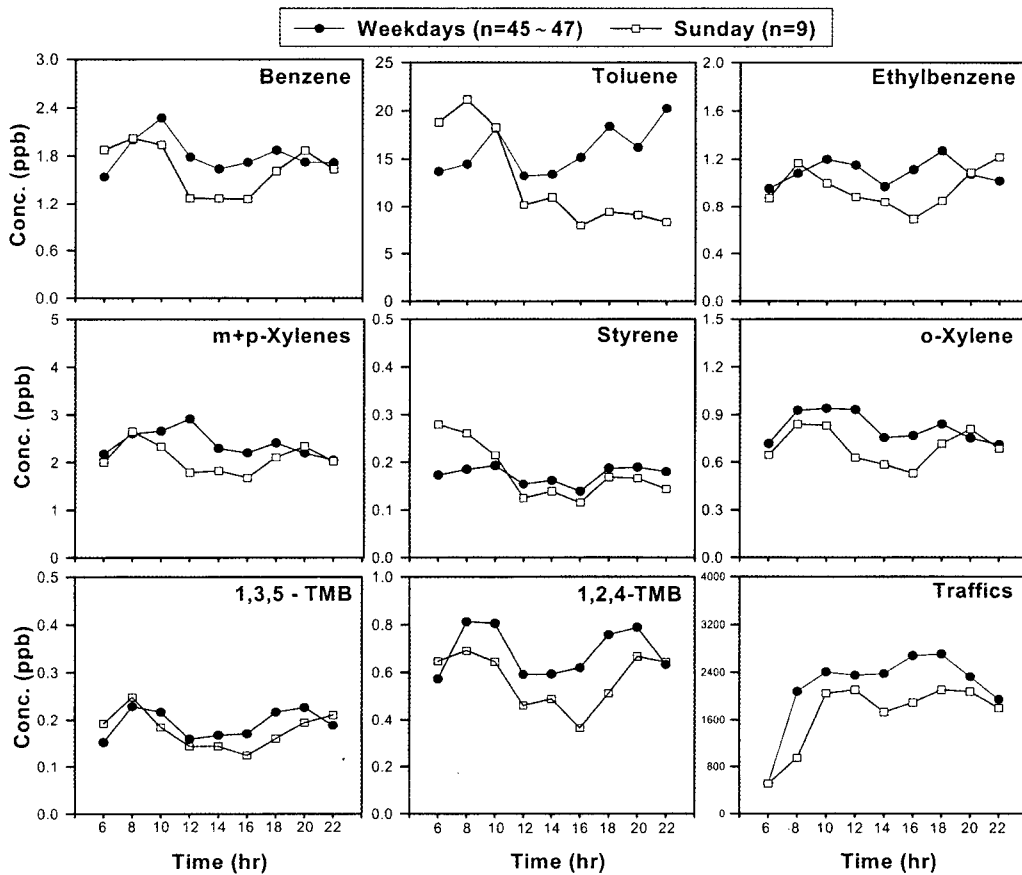


Fig. 6. Comparison of hourly variations of VOC concentrations in weekdays and on Sunday.

이루어진 만큼 차량에서 배출되는 오염물질의 영향이 매우 클 것이므로 계절의 구분없이 일요일에 측

정된 자료 그룹(n=108)과 주중에 측정된 자료 그룹(n=550)으로 구분하여 각 그룹의 중앙값을 비교

해 본 결과 예상과는 달리 모든 VOC에 대하여 주중과 일요일의 VOC 농도차이는 거의 없는 것으로 나타났다.

이에 대한 보다 구체적인 내용을 파악하고자 전체 자료를 주중과 일요일로 구분하고 이들 자료를 다시 시간대별로 분류하여 양자를 비교하였으며 그 결과를 그림 6에 나타내었다. 그림 6에는 토요일 밤과 같은 주말의 영향을 배제하기 위하여 일요일의 오전 6시부터 자정까지의 자료만 나타내었으며, 같은 시간대의 주중 측정 자료들과 대비하였다. 흥미로운 점은 일요일의 교통량이 주중에 비해 약 80% 이상일 정도로 나타나 큰 차이가 나지 않는다는 점이다. 주중과 일요일의 VOC 농도는 톨루엔과 스티렌을 제외하고는 교통량의 거동과 유사하게 나타나고 있어 자동차 관련 VOC 배출량이 이 지역의 대기 중 VOC 농도결정에 가장 주된 영향인자임을 알 수 있다.

톨루엔의 경우 앞서 언급한 건물도장 작업의 영향도 있겠으나, 주중과 일요일의 대구지역에 산재한 대규모 공단 지역에서의 배출량 증감 영향도 어느 정도 반영하고 있다고 사료된다. 참고로 최근 대구

지역에서 수행된 VOC 배출원 조사에 의하면 대구 지역의 염색공단 및 기타 대규모 공단지역에서 각 산업공정별로 배출농도가 가장 높은 VOC가 톨루엔으로 조사된 바 있다(대구광역시, 2001). 스티렌의 경우 역시 주중과 일요일의 농도 차이가 다른 VOC와는 달리 그다지 크지 않은 것으로 나타나 교통량의 영향을 크게 받지 않는 VOC 중 하나인 것으로 보아지며, 측정된 농도는 이 지역의 일반적인 배경농도 수준일 것으로 사료된다.

### 3.5 VOC 농도에의 영향인자

VOC 농도에 미치는 발생원의 영향을 평가하는 방법중의 하나로 벤젠을 기준으로 한 특정물질에 대한 상대비를 이용하는 방법이 있다. 본 연구에서 측정된 주요 VOC의 상대비는 연간 중앙값 기준으로 볼 때 벤젠:톨루엔:자일렌(BTX)의 비는 1:12:3인 것으로 나타났으며 계절별 BTEX비는 계절에 따라 조금씩 다르게 나타나 이들 배출원의 영향이 다양함을 보여주고 있다. 참고로 Scheff *et al.* (1989)은 미국내 자동차의 연료 중 BTX의 구성비는 1:2.2:1.7인 것으로 보고한 바 있으며, 국내의 경우

Table 3. Correlation coefficients between VOCs and other affecting variables. (n = 600)

	B	T	EB	mpX	Str	oX	135T	124T	Naph
Benzene (B)	1.00								
Toluene (T)	0.47*	1.00							
Ethylbenzene (EB)	0.33*	0.29*	1.00						
m+p-Xylenes (mpX)	0.37*	0.33*	0.93*	1.00					
Styrene (Str)	0.45*	0.33*	0.31*	0.29*	1.00				
o-Xylene (oX)	0.39*	0.32*	0.93*	0.98*	0.30*	1.00			
135TMB (134T)	0.55*	0.30*	0.53*	0.40*	0.38*	0.44*	1.00		
124TMB (124T)	0.65*	0.38*	0.57*	0.46*	0.43*	0.49*	0.94*	1.00	
Naphthalene (Naph)	0.15*	0.00	0.54*	0.33*	0.25*	0.35*	0.63*	0.62*	1.00
SO <sub>2</sub>	0.53*	0.45*	0.10*	0.13	0.30*	0.13*	0.27*	0.34*	-0.00
O <sub>3</sub>	-0.28*	-0.27*	-0.27*	-0.28*	-0.14*	-0.29*	-0.23*	-0.25*	-0.22*
NO <sub>2</sub>	0.42*	0.45*	0.03	0.12*	0.11*	0.10*	0.04	0.14*	-0.22*
NO	0.69*	0.41*	0.25*	0.28*	0.34*	0.29*	0.38*	0.47*	0.13*
CO	0.51*	0.36*	0.08*	0.13*	0.21*	0.14*	0.19*	0.25*	-0.10*
Wind speed	-0.42*	-0.43*	-0.21*	-0.23*	-0.26*	-0.25*	-0.28*	-0.32*	-0.15*
Temperature	-0.08	-0.11	0.31*	0.20*	0.05	0.20*	0.35*	0.34*	0.44*
Relative humidity	0.11*	0.07	0.26*	0.23*	0.14*	0.25*	0.22*	0.22*	0.33*
Pressure	0.12*	0.16*	-0.15*	-0.05	-0.05	-0.04	-0.34*	-0.31*	-0.35*
Rain	-0.06	-0.09*	0.04	0.03	-0.00	0.02	0.01	0.01	0.04
Cloud	0.02	-0.09*	0.18*	0.11*	0.14*	0.13*	0.24*	0.20*	0.21*
Radiation	-0.03	-0.09*	-0.09	-0.10*	-0.06	-0.11*	-0.07	-0.03	-0.08
Radiation time	-0.06	-0.10*	-0.14	-0.13*	-0.08	-0.14*	-0.11*	-0.08	-0.07
Traffics	0.20*	0.01	0.03	0.05	0.03	0.06	0.15*	0.15*	-0.09*

\* coefficients of correlation are significant at a level of 0.05.

차량관련 대기오염물질의 배출양상을 파악하기 위해 고속도로상의 터널 내부에서 측정된 VOC의 농도비는 1:1.5:0.8인 것으로 보고된 바 있다(백성욱 등, 1998). 따라서 도심지 대기 중에는 톨루엔, 자일렌 등의 농도가 자동차 배기가스만의 영향이 있는 경우 보다는 상대적으로 높아 도로변의 주요 오염원은 자동차의 영향이외에 다른 오염원이 존재하는 것을 확인할 수 있었다. 이와 같이 도로변의 VOC의 주 오염원은 자동차 배출가스이지만 그 외 도로변에서 야기될 수 있는 상황, 즉 도로변 건물들의 페인팅 작업, 주유소에서 휘발배출, 세탁소 등에서 사용되는 유기용제, 공사장의 휘발유 발전기의 사용 등의 복잡한 영향인자가 있을 수 있다.

대기 중 VOC의 농도에 미치는 영향인자에 대한 보다 구체적인 내용을 파악하기 위하여 전체 VOC 자료를 대상으로 기타 관련 대기오염물질 및 기상자료와 교통량 자료들을 이용하여 각 변수들간의 상관계수를 계산하여 표 3에 나타내었다. 먼저, 동시에 측정된 VOC 상호간의 상관계수는 벤젠과 트리메틸벤젠류는 0.55~0.65의 비교적 양호한 상관성을 보였으며, 반면에 에틸벤젠과 자일렌류는 0.93~0.98의 높은 상관성을 나타내었다. 이러한 결과로부터 서로 양호한 상관성을 갖는 VOC들은 동일한 배출원의 영향을 받고 있다고 추정할 수 있다. 대기 중 농도가 가장 높은 것으로 나타난 톨루엔의 경우 어느 특정 그룹에 치우침 없이 중정도의 상관성을 나타내는 특이함을 보였는데, 이로 미루어 톨루엔의 주된 배출원은 다른 VOC 보다는 복잡 다양한 것으로 파악된다.

대기오염자료와 교통량 자료와의 상관성은 벤젠, 트리메틸벤젠류, 일산화탄소, 일산화질소, 그리고 이산화질소는 유의적(5% 수준)이기는 하나 상관계수가 높지 않은 것으로 나타났다. 그 주된 이유는 이들간의 상관성이 약하기 때문이라기 보다는 교통량이 많은 오후에 대기 혼합층의 발달로 인한 희석효과 등으로 인해 단순히 상관계수만으로 파악하기 어려운 물리화학적 메커니즘이 내재되어 있기 때문이며, 또 다른 한 이유는 통계처리에 사용된 교통량 자료는 실제 시료채취지점에서 약 500 m 정도 떨어진 곳에서 조사된 간접적인 자료이며, 차량의 종류도 고려되지 않았을 뿐만 아니라 기록된 차량의 수도 또한 절대적인 수치가 아님을 언급해 두고자 한다.

VOC와 기상인자와의 상관성은 풍속, 일사량, 일조시간과는 대부분 음의 상관을 나타내었으며, 일반적으로 VOC의 분자량이 클수록 온도와 양의 상관성을 나타낸 점으로 미루어 볼 때 휘발로 인한 배출량이 증가함을 알 수 있다. 한편, 강우에 의한 VOC의 세정효과는 크지 않은 것으로 파악되었는데, 시료채취가 진행된 전체 56일 중 7일 정도가 비가 내렸으며 벤젠과 톨루엔의 자료들에 대해 강우기간과 그렇지 않은 기간으로 나누어 두 그룹간의 평균치의 차이를 검정한 결과 상호 유의적인 차이가 없는 것으로 나타났다. 또한 운량이 많을수록 대기는 안정화되고 일사량이 줄어 광분해를 통한 소멸량이 적게되므로 VOC 농도는 상대적으로 증가하는 것으로 나타났다.

#### 4. 결 론

본 연구의 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

첫째, 측정대상 VOC 중 톨루엔이 가장 높은 농도로 나타났으며, 발암성인 벤젠의 경우 전체 농도범위는 0.3~5.8 ppb로 나타났으며, 연평균농도는 1.7 ppb로 나타났으며 이 수준은 영국과 일본의 대기환경기준치를 약 2배 정도 초과하는 비교적 높은 수준임을 알 수 있다. 전반적인 VOC의 농도 분포는 그다지 뚜렷한 계절 유형을 나타내지는 않으며, 항목에 따라 계절변동 양상이 서로 다르게 나타났다. 따라서 VOC의 경우 다양한 배출원에서의 서로 다른 배출강도 및 대기 중에서의 광화학 반응성, 국지 기상요인 등 매우 복잡한 요인에 따라 농도가 결정되고 있어 다른 1차 대기오염물질에 비해 그 거동양상을 파악하기가 어려운 오염물질임을 알 수 있다.

둘째, 도심지 지표면 대기 중 VOC 농도의 하루중 변동양상은 주로 오전 8~10시 사이에 최대를 나타내고 오후 2~4시 사이에는 감소하였다가 다시 저녁 시간대인 8시 경에 농도가 증가하는 양상을 보이고 있다. 교통량이 많은 오후시간대에 VOC 농도는 오히려 감소하는 것으로 나타난 이유는 이 시간대가 하루 중 대기혼합층이 가장 높게 발달할 뿐만 아니라 일사량 역시 가장 많을 때이므로 VOC의

대기 중 희석과 반응을 통한 소멸과정 등과 관련지을 수 있다.

셋째, 주중과 일요일의 VOC 농도 수준은 거의 차이가 없는 것으로 나타났으며, 주중과 일요일의 VOC 농도는 톨루엔과 스티렌을 제외하고는 교통량의 차이를 비교적 잘 반영하고 있는 것으로 나타나고 있어 자동차 관련 VOC 배출량이 이 지역의 대기 중 VOC 농도결정에 가장 주된 영향인자임을 알 수 있다. 또한 톨루엔, 자일렌 등의 농도가 자동차 배기가스만의 영향이 있는 경우보다는 상대적으로 높아 도로변의 주요 오염원은 자동차의 영향이외에 다른 오염원이 존재하는 것을 확인할 수 있었다.

넷째, VOC 농도 상호간의 상관계수는 벤젠과 트리메틸벤젠류는 중정도의 상관성을 보인 반면에 에틸벤젠과 자일렌류는 매우 높은 상관성을 나타내었다. 톨루엔의 경우 어느 특정 그룹에 치우침 없이 중정도의 상관성을 나타내는 특이함을 보였는데, 이로 미루어 톨루엔의 주된 배출원은 다른 VOC 보다 복잡한 다양한 것으로 파악된다. VOC와 기상인자와의 상관성은 풍속, 일사량, 일조시간과는 대부분의 상관을 나타내었으며, 일반적으로 VOC의 분자량이 클수록 온도와 양의 상관성을 나타내 휘발로 인한 배출량이 증가함을 알 수 있다. 한편, 강우에 의한 VOC의 세정효과는 크지 않은 것으로 파악되었으며, 또한 운량이 많을수록 대기는 안정화되고 일사량이 줄어 광분해를 통한 소멸량이 적게되므로 VOC 농도는 상대적으로 증가하는 것으로 나타났다.

마지막으로, 본 연구에서 측정된 VOC 농도자료들은 정규분포를 벗어나는 유형을 나타내었으며 VOC 자료 집단의 대표치로는 소수의 고농도 자료의 영향을 크게 받을 수 있는 산술평균값 보다는 중앙값을 대표치로 사용하는 것이 타당할 것으로 사료된다.

## 사 사

이 논문은 1999년도 한국학술진흥재단의 연구비에 의하여 지원되었음(KRF-99-E00435).

## 참 고 문 헌

- 나광삼, 김용표, 진현철, 문길주 (1998) 울산 대기 중 입자상, 기체상 물질의 수용성 이온 성분과 휘발성 유기화합물의 농도, 한국대기보전학회지, 14(4), 281-292.
- 나광삼, 김용표 (1999) 서울 대기에서 방향족 탄화수소의 계절적 농도 특성, 한국대기환경학회 춘계학술대회논문집, 214-215.
- 대구광역시 (2001) 대기환경규제지역지정에 따른 실천계획 2차 중간보고서, 525p.
- 백성욱, 김기현 (1998) 영국 대기환경관리의 최근 동향, 한국대기보전학회지, 14(3), 251-260.
- 백성욱, 김영민, 황승만 (1998) 고속도로 터널내부 공기 중 휘발성 유기화합물의 농도 측정, 한국대기보전학회지, 14(1), 73-77.
- 백성욱, 황승만, 박상곤, 전선주, 김병주, 허귀석 (1999) 흡착포집 및 열탈착/GC분석에 의한 공기 중 휘발성 유기화합물의 측정방법론 평가, 한국대기환경학회지, 15(2), 121-138.
- 백성욱 (2000) 특정대기유해물질의 대기오염실태조사연구, 환경부 보고서, 155 p.
- 허귀석, 김달호, 전선주, 전준민 (1999) 광양만 지역 대기 중 휘발성 유기화합물 측정, 한국대기환경학회, 춘계학술대회 논문집, 300-301.
- 홍민선, 김순태, 허귀석 (1999) 여름철 휘발성 유기물질 배경농도 측정, 한국대기환경학회 추계학술대회 논문집, 87-88.
- 佐佐木裕价 (1998) 有害大氣汚染物質對策をめぐる最近の動向, 資源環境對策, 34(12).
- 若松伸司 (1998) 都市域におけるVOCの動態解明と大氣環境質に及ぼす影響評價, 國立環境研究所ニュース, 17(5).
- Scheff, P.A., R.A. Wadden, B.A. Bates, and P.F. Aronian (1989) Source fingerprints for receptor modeling, *Journal of Air & Waste Management Association*, 39, 469.
- Woolfenden, E. (1997) Monitoring VOCs in air using sorbent tubes Followed by thermal desorption-capillary GC Analysis: summary of data and practical guidelines, *JAWMA*, 47, 20-36.
- USEPA (1997) Compendium of methods TO-17 Determination of Toxic Organic Compounds in Ambient air, 2nd Ed., EPA U.S.A. 1-51.
- WHO (2000) Guidelines for Air Quality, WHO, Geneva, 190p.