

발생원별에 따른 PAHs 배출특성

PAHs Source Fingerprints for Municipal Incinerator, Motor Vehicle Fuels and Industrial Boilers Emission

박찬구* · 윤중섭 · 김민영 · 손종열¹⁾ · 모세영²⁾

서울시보건환경연구원

¹⁾고려대학교 보건대학 환경위생과

²⁾충북대학교 환경공학과

(2004년 1월 30일 접수, 2004년 5월 10일 채택)

Chan-Koo Park*, Joong-Sup Yun, Min-Young Kim, Jong-Ryeul Sohn¹⁾ and Sae-Young Mo²⁾

Seoul Metropolitan Government Research Institute of Public Health and Environment,

¹⁾Department of Environmental Sanitation College of Health Science Korea University,

²⁾Department of Environmental Engineering, Chungbuk University,

(Received 30 January 2004, accepted 10 May 2004)

Abstract

The results of individual PAH source profiles that can be applied to receptor model are as follows. The sum of 16 PAH concentrations was 391.41 ng/Sm³ in a tunnel. Phenanthrene was the most abundant compound among 16 PAH, and then pyrene, fluoranthene, anthracene, and naphthalene can be seen in elevated contents. 11,056.61 ng/Sm³ of 16 PAH concentrations in BC oil boiler was two times higher than 6,582.57 ng/Sm³ of those in LNG boiler. Naphthalene was the most abundant compound in both facilities. Phenanthrene, anthracene, and acenaphthylene were the second dominant compound group in order from both facilities. BC oil boiler had relatively high concentration of pyrene compared to LNG boiler that had high concentration of fluorene and did not detect pyrene. The sum of 16 PAH concentrations emitted from MSW incinerators after APCD (air pollution control device) was three times higher than those from MSW incinerators before APCD. However, the concentrations of more than 4-ring PAH compounds (e.g., benzo (a)anthracene) before APCD were higher than those after APCD. This fact implies that PAHs generated by combustion process are eliminated in APCD and they are continuously produced in stack or atmosphere by PAHs precursors.

Key words : PAHs, Source profile, Receptor model, Mobile source, Stationary source

1. 서 론

PAHs의 생성은 화석연료, 더 넓게는 탄소와 수소로

구성된 물질이 고온에서 열분해 되는 과정 또는 불완전 연소과정에서 주로 발생되며, 산불이나 화산폭발과 같은 자연재해 보다는 인간의 활동에 기인되어 대부분 생성된다고 알려지고 있다 (IARC 1983; Badger, 1962).

도시 대기중의 PAHs 농도는 다양한 요인들에 의

* Corresponding author

Tel : +82-(0)2-570-3356. E-mail : pegksy@yahoo.co.kr

해서 결정되는데 이러한 요인으로 가정난방, 산업활동 (coal tar 생산공정 등), 쓰레기 소각, 목재 연소, 흡연 등과 같은 고정 배출원과 자동차로 대표되는 이동 배출원이 주요한 요인으로 알려지고 있다 (Arey, J *et al.*, 1986; USNAS, 1983). 이러한 직접적인 요인 외에도 인접지역에서의 유입과 월경현상과 같이 국경을 초월한 오염물질의 이동(장거리 이동)에 의해서도 영향을 받는다고 알려지고 있다 (Macpherson *et al.*, 1995; Kato *et al.*, 1992). 이런 다양한 원인에 기인되는 도시대기중의 PAHs 농도를 관리하기 위해서는 먼저 PAHs의 오염특성을 정확히 평가하여야 하며, 이를 위해서는 각 배출원에서 발생하는 PAHs에 대한 정량적인 평가와 더불어 PAHs의 물리·화학적 특성 및 대기 중에서의 거동, 도시의 지리적 특성, 도시화의 진행 정도, 국지적인 기상상태 그리고 기후 등과 같은 다양한 요인이 고려대상이 된다. 또한 PAHs와 같은 반 휘발성 유기화합물은 각종 발생원에서 배출된 후 대기 중에서 그 분자량과 기온에 따라 증기/입자상의 상 분배가 이루어지며, 대기 중에서 광분해 되거나 산화되기 때문에 이러한 고려도 필요하다고 알려지고 있다 (U.S. EPA, 1995; Harper *et al.*, 1983). 대기 중 PAHs 농도를 이해하기 위해서는 이런 다양한 변수들의 관련성을 정량적으로 평가할 필요성이 있다고 보고는 되고 있으나 (Arey, J *et al.*, 1989; Pitts, 1987), 이러한 모든 점들을 고려하여 배출원에서 발생된 PAHs가 대기중에서 어떤 영향을 미치는지에 대한 자료가 실험실 규모에서 일부 수행된 연구들 (Harvey, 1991; Marcus, 1985)을 제외하고는 전무한 상태인 점을 고려한다면, 이런 모든 요인들을 고려한 배출원과 대기중의 PAHs 농도와의

관계를 파악하기는 현실적으로는 극히 어려운 일이다. 최근 들어 일부학자 들에게서 이런 다양한 요인들 중에서 각 배출원에서 발생하는 PAHs에 대한 배출특성 (source profile, emission factor)과 이의 영향을 받는 대기중 농도와의 사이에서 수용모델 (receptor model) 이론을 적용하게 되면, 각 발생원에서 배출된 PAHs가 대기 중 PAHs 농도에 미치는 기여도 추정이 가능하다는 주장이 제기되고 있다 (Hsi-Hsien, 1998; McKee *et al.*, 1990; Daisey *et al.*, 1989; Daisey *et al.*, 1985).

본 연구에서는 서울시에 존재하는 각 PAHs 발생원들이 서울시 대기중 PAHs 농도에 미치는 영향을 파악하는데 (수용모델 적용) 필요한 가장 기본적이며 필수적인 Source profile을 설정하고자 하였다.

2. 실험방법

2.1 배출원 선정

도시 대기에 영향을 주는 PAHs 배출원은 매우 다양하다. 그러나 이러한 배출원 들에서 배출되는 PAHs 배출특성에 대한 자료는 매우 한정되어 있으며, 또한 이 자료들조차도 일부 국가로 제한되어 있다. 이 분야에 대해 비교적 잘 정리된 자료로는 EPA에서 각 발생원들의 PAHs 배출계수에 대한 조사 (U.S. EPA, 1995), Suess가 가정 난방 연료별에 따른 PAHs 배출량에 대한 조사 (Suess, 1976), Ramdahl 등이 미국 내의 PAHs 총 발생량의 21~25%는 자동차 배기가스에 기인되며, 특히 대도시와 그 주변지역에서는 차량에 의한 영향은 다른 지역에 비하여 더욱

Table 1. Consumption variation of fossil fuel by year.

	Coal ton	Petroleum 1,000 barrel	LNG 1,000 m ³	EP*	
				Generation MWh	Consumption MWh
1991	4,792,495	64,053	736,740	2,286,105	17,060,163
1992	3,443,616	78,861	920,849	2,264,066	18,370,162
1993	2,338,778	90,259	1,304,487	1,704,841	19,870,468
1994	1,332,036	67,966	1,680,000	1,868,549	22,253,595
1995	778,924	73,414	1,906,000	1,755,219	23,565,808
1996	452,706	90,123	2,161,978	1,763,186	25,686,055
1998	254,538	84,344	2,632,943	865,343	26,161,714
2000	226,358	66,664	3,030,833	1,059,414	31,395,005

Source: Statistical yearbook Seoul (1992~2001)

EP* : Electric Power

절대적이라고 밝힌 자료를 들 수 있다(Ramdahl *et al.*, 1983). 그러나 국내에서는 이러한 배출원 들에 대한 조사 자료를 찾아볼 수 없어 본 연구에서는 PAHs 주요 배출원을 선정하고자 국외에서 연구된 자료들(U.S. EPA, 1995; Nasrin *et al.*, 1995; Nasrin *et al.*, 1994; Roger and Hang, 1994)과 서울시에서 연간 사용되는 연료사용량(PAHs인위적 원인에 의한 발생은 주로 화석연료인 석탄, 석유의 불완전연소에 기인)을 참조하여 결정하고자 하였다. 표 1은 1991년부터 2000년까지 10년간 서울시에서 사용된 연료량을 그 종류별로 구분하여 나타내었다.

표 1에서 나타난 석탄의 소비량은 년차적으로 감소되는 추세로 1991년에 비하여 2000년도에는 그 사용량이 1/20 이하였다. 이런 점을 고려한다면 석탄 연소과정에서 발생하는 PAHs가 대기중 농도에 미치는 영향은 현재 그리 크지 않으며, 장래에는 더욱 감소할 것으로 추정된다. 석유의 소비는 10년간 다른 에너지원에 비하여 사용량이 큰 변동 없이 안정적인 양을 알 수 있다. 전력 소비량은 같은 기간에 약 2배 정도 사용량은 증가되었으나, 서울시에서 생산되는 전력량은 그 절반수준으로 전력생산을 위한 화석연료(석탄, 석유) 사용에 따른 대기중의 영향은 크지 않을 것으로 생각된다. 에너지원 중에서 도시가스 소비는 매년 그 증가폭이 커서 10년 동안에 4배가량 소비량이 급증함을 알 수 있다. 이런 점들을 고려하여 보면 서울시의 에너지 소비 패턴은 석탄사용량의 감소분을 청정연료인 전력과 도시가스가 대체하고 있음을 알 수 있었다. 이러한 점들을 고려하여 다음

과 같은 대상을 선정하였다.

석유소비의 상당량을 사용하고 있는 이동오염원을 대표하는 자동차 배기가스의 영향을 알아보기 위하여 자동차 전용 터널을 선정하였다. 고정 오염원의 선정은 대기중 PAHs 농도에 기여도가 크며 단위 배출량이 큰 소각시설(2지점)과, 산업활동 시설 중 도시가스(liquefied natural gas, 이하 LNG)와 중질유(heavy oil, 이하 B-C oil)를 사용하는 보일러 시설을 선정하였다. 그러나 난방과 취사를 위하여 다양한 에너지원을 사용하며, 특히 LNG 소비량의 상당량을 차지하고 있어 대기중 기여도가 클 것으로 예상되는 가정배출원(Suess가 조사한 자료에 따르면 대기중으로 배출되는 PAHs량의 약 30~50% 정도는 가정에서 난방과 취사에 필요한 화석연료와 목재 등의 사용에 의해 발생된다고 보고한바 있다(Suess, 1976)). 다른 배출원에 비해서 그 절대량은 큰 반면 단위 당 발생량은 다른 발생원들에 비하여 극히 작아 시료채취와 분석에 어려움이 많아 제외시켰다. 각 배출원의 일반적인 자료(정보)는 표 2에 나타내었다.

2.2 시료 채취

PAHs와 같이 상온에서 가스/입자상의 두 가지 형태의 상 분포로 존재하는 전형적인 준 휘발성 유기화합물질들을 대상으로 한 시료의 채취는 기존의 고용량 샘플러 혹은 저 용량 샘플러를 사용할 경우 가스상 시료에 관한 정확한 자료를 얻을 수 없게 된다. 따라서 터널 내에서의 입자상과 가스상 PAHs의 동시 포집을 위해서 중 용량 공기채취기(Middle Volume

Table 2. Sampling information for the emission sources.

	Incinerator 1	Incinerator 2	Boiler 1	Boiler 2	Tunnel 1	Tunnel 2	Atmosphere
Sampling date			2000/03/20~2000/04/25				
Feedstock	MSW 500 ton/day	MSW 400 ton/day × 2	B-C oil 4 ton/hr	LNG 15 ton/hr	-	-	-
APCD ^a	Bag house	Ep ^b	Cyclone	MC ^c	-	-	-
Flow rate of exhaust (m ³ /hr)	33,000	31,700	4,620	12,325	-	-	-
Exhaust velocity (m/s)	13	15.54	3.65	4.21	-	-	-
Exhaust temperature (°C)	185	215	222	132	11.2	10.8	5~15
Humidity (%)	20.6	24.5	10.8	9.19	45	44.5	32~89
Stack diameter (m)	1.4	2.01	1.2	1.7	-	-	-
Stack height (m)	150	150	27	30	-	-	-
TPM ^d (mg/Sm ³)	5.5	3.8	60.8	1.7	0.69	0.89	0.1~0.5

^aAir pollution control device ^bElectrostatic precipitator ^cMulti cyclone ^dTotal particulate matter

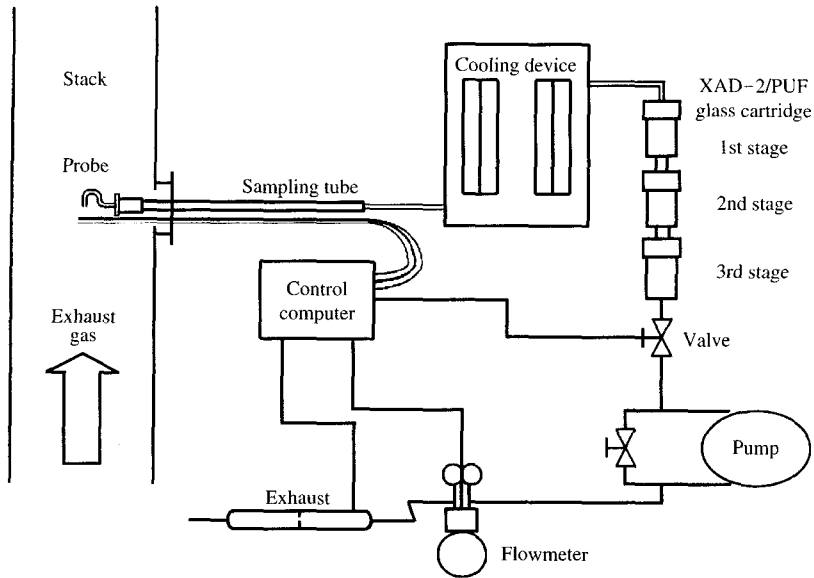


Fig. 1. PAHs stack sampling system.

Sampler, Grasyby Andersen GMW PS-1, U.S.A.)를 사용하였다. 기체상 PAHs 시료 채취를 위해서는 수 제작된 유리칼럼 (ID : 6 cm × L : 9 cm)안에 polyurethane foam (PUF)을 사이에 두고 약 50g의 XAD-2(Sigma, 20/60 mesh) 수지를 가운데 충전 후 사용하였다. 이 방법을 사용하여 시료 채취를 하게 되면 16종 PAHs 중에서 가장 휘발성이 강한 naphthalene도 99%까지 채취가 가능하다고 알려지고 있다 (Khalili, 1992). 이 흡착칼럼의 입구 부분에는 먼지에 흡착된 PAHs를 채취하기 위해 석영섬유여지 (Whatman QMA, 4")를 장착하였다. 필터상에서 공기시료가 통과하는 속도는 표준 하이볼륨 샘플러를 이용할 경우 필터상에서 공기시료가 통과하는 여과 속도인 약 2.25 cm/sec와 같은 수준으로 유지하도록 하기 위하여, 채취유량을 180 l/min으로 조정하여, 시료 당 23~24시간 연속 채취하였다.

산업체와 소각장에서의 시료채취는 CAE (clean air express) isokinetic stack sampling system 장비를 사용하여, 입자상 시료는 원통여지 (thimble filter: 88R 25×90 Toyo Roshi Kaisha, Ltd.)에, 가스상 시료는 XAD-2와 PUF에 흡착되도록 하였다. 배출구 (stack) 측정공의 배출가스 유속은 연돌의 종류에 따라 8.7

~12.5 m/sec 범위를 나타내었다. 시료채취는 등속흡입 상태 (약 10 l/min)로 5~6시간 동안 3~4 m³ 정도의 시료를 채취하였다. 이 샘플러의 형상과 그 특징에 대해서는 그림 1에 도시하였다. 사용된 XAD-2 수지, PUF 그리고 thimble filter는 사용 전에 속시렛 장치를 이용하여 싸이클로렉산, 메틸렌클로라이드 및 메탄올로 연속 순환시켜 흡착되어 있을 수 있는 불순물을 제거한 후 이를 충전관에 채운 뒤 느린 속도의 질소가스 흐름 하에서 4~6시간동안 처리 (Conditioning)하여 남아있는 용매를 완전 건조 시킨 후 사용 전 까지 알루미늄 호일로 밀봉하여 보관하였다가 사용하였다.

채취된 시료중의 PAHs는 온도, 습도, 빛에 모두 영향을 받으며, 특히 온도에 민감하여 채취 직후 -79°C에 보관되었을 때 가장 손실이 적은 것으로 보고된 바 있다 (Back, 1988). 따라서 채취가 끝난 시료는 가능한 곧 바로 분석을 하였으며, 만약 분석이 지연될 시에는 알루미늄 호일로 밀봉 후 -70°C 상태로 보관하였다.

2. 3 분석대상물질 및 분석방법

PAHs가 인체에 야기하는 변이원성 및 발암의 가

능성 등에 대해서는 EPA, IARC (International Agency for Research on Cancer), NTP (National Toxicology Program), WWF (World Wildlife Fund), EU 등의 국가나 기관 등에서 이미 정의를 내린 바 있다. 본 연구에서는 1,896개의 이성체가 존재한다고 알려진 (Zander, 1983) PAHs 중 EPA에서 환경학적으로 중요하며, 인체에 위해도가 크다고 알려진 16종을 선정하였다.

시료 분석은 Hewlett Packard사의 HP 6890 series GC와 HP 5973 Mass Selective Detector가 직렬로 연결된 GC/MSD에 HP 6890 auto injector 및 controller가 연결된 시스템을 사용하였다. 필터에 흡착된 PAHs 추출을 위하여 사용된 가속용매추출장치는 Dionex사의 ASE 200 (Accelerated Solvent Extractor 200)을 사용하였으며, 시료농축은 Buchi사의 회전 농축기와 Organomation Associates 사의 질소농축기를 사용하였다. 정제에 사용된 실리카겔 (Merck KgaA, Germany)은 60~230 mesh로 130°C에서 18시간 활성화시킨 뒤 실험하기 전 데시케이터에서 30분간 방냉 후 사용하였다. 석영섬유여지 및 직·간접적으로 실험에 영향을 미칠 수 있는 기구와 초자는 모두 400°C에서 5시간 이상 항량 후 사용하였다 (EPA-TO 13A). 또한 실험에 사용된 모든 시약과 추출용매는 잔농(300)급 이상을 사용하여, 불순물이나 오염에 의한 측정오차를 최대한 감소시켰다.

필터에 흡착된 시료에서 PAHs 추출은 추출효율과 재현성에 있어서 타 방법에 비하여 손색이 없으며, 적은 양의 용매사용, 짧은 추출시간 등의 장점을 가진 가속용매추출장치 방식에 노말헥산을 용매로 한 10% (v/v) 디에칠 에테르용액 (10% diethyle ether in n-hexane (v/v))을 사용하였으며 (박찬구 등, 2000), 또한 PUF에 대해서도 같은 방법을 적용하였다. 그러나 XAD-2 수지는 그 특성상(분말형태) 썩시렛 방식만 가능하였으며, 추출에 사용된 용매는 메칠렌클로라이드를 사용하였다.

2. 4 분석조건 및 정도관리

PAHs를 분석하기 위하여 터널, 산업체 그리고 소각장에서 채취된 시료에 치환된 정량용 내부 표준물질 4종 acenaphthene-d₁₀, chrysene-d₁₂, phenanthrene-d₁₀, perylene-d₁₂ (U.S.A. Supelco, EPA 525 PAHs

Internal Std. Mix. 48242)을 첨가하여 실험을 하였다. PAHs 분리에 사용한 칼럼은 비극성이며 대기환경 중 준 휘발성 유기화합물의 분석에 적합하도록 고안된 PTE-5™ (30m length, 0.32mm I.D, 0.25µm film thickness)을 사용하였다. 운반기체 (carrier gas)는 헬륨가스를 사용하였고, 유속은 1.0 ml/min을 유지하였다. 시료주입방법은 분할 주입법 (split mode, split ratio : 1/10)을 사용하였다. 최적분리조건을 설정하기 위하여 16종의 PAHs가 각 10 µg/ml의 농도로 들어 있는 메칠렌클로라이드 혼합용액 1 µl를 GC/MSD (scan mode)에 주입하여 구하였다. 이러한 조건에서 각 PAHs의 질량스펙트럼을 얻은 후 각각의 PAHs에 따라 분자량 이온과 특성이온을 선택하였다. PAHs는 그 구조에서 예측할 수 있듯이 extended π-electron structure를 가지고 있어, 구조적 안정성이 매우 크다. 따라서 질량스펙트럼을 살펴보면 대부분 분자이온 [M]⁺가 가장 크게 나타내며 [M]²⁺, [M-1]⁺, [M-2]⁺ 이온의 순서로 나타난다. 이를 이용하여 SIM (Selected Ion Monitoring) 방법과 macro program을 작성하였다. 이 결과와 기기 분석 조건은 기 연구된 논문에서 이미 제시한바 있다 (박찬구 등, 2001). 분석이 끝난 시료의 정량은 각 농도 단계 별 상대반응계수 (relative response factor : RRF)를 이용한 내부표준법으로 정량하였다. 16종의 PAHs와 그에 상응하는 내부표준물질은 EPA TO-13A에 따랐다. 시료의 정량 확인에 필요한 검량선을 작성하고자 GC/MS에 주입되는 양이 0.02, 0.1, 1, 2, 5, 10 ng이 되도록 6단계의 시료를 만들어 실험한 결과, 각 PAHs의 직선성은 r²가 0.99 이상을 유지하는 것으로 나타났다. 분석기기의 검출한계 (instrumental detection limit : IDL)는 16종의 PAHs 모두에서 10 pg (GC/MS 주입량)에서 S/N (signal to noise) 비 5 이상이었다. 정량한계 (method detection limit : MDL)는 일반적으로 S/N 비 10 이상으로 간주되고 있다. 본 실험에서는 치환된 정량용 내부 표준물질 4종을 200 pg씩 실제 시료 (5회 반복)에 주입한 후 분석하였을 때, S/N 비는 80 (acenaphthene-d₁₀)에서 160 (chrysene-d₁₂) 정도이었으며, 이때 각 물질의 상대표준편차는 10% 이하로 나타났다. 이 수준을 본 실험의 정량한계로 설정하였다. 이는 대기 중 PAHs 농도가 0.01 ng/m³ 이상 존재할 때 분석할 수 있는 수준이다.

3. 결과 및 고찰

3.1 이동오염원의 PAHs 배출특성

도심지역 대기중 PAHs 농도에 많은 영향을 주는 자동차 배기가스의 영향을 알아보기 위한 방법은 직접 차량의 배기관에서 오염물질을 측정하는 방법(Dynamometer testing)과 자동차 전용 터널에서 시료를 채취하여 분석하는 방법(Tunnel testing) 두 가지로 나눌 수 있다. 자동차 배기관에서 직접 측정하는 방법은 대기 중에서 반응성이 큰 유기화합물질일 경우 차량의 종류에 따라 다양하게 배출되는 오염물질의 배출특성(Profile)을 손쉽게 파악할 수 있으나, 외부공기와의 접촉을 통해 대기 중에서 일어나는 물리·화학적 반응의 결과는 파악이 불가능하다(Hopke, 1991). 터널에서의 측정은 다양한 차량에서 배출되는 오염물질의 배출특성이 혼재 되어 나타나는 단점이 있으나, 실제 운전조건과 대기온도에서 배출되는 형태의 파악이 가능하게 된다. 또한 터널 내에 차량이 외의 다른 배출원이 존재하지 않으면 오염물질이 차량에 의해 배출된 직후 대기 중 다른 물질들과의 반응과 응축 등의 화학적 혹은 물리적인 반응을 그대로 시뮬레이션 할 수 있다는 측면에서 많은 연구가들에 의해서 중요하게 다루어지고 있다(Hopke, 1991;

Bruce *et al.*, 1989). 본 연구에서는 대기 중 PAHs 농도에 영향을 주는 이동오염원의 PAHs 배출특성을 파악하기 위하여 서울시내에 위치하며 자동차 통행량이 많고, 동력을 이용한 환기방식을 채택한 자동차 전용터널 2개소를 선택하였다. 각각의 터널내부에서 5~7회에 걸쳐 PUF가 장착된 중 용량 공기 채취기(Medium Volume Sampler)를 사용하여 시료를 채취하였다. 시료채취기간 중의 자동차 통행량은 평균 77,300 /day 이었으며, 가솔린 차량이 약 40,300대 디젤차량이 약 37,000대로 나타났다. 차량사고 등 비정상적인 상태에서 측정된 자료를 제외하면, 측정된 두 지점에서의 물질들 간의 농도 차이가 크지 않았으며 (SD = ±18.7%) 터널 내의 16종 PAHs 총 농도는 400 ng/m³ 수준이었다. 본 연구결과와 비교할만한 국내에서 조사한 자료가 없어, 국외에서 조사한 자료들과 비교한 결과를 정리하여 표 3에 나타내었다. 1993년 Smith가 영국(U.K.) Queens way road 터널에서 조사한 1,100 ng/m³ (Smith and Harrison, 1996), Bruce가 1986년에 미국 Harbor tunnel에서의 조사결과 10종 ΣPAHs는 130 ng/m³ (Bruce *et al.*, 1989), Nasrin 등이 1990년부터 1992년에 걸쳐 조사한 시카고 지역의 5개 터널의 평균농도 10,000 ng/m³ (Nasrin *et al.*, 1995) 등과 비교하면 총 농도면에서 큰 차이가 나타나고 있다. 특히 Nasrin이 조사한 naphthalene의 농도

Table 3. Comparison of PAHs concentrations obtained in world-wide road tunnel studies.

PAHs EPA No.	Compound	Seoul ^a ng/m ³	Queensway ^b ng/m ³	Chicago ^c ng/m ³	Harbor Tunnel ^d ng/m ³
55	Naphthalene	23.21 ± 2.13	117	8030	ND
77	Acenaphthylene	2.28 ± 1.14	95.2	445	ND
1	Acenaphthene	3.81 ± 1.11	114	168	ND
80	Fluorene	43.90 ± 17.83	167	406	ND
81	Phenanthrene	101.27 ± 16.89	333	300	2.9
78	Anthracene	28.58 ± 7.21	51.1	177	13.9
39	Fluoranthene	69.13 ± 18.43	47.5	117	20
84	Pyrene	81.49 ± 18.38	55.3	193	27
72	Benzo (a) anthracene	12.46 ± 2.66	14.0	90.2	7.6
76	Chrysene	13.54 ± 3.23	25.8	77.9	12.0
74	Benzo (b) fluoranthene	3.59 ± 0.60	11.6	43.6	ND
75	Benzo (k) fluoranthene	2.34 ± 0.57	5.40	41.2	ND
73	Benzo (a) pyrene	2.05 ± 0.61	12.7	62.6	5.8
79	Benzo (g,h,i) perylene	1.37 ± 0.43	35.2	17.0	8.0
82	Dibenz (a,h) anthracene	0.05 ± 0.04	4.38	14.7	ND
83	Indeno (1,2,3-cd) pyrene	2.28 ± 0.53	21.5	20.0	4.6

ND : represent not detemined; Seoul^a : This study (Spring, 2000); Queensway^b : Smith *et al.* (1996)(Annual average 1993); Chicago^c : Nasrin *et al.* (1995)(Average of 5 site, 1992); Harbor Tunnel^d : Bruce *et al.* (1989)(1986 Winter).

8,000 ng/m³은 위의 자료들 외에도 IARC (IARC, 1983), EPA (U.S. EPA, 1998) 등에서 조사된 결과들과도 10배 이상의 차이가 나타나고 있다. 터널 내의 naphthalene의 농도가 8,000 ng/m³은 각 터널들의 구조, 길이, 차량종류와 통행량, 차량의 연료성분 등 여러 원인에 기인될 수도 있으나 이해하기 어려운 부분이었다. 그러나 Nasrin 등이 조사한 연구결과와 본 연구결과는 naphthalene을 제외하면, 총 농도면에서는 차이가 나지만, 각 물질들 간의 구성비에서는 유사한 경향을 나타내었다. 16종 PAHs 전체 농도는 본 연구결과가 다른 터널과 비교 시 농도가 비교적 낮은 경향을 나타내는데, 이는 터널 설계방식 차이에 기인된 것으로 생각되었다. 즉 본 조사의 대상이 된 터널이 다른 터널에 비하여 비교적 최근에 건설되어 강제 환기방식과 일방통행방식을 채택하여 외기와의 순환이 다른 터널에 비하여 원활히 진행된 결과라 생각되었다. 터널 내의 각 물질들의 농도는 phenanthrene이 101.27ng/m³로 가장 높은 농도를 나타내었으며, pyrene, fluoranthene, anthracene, naphthalene이 비교적 다른 물질에 비하여 고농도를 나타내었다. 이

러한 결과는 Smith, EPA, IARC 등이 조사한 결과와 매우 흡사한 경향을 나타내고 있어, 본 연구에서 도출된 자료를 서울시 대기중 PAHs를 관리하기 위한 Modeling 개발 시 이동오염원 (diesel and gasoline engines of mobile sources)의 농도 배출특성 (Source Profile)으로 사용하여도 큰 무리는 따르지 않으리라 생각되나, 추후 장기간에 걸쳐 관측된 자료가 생산된다면 좀더 정확한 결과를 얻을 수 있을 것으로 판단되었다. 그림 2는 터널 내부에서 시료를 채취하여 분석한 GC/MS의 크로마토그램이다.

3. 2 고정 발생원에서의 PAHs 배출특성

이동오염원 (mobile source)에 관련된 연구 (Rodert *et al.*, 1997; Lee *et al.*, 1995; Paul *et al.*, 1995; Westerholm *et al.*, 1992; Ronald *et al.*, 1990; Pedersen *et al.*, 1980; Yamamura *et al.*, 1979)는 비교적 많은 연구가 이루어지고 있으나, 고정 발생원 (stationary source)에 초점을 맞춘 연구는 그 수가 제한적이다. 이러한 연구들도 대부분이 산업 또는 도시쓰레기 폐기물소각장에서 발생하는 PAHs에 관련된 연구들이

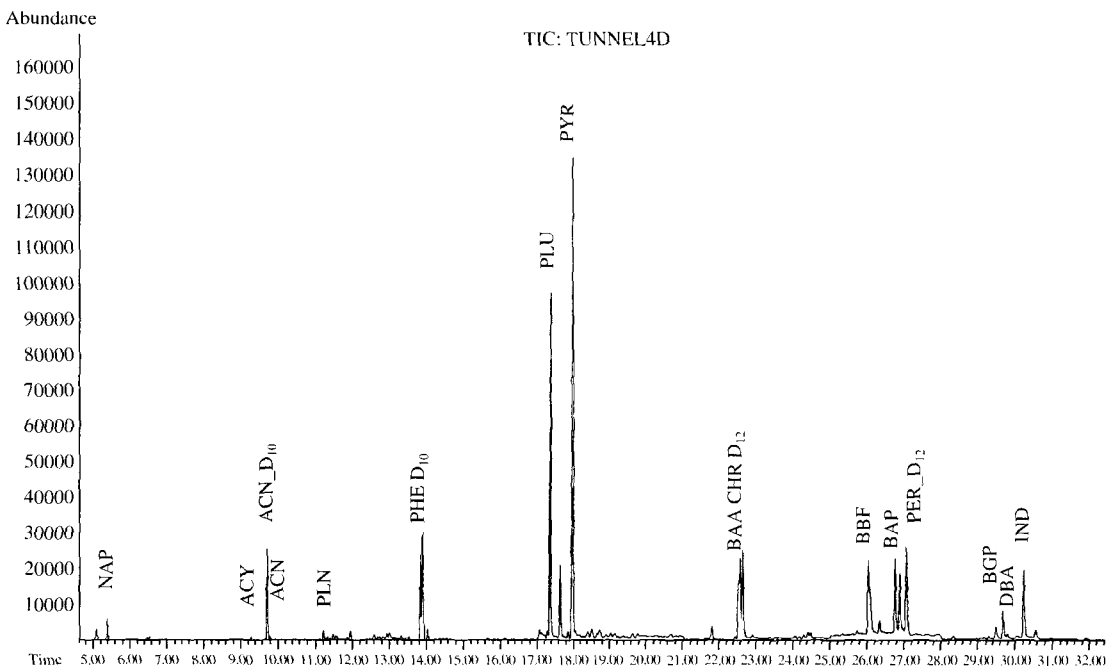


Fig. 2. PAHs chromatogram of air in tunnel using GC/MS.

Table 4. Source composition of B-C fule emission.

PAHs EPA No.	Compound	Filter conc. ng/m ³	PUF conc. ng/m ³	Total conc. ng/m ³
55	Naphthalene	174.47 ± 30.29	9623.00 ± 1670.64	9797.47 ± 1700.93
77	Acenaphthylene	7.61 ± 0.53	162.86 ± 11.29	170.47 ± 11.82
1	Acenaphthene	0.03 ± 0.01	0.52 ± 0.18	0.56 ± 0.19
80	Fluorene	1.56 ± 0.64	3.87 ± 1.58	5.44 ± 2.22
81	Phenanthrene	173.30 ± 21.39	301.60 ± 37.22	474.90 ± 58.61
78	Anthracene	185.46 ± 21.17	224.77 ± 25.65	410.23 ± 46.82
39	Fluoranthene	0.04 ± 0.02	0.18 ± 0.09	0.22 ± 0.12
84	Pyrene	52.27 ± 12.42	86.97 ± 20.67	139.24 ± 33.09
72	Benzo (a) anthracene	0.77 ± 0.16	9.99 ± 2.12	10.76 ± 2.28
76	Chrysene	1.64 ± 0.43	0.08 ± 0.02	1.72 ± 0.45
74	Benzo (b) fluoranthene	1.18 ± 0.57	0.04 ± 0.02	1.22 ± 0.59
75	Benzo (k) fluoranthene	1.03 ± 0.24	0.16 ± 0.04	1.19 ± 0.28
73	Benzo (a) pyrene	1.04 ± 0.37	NA	1.05 ± 0.37
79	Benzo (g,h,i) perylene	1.41 ± 0.41	NA	1.41 ± 0.41
82	Dibenz (a,h) anthracene	0.22 ± 0.16	0.01 ± 0.01	0.23 ± 0.17
83	Indeno (1,2,3-cd) pyrene	40.49 ± 8.84	0.01 ± 0.00	40.50 ± 8.85

NA: means compound was not quantified

Table 5. Source composition of Liquefied Natural Gas Boiler emission.

PAHs EPA No.	Compound	Filter conc. ng/m ³	PUF conc. ng/m ³	Total conc. ng/m ³
55	Naphthalene	105.99 ± 12.42	5845.74 ± 685.26	5951.73 ± 697.68
77	Acenaphthylene	5.11 ± 0.41	109.44 ± 8.69	114.55 ± 9.10
1	Acenaphthene	0.02 ± 0.01	0.25 ± 0.14	0.26 ± 0.15
80	Fluorene	26.23 ± 5.40	64.98 ± 13.37	91.22 ± 18.77
81	Phenanthrene	74.52 ± 12.96	129.69 ± 22.56	204.21 ± 35.53
78	Anthracene	85.56 ± 15.60	103.69 ± 18.90	189.25 ± 34.50
39	Fluoranthene	0.03 ± 0.03	0.14 ± 0.11	0.17 ± 0.14
84	Pyrene	1.08 ± 0.29	1.79 ± 0.48	2.87 ± 0.77
72	Benzo (a) anthracene	0.68 ± 0.16	8.82 ± 2.07	9.50 ± 2.23
76	Chrysene	1.29 ± 0.50	0.06 ± 0.02	1.35 ± 0.53
74	Benzo (b) fluoranthene	1.25 ± 0.54	0.04 ± 0.02	1.29 ± 0.56
75	Benzo (k) fluoranthene	0.44 ± 0.09	0.07 ± 0.01	0.50 ± 0.10
73	Benzo (a) pyrene	0.54 ± 0.20	NA	0.54 ± 0.20
79	Benzo (g,h,i) perylene	0.70 ± 0.35	NA	0.70 ± 0.35
82	Dibenz (a,h) anthracene	0.04 ± 0.02	NA	0.04 ± 0.02
83	Indeno (1,2,3-cd) pyrene	14.38 ± 3.84	NA	14.39 ± 3.84

NA: means compound was not quantified

차지하고 있어, 산업공정에서 배출(연돌)되는 사례는 그 수가 극히 제한적이었다(Ingriid *et al.*, 1993; Kenji *et al.*, 1989; Renestad *et al.*, 1987; Colmsjo *et al.*, 1986; Griest *et al.*, 1986). 더욱이 국내에서는 이러한 자료를 찾을 수가 없어, 본 연구결과와 비교하기가 어려웠다.

산업체와 소각장에서 배출되는 PAHs 배출특성을 파악하기 위하여 CAE (clean air express) isokinetic

stack sampling system 장비를 사용하여, 입자상에 흡착되어 존재하는 PAHs는 원통여지에, 가스상으로 존재하는 PAHs는 XAD-2와 PUF를 사용하여 채취하였다. 각 측정 지점에서의 시료채취는 1일 간격으로 3회에 걸쳐 시행하였으며, 소각시설의 방지시설 전단부와 후단부에서는 동일한 날에 시료를 채취하였다. 소각시설에서 연료로 사용하는 MSW는 1개 구청에서 배출되는 것만을 사용하고, 또한 시료채취 기간이

Table 6. Source composition of Incinerator (through APCD) emission.

PAHs EPA No.	Compound	Filter conc. ng/m ³	PUF conc. ng/m ³	Total conc. ng/m ³
55	Naphthalene	187.22 ± 9.88	10326.35 ± 544.76	10513.57 ± 554.63
77	Acenaphthylene	5.41 ± 0.67	115.83 ± 14.34	121.24 ± 15.01
1	Acenaphthene	18.78 ± 4.87	288.78 ± 74.89	307.57 ± 79.76
80	Fluorene	31.01 ± 7.59	76.82 ± 18.81	107.82 ± 26.41
81	Phenanthrene	105.50 ± 14.09	183.62 ± 24.52	289.12 ± 38.60
78	Anthracene	109.23 ± 16.34	132.39 ± 19.80	241.62 ± 36.14
39	Fluoranthene	0.06 ± 0.01	0.25 ± 0.06	0.32 ± 0.08
84	Pyrene	22.87 ± 5.36	38.06 ± 8.91	60.93 ± 14.27
72	Benzo (a) anthracene	0.40 ± 0.20	5.19 ± 2.56	5.59 ± 2.75
76	Chrysene	1.19 ± 0.53	0.06 ± 0.03	1.25 ± 0.56
74	Benzo (b) fluoranthene	0.41 ± 0.12	0.01 ± 0.00	0.43 ± 0.12
75	Benzo (k) fluoranthene	0.64 ± 0.15	0.10 ± 0.02	0.74 ± 0.17
73	Benzo (a) pyrene	0.75 ± 0.30	NA	0.76 ± 0.30
79	Benzo (g,h,i) perylene	0.20 ± 0.12	NA	0.20 ± 0.12
82	Dibenz (a,h) anthracene	0.06 ± 0.02	NA	0.06 ± 0.02
83	Indeno (1,2,3-cd) pyrene	20.96 ± 3.40	0.01 ± 0.00	20.97 ± 3.40

NA: means compound was not quantified

짧아 (3일) MSW 조성과 연소조건은 비교적 일정한 상태를 유지하는 것으로 판단되었다.

3. 2. 1 B-C유를 연료로 사용하는 보일러의 PAHs 배출특성

B-C 연료를 사용하는 배출원에서는 방지시설로 사이클론을 사용하고 있으며, 배출된 16종 ΣPAHs 농도는 11,056.61 ng/Sm³이었다. 가장 많이 배출되는 물질은 naphthalene으로 전체 PAHs 배출량의 88.61%를 차지하였다. 다음으로 phenanthrene, anthracene, acenaphthylene, pyrene 등이 다른 물질들에 비해 비교적 높은 농도로 나타났으며, 고리 4개를 가진 pyrene을 제외하면 대부분 고리 3개 이하의 물질들이 주로 배출되는 특성을 나타내었다. 표 4는 이 결과를 나타내었다.

3. 2. 2 LNG를 연료로 사용하는 보일러의 PAHs 배출특성

LNG를 연료로 사용하는 보일러에서는 방지시설로 멀티 사이클론을 사용하고 있으며, PAHs 배출특성은 고리 2~3개 이하의 PAHs 화합물이 대부분 배출되고 있었다. 16종 ΣPAHs 농도는 B-C 유를 연료로 사용하는 보일러의 약 절반 수준인 6,582.57 ng/Sm³으로 나타났다. 이 결과는 표 5에 나타내었으며, 주로 배출되는 PAHs를 농도 순으로 나열하면 naphthalene, phenanthrene, anthracene, acenaphth-

ylene, fluorene 순으로 나타났다. 이 구성비는 B-C 연료에서 1.26%를 차지한 고리 4개인 pyrene이 거의 검출되지 않은 반면, 고리 3개인 fluorene의 양이 크게 증가된 특성을 나타내었다.

3. 2. 3 MSW를 연료로 사용하는 소각시설의 PAHs 배출특성

대기오염 방지시설 (air pollution control device : APCD) 통과 후 시료: 소각시설에서의 PAHs 배출특성을 파악하기 위하여 서울시 전체 소각시설 (263개소) 소각량 (501 ton/day)의 95% 이상 (476 ton/day)을 소각(서울시, 2001)하는 두 곳의 자원회수시설에서 배기가스를 채취하여 분석하였다. 두 지점의 16종 ΣPAHs 농도와 물질들 간 차지하는 백분율은 상대표준편차가 각각 12%, 17% 이내로 나타나 1개 지점의 결과만을 기여도 산정을 위한 자료로 사용하였으며, 이 결과를 표 6에 나타내었다. 선정된 지점에서의 대기오염 방지시설은 전기집진기, 습식세정탑, SCR 촉매탑을 직렬로 연결하여 사용하고 있었다. 선정된 시설에서 배출되는 ΣPAHs 농도는 조사된 배출원 중에서 가장 높은 농도인 11,672.19 ng/Sm³로 나타났으며, 가장 많이 배출된 물질은 총 배출량의 90% 이상을 차지한 naphthalene이었다. 다음으로 acenaphthene이 높은 농도를 나타내었는데, 이는 다른 고정 배출원들과 다른 특성을 나타내었다. 다음으로 비교적 높은 농도를 나

Table 7. Source composition of Incinerator (before APCD) emission.

PAHs EPA No.	Compound	Filter conc. ng/m ³	PUF conc. ng/m ³	Total conc. ng/m ³
55	Naphthalene	70.05 ± 6.72	3863.58 ± 370.85	3933.63 ± 377.57
77	Acenaphthylene	2.65 ± 0.97	56.78 ± 20.74	59.43 ± 21.71
1	Acenaphthene	0.81 ± 0.30	12.39 ± 4.68	13.20 ± 4.98
80	Fluorene	1.85 ± 0.85	4.59 ± 2.11	6.44 ± 2.96
81	Phenanthrene	51.58 ± 5.62	89.77 ± 9.78	141.35 ± 15.40
78	Anthracene	64.20 ± 8.56	77.80 ± 10.37	142.00 ± 18.93
39	Fluoranthene	0.19 ± 0.08	0.77 ± 0.31	0.96 ± 0.39
84	Pyrene	10.50 ± 3.23	17.47 ± 5.38	27.97 ± 8.61
72	Benzo (a) anthracene	1.42 ± 0.42	18.37 ± 5.44	19.79 ± 5.86
76	Chrysene	1.41 ± 0.48	0.07 ± 0.02	1.48 ± 0.50
74	Benzo (b) fluoranthene	1.92 ± 0.42	0.07 ± 0.02	1.99 ± 0.44
75	Benzo (k) fluoranthene	1.30 ± 0.45	0.20 ± 0.07	1.50 ± 0.52
73	Benzo (a) pyrene	2.20 ± 0.80	0.01 ± 0.00	2.20 ± 0.80
79	Benzo (g,h,i) perylene	1.29 ± 0.11	NA	1.29 ± 0.11
82	Dibenz (a,h) anthracene	0.82 ± 0.23	0.04 ± 0.01	0.86 ± 0.24
83	Indeno (1,2,3-cd) pyrene	38.57 ± 10.82	0.01 ± 0.00	38.58 ± 10.82

NA: means compound was not quantified

타낸 PAHs는 acenaphthylene, phenanthrene, anthracene, fluorine, pyrene 순이었다.

대기오염 방지시설 통과 전 시료: 미국 EPA에서 naphthalene을 포함한 16종의 PAHs를 대상으로 1차적인 오염물질 배출원에 의한 배출량을 산출한 결과에서 노천소각에 의한 발생량은 전체 배출량 중에서 상당 부분을 차지한다고 보고 한바 있다(U.S. EPA, 1995). 그러나 방지시설이 없는 소각시설과, 불법적인 노천소각에서 배출되는 PAHs량은 다른 배출원에 비해서 그 절대량에 있어서 적지 않은 양이 배출되나, 많은 점 오염원의 집합이기 때문에 단위 당 발생량은 다른 발생원들에 비하여 매우 작으며, 불규칙한 상태에서 소각이 이루어지기 때문에 시료채취와 분석에 많은 어려움이 따른다. 이러한 방지시설이 없는 소각시설과 불법적인 노천 소각의 배출특성과 자원회수시설에서 방지시설을 통과하기 전의 시료와 어떤 상관성을 나타내는지 알아보기 위하여 방지시설을 통과하기 전의 시료를 채취하여 분석하였으며, 이 결과를 표 7에 나타내었다. 표 7에서 보면 APCD를 통과하기 전의 ΣPAHs 농도는 4392.6719 ng/Sm³로 방지시설을 통과한 시료의 1/3 수준으로 나타났다. 16종 PAHs 중 naphthalene이 방지시설을 통과한 시료와 동일하게 가장 높은 농도를 나타내었으나, 고리 3개를 가진 물질들에서는 phenanthrene, anthracene,

acenaphthylene 순으로 나타나 방지시설을 통과한 시료와 큰 차이를 나타내었다. 특히 고리수가 4개 이상의 benzo (a) pyrene 같은 물질들에 있어서는 방지시설을 통과한 시료보다 오히려 높은 농도를 나타내었다. 조사된 자료들에 따르면 PAHs 상 분포 특성은 벤젠고리 2개인 naphthalene은 대부분이 가스상 영역에 존재하며, 3개 이하인 phenanthrene, anthracene의 경우 90% 이상이 가스상으로 존재하고 있는 것으로 알려지고 있다. 고리수가 4~5개 이상인 fluoranthene 부터는 분자량의 증가순서로(휘발성이 약한 순서) 가스상 농도의 비율이 상대적으로 감소하며, benzo (k) fluoranthene 이상의 고분자 PAHs들에서는 입자상의 농도가 지배적인 것으로 알려지고 있다(Lara *et al.*, 1995; Winberry *et al.*, 1988; Yamasaki, *et al.*, 1982; Tucker *et al.*, 1979). 이러한 점들을 고려할 때 소각시설 연소과정에서 발생된 PAHs는 방지시설들을 지나 측정지점까지 이동하는 과정에서 APCD에서 일부(주로 입자상 물질에 흡착된 PAHs) 제거되는 것으로 추정할 수 있었다. 또한 연소과정에서 발생된 고리수가 적은 PAHs 와 그 전구물질(precursor)들은 이러한 과정에서 좀더 고리수가 많은 PAHs로 성장하는 것으로 판단되나, 이러한 현상에 대한 명확한 원인을 규명하기 위해서는 추가적인 연구가 필요한 것으로 사료되었다.

방지시설을 통과하기 전의 PAHs 농도특성은 최근

에 Rooksarvi 등이 2곳의 도시폐기물 매립지에서 경유, 헵탄(heptane), 나무 등을 연소부산물로 하여 도시 고형폐기물을 소각하여 측정된 자료와 fluoranthene을 제외하고는 서로 잘 일치하였다(Rooksarvi *et al.*, 1995). (Rooksarvi 등은 naphthalene은 조사하지 않아 이 결과는 제외) 또한 Nasrin이 조사한 자료에 따르면 목재 연소 시 fluoranthene이 비교적 많이 발생한다고 보고하고 있어(Nasrin *et al.*, 1995), 조사된 지점의 연소물질에서는 목재가 거의 포함되지 않아 fluoranthene의 농도 차이는 이에 기인된 것이 아닌가 생각되었다. 이외에도 Benestadt 등(1990)과 Oehme 등(1987)에 의해서 조사한 노천 소각들에 대한 자료들과도 본 실험결과가 비교적 잘 일치하였으며, 또한 Bergstrm and Bjerner(1992)가 실험실에서 실험한 결과와도 그 차이가 크지 않아, 이 실험 결과를 방지시설이 없는 소각시설과 불법적인 노천 소각의 배출특성으로 사용하여도 큰 무리는 따르지 않는다고 추정할 수 있었으나, 추후 보완적인 연구가 필요한 분야라 사료된다.

4. 결 론

수용모델에 적용할 각 발생원들의 PAHs Source profile을 설정하기 위한 연구 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. 이동오염원의 PAHs 배출특성을 파악한 결과 터널 내의 16종 ΣPAHs 농도는 391.41 ng/m^3 이었으며, 각 물질들의 농도는 phenanthrene이 101.27 ng/m^3 로 가장 높은 농도를 나타내었으며, pyrene, fluoranthene, anthracene, naphthalene의 순으로 높은 농도를 나타내었다.

2. 보일러에서 배출되는 PAHs는 B-C 유를 사용하는 시설에서 16종 ΣPAHs 농도는 $11,056.61 \text{ ng/Sm}^3$ 으로, LNG를 연료로 사용하는 시설($6,582.57 \text{ ng/Sm}^3$)보다 2배 이상의 높은 농도를 나타내었다. 두 시설 모두 주로 배출되는 물질은 고리 3개 이하의 PAHs로 질량분율로 계산하면 98% 이상을 나타내었다. 특히 이 중에서도 고리 2개인 naphthalene이 차지하는 비중은 약 90% 정도였다. 각 물질별 배출특성은 B-C 유를 사용하는 시설에서는 약 90%정도 배출된 naphthalene 다음으로 phenanthrene, anthracene,

acenaphthylene, pyrene 순으로 나타났다. LNG에서는 naphthalene, phenanthrene, anthracene, acenaphthylene까지는 B-C 유를 사용하는 보일러와 동일한 양상을 나타내었으나, pyrene은 거의 검출되지 않은 반면 fluorene은 크게 증가된 특성을 나타내었다.

3. MSW를 소각하는 소각시설에서는 APCD를 통과한 시료와 통과하지 않은 시료에서의 PAHs 배출 특성은 큰 차이를 나타내었다. 배출되는 ΣPAHs 양은 APCD를 통과한 시료가 통과하지 않은 시료에 비하여 3배가량 높은 농도를 나타내었다. 그러나 고리 4개 이상의 물질들에서는 APCD를 통과하기 전에 채취된 시료에서의 농도가 benzo (a) pyrene은 3배, benzo (a) anthracene은 4배 이상으로 APCD를 통과하기 전에 채취된 시료에서의 농도가 통과한 후의 시료보다 높은 농도를 나타내었다. 이러한 사실들에서 소각시설 연소과정에서 발생한 PAHs는 APCD에서 일부(입자상 물질에 흡착된 PAHs)물질이 제거되는 것으로 추정할 수 있었으며, 또한 연소과정에서 발생한 고리수가 적은 PAHs와 그 전구물질(precursor)들도 이러한 과정에서 좀더 고리수가 많은 PAHs로 성장하는 것으로 판단되나, 이러한 현상에 대한 명확한 원인을 규명하기 위해서는 추가적인 연구가 필요한 것으로 사료되었다.

참 고 문 헌

- 박찬구, 김민영, 정동균, 모세영 (2000) 대기중 다환방향족탄화수소류의 분석방법간 비교연구, 한국대기환경학회지, 16(6), 595-606.
- 박찬구, 이수미, 기원주, 김기현, 모세영 (2001) 황사가 서울시 대기중 PAHs 농도에 미치는 영향, 한국대기환경학회지, 17(2), 179-192.
- 서울특별시 (2001) 서울의 환경.
- 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.
- Arey, J., B. Zielinska, R. Atkinson, and A.M. Winter (1986) 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.

- Badger, G.M. (1962) Nat. Cancer Inst. Monogr., 9, 1-16.
- Baek, S.O. (1988) Significance and behaviour of polycyclic aromatic hydrocarbons in urban ambient air Ph.D. Thesis, Imperial College of Science and Technology, University of London.
- Benestadt, C., I. Hagen, A. Jebens, M. Oehme, and T. Ramdahl (1990) Emissions of organic micropollutants from discontinuously operated municipal waste incinerators. Waste Manage. Res. 8(3), 193-201.
- Bergström, J. and B. Björner (1992) Dioxiner och brander vid avfallsupplag. Malm, Miljkonsulterna I Studsvik AB. Stiftelsen reforsk. Fo U nr 68, 94 (In Swedish, with English summary).
- Bruce, A., Benner, Jr. Glen, Gordon E., and Stephen A., (1989) Wise Mobile Sources of Atmospheric Polycyclic Aromatic Hydrocarbons: A Roadway Tunnel Study, Environ. Sci. Technol., 23, 1269-1278.
- Colmsjö A.L., Y.U. Zebuhr, and C.E. Ostman (1986) Atmos. Environ. 20, 2279.
- Daisey J.M. (1985) A new approach to the identification of sources of air borne mutagens and carcinogens : Receptor sources apportionment modeling. Environ. Int., 11, 285-291.
- 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 modeling. J. Air Pollution Control Association, 36, 17-33.
- Griest, W.H. and B.A. Tomkins (1986) Environ. Sci. technol. 20, 291.
- Handa, T., T. Yamamura, Y. Kato, and S. Saito, Ishi. (1979) Environ. Sci. Technol. 13, 1097.
- Harper, S.L., J.F. Walling, D.M. Holland, and L.J. Pranger (1983) Simplex optimization of multielement ultrasonic extraction of atmospheric particulates, Anal. Chem., 55(9), 1553-1557.
- Harvey, R.G. (1991) *Polycyclic aromatic hydrocarbons Chemistry and carcinogenicity*, Cambridge University press.
- Hopke, P.K. Edit (1991) Receptor modeling for air quality management, Data handling in science and technology 7, Elsevier science pub., New York, 329.
- Hsi-Hsien Yang, Wen-Jhy Lee, Shui-Jen Chen, and Soon-Onn Lai (1998) PAHs emission from various industrial stacks, Journal of Hazardous Materials 60, 159-174.
- IARC (1983) Polynuclear Aromatic Compounds, Lyon, France. 32
- Ingrld, F., V.B. Bert, M. Stellan, S. Blrgitta, B. Niklas, and R. Christoffer (1993) Environ. Sci. Technol. 27, 1602.
- Kato, N. and H. Akimoto (1992) Anthropogenic emissions of SO₂ and NO_x in Asia: emissions inventories, Atmospheric Environment, 26A, 2996-3017.
- Kenji, Y. and K. Mikihiro (1989) JAPCA 39,1557
- Khalili N.R. (1992) Atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons in Chicago: characteristics and receptor modeling Ph. D. thesis, Pritzker Department of Environmental Engineering, Illinois Institute of Technology, Chicago, Illinois.
- Lara A. Gundel, Victor C. Lee, Kariyawasam R. R. Mahanama, Robert K. Stevens, and Joan M. Daisey (1995) Direct Determination of the phase distributions of semi-volatile polycyclic aromatic hydrocarbons using annular denuders, Atmospheric Environ. 29(14), 1719-1733.
- Lee, W.J., Y.F. Wnag, T.C. Lin, Y.Y. Chen, W.C. Lin, C.C. Ku, and J.T. Cheng (1995) Sci. Total Environ. 159, 185.
- Macpherson, J.I., R.L. Desjardins, O.H. Schuepp, and R. Pearson (1995) Aircraft-measured. ozone deposition in the San Joaquin Valley of California, Atmospheric Environ. 29(21), 3133-3145.
- Marcus Cooke and Anthony J. Dennis (1985) *Polycyclic aromatic hydrocarbons Mechanism, Methods and Metabolism Eighth International Symposium*, Battelle Press.
- McKee, G.A., R.A. Wadden, and P.A. Scheff (1990) Development of a two-phase chemical mass balance receptor model. In proceeding of the 83th Annual Meeting & Exhibition of the Air & Waste Management, Pittsburgh, PA, USA.
- Nasrin, R.K., A.S. Peter, and M.H. Thomas (1994) Atmos. Environ., 28, 2380-2386.
- Nasrin R. K, A. Peter and M.H. Thomas (1995) PAH source fingerprints for coke ovens, diesel and gasoline engines, highway tunnels, and wood combustion emissions, Atmos. Environ. 29 (4), 533-542
- Oehme, M., S. Man, and A. Mikalsen (1987) Formation and presence of polyhalogenated and polycyclic compounds in the emissions of small and large scale municipal waste incinerators. Chemosphere, 16(1), 143-153.
- Paul, J.T., M.R. Micheal, D.P. Rodin, and B. Jim (1995) Environ. Sci. Technol. 29, 2871.
- Pedersen, P.S., J. Ingwersen, T. Nielsen, and E. Larsen (1980) Environ. Sci. Technol. 14, 71.

- Pitts, J.N. Jr. (1987) Nitration of gaseous poly aromatic hydrocarbons in simulated and ambient urban atmosphere: a source of mutagenic nitroarenes, *Atmos. Environ.*, 21, 2531-2547.
- Ramdahl *et al.* (1983) Mobile Source Emission including POM Species, D. Reidel Pub., 277-298.
- Renestad, C., A., Febens, and G. Tveten (1987) *Chemosphere* 4, 813.
- Rodert, L.M., D.R. Jeffrey, and S.G. Michael (1997) *Environ. Sci. Technol.* 31, 1144.
- Roger, W. and L. Hang (1994) *Environ. Sci. Technol.*, 28, 965-972.
- Ronald, E.R. J (1990) *Air Waste Manage. Assoc.* 40, 1391.
- Rooksarvi P., J. Ruuskanen, M. Ettla, P. Rahkonen, and J. Tarhanen (1995) Formation of Polyaromatic Hydrocarbones and Polychlorinated Organic Compounds in Municipal Waste Landfill Fires, *Chemosphere* 31(8), 3899-3908.
- Smith, D.J.T. and R.M. Harrison (1996) Concentrations, trends, and vehicle source profile of polynuclear aromatic hydrocarbons in the U.K. atmosphere, *Atmos. Environ.*, 30(14), 2513-2532.
- Suess, M.J. (1976) *Sci. Total Environ.*, 6, 239-250.
- Tucker, S.P. (1979) Analysis of Coke Oven Effluents for polynuclear Aromatic Compounds, In: *Analytical Methods for Coal and Coal Products, Volume II, Chapter 43*, 163-169.
- U.S. EPA (1995) Locating and estimating air emission from sources of polycyclic organic matter. External review draft report, Research Triangle Park, North Carolina, Radian No. 298, 130-43, September.
- U.S. EPA (1998) Locating and estimating air emissions from sources of polycyclic organic matter, US EPA-454/R-98-014.
- U.S. National Academy of Sciences (1983) PAH-Evaluation of Sources and Effects, 477.
- Westerholm, R., J. Almen, H. Li, U. Rannug, and A. Rosen (1992) *Atmos. Environ.* 26B, 79.
- 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, 370-466.
- Yamasaki, H., K. Kuwata, and H. Miyamoto (1982) Effects of ambient temperature on aspects of airborne polycyclic aromatic hydrocarbons *Environ. Sci. Tech.*, 16(2), 189-194.
- Zander, M. (1983) Physical and chemical properties of polycyclic aromatic hydrocarbons. Marcel Dekker, New York, 1-25.