

대기 중 다환방향족탄화수소-환경학적 고찰

Atmospheric Polycyclic Aromatic Hydrocarbons -Environmental Implications

백 성 옥
영남대학교 환경공학과
(1999년 11월 30일 접수)

Sung-Ok Baek
Dept. of Environmental Engineering, Yeungnam University
(Received 30 November 1999)

Abstract

Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) were one of the first airborne pollutants to be identified as being carcinogenic. This class of compounds is ubiquitous in the urban atmosphere, and has therefore undergone considerable scrutiny for the last three decades. PAH can be formed in any incomplete combustion or high temperature pyrolytic process involving materials containing carbon and hydrogen, such as fossil fuels. In this paper, the literature on the occurrence, ambient levels, and atmospheric fate and behaviour of airborne PAH has been reviewed, with a particular emphasis on the role of automobile sources in PAH emissions. Sampling and analytical techniques for the determination of PAH in air have also been examined. In addition, health implications and legislative aspects of human exposure to airborne PAH have been briefly reviewed. Finally, future requirements for better understanding of the atmospheric behaviour of PAH are recommended.

Key words : PAH, Automobile Exhaust, Carcinogens, BaP

1. 서 론

최근 들어 환경독성물질이 인체에 미치는 보건학적 영향에 대한 관심이 커지고 있다 (US EPA, 1996). 특히 인체 발암요인과 환경학적 인자와의 관계에 대한 연구가 활발히 진행됨에 따라 환경대기 중에 존재하는 발암성(혹은 유전독성)물질의 중요성에 대한 인식이 급속히 고조되고 있다 (Alcock and Jones, 1999; Ashford and Miller, 1998; IARC,

1983). 수많은 대기유해물질 중에서도 다환방향족탄화수소(PAH)와 그 유도체들은 발암과 돌연변이를 유발하는 동시에 산업체와 같은 특정된 작업환경뿐만 아니라 일반대중이 쉽게 노출되는 실내·외 공기 중 어디에나 널리 분포되어 있을 수 있어 다른 발암성물질에 비해 상대적으로 더 많은 연구의 대상이 되어 왔다 (Menzie *et al.*, 1992; WHO, 1987; IARC, 1983; USNAS, 1983).

PAH는 오래 전부터 발암물질로 알려져 왔음에도 불구하고 (Phillips, 1983; Cook *et al.*, 1933) 아직까

지 환경대기 중 PAH에 대한 위해도는 정확하게 평가되지 못하고 있는 실정이다(Menzie *et al.*, 1992). 이는 환경대기 중에 존재하는 PAH에 노출될 때 나타나는 증상과 PAH 그룹 내 어떠한 특정 화합물들이 인체에 치명적인 영향을 유발하는지에 관한 정확한 자료가 부족하기 때문이었다(WHO, 1987). 이외에 실내·외 공기 중에 존재하는 미량 수준의 PAH에 대한 정확한 정성·정량기술의 한계성도 또 다른 요인이 되었다 그러나 1980년대까지만 해도 위해도 평가에 적합한 정확한 자료를 얻기 위한 시료의 채취·분석방법 및 생물학적평가법에 있어 문제점이 많은 실정이었으나, 최근 10여 년 동안 분석기술의 급속한 발달로 인해 대기 중에서 복잡한 혼합물로 존재하는 PAH의 측정방법은 상당한 진전을 보이고 있다.

아황산가스나 먼지 등과 같은 기준성 오염물질들에 대한 행정목표를 달성한 선진 각국에서는 점차적으로 대기 중에 존재하는 발암물질 규제의 필요성이 대두되었으며 그에 따라 정부, 산업체 및 일반 대중들은 PAH와 같은 유해성대기오염물질(hazardous air pollutants, 이하 HAP)에 많은 관심을 기울이고 있다(백성욱, 1998; 일본대기환경학회, 1997; Patrick, 1994; Cannon, 1986). 지난 30여년 동안 여러 종류의 PAH가 대기 중에서 검출되어 보고되고 있으나 이용 가능한 대부분의 자료는 benzo(a)pyrene (BaP)이 지배적이다(Baek *et al.*, 1991a; Phillips, 1983; Commins and Hapton, 1976; Faoro, 1975; Sawicki *et al.*, 1962) 불완전 연소 생성물인 BaP은 암을 유발하는 주요 PAH 중 하나이긴 하지만 그 농도는 대기환경에 존재하는 총 PAH 중 미미한 부분을 차지하고 있으며, BaP의 발생량은 동일한 발생원 내에서도 항상 변화하므로 PAH에 관한 위해도를 평가하고자 할 때 'BaP surrogate' 방법의 사용은 많은 제한이 뒤따른다고 할 수 있다(Thomson *et al.*, 1985).

PAH는 다양한 발생원에서 배출되기 때문에 여러 경로를 거쳐 인체에 노출되나 도시 대기 중에 존재하는 PAH의 경우에는 비록 저 농도이기는 하나 피폭 대상 인구가 많고 그 노출 행태가 연속적이라는 점으로 인해 그 중요성이 더욱 부각되어 왔다(USNAS, 1983). 도시대기는 구성요소가 매우 복잡하며, 가스-입자상 물질들이 서로 상호작용을 일

으키는 거대한 하나의 유동적 시스템으로 볼 수 있다. 따라서 대기 중의 독성오염물질 및 PAH가 인체에 미치는 영향의 정도는 단일 물질만 존재할 때보다 더욱 커질 수 있으며, 비록 도시지역 내에 있는 주요 점 오염원에 대한 집중적인 배출규제가 시행된다 하더라도 자동차 등과 같은 다양한 배출원과 각종 오염물질들의 복잡한 상호작용으로 인해 보건학적 위해도는 여전히 잔재할 것으로 예상된다(O'Connor, 1986).

PAH에 대한 인체의 피폭 정도는 궁극적으로 대기 중에서의 PAH 농도, 기체상과 입자상 분포, 그리고 PAH가 함유된 먼지입자의 크기에 의해 결정되며(Baek *et al.*, 1991a) 이러한 요인은 다시 오염물질의 배출강도와 대기의 기상조건에 의해 영향을 받게 된다. 따라서 도시대기 중에 존재하는 PAH의 오염특성을 정확히 평가하기 위해서는 주요 배출원을 파악하는 동시에 PAH의 물리·화학적 특성 및 대기 중에서의 거동에 대한 이해가 선행되어야 한다.

국내에서의 PAH 연구동향은 권숙포 등(1978)의 선구적 연구를 시발점으로 하여 1980년대 후반부터 서울지역을 중심으로 측정사태가 보고되기 시작하면서(장재연 등, 1988; 정 용 등, 1988), 1990년대에 들어와 비교적 많은 연구자들에 의해 대도시를 중심으로 계절별 농도변동양상과 입자의 크기에 따른 농도분포 등에 관한 연구결과가 보고되고 있다(정 용 등, 1998; 백성욱과 최진수, 1996a, b; 백성욱, 1994; 조기철 등, 1994; 전준민과 김윤신, 1993). 그러나 국내에서의 PAH 연구결과 들은 아직도 측정분석방법의 평가(백성욱과 최진수, 1998a; 백성욱 등, 1995; 서영화 등, 1988) 및 대기 중 출현양상 파악과 농도측정을 통한 자료확보와 이들 자료를 이용한 대략적인 위해도 평가(박성은과 정 용, 1992; 정 용 등, 1988) 등에 관한 수준에 머무르고 있으며, 전국적인 PAH의 배출원 조사와 배출량 추정 등 체계적인 배출상태조사(emission inventory)에 관한 분야는 그 조사·연구 사태가 극히 미진한 실정이다. 더욱이 대기 중에서의 화학적 변환과정과 다른 오염물질과의 상호작용 등에 관한 대기화학적 기초연구는 수행된 적이 없어 여전히 이 분야의 국내연구수준은 선진국과 비교해 볼 때 초보적인 단계에 지나지 않는다고 할 수 있다. 또한 PAH 분야의 연구수행자들도 극히 일부 그룹에 지나지 않아 국내의

PAH 자료에 대해서는 어떤 보편적 결론을 도출하기에는 아직도 한계성이 있다고 사료된다. 따라서 일차적으로 본 논문에서는 주로 국외의 연구사례를 중심으로 대기 중 PAH의 환경학적 중요성을 발생과 소멸과정, 측정분석방법 및 법적 규제 등 다양한 측면에서 검토하고, 최근까지의 연구동향 및 향후의 연구과제 등에 관하여 고찰하고자 한다. 한편, 국내에서의 PAH 연구결과를 대상으로 현재까지 우리가 무엇을 알게 되었으며, 어떤 점이 문제인지, 또 무엇을 앞으로 더 알아야 하는가 등에 관한 비판적 고찰(critical review)은 향후 별도의 기회를 마련하여 수행할 예정이다.

2. PAH의 배출원과 대기 중 농도

PAH는 2개 이상의 벤젠 고리가 선형으로 각을 지어 있거나 밀집된 구조로 이루어져 있다. 원래 PAH는 탄소와 수소만으로 구성되어 있으나 고리내의 탄소 원자는 질소, 황, 산소 원자와 빠른 속도로 치환될 수 있으며(Blumer, 1976) 이렇게 치환된 heterocyclic 방향족탄화수소는 PAH와 더불어 다환 유기물질(polycyclic organic matter, 이하 POM)이라 불린다. PAH는 화석 연료, 더 넓게는 탄소와 수소로 구성된 물질이 고온에서 열분해되는 과정이나 불완전 연소 과정에서 생성되며(Badger, 1962) 이러한 여러 과정에서 발생하는 PAH의 양과 다양성은 연소대상물질의 형태나 연소 조건에 의해 결정된다.

2.1 PAH의 배출원과 배출량

PAH는 산불이나 화산 폭발과 같은 자연재해로 인해 대기 중에 배출되기도 하지만 가장 큰 배출원은 인간의 활동으로 볼 수 있다. PAH의 인위적인 발생원은 크게 고정배출원과 이동배출원으로 나눌 수 있다. 이동배출원에는 가솔린과 디젤 엔진 차량 등이 포함되며 고정배출원으로는 가정에서의 난방과 산업 활동, 소각과 같은 여러 연소 과정들이 포함된다(USNAS, 1983).

특정 배출원에서의 대기 중 PAH 총부하량은 지리적 특성, 도시화의 진행 정도, 기후 그리고 배출원에서의 배출강도와 같은 여러 요인에 의해 영향을 받게 되므로 PAH에 관한 연구가 오랫동안 진행되

어오고 있음에도 불구하고 특정 배출원에서의 배출 계수에 관한 자료는 빈약한 실정이다. 1960년대 이래 BaP과 PAH의 총합(Σ PAH)에 관한 많은 논문들이 발표되었으나(Harkov and Greenberg, 1985; Ramdahl *et al.*, 1983) 이들 논문 대부분은 BaP과 다른 종류의 PAH가 어떠한 연관성을 가지고 있는지, 그리고 분석방법 면에 있어서 특정 PAH의 농도만 측정하면 다른 종류의 PAH 발생량도 산정할 수 있는지에 관해서는 거의 다루고 있지 않다. 이러한 연유로 인해 여러 배출원에서 발생하는 PAH에 대한 정량적인 평가는 거의 이루어지지 않았으나 미국 국립과학원에 의해 대기 중에 존재하는 BaP에 관한 포괄적인 평가가 시행된 이후부터는(USNAS, 1983) 이를 기초로 한 많은 연구들이 수행되어 오고 있다. 여러 연구자들에 의해 추정된 각종 배출원에서 발생하는 BaP 및 Σ PAH에 대한 배출량 및 지역별 배출 분포는 표 1에 나타내었다. 그러나 표 1에 나타난 수치들은 평가에 이용된 배출계수의 불확실성과 자료 수집 시 표준화된 분석 절차의 결여로 인해 절대적 의미 보다는 상대적 중요도의 측면에서만 효과적으로 이용될 수 있다.

표 1을 살펴보면, 가정에서 난방용으로 사용되는 석탄과 목재의 연소, 코크스 제조과정 및 야적장에서 석탄 찌꺼기 연소와 같은 고정 배출원에서 상당량의 BaP과 total PAH가 배출되며 이는 PAH 연간 총 발생량의 80~90% 정도를 차지하고 있음을 알 수 있다. 고정 배출원에서 발생하는 대부분의 BaP과 다른 종류의 PAH는 석탄, 나무와 같은 고체 연료가 불완전 연소 될 때 생성되므로 가정에서의 난방 시스템 역시 PAH의 주요 배출원으로 작용함을 알 수 있다. 미국의 경우에는 1980년대 한 때 일시적으로 가정 난방용으로 woodstoves와 벽난로의 사용이 증가됨에 따라 목재 연소로 인한 PAH 발생량이 급증한 적이 있으나(Harkov and Greenberg, 1985) 그 이후부터는 전국적인 배기가스 규제강화로 인해 야적장에서의 석탄 찌꺼기 연소로 인한 PAH 배출은 감소 추세에 있는 실정이다(USEPA, 1995). 또한 표 1에 나타난 바와 같이 산업체에서의 BaP 주배출원은 코크스제조공정임을 알 수 있으며 대부분의 BaP은 코크스 제조 과정 중 석탄으로 채워진 코크스 oven에서 누출된다고 보고된 바 있다(Smith, 1984).

Table 1. Estimated atmospheric emissions of BaP and total PAH by source type.

Source	Benzo(a)pyrene emissions				Total PAH emissions			
	Worldwide	U.S.A.	New Jersey		U.S.A.	Sweden	Norway	
	annual (ton)	annual (ton)	heating scason (kg)	non-heating season (kg)	annual (ton)	annual (ton)	annual (ton)	
Residential Heating:								
- Coal burning	2,376	431	4	-	102	450	96	48
- Wood burning	220	40	6,129	-	3,837	-	-	-
- Oil & Gas burning	8	4	1	-	17	930	36	15
	2,604(51%)	475(37%)	6,134(98%)	-	3,956(36%)	1,380(16%)	132(26%)	63(21%)
Industrial Process:								
- Coke manufacturing	1,033	192	2	3	632	2,490	277	43
- Asphalt production	12	6	-	-	5	4	-	-
- Carbon black	-	-	-	-	3	3	-	-
- Aluminum plants	-	-	-	-	-	1,000	35	160
- Others	-	-	-	-	2	-	-	-
	1,045(21%)	198(15%)	2(0%)	3(2%)	640(6%)	3,497(41%)	312(62%)	203(69%)
Incineration								
- Municipal	33	11	-	-	-	-	-	-
- Commercial	69	23	-	-	56	50	2	1
	102(2%)	34(3%)	-	-	56(1%)	50(1%)	2(0%)	1(0%)
Open Burning:								
- Coal refuse fires	680	340	-	-	29	100	-	-
- Agricultural fires	420	140	-	-	1,190	400	1	2
- Forest fires	-	-	-	-	1,478	600	1	5
- Others	148	74	-	-	1,328	-	-	-
	1,248(25%)	554(43%)	-	-	4,025(36%)	1,100(13%)	2(1%)	7(2%)
Power Generation								
- Power plants	-	-	-	-	13	1	-	-
- Industrial boilers	-	-	0.3	0.1	75	400	7	1
	-	-	-	-	88(1%)	401(5%)	7(1%)	1(0.3%)
Mobile Sources.								
- Gasoline engines	-	-	95*	133*	2,161* [†]	2,100* [†]	33	13
- Diesel engines	45	22	35	50	105	70	14	7
	45(1%)	22(2%)	130(2%)	183(98%)	2,266(21%)	2,170(25%)	47(9%)	20(7%)
Total	5,044	1,283	6,266	186	11 031	8,598	502	294
Reference	Suess (1976)	Suess (1976)	Harkov and Greenberg (1985)		Peters et al. (1981)	Ramdahl et al. (1983)	Ramdahl et al. (1983)	Ramdahl et al. (1983)

[†] The figure was corrected for the cars with emission control devices (approximately 70% when estimated)

** The figure was not corrected for the cars with emission control devices (approximately 50% when estimated)

차량에 의한 BaP의 배출량은 다른 고정 배출원에 비해서는 아직도 미미한 편이나 BaP를 포함한 총 PAH 측면에서는 상당량이 배출되기 때문에 차량 배출원의 중요성이 높아지고 있다. 미국의 경우에는 총 PAH 발생량 중 자동차 배기가스에 의한 양이 무려 21~25%에 이르러 차량 배출원을 가장 주된 단일 오염원으로 보아도 무관할 정도로 추정되었다(Ramdahl et al., 1983; Peters et al., 1981). 비록 표 1에 나타난 수치는 차량에 부착된 배기가스제어

장치를 고려하지 않았기 때문에 수치가 다소 과장되게 추정되었다고 할 수 있는데 그렇다 하더라도 여전히 도시지역이나 도시근교에서는 차량이 PAH의 주된 배출원으로 파악되고 있다(USEPA, 1995; USNAS, 1983). 특히 뉴저지 주의 경우에는 비난방 기간 동안 발생된 BaP의 98%가 차량에서 기인한 것으로 추정된 바 있으며(Harkov and Greenberg, 1985) 촉매장치가 부착된 가솔린 엔진보다 POM이 더 많이 생성되는 디젤엔진차량의 증가로 인해 차

량 배출원의 중요성은 더욱 더 높아지고 있다.

한편, 자동차 이외의 항공기, 선박, 오토바이에 관한 PAH 배출자료는 여전히 부족한 실정이다. 특히 실외 환경 중의 PAH에 대한 관심은 고조되어 있는 반면에 실내에서의 PAH 배출원 및 배출량에 대한 연구는 매우 부족한 실정이다. 일반적으로 주거공간에서의 PAH 배출원으로는 난방 시스템, 담배 연기, 외부로부터의 유입 등이 포함된다(Guerin *et al.*, 1992; USNAS, 1981). 특히 산업체에서는 적절한 공정을 운영하지 않으면 실내 작업장 내로 PAH가 유입되므로 인체 위해도가 높아질 수 있다(USNAS, 1981).

2.2 PAH의 대기 중 농도 경향

PAH 배출량은 측정기간과 계절에 따라 달라지는데, 일례로 지난 40여년 동안 London에서의 BaP 농도를 들 수 있다. 1949~1951년 기간 중 London 중심지에서의 BaP 연평균농도는 무려 46 ng/m³이었으나 1972~1973년에는 4 ng/m³로 검출되어 지난 25년 사이에 무려 90%나 감소되었으며(Commins and Hampton, 1976) 1980년대 이후에는 영국 전역에서 1 ng/m³ 이하의 수준으로 나타나고 있다(Smith and Harrison, 1996; Baek *et al.*, 1991b). 또한, Commins와 Hampton(1976)은 London 중심지에서 1962/1963년과 1972/1973년 사이에 석탄 연소가 감소됨에 따라 BaP과 benzo(e)pyrene(BeP)은 감소되었으나 계속적으로 증가되는 차량으로 인해 coronene의 농도는 큰 변동이 없었다고 밝혔다. BaP 및 PAH의 감소 추세는 1964년과 1979년 사이에 네덜란드에서도 관측되었으며 이는 가정용 난방 연료가 석탄·석유에서 천연가스로 대체되는 동시에 지역적으로 사용되는 석탄 연소 기술이 개선됨에 따른 것으로 추정된다(Baek, 1988). 미국의 경우에는 1950년대 후반부터 정기적으로 대기 중의 BaP를 측정된 결과(Faoro, 1975), 1966년과 1977년 사이에 26개 도시 지역에서 BaP 농도가 5.0 ng/m³에서 1.0 ng/m³으로 감소된 것으로 나타났으며 1980년대 이후에는 미국 내 거의 모든 지역에서 0.5 ng/m³수준을 넘지 않는 것으로 보고되고 있다(USNAS, 1983). 계절적 변동 측면에서 BaP 농도를 살펴보면 일반적으로 겨울에 고농도로 존재하며 여름에는 저농도로 나타난다. 이는 난방으로 인한 영향이 매우 크게 작용함을 시사

하는 것이며 석탄 사용량 감소와 야적장에서 연소 규제 역시 BaP 배출량을 감소시킨 한 요인이라 볼 수 있다.

이와 같이 세계 곳곳에서 PAH 농도가 감소 추세에 있는 것으로 보고되고 있으나 이는 방법론적인 측면에서 몇몇 제한된 PAH만을 대상으로 한 연구 결과이므로 BaP 이외의 다른 PAH 화합물이 모두 이와 같은 경향을 따른다고는 단언할 수 없다. 1970년대 중반부터 분석 기술이 향상됨에 따라 폭 넓은 범위의 PAH에 대한 정성·정량이 가능해져 도시 대기 중의 입자상 유기물로부터 100여가지 이상의 PAH를 정성하기 시작하였다(Lee *et al.*, 1976; Lao *et al.*, 1973). 대기 중의 PAH는 기체상과 입자상으로 존재하지만 시료채취의 어려움으로 인해 90년대 이전에 수행된 대부분의 연구에서는 입자상 PAH만 다루어져 왔다(Davis *et al.*, 1987; Thrane *et al.*, 1985). 따라서 여러 연구자에 의해 관측된 PAH 농도를 비교할 때는 시료채취와 분석방법이 다르기 때문에 주의를 요해야 한다(Daisey, 1986). 계절 및 지역적 변동에 따른 PAH 농도는 대부분의 경우 여름보다는 겨울철에, 전원지역보다는 도시지역에서 더 높은 농도로 나타났으며, 결국 대기 중 PAH농도는 배출형태와 기상요인에 의해 겨울철이 더 고농도로 나타난다고 볼 수 있다. Sawicki 등(1962)에 의해 수행된 도시 대기 중의 PAH에 관한 초창기 연구에 따르면 BaP의 자료로 다른 종류의 PAH 농도도 예측할 수 있다고 보고되었으나 다른 연구자들에 의해 여러 지역에서 관측한 결과, BaP과 다른 종류의 PAH 사이에는 일관된 상관성이 존재하지는 않는 것으로 나타났다(Katz *et al.*, 1978; Gordon and Bryan, 1973). 따라서 BaP이 검출되었다는 것은 다른 종류의 PAH도 공존할 가능성이 있다는 점을 시사할 뿐이지 이것으로 총 PAH의 농도를 추정한다는 데에는 무리가 있다.

2.3 PAH의 농도 Profile 특성

도시 지역에서 측정된 PAH는 다양한 고정배출원 및 이동배출원에서 발생한 혼합물이기 때문에 도시에 따라 혹은 같은 도시 내에서도 지역에 따라 농도는 다르게 나타날 수 있으며 profile 역시 같은 지역 내에서도 달라질 수 있다(백성욱과 최진수, 1996a; Lee *et al.*, 1976). 이는 지역적 특성을 가진

배출원의 국지적 영향 때문인 것으로 여겨진다. 그럼에도 불구하고(cited in Smith, 1984; Funke 등, 1982)이 행한 독일 여러 지역에서의 profile 분석 결과를 살펴보면 여름철에 비해 겨울철에 PAH 농도가 모두 높게 나타났으며 도시간의 profiles 사이에는 차이점이 거의 없는 것으로 나타났다. Greenberg 등(1985) 역시 뉴저지 주의 3개 지점에서 계절에 따른 PAH를 측정된 결과 도시간의 profiles 양상은 비슷한 수준으로 나타났다고 보고한 바 있다. 이러한 현상은 대기 중에서 진행되는 확산, 분해, 침적 등 대기과정이 PAH의 거동에 영향을 미치기 때문인 것으로 여겨지며 PAH의 대기 중 분포가 동일 지역내의 기상 인자와 매우 밀접한 관계에 있음을 시사한다. 그러나 아직까지는 각기 다른 도시에서의 PAH profiles 사이에 어떠한 유사성이 존재하는지에 대해서는 확실하게 규명되고 있지는 않고 있다.

배출형태에 따른 PAH profile을 비교해 보면

PAH는 배출원과 깊은 관련이 있음을 알 수 있다(Daisey *et al.*, 1986; Lee *et al.*, 1976). PAH profiles 사이에 나타나는 조성 차이를 평가하기 위해 PAH 농도를 특정 PAH에 대한 비로 나타내기도 하는데 이때 광화학적으로 안정하고 입자상에서만 검출되는 BeP이 기준물질로 많이 선정되고 있다(Daisey *et al.*, 1986). 표 2는 문헌에 자주 등장하는 일련의 PAH를 배출 형태에 따라 구분하여 BeP의 비로 나타낸 것으로서, 차량 배출원에서 fluoranthene, pyrene, benzo(gh)pyrene, coronene 등이 상당량 배출된 것과 같이 배출원의 특성에 따라 특정 PAH의 배출율이 높아짐을 알 수 있다. 이들 배출특성을 검토한 결과 일찍이 Daisey 등(1986)은 기존 자료들이 많은 제한성을 가지고 있기는 하지만 다양한 배출원에서의 입자상 유기물의 profile을 이용하여 발생원 할당기법에 이용되는 receptor model을 개발할 수 있다면 발생원에 PAH의 발생원관리 차원에서 매우

Table 2. Emission characteristics of PAH relative to BeP.

PAH ^{1, 2, 3}	Automobile Exhausts			Residential Furnace					Cigarette Smoke			
	Gasoline Engine ⁴		Diesel Engine	Coal-fired		Wood-fired ^{1, 2}		Oil-fired	Coke Oven	Main-stream	Side-stream	
	Air-cooled	Water-cooled		Anthracite	Bituminou	Oak	Pine tree					
PHEN	49.7	63.7	1602.0	30.0	3.9	17.0	14.0	-	12.9	25.0	-	
ANTHR	9.1	17.4	-	3.0	1.9	4.8	2.7	-	4.0	9.4	-	
FLUR	18.0	44.9	63.0	16.0	3.2	5.5	1.9	30.4	8.4	10.9	9.3	
PYR	36.4	78.0	11.8-87.0	12.0	2.2	3.0	1.3	12.4	6.2	10.8	7.5	
BePH	-	-	-	-	-	-	-	-	0.5	-	-	
BeP	16.7	20.3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
BaA	1.4	1.4	1.4-8.8	3.7	2.0	1.8	0.5	2.1	2.4	3.0	-	
CHRY	2.1	0.5	0.9-5.4	5.0	1.6	1.8	0.5	4.2	3.9	3.8	-	
BNTH	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
BeP	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	
BbF	0.8	0.5	-	-	-	4.0	3.0	3.1	1.2	0.9	-	
BkF	0.3	0.2	-	4.3	3.3	-	-	-	-	0.5	-	
BaP	1.4	1.4	1.0-5.5	0.6	1.4	1.4	1.8	0.1	1.9	3.1	1.5	
DahA	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.2	-	
BghiP	5.6	3.1	0.6-1.8	0.3	0.8	5.9	4.2	0.4	0.9	1.6	0.7	
I123P	1.5	0.9	-	0.6	1.8	4.1	5.3	0.6	-	0.8	-	
ANTHN	0.3	0.7	-	0.1	0.3	-	-	0.01	0.6	0.9	0.3	
COR	4.6	2.9	-	0.4	0.5	2.7	2.2	0.2	0.4	0.04	0.01	
Reference	IARC (1983)			Daisey et al. (1986)					IARC (1983)	Bjorseth et al. (1978)	IARC (1983)	

* No emission control device equipped ** Side draft burning mode. *** Nomenclatures for PAH: PHEN=phenanthrene, ANTHR=anthracene, FLUR=fluoranthene, BePH=benzo(c)phenanthrene, CedP=cyclo(cd)pyrene, BaA=benzo(a)anthracene, CHRY=chrysene, BNTH=benzo(b)naphtho(2,1-d)thiophene, BeP=benzo(e)pyrene, BbF=benzo(b)fluoranthene, BkF=benzo(k)fluoranthene, BaP=benzo(a)pyrene, DahA=dbenz(a,h)anthracene, BghiP=benzo(ghi)pyrene, I123P=indeno(1,2,3-cd)pyrene, ANTHN=anthanthrene, COR=coronene

유용한 자료를 얻을 수 있는 가능성이 있다고 주장한 바 있다.

3. 차량 배기가스 중 PAH 배출에 미치는 영향인자

차량 배기가스로부터 발생하는 PAH 배출량은 엔진의 형태, 운전 조건, 연료 및 윤활유의 조성과 같은 여러 요인에 의해 달라지게 되는데, 배기가스로부터 PAH가 방출되는 주된 요인으로는 i) 연료 중의 저분자 화합물(특히 방향족 화합물)로부터의 합성으로 인한 생성, ii) 엔진에 침적되어 있던 PAH와 연료 중에 함유되어 있던 PAH의 방출, 그리고 iii) 윤활유의 열분해로 인한 생성 등 크게 3가지로 나누어 볼 수 있다(Rondia *et al.*, 1983).

3.1 엔진운전조건에의 영향

엔진의 형태는 연소 시스템, 연료와 공기의 혼합비(공연비), 연소실 온도, 제품의 성능과 같은 기술적 요인에 의해 크게 좌우되므로 같은 조건하에서 같은 연료를 사용한다하더라도 PAH의 배출량은 달라질 수 있다(Lang *et al.*, 1981). 탄화수소, 일산화탄소 그리고 질소산화물의 배출절감을 위해 사용한 배기가스촉매변환장치에 의해 가솔린엔진에서의 입자상 유기물의 발생량은 현저히 감소되었다. 따라서 촉매변환장치는 가솔린엔진과 디젤엔진으로부터 배출되는 PAH를 비교할 때 중요한 인자가 된다. 촉매를 사용하지 않은 가솔린 엔진의 경우에는 디젤 엔진에 비해 더 많은 양의 PAH가 배출되나 연료의 소비 측면에서 보면 디젤 엔진에서 더 많은 양의 PAH가 발생된다(Ramdahl *et al.*, 1983). 한편, 디젤 엔진은 가솔린 엔진에 비해 수요가 적은 관계로 대기 중의 PAH 농도에 큰 영향을 미치지 않는 것으로 알려져 왔으나 엔진이 고온으로 유지되면 PAH가 질소산화물 또는 활성산소와 반응하여 산화 PAH나 질산화 PAH와 같은 돌연변이원성 물질이 다량 생성되므로 디젤엔진 역시 주요 관심사가 되고 있다(Nakajima *et al.*, 1998; Ishinishi *et al.*, 1986).

공연비(air-fuel ratio), 엔진부하, 엔진냉각제의 온도와 같은 운전조건에 따라 PAH 배출이 어떻게 변화하는지에 대한 연구는 일찍이 1970년대부터 널리 수행되어 왔다(Pederson, 1980). 엔진 냉각제의 온도

는 상대적으로 PAH 배출에 미미한 영향을 주는 것으로 나타났으며, 이는 연소실 온도 자체에 의해서는 PAH 배출량이 큰 영향을 받지 않는다는 것을 시사한다. Stenberg 등(1983)은 외기온도가 0°C 이하 일 때 자동차의 불꽃점화장치에서 방출되는 BaP의 배출율은 주행 시작후 3~4 km이내에서 5배 이상 증가한다고 밝혔다. 이는 cold start 단계 후 엔진은 낮은 공연비와 높은 엔진부하 조건하에 있게 되므로 PAH의 배출율이 상대적으로 증가하기 때문이다(Pedersen *et al.*, 1980). 또한 가솔린과 디젤엔진 모두 가속시와 감속시 그리고 고속주행시에 PAH 배출량이 증가하는 것으로 나타났으며(Ishinishi *et al.*, 1986; Lang *et al.*, 1981), Pederson 등(1980)은 정상상태에서 엔진부하를 30% 증가시키면 7종류의 PAH 배출량이 2~3배 정도 증가한다고 보고한 바 있다.

엔진의 운전조건 중 특히 공연비는 PAH 배출에 큰 영향을 주는 것으로 알려져 있다. 공연비를 증가시키면 'lean misfiring limit' 부근에서 PAH 배출량이 급격히 증가하는 것을 제외하고는 일반적으로 엔진에서 배출되는 PAH 양은 감소하게 되는데(Rondia *et al.*, 1983; Pedersen *et al.*, 1980) 이는 과잉 산소가 공급되면 완전 연소가 일어나 총탄화수소와 PAH의 배출량이 감소하기 때문이다. 공연비의 조건에 따라 PAH의 profile 역시 달라지게 되며 공연비가 증가되면 기체-입자상의 구성비가 달라지는 동시에 입자상 물질의 배출이 감소하게 된다(Pedersen *et al.*, 1980). 그러나 공연비의 변화에 따른 연구는 연료 조성과 같은 여러 변수들의 영향으로 인해 결과의 해석에는 많은 어려움이 따른다(Nakajima *et al.*, 1998; Pedersen *et al.*, 1980).

3.2 연료조성의 영향

일찍이 1960년대 부터 수행된 연구에 따르면 지방족 탄화수소보다 벤젠 및 벤젠 유도체에서 더 많은 양의 PAH가 생성되는 것으로 알려져 가솔린 등의 연료 중 방향족 화합물 함량에 특히 관심이 집중되어 있었으며 일반적으로 방향족 함량이 증가하면 PAH 배출량이 증가하는 것으로 나타났다(Rondia *et al.*, 1983). 하지만 모든 종류의 방향족 화합물들이 똑같은 영향을 나타내는 것은 아니며 연료 중 방향족 화합물 각각의 조성이 중요한 요소로 작용하게 된다. 가솔린이나 디젤 엔진의 경우에는

연료 중 고분자 방향족화합물(C10 이상)은 미량으로 포함되어 있으나 C6에서 C10 또는 C10 이상까지 광범위하게 포함되어 있다 Ethylbenzene과 xylene과 같은 벤젠 유도체는 PAH 형성에 있어 벤젠 그 자체보다 더 큰 전구 물질로 작용하게 된다고 알려졌으며, Petersen 등(1980)은 Badger의 PAH 형성 원리에 따라(Badger, 1962) 가솔린 중 방향족 탄소원자 수가 많아질수록 엔진 배기가스에서는 더 많은 양의 PAH가 생성된다고 밝혔다. 그러나 디젤 엔진의 경우에는 연료의 질이 개선되면 방향족 함량이 감소될 수 있으므로 연료 중 방향족 화합물의 함량은 그리 큰 문제가 되지 않는 것으로 나타났다(Rondia *et al.*, 1983).

연료 중에 이미 함유되어 있던 PAH 역시 배기가스 중에 포함되어 방출될 수 있으며, 일반적으로 연료 중에 끓는점이 높은 방향족 화합물이 많을수록 PAH의 함량도 높아지게 된다(Nakajima *et al.*, 1998). 연료 중에 함유되어 있던 PAH가 PAH 총 배출량에 영향을 미친다는 점은 확실하지만 방출된 PAH가 연소 과정 중에 생성된 것인지 아니면 연료 중에 함유되어 있던 PAH가 재배열되어 방출된 것인지는 아직도 명확하게 밝혀지지는 않고 있다. 또한 PAH가 다량 함유되어 있던 연료가 연소될 때는 침전물이 형성되어 'carry over' 현상이 나타날 수 있는데 Pedersen 등(1980)은 연료 중 BaP의 함량이 약 23배 증가하면 BaP 배출량이 3~5배 정도 증가하고 엔진에서 침전물이 형성된다고 보고한 바 있다.

한편, 자동차 노킹 방지제로 가솔린에 첨가되는 tetraethyl-lead (TEL)과 tetramethyl-lead (TML)과 같은 알킬납 화합물 역시 PAH 배출의 영향 인자로 작용할 수 있다(Perry and Gee, 1994). 또한 방향족 탄화수소 역시 노킹방지제의 역할을 하기 때문에 연료 중 납과 상호작용을 일으킬 수 있어 전통적으로 방향족 탄화수소와 휘발유 중의 납은 함께 다루어져오고 있다. Begeman과 Colucci(1970)는 무연 가솔린 보다 유연 가솔린에서 BaP의 배출량이 약간 높긴 했지만 TEL 첨가가 BaP의 배출에 큰 영향을 미치지 않는다고 밝혔다. Candeli 등(1974)의 연구결과 역시 올레핀계 연료의 경우에 TEL을 첨가했을 때 BaP의 배출이 약간 증가했으나 비올레핀계 연료의 경우에는 오히려 BaP 배출이 감소하

는 것으로 나타났다. 그러나 다른 연구에서는 이와 상반된 결과가 보고되기도 했다(Lang *et al.*, 1981). 대부분의 경우 TEL은 다른 인자에 영향을 주지 않는다는 조건하에서 첨가되므로 위와 같이 상반된 결과가 나타난 것은 무연 연료와 유연 연료의 옥탄가 차이 즉, 무연 연료와 유연 연료의 반응성이 다르기 때문인 것으로 여겨진다(Pedersen *et al.*, 1980).

연료 중 납 함량에 관한 초기 연구에서는 TEL만을 다루어 왔으나 1980년대에 들면서 유럽의 대다수 나라에서 가솔린에 TML을 첨가하여 사용함에 따라 TML 역시 상당한 주목을 받게 되었다(Royal Commission, 1983). Pedersen 등(1980)은 옥탄가가 거의 일정한 TML과 TEL를 3:1로 섞은 혼합물을 이용하여 납 함량이 0 g/l에서 0.8 g/l로 증가될 때 야기되는 영향을 관측한 결과 연료 중 납 함량은 입자상 PAH의 배출에만 미소한 영향을 미치는 것으로 나타났다.

윤활유에 함유되어 있던 PAH 역시 PAH 배출의 영향 인자로 작용하는 것으로 알려졌다. 윤활유의 성능은 윤활유의 화학적 구조와 관계가 있으며 이 화학적 구조는 윤활유가 연소되어 생성되는 PAH 배출에 중요한 역할을 하게 된다. 윤활유 자체는 미량의 PAH를 함유하고 있지만 연료 중에 함유되어 있던 PAH와 연료와 윤활유의 열분해로 인해 발생한 소량의 PAH가 윤활유에 축적될 수 있다(Rondia *et al.*, 1983). 또한 엔진 오일의 소모가 많을 때 BaP의 배출이 증가되는 것으로 보고되었다(Rondia *et al.*, 1983; Begeman and Colucci, 1970).

3.3 휘발유중의 납과 PAH 배출 관계

1980년대에는 자동차 배기가스 규제의 일환으로 세계적으로 연료의 조성이 급격히 바뀌게 되었으며 특히 가솔린의 경우에는 알킬납의 사용이 엄격히 제한 받게 되었다. 이는 대기 중의 납으로 인한 보건학적 영향에 대한 관심의 급증과 촉매를 사용하여 다른 가스상 물질도 제어하고자 하는 두 가지 측면에서 유럽 각국에서 가솔린 중 납 함량을 감소시키는 대안을 채택하게 되었기 때문이다. 유럽공동체에서는 80년대 중반까지 가스상 물질 배출규제를 위한 방편으로 촉매의 사용을 법적으로 요구하고 있지는 않았지만 서독, 스웨덴, 스위스를 위시한 몇몇 나라에서는 유럽형 자동차에 무연 가솔린과 촉

매를 사용하도록 하는 등 엄격한 규제를 강화한 바 있다(Baek, 1988). 미국과 일본에서는 1970년대 중반부터 이미 무연 가솔린을 사용하였으나 유럽 대부분의 나라에서는 1981년에서 1985년 기간 중 가솔린 중 납의 상한치와 하한치를 0.4 g/l와 0.15 g/l로 정하는 등 납 규제를 위한 기초를 마련하였으며, 뒤이어 1985년부터는 가급적 빠른 시일 내에 가솔린의 납 함량을 0.15 g/l로 의무적으로 감소하고 1991년부터는 새로 생산되는 모든 차량에 무연 가솔린을 사용하도록 혼령을 내린 바 있다(Baek, 1988).

그러나 결과적으로 대부분의 석유정제공장에서는 납 함량을 감소시키는 동시에 옥탄가를 유지시키기 위한 방편으로 연료 중 방향족 화합물의 함량을 증가시키게 되었으며 이는 또 다른 대기오염문제를 유발하게 되는 원인이 되었다. 서독의 경우에는 1976년에 납 함량을 0.4 g/l에서 0.15 g/l로 감소시키기에 따라 방향족 화합물의 함량이 20% 정도 증가되었으며, 영국의 경우에도 가솔린 중 방향족 화합물의 함량이 1984년/1985년에 비해 1986년에는 9~15% 정도 증가되었다(Baek, 1988). 가솔린 중 방향족 화합물의 함량이 증가하면 PAH 배출량이 상당히 증가하게 된다고 이미 밝혀진 바 있다(Baek *et al.*, 1991b; Candeli *et al.*, 1983). 즉, 가솔린 중의 납 함량 그 자체는 PAH 배출에 많은 영향을 미치지 않지만 납 함량을 감소시키면 상대적으로 연료 중 방향족 화합물의 함량이 증가되어 PAH 배출량이 많아지게 된다. 따라서 영국에서는 이러한 연유로 인해 연료 중 납 함량에 대한 관심이 고조되어 왔으며(Royal Commission, 1983), 무연휘발유 공급에 따른 후속조치로 휘발유 중의 방향족화합물의 함량을 40% 이하로 엄격히 제한하게 되었다. 결국 정유공장 측에서는 부득이 방향족 화합물 대신에 올레핀계 화합물의 함량을 증가하게 되고 이는 결과적으로 자동차 배기 중 1, 3-butadiene의 발생이라는 또 다른 환경문제를 유발하게 되었다(UK DoE, 1994).

4. PAH의 대기화학과 거동

일반적으로 도시지역 내에서의 PAH 배출원으로는 자동차, 가정에서의 난방, 산업체를 들 수 있다.

이들의 상대적 기여도는 상황에 따라 변할 수 있으며, 결국 대기 중 PAH 농도변동에 미치는 주요한 대기과정은 i) 기온과 PAH의 휘발성에 따른 기체-입자상 분배, ii) 대기 중에서의 광화학 혹은 열반응에 의한 분해 및 변환, iii) 혼합고증가로 인한 대기 중 희석, iv) 바람과 대기안정도에 의한 타 지역으로의 이송, 그리고 v) 건·습식 침적에 의한 제거 등으로 요약할 수 있다.

4.1 대기 중 PAH의 상분포

대기 중의 PAH는 주로 입자상으로 존재하며 입자상 PAH는 일반적으로 응결과정과 흡착과정에서 생성된다. 처음에 PAH는 기체상으로 생성되나 배기가스 냉각에 따른 응결과정에서 기체상 PAH가 입자에 흡착됨으로써 결과적으로는 상당량의 PAH가 비 표면적이 큰 입자에 함유되어 존재하게 된다. 저 휘발성 PAH에 비해 고 휘발성 PAH는 대기 중에서 주로 기체상으로 존재하며, PAH의 휘발성은 대체로 분자량에 반비례하므로 저분자 PAH 역시 대부분 기체상으로 존재하는 것으로 나타났다(Baek *et al.*, 1991c). 일반적으로 분자량이 228인 ben(a)anthracene, chrysene과 이보다 저분자량을 가지는 PAH는 50% 이상이 기체상으로 존재하는데 반해 고분자 PAH는 주로 입자상으로 존재한다고 밝혀졌다(Baek *et al.*, 1991c; Yamasaki *et al.*, 1982). PAH의 기체-입자상 분포는 온도 함수인 PAH의 증기압, 비표면적이 큰 미세입자의 양 그리고 PAH 각각의 입자상 유기물에 대한 친화력과 같은 요인에 의해 결정된다(Van Vaecck *et al.*, 1984; Yamasaki *et al.*, 1982).

많은 연구에 의하면 PAH의 기체-입자상 분포와 입자 크기 분포는 계절적 변동에 의존하며 계절에 따른 기온과 증기압의 변화로 인해 배출 profiles과 기체-입자상 분포가 달라지는 것으로 나타났다(Goss and Eisenreich, 1997). 일반적으로 기온이 낮을 때는 총 PAH 중 기체상 PAH가 적게 검출되고 입자상 PAH가 많이 검출된다(Offenberg and Baker, 1999; Baek *et al.*, 1991c). 온도의 영향 이외에 대기 확산에 의해서도 기체-입자상 분포가 달라질 수 있으므로 기체상과 입자상 변화는 에어로졸의 제거 과정에서 중요한 양상으로 나타나게 된다(Goss and Eisenreich, 1997) 저휘발성 PAH가 장기간 이동될

때, 그리고 고유량으로 장기간 시료를 채취할 때 역시 PAH의 손실로 인해 PAH의 기체-입자상 분포가 달라질 수 있다(Baek *et al.*, 1990; Van Vaeck *et al.*, 1984). 따라서 시료채취 시 야기되는 artifact로 인해 실제 대기 중에 존재하는 입자상 PAH의 정확한 측정과 기체-입자상 분포 측정이 어려워질 수 있다. PAH의 대기 중 상분포에 관한 연구문헌과 최근의 동향은 최근에 발표한 다른 논문에서 찾을 수 있다(백성욱과 최진수, 1998b).

4.2 입자상 PAH의 입도분포

많은 연구 결과 대기 중의 PAH 농도는 호흡가능성 입자 가운데 가장 넓은 분포로 존재하는 입자의 크기에 주로 영향을 받는 것으로 나타났다. 일찍이 De Maio와 Corn (1966)은 Pittsburgh의 대기 중에 존재하는 PAH 중 75% 이상이 공기역학적 등가경이 $5.0 \mu\text{m}$ 이하인 입자에 흡착되어 있으며 Toronto에서 수행한 Pierce와 Katz(1975)의 실험에서도 이와 유사한 결과가 관측되었다. Miguel과 Friedlander (1978)는 입자 크기 함수인 BaP과 coronene의 무게 분포는 대기 중 에어로졸의 표면적 분포와 유사하다고 보고했으며 Van Vaeck 등(1984)은 벨기에의 도심과 도심근교에서 관측한 결과 총 PAH 중 90~95% 정도는 $3 \mu\text{m}$ 이하의 미세입자에서 검출되었으며 이중 60~70%는 직경이 $1 \mu\text{m}$ 인 입자에 흡착되어 있었다고 보고했다.

이와 같이 BaP를 포함하는 대부분의 발암성 PAH는 주로 입자상으로 존재하기 때문에 체류시간은 이동 매체인 입자의 거동과 매우 밀접한 관계가 있다. 대기 중 부유입자의 이동 및 물리적 제거는 입자의 크기와 기상 조건에 따라 달라질 수 있으므로 조대입자($3 \mu\text{m}$ 이상)와 극미세입자($0.1 \mu\text{m}$ 이하)의 제거과정은 확실히 구분되지만 대기 중 체류시간은 거의 유사한 수준으로 나타난다. 조대입자는 대부분이 건식침적과 습식침적에 의해 제거되며 극미세입자는 주로 입자끼리 응집하거나 다른 큰 입자에 흡착되어 제거된다. 이에 반해 대기 중의 PAH가 집중적으로 분포되어 있는 $0.1 \mu\text{m}$ 와 $2\sim 3 \mu\text{m}$ 정도의 입자는 느린 속도로 확산되기 때문에 대기 중에서 장기간 체류하게 되며, 경우에 의해 잘 제거되지도 않는다. 따라서 이 범위에 있는 입자들은 대기 조건에 따라 먼 거리까지 이송될 수도 있으므로

미세입자에 함유되어 있는 PAH는 PCB와 함께 환경의 잔류성 측면에서 중요도가 높은 항목으로 인식되고 있다(Halsall *et al.*, 1997). Bjorseth 등(1979)은 계절에 따른 배출량과 기상 조건에 의해 여름보다는 겨울철에 PAH가 고농도로 검출되며 황산염과 점덩 함량이 높은 PAH는 화석 연료의 연소와 관계가 있는 것으로 보고했다. 따라서 북극이나 해양과 같이 배출원에서 멀리 떨어진 지역에서도 PAH가 검출되는 것은 미세입자의 대류를 통한 이동 때문인 것으로 파악되고 있다(Halsall *et al.*, 1997; Sicie *et al.*, 1987; Marty *et al.*, 1984).

4.3 대기 중 광분해 및 화학적 변환

실제 대기조건과 유사하게 설정한 모의실험 결과 여러 종류의 PAH는 광화학적 산화 또는 화학적 산화에 의해 영향을 받기 쉬운 것으로 나타났다(Kam-mens *et al.*, 1994; Pitts *et al.*, 1985a, b; Nielsen *et al.*, 1983) 실험실에서 수행한 모의 실험 결과를 실제 대기 조건에 적용한다는 데는 무리가 있을 수 있으나 배기구 및 배출 시스템에서의 가스-입자상 반응, 그리고 대류이동에 의해 PAH는 화학적 전이가 일어날 수 있다는 가능성이 충분히 입증되었다(Daisey *et al.*, 1986; Nielsen *et al.*, 1983). 따라서 대기 중의 에어로졸내에 함유되어 있는 돌연변이원성 물질은 PAH 단독에 의한 것이 아니라 일부는 PAH의 전이물질에 의한 것일 수도 있다는 결론이 도출된다.

일반적으로 PAH는 광화학 반응에 의해 분해되며 PAH의 광분해 생성물인 ketone, quinones과 같은 carbonyl 화합물은 PAH 그 자체보다 더 위험할 수 있다(Ismail *et al.*, 1998). 광화학 반응에 의한 PAH 분해율은 PAH의 종류에 따라 각기 다르지만 PAH가 흡착되는 기질에 상당한 영향을 받는 것으로 알려졌다(Korfmacher *et al.*, 1980). Silica gel이나 alumina에 흡착된 PAH보다는 점덩이나 재 같은 자연 발생적인 입자에 흡착될 때 PAH는 안정성이 더 높은 것으로 나타났다(Yokley *et al.*, 1986). 점덩이나 재에 흡착된 PAH의 분해율이 더 낮게 나타나는 이유는 기공의 구조, 입자의 색깔과 같은 물리적 요인 이외에 입자 표면에 존재하는 전이금속이온의 안정성과 같은 화학적 요인이 중요하게 작용하기 때문이다. 따라서 이러한 안정성 효과로 인해 대기

중에서 자연적으로 존재하는 PAH가 상대적으로 안정한 형태로 존재한다고 설명할 수도 있다(Wania *et al.*, 1998).

광화학반응에 의한 PAH 분해과정은 매우 중요한 경로이기는 하나 산화 반응이나 증발 작용과 같은 비 광화학적 경로에 의해서도 PAH가 분해되므로 분해 시에 빛이 꼭 필요한 것은 아님을 알 수 있다. Korfmacher 등(1981)은 빛이 없는 조건하에서 실험을 행한 결과, 재에 흡착된 fluorene과 benzo(a/b)fluorene은 자연산화에 의해 상당량 분해되었으나 anthracene과 BaP은 느린 속도로 분해가 진행되었다고 보고했다. 따라서 시료채취와 저장시에 빛을 완전히 차단한다 하더라도 분해가 일어날 수 있어 PAH의 비광화학적 분해 경로는 특히 중요시되고 있다.

4.4 대기 중 오존과의 반응

대기 중 PAH는 오존과 반응할 수 있으며 실제 대기 조건하에서 몇몇 PAH와 오존의 암반응 속도는 매우 빠른 것으로 관측된 바 있다. Lane과 Katz (1977)에 의한 실험에 따르면 빛이 반응성에 심각한 영향을 야기시키지 않는 조건하에서 190 ppb의 오존이 함유되어 있는 petri-dish에 BaP을 노출시킨 결과 BaP의 반감기가 0.62시간으로 나타났다. 또한 Peters와 Seifert (1980)는 고유량으로 시료를 채취할 때 BaP의 손실을 야기시키는 오존에 관한 영향을 조사한 결과 BaP의 반감기는 오존의 농도와 반비례 관계에 있음을 밝혔다. Van Vaeck과 Van Cauwenberghe (1984)는 ppm 수준의 오존과 디젤 입자에 흡착된 PAH를 반응시킨 결과 BaP과 BaA의 전환률이 각각 60%와 50%로 나타나 반응성이 가장 좋은 PAH로 보고했으나 Grosjean 등(1983)은 상대 습도가 50%일 때 100 ppb의 오존에 BaP, perylene, 1-nitropyrene를 노출시킨 결과 분해가 거의 일어나지 않아 오존을 위시한 다른 대기오염물과 PAH와의 반응성에 관한 이전의 연구에 대해 의문을 제기하기도 했다. 반면에 Pitts 등(1986)은 상대 습도에 관계없이 ng/m³ 수준의 입자상 PAH 5종류를 50~300 ppb의 오존에 폭로시킨 결과 확인한 반응이 관측되어 대기 중 오존 농도가 200 ppb를 초과하는 L.A.와 같이 오존으로 심하게 오염된 대기 중에서는 상당량의 PAH가 오존에 의해 분해될

수 있다고 보고했다.

대기 중 오존과 BaP가 반응하면 BaP-diones을 포함한 각종 유기산화물이 생성된다는 사실은 이미 Pitts 등(1980)의 고전적연구에서 밝혀진 바 있다. 특히 산화과정 중의 감광성 중간 생성물로 알려진 BaP-4, 5-epoxide의 경우에는 미량이라도 존재하게 되면 돌연변이가 유발되는 것으로 판명되었다 (Pitts *et al.*, 1980). 하지만 이러한 돌연변이원성 물질은 대기 중의 BaP와 오존이 직접 반응하여 생성된 것인지 아니면 유리섬유여지를 이용한 시료채취 시에 artifacts의 형성으로 인한 것인지는 아직도 명확하게 밝혀지지 않고 있다.

4.5 대기 중 질소산화물과의 반응

PAH는 배출원에서 주로 질소산화물과 함께 배출되기 때문에 질소산화물과 PAH의 화학반응은 특히 중요시되고 있다. 많은 연구에 의하면 몇몇 종류의 PAH는 빛이 차단되는 어두운 곳에서 질소산화물과 빠른 속도로 반응하여 질화유도체 PAH가 형성되며 이때 형성된 유도체는 직접적인 돌연변이 유발 물질로도 작용할 수 있는 것으로 판명되었다 (Chen and Preson, 1998; Gibson *et al.*, 1986; Pitts *et al.*, 1985a, b). 이때 반응율은 PAH 각각의 화학 구조와 PAH가 흡착되는 기질의 특성에 의해 결정되며 (Nielsen *et al.*, 1983), 표면의 산도가 높을 때, 특히 질산이 존재하면 반응이 촉진된다고 알려졌다 (Grosjean *et al.*, 1983). 각각의 PAH와 질소화합물 간의 반응성 차이는 Dewar 등(1956)이 제안한 방향족계의 친전자 질소치환 순서와 대체로 부합되는 것으로 나타났다.

PAH가 질산화를 일으킨다는 증거는 많이 보고되었지만 (Fan *et al.*, 1996; Arey 1987; Gibson, 1986) 고유량으로 시료를 채취하는 동안에는 artifact가 형성될 수 있기 때문에 입자상 물질에서의 질산화 PAH의 검출은 논란의 대상이 되고 있다 (Davis *et al.*, 1987). 아직까지 질화유도체가 인체에 미치는 영향에 관한 정확한 평가는 이루어지지 않았지만, 비 돌연변이원성 PAH가 질산화로 인해 직접적인 돌연변이원성 물질로 변환되거나 반대로 돌연변이원성 PAH가 돌연변이원성을 가지지 않는 질화유도체로 변환될 수도 있다는 보고도 있다 (Arey *et al.*, 1989; Nielsen *et al.*, 1983).

4.6 대기 중 황산화물과의 반응

입자상 PAH는 황산화물이나 황산화물유도체에 의해 분해될 수 있으며, pyrene은 실온에서 고농도 황산과 빠른 속도로 반응하여 이산화황 혼합물을 생성하는 것으로 밝혀졌다(USNAS, 1983). 이산화황은 빛의 존재 유무에 관계없이 담배 연기 중의 방향족 화합물과도 반응하는 것으로 알려져 있다(Guerm *et al.*, 1992). 하지만 Hughes 등(1979)은 재에 흡착되어 있는 BaP과 pyrene을 12시간 동안 100 ppm의 이산화황에 폭로시킨 결과 분해가 거의 일어나지 않았으나 삼산화황에 폭로시켰을 때는 분해가 일어났다고 보고했다. Butler와 Crossely(1981) 역시 검뎀에 흡착되어 있는 PAH를 5 ppm의 이산화황에 3개월 동안 노출시킨 결과 심각한 손실은 일어나지 않았다고 보고했다. 하지만 이산화황과 질소산화물 사이의 상호 작용에 의해 PAH의 변환율은 상승하는 것으로 나타났다(Nielsen *et al.*, 1983). PAH와 황산화물간의 반응생성물 및 이들에 대한 보건학적 영향에 대해서는 거의 알려지지 않고 있고 있으며, 실험실에서 행한 모사실험에서는 황화 PAH가 검출되었지만 대기 중의 입자와 석탄재에서는 아직까지 검출된 사례가 보고되고 있지는 않다. 그 이유 중의 하나는 아마도 수용성인 황산화물이 유기용매추출물에서 검출되지 않기 때문인 것으로 보아진다(Brorstrom-Lunden and Lindskog, 1985).

4.7 강우에 의한 제거

대기 중 PAH는 구름으로 유입되어 강우 중에서 검출되기도 하며(Van Noort and Wondergrem, 1985) 일반적으로 여름보다는 겨울철에 더 높은 농도로 검출된다. 저분자 기체상 PAH는 구름에 유입된 후 기체와 물이 교류되는 과정에서 빗물 속으로 유입되기 때문에 강우 시료에서도 검출되나 고분자 입자상 PAH는 확산, 충돌, 차단 효과에 의해 구름 내에서 잘 제거되므로 대기 중의 에어로졸에서 주로 검출된다(Van Noort & Wondergrem, 1985).

4.8 Receptor Model의 적용가능성

최근 들어서는 receptor modelling 기법을 정확하게 반응성이 강한 물질들에의 적용가능성도 검토되고 있으나 부유분진과는 달리 PAH와 같은 반응

성이 비교적 강하고 휘발성인 유기물질의 경우에는 아직 이론적 제한요인이 많아 실용화 단계에는 이르지 못하고 있으며 몇몇 연구가에 의해 기존 수용모델링 기법의 개선을 추구하는 시험적인 연구가 진행되고 있는 실정이다(Benner *et al.*, 1995; Steiber, 1993; Li and Kamens, 1993; Daisey *et al.*, 1986). 대기 중 화학 혹은 광화학반응을 통한 분해·소멸의 정도가 심한 유기물의 경우 수용모델링 기법을 적용함에 있어서 가장 제한적인 요인이 되는 사항들을 요약하면 다음과 같다. i) 각종 발생원에서의 PAH의 성분 profile(상대적인 농도비) 자료의 불확실성; ii) 각 PAH화합물의 대기 중 Decay 혹은 Reactivity에 관한 자료의 불확실성; iii) 각 PAH화합물의 입도의 존성에 따른 대기 중 체류시간에 관련된 자료의 불확실성; 그리고 iv) (PAH)에 대한 수용모델링적용 결과에 대한 검증의 어려움. 결과적으로 이들 요인들에 대한 보다 과학적이고 구체적인 자료의 확보는 결국 PAH의 발생원 특성 파악 및 대기 중 농도 기여도를 정량적으로 평가하기 위한 최우선 선결과제로 인식되고 있다.

5. 시료채취와 분석방법

대기 중의 PAH를 평가함에 있어 가장 큰 난관은 실내·외 공기 중에 존재하는 이들 화합물에 대한 측정 기술이라고 볼 수 있으며 대기 중에 존재하는 PAH 검출 과정은 크게 3단계, 즉 i) 입자상 및 기체상 PAH의 채취, ii) 추출과 clean-up과정을 포함한 시료의 전처리, iii) PAH 각각의 정성·정량을 위한 분석 과정으로 나누어진다.

5.1 입자상 시료 채취방법

입자상과 기체상 PAH의 채취는 흡착제를 통해 장기간 공기를 주입함으로써 흡착제에 PAH를 채취하는 능동식 sampling 방법이 주로 이용되고 있다. 표 3에는 입자상 PAH 채취에 주로 이용되는 방법을 나타낸 것이며, 일반적으로 시료 채취량은 후속되는 분석방법의 감도에 의해 결정된다. 최근 들어 10 μm 이하의 공기역학적 등가경을 가지는 입자(PM10)는 보건학적 중요성으로 인해 관심의 대상이 되어오고 있다. 입자크기 분포와 관련된 PAH 채취시에는 공기역학적 등가경에 기초하여 특정 범위

에 있는 입자를 분리하는 cascade impactor가 널리 이용되고 있으며 (Davis *et al.*, 1987) 이외에 입도 분리 장치로 dichotomous sampler와 optical particle counter가 있으나 채취되는 먼지시료량이 적은 관계로 PAH 측정에는 널리 이용되지는 않고 있다.

환경대기 중에 존재하는 PAH 채취 시에는 유리섬유, 석영섬유, 셀룰로이스 등과 같은 여러 재질의 필터가 이용되고 있다. 필터의 선정은 시료채취장소와 분석방법에 의해 주로 결정되나 (Davis *et al.*, 1987) 채취효율 및 유기물에 의한 필터의 오염유무, 사용의 용이성 등도 고려해야 한다. 유리섬유필터는 내구성이 우수하고 비용이 저렴한 관계로 고 유량으로 채취할 때 널리 이용되며 추출전 전처리 방법으로는 400~500°C에서 건조한 후 사용하는 것이 보통이다 (Davis *et al.*, 1987). Polytetrafluoroethylene (PTFE 또는 Teflon) 멤브레인필터와 PTFE로 코팅되어 있는 유리섬유는 화학적 활성이 없고 불순도가 낮아 PAH 채취에 효과적이며 (Daisey *et al.*, 1986) 현장 실험 결과 PTFE 필터는 다른 종류의 필터에 비해 채취된 PAH의 분해율이 낮게 나타나 그 우수성이 입증되었다 (Grosjean, 1983). 셀룰로이스 필터는 채취효율은 높지만 용해성 유기물 함량이 높아 PAH 채취에는 그리 적합하지 않은 것으로 평가받고 있다 (Davis *et al.*, 1987). 섬유상필터와는 달리 멤브레인 필터는 분진 부하가 증가되면 구멍이 쉽게 막힐 수 있어 일반적으로 고유량 보다는 저유량 샘플링에 적합하다.

특히 벤젠 고리가 3~4개인 PAH는 장기간 채취

시에 휘발로 인해 상당량의 손실이 야기될 수 있으며 (백성욱과 최진수, 1998a) 미세입자상 PAH 역시 필터 상에서 쉽게 손실될 수 있다 (Hart *et al.*, 1992). 또한 시료 채취 시 일부 PAH는 오존이나 이산화질소와 같은 가스상 오염물과 함께 빠른 속도로 반응할 수 있으므로 (Pitts *et al.*, 1986, Peters & Seifert, 1980) 필터를 이용하여 PAH를 채취할 때는 증발과 화학적 전이로 인해 정성·정량에 심각한 문제가 야기될 수 있다. 이외에 시료를 운반하고 저장하는 동안에도 PAH의 손실이 일어날 수 있다.

5.2 기체상 시료 채취방법

기체상 PAH에 대한 채취 효율을 높이고 입자상 시료 채취 시에 야기되는 시료의 손실을 최소화하기 위한 방안으로 함침 필터, 고체 흡착제, 저온응축 트랩, 가스 bubbler 등을 사용할 수 있다. 기체상 PAH의 채취방법은 표 4에 요약하였다. 1970년대까지 흔히 사용된 Glycerotricaprylate에 함침한 유리섬유필터는 함침하지 않은 필터보다 휘발성 PAH에 대한 채취효율이 높은 것으로 나타났으나 장기간 시료를 채취하는 동안에는 휘발성 PAH의 손실이 관측되었다 (Konig *et al.*, 1980). 기체상 PAH를 채취하기 위한 고체흡착제로는 Bondapak C₁₂ on Porasil, XAD-2 수지, Chromosorb 102, Tenax 등이 이용되어 왔다. 최근에는 유기시료 채취 시에 압력 손실이 작고 취급이 용이한 polyurethane foam (PUF) 플러그가 널리 이용되고 있으며 이는 특히 고유량 샘플러를 사용할 때 휘발성 PAH에 대한 채취효율이 뛰어난

Table 3. Commonly used sampling techniques for PAH associated with particulate matter.

Sampler type	Flow rate m ³ min ⁻¹	Comment
High-volume sampler	0.3 to 1.7	Most frequently used with glass fibre filters- particles collected range from 0.3~100 μm
High-volume sampler with size selective inlet of 10 to 20 μm	1.1 to 1.7	Employed for estimation of inhalable PM in ambient air
Low-volume sampler	up to 0.3	Commonly used with membrane filters such as cellulose acetate and PTFE filters
High-volume sampler with cascade impactor head	0.5 to 1.7	Large impaction plates compared with low-volume cascade impactors
Low-volume cascade impactor	0.001 to 0.09	Particles are classified as the air stream is accelerated through smaller orifices
Dichotomous sampler	0.0167	Fine particles for less 2.5 μm and coarse particles for larger than 2.5 μm

것으로 평가되었다(Hart *et al.*, 1992, Winberry *et al.*, 1988; Yamasaki *et al.*, 1982). 저온응축트랩과 임핀저는 일반 환경대기 중의 PAH 채취에는 거의 사용되지 않으나 연돌이나 소각로와 같은 특정 배출원에서 시료 채취 시에 많이 이용되고 있다(Davis *et al.*, 1987).

흡착제 선정 시에는 채취 효율, 흡착된 가스의 회수율, 추출의 용이성, 화학적 안정성 등을 모두 고려해야 한다. 흡착제의 채취 효율이 결과평가에 있어 매우 중요한 요소로 작용함에도 불구하고 유량, 선속도, 체류용량, 온도의 영향에 대해 체계적으로 정립되어 있지 않은 실정이다(Leinster and Evans, 1986). Back-up 흡착제 또는 함침 필터를 이용해서도 휘발성 PAH를 채취할 수는 있으나 채취된 성분이 원래 대기 중에서 기체상으로 존재하던 것이었는지 아니면 채취 도중에 휘발로 인한 생성물인지 명확히 규명되지 않고 있다(Baek *et al.*, 1990; Davis *et al.*, 1987).

5.3 PAH 시료의 분석방법

시료채취 과정과 시료의 전처리 단계에서는 PAH가 손실되지 않도록 각별한 주의를 기울여야 하며 흡착제와 filter로부터 PAH를 추출할 때는 Soxhlet 장치를 이용한 용매 추출법이 가장 널리 이용되고 있다(백성옥 등, 1995). Soxhlet 장치를 이용한 추출 시에는 benzene, toluene, acetone, methanol, cyclohexane, dichloromethane, petroleum ether 등의 여러 유기 용매가 사용되고 있으며, 대부분의 용매는 6~24시간 동안 Soxhlet 추출을 행하면 거의 100%에 가까운 효율이 얻어지는 것으로 보고되었다. Soxhlet 추출 이외에 초음파추출과 진공추출법 역시 PAH 추출에 효과적인 것으로 나타났다(Bjorseth, 1983).

환경대기 중의 PAH 검출을 위해 다양한 분석 방법이 개발되고 있으나 작용기(functional groups)의 결여와 많은 이성질체로 인해 분석상의 어려움이 뒤따르고 있다. PAH 분석에 주로 이용되는 방법은 표 5에 나타내었다 유기추출물 중의 PAH는 분석시 방해물질과 종종 반응을 일으킬 수 있기 때문에 각각의 PAH를 분리하기 이전에 복잡한 혼합물로부터 PAH 전체를 한 부류로 분리하는 것이 필요하다. PAH 그룹을 분리하는 가장 오래된 방법 중의 하나는 PAH의 방향성을 기준으로한 액-액 분리방법이다. 이때 분배용매로는 methanol, water, acetonitrile, dimethyl-formamide, dimethylsulphoxide 등이 사용되고 있으며, 분리(fractionation)와 clean-up 과정을 위해서는 칼럼크로마토그래피 혹은 박층크로마토그래피(thin-layer chromatography, 이하 TLC)를 이용하는 방법이 가장 널리 이용되어 왔다(May and Wise, 1984). 위에서 언급된 용매들이 이동상으로 사용될 때 고정상으로는 silica, alumina, Florisil, XAD-4, acetylated cellulose와 같은 흡착제가 주로 이용된다. 초기의 연구에서는 TLC는 PAH 분리를 위한 clean-up 과정 이외에 형광분광광도계와 연계하여 각각의 PAH에 대한 정성·정량에 이용되기도 하였다. 하지만 TLC는 PAH의 회수율이 낮고 plates에 있는 화합물들이 광화학 분해를 일으킬 수 있다는 단점을 지니고 있다.

고정상을 이용한 기체크로마토그래피(GC)는 우수한 분리능과 분석능으로 인해 지난 수 십년간 PAH 분석에 널리 이용되고 있다. 이때 PAH 분리를 위한 GC 고정상으로는 각각의 화합물에 대해 선택성이 높고 열적 안정성이 뛰어난 것이어야 한다. 충전칼럼 GC의 경우에는 위의 두 조건을 모두 만족시키는 고정상이 개발되지 않고 있으나 Fused 실리카 모세관 칼럼의 경우에는 효율이 뛰어나 packed

Table 4. Sampling methods used for vapor phase PAH.

Sampling method	Comment
Impregnated filter	Treated glass fiber filter with glyceroltricaprylate (Kong <i>et al.</i> , 1980)
Cryogenic traps	Liquid nitrogen or Glass coil with dry ice trap
Impinger (gas bubbler)	Dreschel bottle with liquid paraffin (Commings, 1962)
Solid adsorbent traps	Used for low-volume sampling with various adsorbents such as XAD-2, Tenax TA/GC, Bondapak C18 on Porasil, Chromosorb 102 etc.
Polyurethane foam plugs	Used for high-volume sampling

Table 5. A selection of available methods for the determination of PAH (백성욱 등, 1995).

Method	Sample preparation	Sensitivity	Method notes
Thin-layer chromatography/ Fluorescence detection	Soxhlet extraction, TLC clean-up	100~1000 pg	Simple and inexpensive experimental requirements but relatively low recovery. suitable for a quick screening for the PAH fraction.
Gas chromatography/ flame ionisation detection	Soxhlet extraction, TLC or column chromatography clean-up	0.1~30 ng	Glass or fused silica capillary columns are most commonly used. superior separation of PAH isomers
Gas chromatography/ mass spectrometry purge and trap	Soxhlet extraction, column or TLC clean-up.	1~100 pg	Ideal for identifying and quantifying individual PAH and their derivatives in a mixture of numerous classes of compounds
High performance liquid chromatography/ fluorescence detection	Soxhlet extraction, column or TLC clean-up and fractionation	1~1000 pg	Highly specific for PAH and better resolution for high molecular weight PAH than GC; detection limits can be improved by a variable wavelength detector
Synchronous luminescence group is not generally required	Pre-isolation of PAH	$10^{-6} \sim 10^{-8} M$	A constant differential wavelength is maintained between excitation and emission monitoring wavelength. can be used as a cost-effective screening
Room temperature phosphorescence	Pre-isolation of PAH group is not required	$10^{-6} \sim 10^{-7} M$	Heavy atom doped filters are spiked with sample to enhance sensitivity, suitable for prescreening procedure.
Second derivative ultraviolet absorption spectro-	Sample preparation is not required	few ppb in air reported	Can provide continuous data on vapour phase concentration but has limited application to measurement of individual compounds in organic mixtures
Proxy methods	Sample preparation is not required	not available	Surrogate indicators such as CO or PM are used to identify potential exposure to PAH; only reliable when the ratio of an indicator to PAH remains constant

GC column에 사용되는 고정상을 이용하여 column의 온도를 낮게 설정하여도 PAH 분석이 가능해진다. 불꽃이온화검출기(FID)는 탄화수소에 대한 반응도가 거의 일률적으로 나타나므로 GC를 이용한 PAH 분석에 가장 널리 사용되어 왔으며, 80년대 후반 부터는 개별물질의 확인과 정량이 가능한 질량검출기(MSD)를 겸한 GC/MSD시스템이 신뢰도가 높아 각광을 받고 있다(Winberry *et al.*, 1988).

PAH는 고성능 액체 크로마토그래피(HPLC)로도 분리가 가능하며 특히 GC로 잘 용출되지 않는 고분자 PAH를 분석하는데 적당한 것으로 알려져 있다(Baek *et al.*, 1990; May and Wise, 1984). 다양한 고정상의 개발로 인해 HPLC의 성능이 강화되었으며 C_{18} 충전칼럼의 경우에는 적당한 이동상을 사용하면 PAH 이성질체에 대한 분리도를 향상시킬 수도 있다. 형광검지기는 UV 검지기 보다 감도가 높아 picogram 혹은 subpicogram까지도 검출이 가능해 PAH 분석에 있어 선택적인 기법으로 평가되고 있다.

위에서 언급한 분석방법들은 공통적으로 우선 PAH를 한 부류로 분리한 후 각각의 화합물에 대해

정성·정량하는 원리에 기초하고 있다. 그러나 이러한 절차는 시간적 소모와 경제적 비용이 많이 들기 때문에 이에 대한 보완으로 분광학적 원리에 기초한 분석 방법 개발에 관심이 집중되고 있다(Davis *et al.*, 1987). 대기 중의 PAH를 분석하는 또 다른 방법으로는 삼온 phosphorimetry, synchronous luminescence spectrometry, second derivative UV 형광법 등이 있다(Baek, 1988). 이 밖에 fourier-transform infrared spectroscopy와 nuclear magnetic resonance spectrometry 등도 PAH 분석에 비교적 효과적인 것으로 알려져 있다(Bjorseth, 1983). 그러나 이와 같은 간이 기기분석법은 감도가 뛰어나긴 하지만 아직까지는 개발 단계에 있으며 사용 가능한 설비의 제한으로 인해 광범위한 적용에는 많은 어려움이 뒤따르고 있다.

6. 보건학적 영향과 행정규제적 측면

6.1 PAH의 인체보건학적 영향

PAH는 오염된 공기와 담배 연기의 직접적인 흡입이나 음식물과 물의 섭취 그리고 피부 접촉과 같

은 여러 경로를 통해 인체에 노출될 수 있다. 일반적으로 흡입에 의한 노출은 전체 노출량의 0.9~1.5%를 차지하며 음용수에 의한 노출은 0.1~0.3% 정도로 추정되고 있다(WHO, 1987; Santodonato *et al.*, 1981). 결과적으로 음식물에 의한 노출이 전체의 약 99%를 차지하나 음식물 섭취에 의한 노출 정도는 개개인의 식습관과 요리방식, 음식물의 원료에 따라 달라지게 되므로 여러 경로 중 가장 불확실성이 큰 것으로 평가되고 있다(Menzie *et al.*, 1992; Santodonato *et al.*, 1981).

PAH의 급·만성적 노출로 인한 발암의 영향에 대해서는 관심이 집중되어 왔으나 돌연변이 유발이나 그 외 유전 인자에 미치는 영향에 대해서는 간과되어 왔다(IARC, 1983). 대기 중 PAH에 의한 발암 가능성은 주로 부유먼지와 관련이 있으며 μm 단위 이하의 작은 입자는 폐부에 침적되고 입경이 큰 입자는 상부 호흡기계통에 영향을 미치게 되므로 인체에 대한 위해 정도는 운반 입자의 입경 분포에 크게 의존하게 된다. 입자의 흡입으로 인해 폐기종이나 기관지염 같은 만성 폐질환이 유발될 수 있다는 점은 충분히 입증되었으나 아직도 비-종양성 질병에 관한 자료는 불충분한 실정이다. PAH는 노출경로에 관계없이 외기와 접촉되는 모든 상피세포에 쉽게 흡착되며 지방에 잘 용해되는 중성 분자이기 때문에 사람이나 동물의 친지질세포막을 쉽게 통과하게 된다(Menzie *et al.*, 1992).

PAH가 체내에 유입된 후 생물학적 활성이 일어나기 위해서는 효소의 변형이 필요하게 되므로 돌연변이원성 물질이나 발암 물질과 같은 생성물들은 효소 유도체에 의존하게 되며 이들 효소 유도체는 원래 분자가 가지는 효과를 증대시키거나 감소시킬 수 있다(Grover *et al.*, 1980) 분자구조와 활성에 관한 많은 연구가 꾸준히 진행되어 왔으나 발암 정도는 발암 물질의 활성과 신진대사에 의해 결정되므로 순수 PAH 분자 자체가 암을 유발하는지에 대해서는 명확히 밝혀지지 않고 있다(Phillips, 1983). PAH의 발암에 관한 위해성 평가는 주로 동물이나 미생물을 이용한 생물학적 실험과 인체에 대한 병리학적 실험을 통해 행해지고 있으나(WHO, 1987; IARC, 1983) 아직까지 이들 두 방법 모두에서 만족할 만한 결론이 얻어지지 않고 있다. 따라서 PAH 노출에 따르는 보건학적 영향을 평가하기 위해서는

위의 두 방법을 적절히 고려해야 할 것으로 여겨진다.

PAH의 발암성 평가를 위해 동물에게 도시 대기와 차량 배기가스로부터 방출되는 입자상 물질을 투여한 결과, 암이 유발되었다는 결과가 보고된 이래로(Kotin *et al.*, 1954) 입자상물질의 발암 정도는 PAH의 함량과 관련이 있는 것으로 평가되어 왔다. 특히 차량 배기가스 뿐만 아니라 석탄을 이용한 난방 장치와 윤활유 등의 여러 배출원에서 방출되는 물질 중 벤젠 고리 3개 이상을 가지는 PAH가 주 발암 물질인 것으로 밝혀졌다 그러나 수많은 동물 실험 결과 PAH 단독으로 암을 유발하는 것은 아니며, 차량 배기가스나 대기 중에 존재하는 입자상 물질에 의한 돌연변이 유발 유무 역시 PAH만에 의한 것만은 아니라는 결론이 얻어졌다(USNAS, 1983).

동물 실험은 경제적 비용이 많이 들고 오랜 시간을 요하기 때문에 대기 중의 입자상 물질과 같은 복잡한 혼합물에 대한 돌연변이 활성 검증에는 주로 단기적인 생물학적 정량 실험이 유용하게 이용된다. Ames 등(1975)은 발암물질 판단 방법으로 이용되는 돌연변이 실험의 중요성을 평가하고 살모넬라균을 이용하여 300여개의 화학물질에 대한 돌연변이 활성과 발암률과의 관계를 관측한 결과 이들 사이에는 90% 정도의 비례관계가 있다고 밝혔다. 또한 입자상 유기물의 돌연변이 활성에 관한 많은 연구결과를 통해 도시 지역에서 채취한 대부분의 시료에서 돌연변이 활성이 관측되었다 시료채취 시에 야기되는 artifact의 형성과 공기 중에서의 화학적 전이로 인해 PAH 자체가 돌연변이 유발에 어느 정도의 영향을 미치는지에 대해서는 명확히 규명되지 않고 있지만 배출원의 종류와 대기조건에 따라 달라지는 것으로 나타났다. 일찍이 Talcott와 Harger(1980)에 의한 입자 크기 분포와 돌연변이와의 관계에 관한 연구 결과 돌연변이 발병률은 주로 호흡가능성입자와 밀접한 관계가 있는 것으로 나타나 대기 중 입자상 물질의 생물학적 활성은 주로 인위적인 발생원과 관계가 있는 것으로 입증된 바 있다.

PAH 노출에 따른 병리학적 증거는 직업의 종류와 도시 대기의 오염정도에 대한 연구를 통하여 얻어지고 있다. 직업의 측면에서 볼 때 가스제조사 및 코크스공장에서 일하는 작업자의 경우에는 석탄 종류 생성물에 장기간 노출됨에 따라 위암, 폐암, 피부

암의 발병률이 높은 것으로 나타났다(WHO, 1987; USNAS, 1983). 또한 일반적으로 전원 지역보다는 도시 지역에서 폐암 발병률이 상당히 높은 것으로 나타났으며 도시 지역 중에서도 산업용 화석 연료의 불완전 연소 생성물이 고농도로 존재하는 곳일 수록 발병률이 훨씬 높은 것으로 나타났다. 역학조사에 기초한 여러 연구 결과에 따르면 환경적 구성 요소에 의해서도 폐암이 유발될 수 있는 것으로 언급되고 있으나 오염된 공기와 입자상 PAH가 폐암을 일으킨다는 결정적인 증거는 아직도 제시되지 않고 있다.

병리학적 자료를 분석하는데 있어 가장 큰 난관은 폐암의 직접적인 원인이 되는 흡연에 관한 사항과 호흡 시 흡입되는 물질이 PAH에만 한정되어 있는 것이 아니라 PAH의 효과를 상승시키거나 그 자체로도 유해한 SO₂, NO₂와 같은 자극성 기체, 입자상물질, 미량의 중금속도 포함되어 있다는 점이다(Guclin, 1992; WHO, 1987). 결과적으로 전원지역보다 도시지역에서 PAH가 더 높게 검출되고 있음에도 불구하고 대기 중 PAH 자체의 농도와 발암률이 비례 관계에 있는지에 대해서는 아직도 확실히 규명되지 않고 있다.

PAH의 투여량에 따른 인체 발암률에 관한 자료는 거의 전무한 실정이나 동물실험 결과에 대한 통계분석을 통하여 어느 정도의 예측은 가능할 수 있다(USEPA, 1996). 1970년대에 미국 EPA에서는 화학발암물질은 발암성을 가지는 단분자의 상호작용에 의해 발생하며 세포수용체를 필요로 한다는 가정 하에서 비역치(non-threshold)개념을 도입한 바 있다. 따라서 고농도에 대한 위해도 평가자료로 선형회귀 모델을 만들면 외삽법에 의해 특정 농도에 있는 발암물질이 인체에 어느 정도 위해도를 나타내는지 평가할 수 있게 되었다. 그러나 미국 EPA에서 사용하는 모델은 정확성이 낮고 화학발암물질에 대한 광범위한 영향을 고려하지 않았기 때문에 논란의 대상이 되기도 하였다(Santodonato *et al.*, 1981). 또한 동물실험이나 작업장 환경과 같은 고농도 자료를 이용한 회귀모델을 사용하여 저농도 노출 시 나타나는 위해도를 평가한다는 것은 여전히 문제시 되고 있다.

6.2 PAH에 대한 행정규제 측면

대기 중의 PAH는 공중보건학적으로 매우 중요한 의미를 지니고 있음에도 불구하고 배출규제를 위한 적극적인 노력을 기울이고 않고 있는 실정이다. BaP에 대한 환경기준이 마련되었던 적이 있는 구 소련과 구 동독을 제외하면 대부분의 나라에서는 PAH에 대한 기준이나 지침서가 마련되어 있지 않다. 1984년에 미국 EPA는 수정된 공기청정법의 강화를 위해 POM을 위해성 오염물로 취급할 것인지를 평가한 결과, 특정대기오염물로 규정하지 않기로 하는 대신 POM의 주된 발생원 중의 하나인 coke oven 배출물은 규제대상에 동재하였다. 그러던 중 1990년 개정된 공기청정법에서는 189종의 HAP를 목록화하면서 PAH 개별물질이 아닌 POM의 집합체로 동재하고 있다(Patrick, 1994). 유럽에서는 80년대 초반 환경학적 주요 과제로서 PAH와 POM에 관한 연구에 착수했으나(Rondia *et al.*, 1983) 이에 대한 규제법안은 아직 마련되지 않고 있다. 그러나 독일은 80년대에 T.A. Luft를 개정하여 2개의 특정 PAH를 포함하는 15가지의 발암 물질에 대해 대기 중 배출기준을 더욱 강화한 바 있다. 또한 최근 들어 영국에서는 PAH에 대한 환경기준 설정을 검토하고 있다(백성욱과 김기현, 1998). 대기질관리와는 대조적으로 미국 EPA에서는 70년대 후반에 수질오염규제법에 16종의 PAH를 우선관리대상오염물(priority pollutants)에 포함시킨 바 있다. 또한 WHO에서는 PAH에 대한 용융수 권장기준을 마련한 바 있으며 유럽을 비롯한 여러 나라에서는 수질 기준 제정을 위한 토대로서 이 기준을 채택하고 있다.

대기 중의 유해성물질(HAP)에 대한 행정규제의 측면에서 환경기준 혹은 배출기준을 마련하는데 있어서는 몇가지 어려움이 내재되어 있다. 그 중 하나는 어떻게 발암물질을 구분하느냐 하는 것으로, 이들 유해성물질 및 발암성물질에 대해 threshold 보다 더 낮은 안전한 수치가 존재하는지(Cannon, 1986), 그리고 0 이상의 배출기준이 과연 충분히 안전성이 있는지에 관한 문제들이었다. 이로 인해 발암성물질을 완전히 규제해야 하는지 아니면 적은 비용으로 국소 제어 설비를 해야하는지에 관한 문제가 논란의 대상이 되고 있다. 이 외에도 인체에 대한 위해도를 평가할 때 동물 실험 결과를 이용하

여 외삽법으로 추정하면 정확성이 떨어지는 점 등 환경학적 발암물질에 대한 과학적 지식 수준 역시 여전히 문제점으로 남아 있다.

이러한 현실적인 문제로 인해 미국 EPA에서는 1980년대에 새로운 발생원별 기준을 마련하여 주요 발암성 물질을 간접적으로 제어하고자 모색하였으며 (Cannon, 1986), 신규 발생원 기준에는 당시 실내 환경에서 PAH의 주요 배출원으로 여겨지는 wood-stove에 대한 기준도 포함되어 있었다. 인체에 만성적인 영향을 야기시키면서도 법적 기준이 마련되어 있지 않은 독성 물질의 경우에는, 대다수가 분진이나 탄화수소 등 배출기준이 마련되어 있는 오염물을 제어함으로써 어느 정도 제거되는 것으로 나타났다 (Cannon, 1986). 미국에서의 대기 중 BaP의 감소는 대도시에서 SO₂와 부유분진에 대한 규제를 강화한 것이 한 요인으로 작용했다고 볼 수 있으며 (Faoro, 1975) 영국의 경우에는 실제 smoke 제어를 목적으로 시행된 1956년의 공기청정법에 의해 London 대기 중에서의 PAH가 상당량 감소된 결과가 나타났다 (Baek, 1991b). 그러나 법적 기준이 마련되지 않은 독성오염물에 대한 부가적인 논제는 여전히 어려운 과제로 남아 있다.

7. 요약 및 향후과제

PAH와 PCB와 같은 화학적 발암성 물질에 관한 한, 일반적으로 장기간에 걸친 저 농도수준에서의 누적노출로 인한 영향이 단기간의 급성노출로 인한 그것에 못지 않거나 대도시와 같은 지역에서는 피해규모의 측면에서 오히려 더 심각할 수도 있다. 대기 중 PAH 혹은 PCB에 대한 인간의 노출 정도는 이들 물질의 대기 중의 농도와 이들 물질들의 상분포 및 함유된 입자의 입도 분포의 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 농도의 변동을 설명하기 위해서는 이들 영향인자들의 관련성을 정량적으로 평가할 필요가 절실히 요구된다. 더욱이 국내의 경우 아황산가스나 먼지와 같은 기준성 물질들에 비해 PAH나 PCB와 같은 유해성 대기오염물질에 대한 조사·연구는 상대적으로 부

족하여 이들 독성 유기오염물질에 대한 노출정도를 평가할 신뢰성 있는 자료가 마련되지 못하고 있는 실정이다. 따라서 도시대기 중에 존재하는 PAH의 오염특성을 정확히 평가하기 위해서는 주요 배출원을 파악하는 동시에 PAH의 물리·화학적 특성 및 대기 중에서의 거동에 대한 보다 정확한 이해가 선행되어야 한다.

참고 문헌

- 권속표 등 (1978) 대한예방의학회지 11, 65-75
 박성은, 정 용 (1992) 한국대기보전학회지, 8, 247-256
 백성욱 (1994) 한국과학재단 핵심전문과제 최종보고서, KOSEF 921-9900-001-2, 96p.
 백성욱, 등 (1995) 대한환경공학회지, 17, 85-99.
 백성욱, 최진수 (1996a) 대한환경공학회지, 18, 465-480.
 백성욱, 최진수 (1996b) 대한환경공학회지, 18, 573-586.
 백성욱, 김기현 (1998) 한국대기보전학회지, 14, 251-260
 백성욱, 최진수 (1998a) 한국대기보전학회지, 14, 43-62
 백성욱, 최진수 (1998b) 한국대기보전학회지, 14, 117-131.
 서영화 등 (1988), 한국대기보전학회지, 4, 11-19
 일본대기환경학회 (1997) 일본대기환경학회 특집호, 32, 1-140
 장재연 등 (1988) 한국대기보전학회지, 4, 47-56.
 전춘민, 김윤신 (1993) 한국대기보전학회지, 9, 81-92.
 정 용 등 (1988) 연세대 환경공해연구소 보고서.
 정 용 등 (1998) 한국대기보전학회지, 14, 577-588
 조기철 등 (1994), 한국대기보전학회지, 10, 57-63.
 Alcock, R E and Jones, K.C. (1999) Atmos Environ., 33, 1645-1646.
 Ames B N. et al. (1975) Mutat. Res., 31, 347-364
 Arey, J. (1987) Atmos. Environ, 21, 1437-1444.
 Arey, J. et al. (1989) Environ Sci. Tech, 23, 321-327
 Ashford, N A. and Miller, C S. (1998) Environ. Sci. Tech, 32(21), 508A-509A.
 Badger, G.M (1962) Nat. Cancer Inst Monogr. 9, 1-16.
 Baek, S O. (1988) Ph.D Thesis, Imperial College of Science and Technology, 293 p.
 Baek S O. et al. (1990) Environ Tech., 12, 107-129.
 Baek S O et al. (1991a) Int. J. Water, Air and Soil Pollution, 60, 279-300
 Baek, S.O. et al (1991b) Sci. Total Environ, 111, 37-41
 Baek, S.O. et al (1991c). Chemosphere, 22, 503-520
 Begman, C.R. and Colucci, J.M. (1970) SAE Trans., Paper No 700469.
 Benner, B A. et al (1995) Environ Sci Tech. 29, 2382-

- 2389.
- Bjorseth, A et al (1979) *Atmos Environ.*, 13, 45-53.
- Bjorseth, A (1983) *Handbook of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons*, Marcel Dekker Inc, 95-148.
- Blumer, M (1976) *Sci. Am.*, 234, 35-45
- Brorstrom-Lunden, E. and A Lindskog (1985) *Environ. Sci. Tech.*, 19, 313-316.
- Butler, J.D. and P. Crossley (1981) *Atmos. Environ*, 15 91-94
- Cannon, J.A. (1986) *JAPCA*, 36, 562-573.
- Candelt et al. (1974) *Atmos. Environ*, 8, 693-705
- Calabrese, E.J. and E.M. Kenyon (1991) *Air Toxics and Risk Assessment*. Lewis Pub. 662p.
- Chen, H.Y. and M.R. Preston (1998) *Environ. Sci. Tech.*, 32, 577-583
- Chuang, J.C. et al (1987) *Environ. Sci. Tech*, 21, 798-804.
- Commins, B.T. and L Hampton (1976) *Atmos Environ*, 10, 561-562.
- Cook, J.W. et al. (1933) *J. Chem. Soc.*, 395.
- Coutant, R.W. et al. (1988) *Atmos Environ.*, 22, 403-409
- Daisey, J.M. et al. (1986). *JAPCA*, 36, 17-33.
- Davis, C.S. et al. (1987) *JAPCA*, 37, 1397-1408.
- De Maio, L. and M. Corn (1966) *JAPCA*, 16, 67-71.
- Dewar, M.J.S. et al (1956) *J. Chem. Soc.*, 3572-3580.
- Fan, Z. et al (1996) *Environ. Sci. Tech*, 30, 2821-2827.
- Faoro, R.B. (1975) *JAPCA*, 25, 638-639.
- Gibson, T.L. et al. (1986) *Atmos. Environ.*, 20, 1575-1578.
- Gordon, R.J. and R.J Bryan (1973) *Environ. Sci. Tech.*, 7, 1050-1053
- Goss, K.U. and S.J. Eisenreich (1997) *Atmos Environ.*, 17, 2827-2834
- Greenberg, A. et al. (1985) *Atmos. Environ*, 19, 1325-1339.
- Grosjean, D. (1983) *Environ. Sci. Tech.*, 17, 2565-2573.
- Grosjean, D. et al. (1983) *Environ. Sci. Tech*, 17, 673-679
- Grover, S.N. et al (1980) *Int. J. Cancer*, 26 467-479.
- Guerin, M.R. et al. (1992) *The Chemistry of Environmental Tobacco Smoke*. Lewis Pub. 330 p.
- Halsall, C.J. et al. (1997) *Environ. Sci. Tech.*, 31, 3593-3599.
- Harkov, R. and A. Greenberg (1985) *JAPCA*, 35, 238-243
- Hart, K.M. et al (1992). *Environ. Sci. Tech*, 26, 1048-1052.
- IARC (1983) *Polynuclear Aromatic Compounds*, V 32, Lyon, France.
- Ishinishi, N. et al. (1986) *Carcinogenic and Mutagenic Effects of Diesel Engine Exhaust*. pp 65-83.
- Ismail, Y. et al. (1998) *Environ. Sci. Tech*, 32, 2494-2497.
- Kamens, R.M. et al. (1994) *Chemosphere*, 28, 1623-1632.
- Katz, M. et al. (1978) *Environ. Sci. Tech.*, 12, 909-915.
- Kaupp, H. and G. Umlauf (1992). *Atmos Environ*, 26A, 2259-2267.
- Korfmacher, W.A. et al. (1980) *Environ. Sci. Tech*, 14 1094-1099.
- Korfmacher, W.A. et al. (1981) *Environ. Sci. Tech.*, 15, 1370-1375.
- Kotin, P. et al. (1954) *A.M.A. Arch. Ind. Hyg.*, 9, 153-177.
- Lang et al. (1981) *SAE Trans.*, 90, Paper No 811186.
- Lao, R.C. et al. (1973) *Anal. Chem.*, 45, 908-915.
- Lee, M.L. et al. (1976) *Anal. Chem.*, 48, 1566-1572.
- Leinster, P. and M.J. Evans (1986) *Ann. Occup. Hyg.*, 30, 481-495.
- Li, C.K. and R.M. Kamens (1993) *Atmos. Environ*, 27A, 523-532.
- Ligoeki, M.P. and J.F. Pankow (1989) *Environ. Sci. Tech*, 23, 75-83.
- Marty et al. (1984) *Atmos. Environ.*, 10, 2183-2190.
- May, W.E. and S.A. Wise (1984) *Anal. Chem.*, 56, 225-232.
- Menzie, C.A. et al. (1992) *Environ. Sci. Tech.*, 26, 1278-1284.
- Migucl, A.H. and S.K. Friedlander (1978) *Atmos Environ.*, 12, 2407-2413
- Nakajima, T. et al. (1998) *J. Jpn. Soc. Atmos Environ.*, 33, 250-271.
- Nielsen et al. (1983) *Environ. Health Perspec.*, 47, 103-114.
- O'Conner, J.R. (1986) *JAPCA*, 36, 988-993.
- Patrick, D.R. (1994) *Toxic Air Pollution Handbook*, Van Nostrand Reinhold, pp. 3-24
- Pederson, P.S. et al (1980) *Environ. Sci. Tech.*, 14, 71-79.
- Perry, R. and I.L. Gee (1994) *Indoor Environ*, 3, 224-236.
- Peters J. et al. (1981) *Chemical Analysis and Biological Fate: PAH*, Battelle Press, pp. 571-582.
- Peters, J. and B. Seifert (1980) *Atmos. Environ*, 14, 117-119.
- Phillips, D.H. (1983) *Nature*, 303, 468-472
- Pierce, R.C. and M. Katz (1975) *Environ. Sci. Tech.*, 9, 357-363.
- Pitts, J.N. Jr. et al (1980) *Science*, 210, 1347-1349
- Pitts, J.N. Jr. et al (1985a) *Environ. Sci. Tech*, 19, 1115-1121.
- Pitts, J.N. Jr. et al. (1985b) *Atmos Environ*, 19, 911-915.
- Pitts, J.N. Jr. et al (1986) *Chemosphere*, 15, 675-685.
- Ramdahl et al (1983) *Mobile Source Emission including POM Species*, D. Reidel Pub., pp. 277-298.
- Rondia, D. et al. (1983) *Mobile Source Emissions including POM Species*, D. Reidel Pub., 379p.
- Royal Commission on Environmental Pollution (1983) *Lead in the Environment* HMSO, London, 167p.

- Santodonato, J. et al. (1981) *J. Environ. Pathol. and Toxicol.*, 5, 6-13
- Sawicki, E. (1962) *Nat. Cancer Inst. Monogr.*, 9, 201-207.
- Sawicki, E. et al. (1962) *J. Am. Ind. Hyg. Assoc.* 23, 137-142.
- Sicre, M.A. et al (1987) *Atmos. Environ.*, 21, 2247-2259.
- Smith, I.M. (1984) PAH from coal utilisation-emissions and effects, IEA Coal Research, 117p.
- Smith, D.I.T. and R.M. Harrison (1996) *Atmos. Environ.*, 30, 2513-2525
- Steiber, R.S. (1995) *JAWMA*, 43, 859-863.
- Stenberg, U. et al. (1983) *Environ. Health Perspec.*, 47, 53-59.
- Suess, M.J. (1976) *Sci. Total Environ.*, 6, 239-250.
- Talcott, B.D. and W. Harger (1980) *Mutat. Res.*, 79, 177-180.
- Thomson, V.E. et al. (1985) *JAPCA*, 35, 535-540.
- Thrane, K.E. et al. (1985) *Environ. Anal. Chem.* 23, 111-134.
- U.K. DoE (1994) *Expert Panel on Air Quality Standards: 1, 3-Butadiene*, HMSO, London, 23p.
- U.S. National Academy of Sciences (1981) *Indoor Pollutants*, 221 P.
- U.S. National Academy of Sciences (1983) *PAH-Evaluation of Sources and Effects*, 477p.
- U.S. EPA (1996) *Federal Register*, 61, 17959-18011.
- Van Noort, L. et al (1985) *Environ. Sci. Tech.*, 19, 1044-1048
- Van Vaecck, L. et al. (1984). *Atmos. Environ.*, 18, 417-430
- Wania, F. et al. (1998) *Environ. Sci. Tech.* 32, 1013-1021.
- WHO (1987) *Air Quality Guidelines for Europe*, WHO Pub. European Ser. No. 23
- Winberry, Jr. W.T. et al. (1988) *Methods for Determination of Toxic Organic Compounds in Air-EPA Method*, Noyes Data Co., 370-466.
- Yamasaki, H. et al. (1982) *Environ. Sci. Technol.*, 16, 189-194.
- Yokley, R.A. et al (1986) *Environ. Sci. Tech.*, 20, 86-90.