

## 코크스제조공정에서 탄화시간과 시료채취방법에 따른 다핵방향족탄화수소 발생에 관한 연구

서울대학교 보건대학원

윤 충 식 · 백 남 원

### — Abstract —

#### A Study on Polynuclear Aromatic Hydrocarbons Emitted by Coking Time and Sampling Method in a Coke Oven Plant

Chung Sik Yun and Nam Won Paik

*School of Public Health, Seoul National University, Seoul, Korea*

The polynuclear hydrocarbons (PAHs) emitted from coke oven standpipe were sampled using three sampling systems, including glass fiber filter+silver membrane filter, glass fiber filter+silver membrane filter+XAD-2 adsorbent tube, PTFE membrane filter+XAD-2 adsorbent tube, extracted by methylene chloride and analysed by gas chromatography using flame ionization detector.

The results of this study were as follows.

1. Because the amounts of coke oven emissions (COE) were large, the analyses of PAHs were simple and possible without evaporation and concentration.  
Although the generation of COE was high during early stage of coking, the airborne concentration of PAHs was low, and increased during late coking.
2. The contents of PAHs in COE were 1.35-2.81%.
3. The index components of PAHs were fluoranthene and pyrene. Their correlation coefficient to total PAHs were 0.96, 0.95, respectively.
4. The particulate PAHs were sampled by filter and gaseous PAHs by adsorbent tube. The collection efficiency of glass fiber filter+silver membrane filter was 20% of total amount sampled by filters+adsorbent and PTFE membrane filter 50%.  
Adsorbent tube must be attached to the filter to collect light and small PAH components.
5. The generation of acenaphthene and indeno (1,2,3-cd) pyrene were low and concentrations of fluorene and anthracene were 20-40 ug/m<sup>3</sup> throughout coking time. Other PAH concentrations were sometimes high.

The generation of PAHs was low at 4-6 hours of coking time.  
The gaseous PAHs were generated earlier than particulate PAHs.

**Key Words:** Polynuclear aromatic hydrocarbons, Coke oven emission, Coking time, Adsorbent tube, Fluoranthene, Pyrene, Gas chromatography, Glass fiber filter, Silver membrane filter, PTFE membrane filter

## I. 서 론

다핵방향족탄화수소(polynuclear aromatic hydrocarbons, PAHs)는 자연적 또는 인위적으로 생성되어 대기중으로 방출되는데 산업이 발달하면서 인위적인 발생이 더 많아지고 있다(Guerin, 1978). 특히 다량의 다핵방향족탄화수소가 발생하는 작업장에서는 산업보건학적으로 많은 문제가 되고 있고 이것이 먼거리까지 운반됨으로써 공중보건학적으로도 중요한 의미를 띠고 있다.

작업장에서의 다핵방향족탄화수소 발생원은 크게 두 가지로 나뉘는데, 첫째는 자동차 배기가스, 정유공장 등 석유제품의 연소로 발생하는 것이고, 둘째는 코크스, 콜타르, 피치, 크레소트, 중유 등의 탄소성 물질들이 고온에서 취급될 때 많이 발생한다. 대체로 후자는 전자에 비해 구성 성분은 단순하나 발생 수준은 전자에 비해 매우 높다고 보고되었으며(Björseth와 Gulbrand) 구성 성분의 종류는 200여 가지가 동정되었다(Baum, 1978; Wise 등, 1986).

다핵방향족탄화수소가 보건학적으로 중요한 의미를 띠는 것은 그들중 많은 성분들이 발암성 물질과 변이원성 물질로 인식되고 있기 때문이다(Baum, 1978; Fawell과 Hunt, 1988).

미국 환경보호청(Environmental Protection Agency, EPA)에서는 많은 다핵방향족탄화수소중 naphthalene, acenaphthylene, acenaphthene, fluorene, phenanthrene, anthracene, fluoranthene, pyrene, benzo(a)anthracene, chrysene, benzo(b)fluoranthene, benzo(k)fluoranthene, benzo(a)pyrene, dibenzo(a, h)anthracene, indeno(1, 2, 3-cd)pyrene 및 benzo(ghi)perylene의 16가지를 선정하여 다핵방향족탄화수소에 의한 대기오염의 지표로 삼고 있고 미국보건복지부(Health, Education and Human Services)은 benzo(a)anthracene, benzo(b)fluoranthene, benzo(a)pyrene, dibenzo(a, h)anthracene 및 indeno(1, 2, 3-cd)pyrene를 발암성 물질로 규정하고 있다(Harvath, 1984).

다핵방향족탄화수소의 대표적인 발생장소인 코크스오븐은 역청탄을 1000-1200°C에서 16-20시간 동안 건류를 시켜 코크스를 생산하는 곳인데 이 과정에서 다량의 다핵방향족탄화수소가 포함된 코크스오븐배출물(coke oven emissions, COE)이 발생된다. Liroyd(1971)는 코크스오븐노상의 5년 이상 작업자는 일반 제강공장의 작업자에 비하여 폐암사망율이 10배가 높다고 보고하였고 Redmond등(1972)은 코크스공장 작업자의 사망율이 기대사망율보다 3.5배 높다고 보고하였다.

구미선진국에서는 코크스공장 근로자들의 이 같은 높은 폐암사망율 등에 의해 오래전부터 코크스오븐배출물에 대한 규제를 해왔으나(USA LABOR, 1991) 발암성물질이 다핵방향족탄화수소라고 규명됨에 따라 코크스오븐배출물 중 다핵방향족탄화수소에 대한 연구가 진행되고 있고 미국산업안전보건청(Occupational Safety and Health Administration, OSHA)는 phenanthrene, anthracene, pyrene, chrysene 및 benzo(a)pyrene에 대해 목표(target) 농도를 정해놓고 있을 정도로 그 중요성이 부각되고 있으나 분석 정량의 난이성으로 인해 핵심연구 과제로 남아 있다(OSHA, 1991).

국내에서는 작업환경중 코크스오븐배출물에 대한 보고도 희박하며 연구가 거의 이루어지지 않고 있다가 최근에 관심의 대상이 되고 있고 더구나 이 물질 중 다핵방향족탄화수소에 대한 연구는 전혀 보고되지 않았다.

본 연구의 목적은 코킹시간에 따른 코크스오븐



배출물 중 다핵방향족탄화수소의 각 성분 변화를 분석 연구하여 탄화실의 효율적 관리에 대한 기초자료를 제공하고 시료포집 방법에 따른 각 성분의 포집효율을 규명하는데 있다.

## II. 대상 및 방법

### 1. 대 상

본 조사는 1991년 4월 24일부터 5월 6일까지 모 제철공장 코크스오븐의 각 탄화실을 대표할 수 있다고 판단되는 상승관 부위의 누출점에서 시료를 채취하였으며 그 위치는 그림 1과 같다.

시료채취시간은 각 탄화실에서 석탄원료투입 후 시간으로 계산하여 2시간 간격으로 나누어 약 두 시간씩 하였다. 석탄원료투입 시간은 장입차 운전자의 작업일지를 인용하였고 탄화시간은 이로부터 계산하였다.

시료수를 포집방법별로 간단히 표시하면 다음과 같다.

- 유리섬유여과지+은막여과지를 이용한 시료(AAg 방법) : 35개
- 유리섬유여과지+은막여과지+XAD-2 흡착튜브 시료(AAg+XAD-2 방법) : 19개
- 태플론여과지+XAD-2 흡착튜브 시료(PTFE

+XAD-2 방법) : 26개

### 2. 시료포집방법

시료는 공기채취용 펌프(Gilian model HFS, U.S.A.)를 이용하여 누출이 심한 상승관에서 각 건류시간별로 약 두 시간 간격으로 나눈 다음 이를 대표할 수 있도록 2 Lpm 정도의 유량으로 가능한 시료포집기별로 배취를 이루도록 포집하였다.

유량은 비누거품방법(soap bubble method)으로 측정전후 보정하였다. 시료포집기는 미국국립산업안전보건연구원 공정시험법(NIOSH METHOP NO. 5506, 5015, 5523)인 PTFE 여과지(MSA 제품, U.S.A.)에 충전물질인 XAD-2 흡착튜브(ORBO-43, Supelco, U.S.A.)를 부착하는 방법(NIOSH, 1984)과 미국 노동성방법인 유리섬유여과지(Gelman Science 제품, U.S.A.)에 은막여과지(MSA 제품, U.S.A.)를 부착하는 방법(OSHA, 1991)에 따라 두 가지로 대별하고 미국 노동성방법으로 채취시 다핵방향족탄화수소가 여과지 뒤로 누출되는지 확인하기 위하여 일부는 여과지 뒤에 XAD-2 흡착튜브를 부착하였다. 그외의 방법은 미국국립산업안전보건연구원 공정시험법에 준하였다.

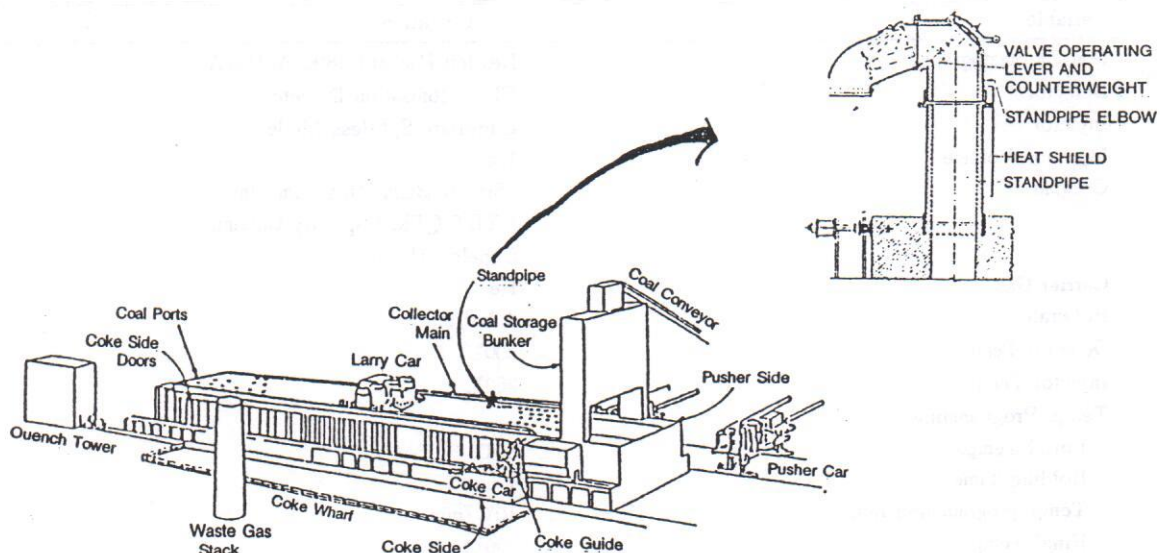


Fig. 1. Schematic Diagram of Sampling Site at Coke Oven's Standpipe.

### 3. 분석 방법

#### 1) 추 출

시료에서 코크스오븐배출물 및 다핵방향족탄화수소를 추출하는 시약으로는 acetonitrile, benzene, cyclohexane, methylene chloride 또는 이들의 혼합물을 사용하는 방법이 보고되었으나 가장 효율이 좋다고 보고된(백남원, 1984; EPA, 1988; Schriber, 1988) methylene chloride(HPLC 등급, Fisher Scientific, U.S.A.)를 용매로 이용하였고 추출방법은 농축추출법(Soxhlet method)보다 추출효율이 좋고 간편한 초음파진동법(ultra sonication)(백남원, 1984)을 이용한 미국국립산업안전보건연구원 공정시험법에 따랐다.

#### 2) 코크스오븐배출물의 정량

코크스오븐배출물은 미국국립산업안전보건연구원 공정시험법인 NIOSH 5023 방법과 미국 노동성 방법에 준하였다.

#### 3) 다핵방향족탄화수소의 정량

다핵방향족탄화수소의 분석은 가스크로마토그래피를 이용하는 방법인 NIOSH 5515 방법에 준하였으며 가스크로마토그래피조건은 표 1과 같다.

각 물질의 정성은 다핵방향족탄화수소 표준품

(PAH mixture 610-M, Supelco, U.S.A.)과 가스크로마토그래피상의 머무름시간이 같은 성분은 같은 것으로 간주하였다(Harvath, 1984). 각 성분의 정량은 다핵방향족탄화수소 표준품을 이용하여 매 분석시마다 검량선을 구하여 정량하였으며 검량선은 각 분석배치시마다 구하였다. 이상의 연구방법을 간단한 도식으로 표시하면 그림 2와 같다.

### III. 결과 및 고찰

#### 1. 가스크로마토그래피를 이용한 다핵방향족탄화수소의 동정

다핵방향족탄화수소를 분석하는 방법은 최근에 HPLC, GC/MS, GC 등을 이용하는 방법이 보고되었으나 본 연구는 GC/FID를 이용하였다. GC/FID 분석법도 사용한 컬럼의 종류와 분석조건에 따라 감도와 분리능이 상당히 달라진다.

가스크로마토그래피의 크로마토그램상 각 성분의 용출순서는 각 성분의 물리화학적 특성과 가스크로마토그래피 컬럼과의 상호관계에 의해서 일정하게 결정되는데(Harvath, 1984) 각 성분의 동정은 본 실험에서 사용한 성분의 표준품을 사용한 다른 문헌(Harvath, 1984; NIOSH, 1984; U.S

Table 1. The Specification and Operating Condition of Gas Chromatography

Variable	Condition
Gas Chromatography	Hewlett Packard 5890 A, U.S.A.
Detector	Flame Ionization Detector
Injector	Capillary Splitless Mode
Injection Volume	1 ul
Column	15m×0.53mm ID, 0.5um film PTE-5 QTM Capillary Column, Supelco, U.S.A.
Carrier Gas	He
Flowrate	4.3ml/min
Detector Temp.	300°C
Injector Temp.	250°C
Temp. Programming	
Initial Temp.	80°C
Holding Time	4 min
Temp. programming rate	10°C/min
Final Temp.	290°C
Holding Time	2 min.



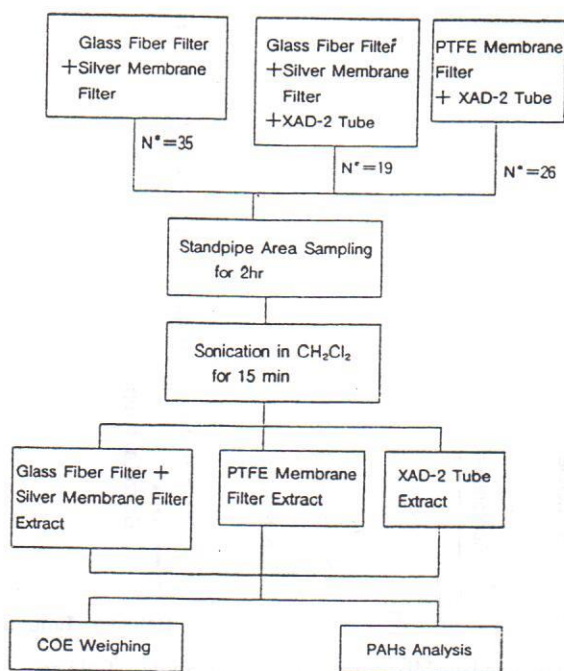


Fig. 2. Diagram of Sampling, Extraction, Weighing of COE and Analysis of PAHs.

\*No. of Samples

EPA, 1988; Schriber, 1988; OSHA, 1991)과 비교하여 각 성분을 동정하고 본 실험실에서 이용 가능했던 benzo(b)fluoranthene, pyrene, benzo(a)-pyrene, benzo(ghi)perylene 및 chrysene의 단일 화합물로 표준품을 만든 다음 이를 이용하여 다핵방향족탄화수소의 각 성분을 재확인하였다.

본 실험조건에서는 그림 3에서처럼 naphthalene이 용매피크에 묻혀 정량이 불가능하여 본 연구의 정량에서 제외하였지만 충전물질이 5% 페닐 메칠실리콘인 ultra 2 캐필러리 컬럼(fused silica capillary, 25m×0.32um, Hewlett-Packard Co., U.S.A.)을 써서 상당히 많은 양이 존재함을 확인하였다. 이 컬럼의 사용시 그림 4에서처럼 naphthalene의 분석이 가능하나 머무름 시간이 긴 성분들에 대한 정량성이 떨어져 이 컬럼을 사용하지 않았다. benzo(a)anthracene과 chrysene은 그림 3에서 보는 것처럼 그 존재가 확인되었으나 검량선에서 정량성이 낮아 본 실험의 정량분석에서 제외하였다. 따라서 본 연구에서는 코크스오븐배출물 중 미국환경보호청에서 지정한 16가지 성분중 naphthalene, benzo(a)anthracene 및 chrysene을

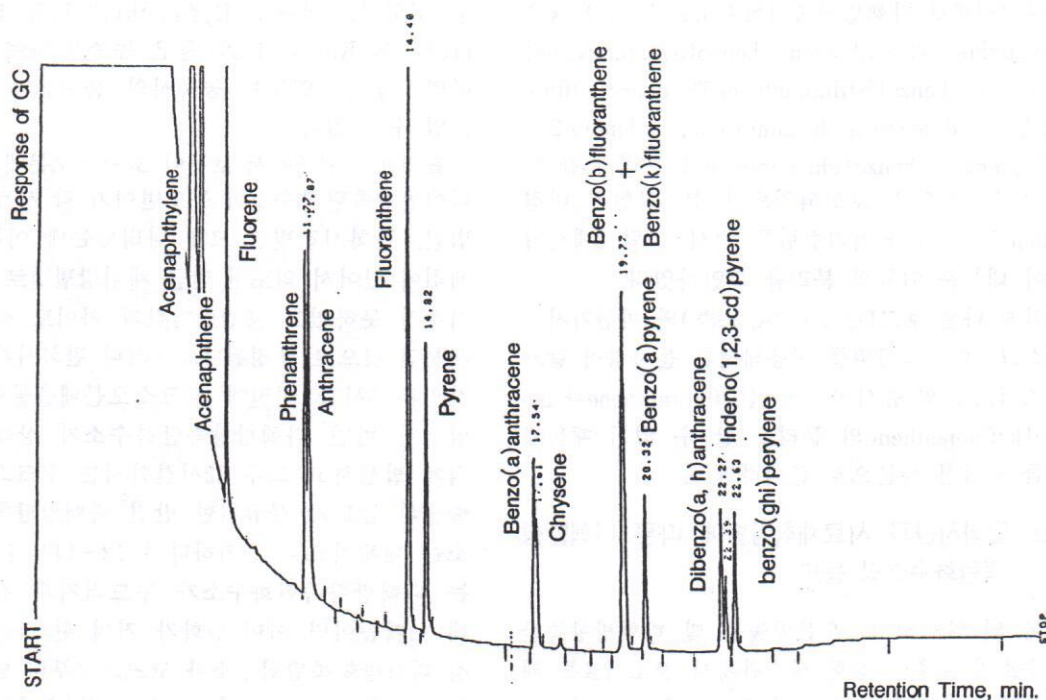


Fig. 3. Typical Gas Chromatographic Chromatogram of PAH Standard Mixture.

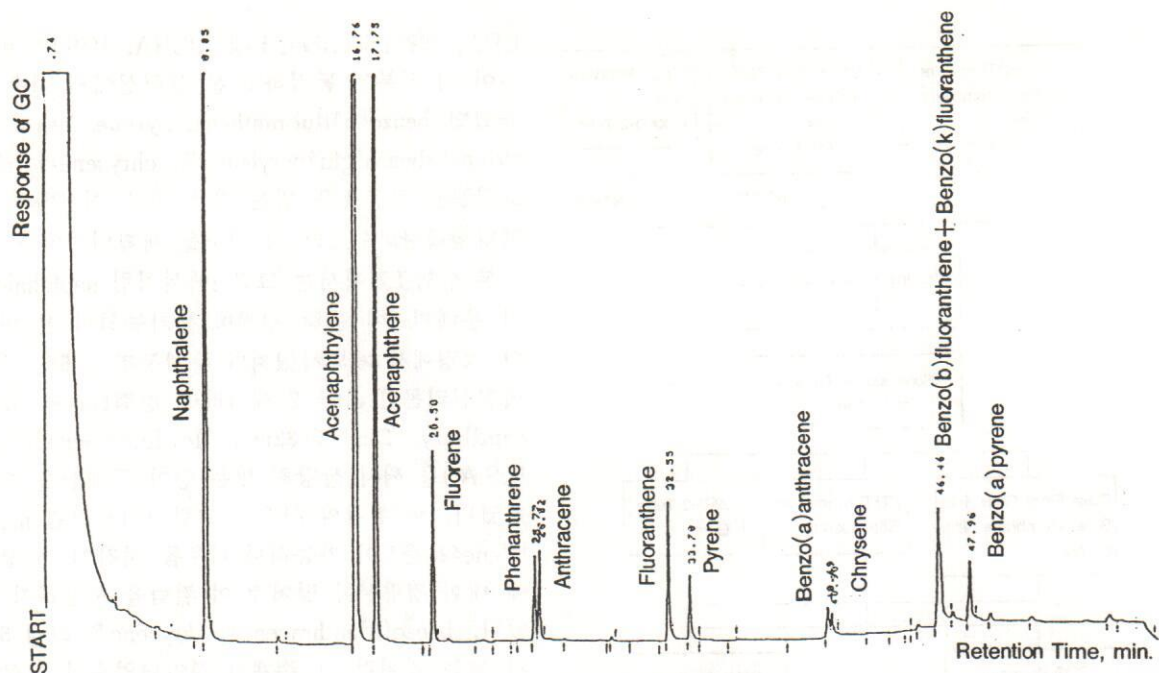


Fig. 4. Gas Chromatographic Chromatogram of PAH Standard Mixture Using Utra 2 Capillary Column.

제외한 13가지 물질을 대상으로 하였는데 각 성분의 특성은 표 2와 같다.

충진컬럼(packed column)을 이용한 가스크로마토그래피로 다핵방향족탄화수소를 분석할 경우 phenanthrene과 anthracene, benzo(a)anthracene과 chrysene, benzo(b)fluoranthene과 benzo(k)fluoranthene, d benzo(a, h)anthracene, indeno(1,2,3-cd)pyrene, benzo(ghi)perylene의 분리가 잘 되지 않는 것으로 보고되었으나 본 실험은 내경 530um의 준 캐필러리컬럼을 써서 그림 3에서와 같이 대부분 이들의 분리를 확인하였다.

단지 다른 보고(U.S EPA, 1988)와 마찬가지로 가스크로마토그래피를 이용해서는 분자량이 같고 구조식도 거의 유사한 benzo(b)fluoranthene과 benzo(k)fluoranthene의 분리를 할 수 없기 때문에 이들은 합친 성분으로 분석하였다.

## 2. 탄화시간과 시료채취방법에 따른 다핵방향족탄화수소의 농도

본 연구는 코크스오븐배출물 및 다핵방향족탄화수소의 누출이 심한 상승관에서 장소시료를 채취하였기 때문에 그 농도가 표 3에서 보는 것처럼 아주 높게 나타났다. 따라서 개인폭로시료나 다

른 장소시료에서 다핵방향족탄화수소를 정량할 때 문제가 되는 검출한계 수준을 충분히 극복할 수 있어 농축을 하지 않고도 그 특성을 잘 파악할 수 있었다. 실제로 Bjørseth(1977)와 Harvath(1984) 및 Knecht(1989) 등은 농축을 하여 분석을 하였는데 본 연구는 농축시의 불편함과 오차를 줄일 수 있었다.

표 3과 그림 5에서 보듯이 코크스오븐배출물 및 다핵방향족탄화수소의 농도변이가 각 시료채취방법간, 탄화시간별로 크게 나타났는데 이는 시료채취에 있어서 의도한 만큼 채취방법별로 배치를 이루지 못하였고 포집방법간의 차이도 작용했기 때문인 것으로 추정된다. 그러나 탄화시간초기인 장입후 6시간 이전엔 코크스오븐배출물이 높게 발생한 반면 다핵방향족탄화수소가 상대적으로 적게 발생하고 그후 12시간까지는 코크스오븐배출물의 농도가 불규칙한 반면 다핵방향족탄화수소는 대체적으로 증가하다가 12-14시간 대에서는 다핵방향족탄화수소가 두드러지게 감소하는데 이때쯤이면 이미 탄화가 거의 완료되어 더이상 다핵방향족탄화수소가 코크스로부터 발생되지 않기 때문이며 그 이후 다시 다핵방향족탄화수소의 농도가 증가하는 것은 탄화가 완료된 코크스



Table 2. Nomenclatures and characteristics of 13 PAHs analysed in this study

Nomenclature	Formula (M.W)	M.P. (B.P.) °C	Calcinogenic Potential**	Structure
Acenaphthylene	C <sub>12</sub> H <sub>8</sub> (152. 20)	92-93(265-275)	0	
Acenaphthene	C <sub>12</sub> H <sub>10</sub> (154. 21)	96. 2(279)	0	
Fluorene	C <sub>13</sub> H <sub>10</sub> (166. 22)	116(293-295)	0	
Phenanthrene	C <sub>14</sub> H <sub>10</sub> (178. 23)	100(340)	0	
Anthracene	C <sub>14</sub> H <sub>10</sub> (178. 23)	218(340)	0	
Fluoranthene	C <sub>16</sub> H <sub>10</sub> (202. 26)	110(--)*	0	
Pyrene	C <sub>16</sub> H <sub>10</sub> (202. 26)	156(399)	0	
Benzo(b)fluoranthene	C <sub>20</sub> H <sub>12</sub> (252. 32)	168(--)	++	
Benzo(k)fluoranthene	C <sub>20</sub> H <sub>12</sub> (252. 32)	217(480)	++	
Benzo(a)pyrene	C <sub>20</sub> H <sub>12</sub> (252. 32)	177(--)	++	
Dibenzo(a,h)anthracene	C <sub>22</sub> H <sub>14</sub> (278. 35)	262(--)		
Indeno(1,2,3-cd)pyrene	C <sub>22</sub> H <sub>12</sub> (276. 34)	161. 5-163(--)	+	
Benzo(ghi)perylene	C <sub>22</sub> H <sub>12</sub> (276. 34)	273(--)	+	

\*: These compounds tend to be sublimed

\*\* : 0 : Non Calcinogenic, + : Weak Calcinogen, ++ : Strong Calcinogen

를 압출하기 전에 노상의 뚜껑을 열어 탄화실내로 공기를 유입시킴으로써 탄화실 상부에 모여있던 다핵방향족탄화수소가 누출되기 때문인 것으로 추정되나 더 자세한 규명이 요구된다.

### 3. 코크스오븐배출물중 다핵방향족탄화수소의 함량 비율

코크스오븐배출물에 대한 다핵방향족탄화수소의 함량은 표 3에서 보는 것처럼 1.35-2.81%이었다. 이는 미국철강연합회연구소(American Iron & Steel Institute, AISI)에서 보고한 3.1-5.8%보다 낮은 함량인데(NIOSH, 1973) 그 이유는 본

연구에서 13가지 성분만이 코크스오븐배출물의 함량비율에 계산된 반면 미국철강연합회연구소의 자료는 모든 다핵방향족탄화수소로 코크스오븐배출물에 대한 함량을 계산했기 때문으로 보이며 기타 시료채취 위치, 추출용매 등의 차이도 있었을 것이다. 흡착튜브를 부착하였을 때 다핵방향족탄화수소가 많이 포집됨에도 불구하고 코크스오븐배출물에 대한 다핵방향족탄화수소의 포집함량이 낮아지는 이유는 흡착튜브에서 코크스오븐배출물을 증량법으로 측정시 코크스오븐배출물의 중량이 밸런스의 칭량한계 수준이어서 거짓 양오차(false positive error)가 발생한 것으로 보인다.

Table 3. Concentration of COE and PAH by Coking Time and Sampling Method

Sampling Method	Coking Time, hrs.									
	0-2	2-4	4-6	6-8	8-10	10-12	12-14	14-16	16-	Total
COE mg/m <sup>3</sup>	n=3	n=2	n=6	n=1	n=4	n=6	n=3	n=6	n=4	n=35
	14.83	32.98	6.08	20.54	11.16	14.43	14.62	23.72	12.78	15.31
	(7.86-23.73)*	(31.30-34.37)	(2.21-9.52)	-	(2.87-21.71)	(4.35-26.27)	(7.91-26.48)	(3.81-21.20)	(0.90-21.20)	(0.90-47.51)
AAG										
PAH ug/m <sup>3</sup>	309.42	798.05	61.22	394.21	551.26	576.98	162.26	1271.18	811.21	580.33
	(60.93-454.57)	(791.47-804.64)	(45.49-86.10)	-	(104.36-1388.21)	(61.27-1226.90)	(88.60-205.35)	(N.D.-4449.56)	(13.49-2274.01)	(N.D.-4449.56)
COE mg/m <sup>3</sup>	n=0	n=2	n=2	n=3	n=1	n=0	n=5	n=3	n=3	n=19
	-	43.46	25.04	37.98	17.64	-	33.33	26.46	25.71	31.14
	-	(23.06-63.85)	(20.68-29.41)	(31.17-47.19)	-	-	(10.31-58.71)	(15.94-40.77)	(18.57-37.90)	(10.31-63.85)
AAG + XAD-2										
PAH ug/m <sup>3</sup>	-	224.24	10.99	1032.41	178.38	-	213.40	501.77	241.88	370.74
	-	(195.39-253.08)	(9.45-12.54)	(876.88-1277.28)	-	-	(132.04-262.60)	(389.81-616.10)	(182.13-316.78)	(9.45-1277.28)
COE mg/m <sup>3</sup>	n=0	n=2	n=2	n=2	n=3	n=4	n=3	n=5	n=5	n=26
	-	36.55	22.50	26.52	25.64	34.34	35.63	37.12	30.89	32.01
	-	(30.84-42.27)	(15.58-29.42)	(20.13-32.91)	(10.16-38.86)	(10.25-46.86)	(26.36-54.00)	(11.18-72.80)	(13.37-51.16)	(10.16-72.80)
PTFE + XAD-2										
PAH ug/m <sup>3</sup>	-	116.14	15.34	521.97	1052.62	1628.42	436.28	1268.02	759.77	862.55
	-	(92.56-139.71)	(13.95-16.73)	(455.63-588.30)	(110.92-1767.94)	(255.80-2186.84)	(352.48-503.53)	(251.40-3371.83)	(128.13-1821.33)	(13.95-3371.83)

\* Range

실제로 흡착튜브에서 코크스오븐배출물을 칭량한 보고는 거의 없는 것으로 보아 흡착튜브는 코크스오븐배출물보다는 가스상 다핵방향족탄화수소를 분석하는 데 적합하나 코크스오븐배출물을 계산하는 데는 오차를 더해주기 쉬운 것으로 판단된다.

#### 4. 다핵방향족탄화수소의 각 성분과의 상관관계

다핵방향족탄화수소를 분석할 때의 난이성을 고려하여 각 성분중 지표물질로 사용할 만한 성분이 있는지 알아보기 위해 검출된 다핵방향족탄화수소의 총량과 각 성분과의 상관성을 나타낸

결과는 다음 표 5와 같다.

표 5에서 보듯이 phenanthrene, anthracene, fluoranthene, pyrene 등이 총 다핵방향족탄화수소에 대해 높은 상관성을 나타내었다. 그러나 phenanthrene, anthracene은 실제로 검출되는 양이 적으므로 이보다 훨씬 발생량이 많은 fluoranthene, pyrene이 좋은 지표물질이 될 수 있다. AAG 방법에서 분자량이 작은 성분인 acenaphthylene, acenaphthene, fluorene 등의 상관계수가 낮은 것은 이 성분들이 유리섬유여과지에 은막여과지를 잘 통과하기 때문인데 이는 다음의 시료채취 방법에 따른 포집효율의 논의에서 고찰하는 바와 같다. fluoranthene, pyrene의 총 다핵방향족탄화수소에



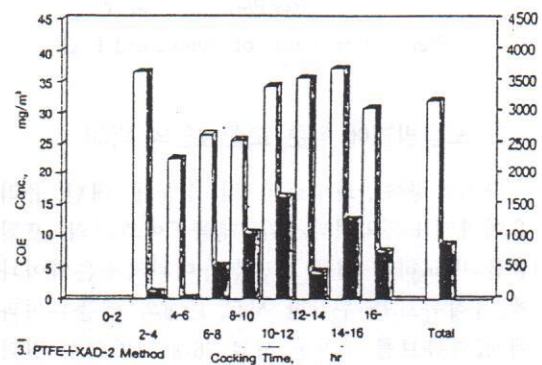
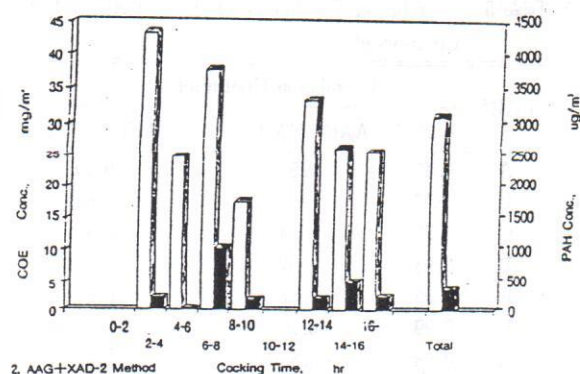
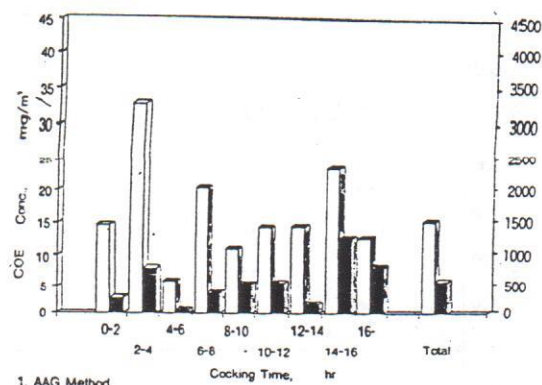


Fig. 5. Concentration of COE and PAH by Coking Time and Sampling Method.

대한 상관성은 그림 6과 그림 7에 잘 나타나 있다.

Mutsushita(1978)는 박층 크로마토그래피(thin

layer chromatography, TLC)를 이용하여 총 다핵방향족탄화수소에 대한 benzo(a)pyrene의 상관 계수가 0.99 이상이라고 보고하여 지표물질로 사용할 것을 추천하였으며 박층 크로마토그래피법은 다핵방향족탄화수소 분석에 있어서 현재는 잘 사용하고 있지 않으며 Davies등(1986)은 불꽃이온화검출기를 사용한 가스크로마토그래피로 benzo(a)pyrene 분석시 방해물질의 영향이 크고 감도가 떨어져 benzo(a)pyrene를 지표물질로 이용

Table 4. Total PAH Contents in COE by Coking Time and Sampling Method

Sampling Method	Coking Time, hr.									
	0-2	2-4	4-6	6-8	8-10	10-12	12-14	14-16	16-	Total
AAG	n=3	n=2	n=2	n=1	n=4	n=6	n=3	n=6	n=2	n=35
PAH/COE	1.96	2.43	1.25	1.92	4.76	3.12	1.34	2.93	4.69	2.81
%	(0.78-3.20)*	(2.32-2.53)	(0.48-2.14)	-	(3.02-6.39)	(1.10-5.54)	(0.73-2.17)	(0.00-9.73)	(0.17-10.73)	(0.00-5.97)
AAG+XAD-2	n=0	n=2	n=2	n=3	n=1	n=0	n=5	n=3	n=3	n=19
PAH/COE	-	0.62	0.05	2.73	1.01	-	1.09	2.13	1.08	1.35
%	-	(0.40-0.85)	(0.03-0.06)	(1.92-2.47)	-	-	(0.24-2.55)	(1.23-2.72)	(0.48-1.53)	(0.32-2.72)
PTFE+XAD-2	n=0	n=2	n=2	n=2	n=3	n=4	n=3	n=5	n=5	n=26
PAH/COE	-	0.32	0.07	2.03	3.41	4.37	1.33	3.10	2.05	2.39
%	-	(0.30-0.33)	(0.06-0.09)	(1.79-2.26)	(1.09-4.59)	(2.50-5.95)	(0.93-1.71)	(0.87-4.63)	(0.54-3.56)	(0.06-5.95)

\* Range

Table 5. Correlation Coefficient of Total PAH and Each Component

PAH*	Correlation Coefficient		
	AAG	AAG+XAD-2	PTFE+XAD-2
A	0.45	0.95	0.90
B	-.**	-	0.62
C	0.52	0.94	0.87
D	0.94	0.97	0.94
E	0.95	0.97	0.94
F	0.99	0.97	0.96
G	0.98	0.83	0.97
H+I	0.94	0.40	0.89
J	0.85	0.74	0.93
K	0.96	0.70	0.56
L	0.96	-	0.71
M	0.98	0.26	0.96

\* A: Acenaphthylene B: Acenaphthene C: Fluorene  
D: phenanthrene E: Anthracene F: Fluoranthene  
G: Pyrene H: Benzo(b)fluoranthene  
I: Benzo(k)fluoranthene J: Benzo(a)pyrene  
K: Dibenzo(a, h)anthracene  
L: Indeno(1,2,3-cd)pyrene M: benzo(ghi)perylene

\*\* 0.2 > Correlation Coefficient

하고자 할 때는 이 물질에 대한 감도가 200배 이상 큰 전자포획검출기(Electron Capture Detector, ECD)를 사용할 것을 주장하였다. 불꽃이온화검출기를 이용한 본 연구의 다핵방향족탄화수소에 대한 benzo(a)pyrene의 상관계수가 0.74-0.93으로 낮게 나온 이유도 위와 같이 설명할 수 있다.

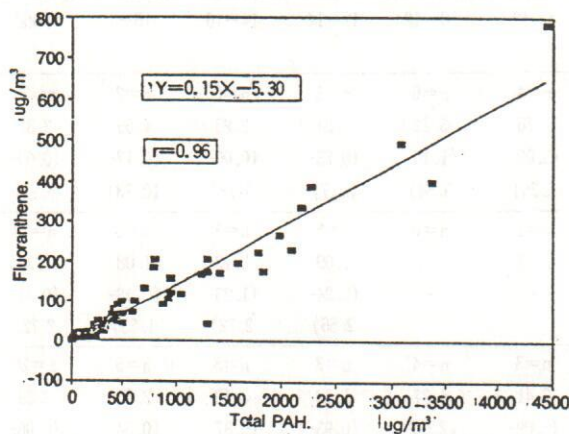


Fig. 6. Correlation of Fluoranthene and PAH.

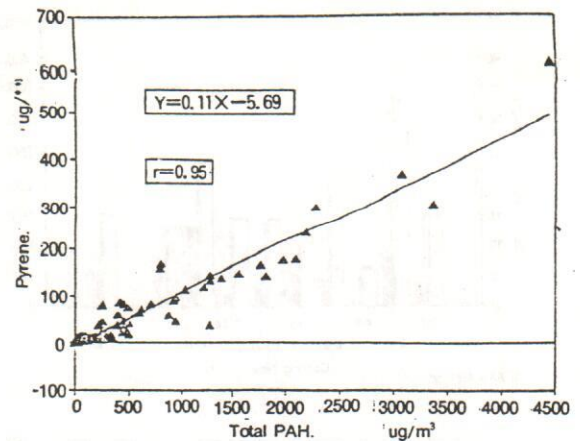


Fig. 7. Correlation of Pyrene and PAH.

## 5. 포집방법에 따른 포집효율의 비교

다핵방향족탄화수소의 각 성분에 대한 유리섬유여과지+은막여과지와 테플론여과지의 포집효율을 비교하기 위해 유리섬유여과지+은막여과지에 흡착튜브를 부착한 시료 19개와 테플론여과지에 흡착튜브를 부착한 시료 26개를 비교한 결과는 표 6과 같다. 이때 파과현상을 보기 위하여 흡착튜브인 XAD-2 시료 10개를 앞부분과 뒷부분으로 나누어 따로 분석을 하였는데 튜브의 뒷부분에서는 거의 검출이 안되어 파과현상이 없음을 확인하였으며 여과지와 흡착튜브에서 포집되는 양에 대한 각 부분의 함량을 백분율로 표시하였다.

일반적으로 여과지에서 많이 포집되는 성분을 입자상 다핵방향족탄화수소, 흡착제인 충전물질에서 많이 포집되는 성분을 가스상 다핵방향족탄화수소라 하기도 하는데 이는 사용여과지 종류, 충전물질 종류, 시료채취 장소, 유량, 시간 등에 따라 약간씩 다르기는 하지만 분자량이 작고 고리수가 3개인 것과 4개인 것의 일부는 후자에 속하고 분자량이 크고 고리수가 4개인 것 일부와 5개 이상의 것은 전자에 속한다.

Andersson(1983), Davis등(1987) 및 Schreiber(1988)도 이런 분류를 따르고 있는데 그들의 결과와 본 연구의 결과가 비슷한 경향을 보여주고 있다. 즉, 유리섬유여과지+은막여과지에서는 분자구조의 고리수가 3-4개인 acenaphthylene, acena-



Table 6. Comparison of Collection Efficiency by Sampling Method

PAH*	AAG			+	XAD-2		PTFE			+	XAD-2	
	N**	Mean	Range		Mean	Range	N	Mean	Range		Mean	Range
A	17	0.00	-		100.00	-	23	1.62	0.00- 22.57		98.38	77.43-100.00
B	1	0.00	-		100.00	-	10	0.00	-		100.00	-
C	18	2.04	0.00-36.76		97.96	63.24-100.0	24	6.82	0.00-55.73		93.18	44.27-100.00
D	19	0.83	0.00- 6.10		99.17	93.90-100.0	26	27.44	0.00-100.00		72.56	0.00-100.00
E	17	0.00	-		100.00	-	23	32.91	0.00-100.00		67.09	0.00-100.00
F	17	15.14	0.00- 53.87		84.86	46.13-100.0	25	84.42	0.00-100.00		15.58	0.00-100.00
G	17	19.99	0.00-100.00		80.01	0.00-100.0	25	88.38	0.00-100.00		11.62	0.00-100.00
H+I	17	75.52	0.00-100.00		24.48	0.00-100.0	22	88.53	64.33-100.00		11.47	0.00- 35.67
J	2	100.00	-		0.00	-	10	87.62	65.21-100.00		12.38	0.00- 34.79
K	5	100.00	-		0.00	-	17	91.49	56.48-100.00		8.51	0.00- 43.52
L	0	-	-		-	-	9	83.81	14.51-100.00		16.19	0.00- 85.49
M	9	78.68	0.00-100.00		21.32	0.00-100.0	11	76.28	0.00-100.00		23.72	0.00-100.00
Total	19	20.34	0.00- 52.26		79.66	47.84-100.0	26	52.14	15.80-100.00		47.86	0.00- 84.20

\* A: Acenaphthylene B: Acenaphthene C: Fluorene D: Phenanthrene

E: Anthracene F: Fluoranthene G: Pyrene H: Benzo(b)fluoranthene I: Benzo(k)fluoranthene J: Benzo(a)pyrene

K: Dibenzo(a, h)anthracene L: Indeno(1,2,3-cd)pyrene M: benzo(ghi)perylene

\*\*: No. of samples that are quantificated

phthene, fluorene, phenanthrene, anthracene, fluoranthene, pyrene의 포집효율이 20% 이하이고 이들 성분중 80% 이상이 흡착튜브에서 포집되는 것을 알 수 있다.

테플론여과지의 포집효율이 20% 이하인 성분은 acenaphthylene, acenaphthene 및 fluorene이고 phenanthrene과 anthracene에 대해서는 포집효율이 20-30%이고 fluoranthene, pyrene, benzo(b)fluoranthene+benzo(k)fluoranthene, benzo(a)pyrene, dibenzo(a, h)anthracene, indeno(1,2,3-cd)pyrene 및 benzo(ghi)perylene은 테플론여과지에서 포집효율이 80% 이상이어서 분자량이 작고 고리수가 3-4개인 성분은 유리섬유여과지+은막여과지나 테플론여과지를 잘 통과하나 테플론여과지가 유리섬유여과지보다 포집효율이 높은 것을 알 수 있다.

1977년 미국국립산업안전보건연구원은 작업장의 다핵방향족탄화수소를 측정하기 위해서 유리섬유여과지+은막여과지를 사용할 것을 추천했지만 본 연구와 다른 연구(Andersson등, 1983)와 같이 이 방법은 주로 입자상 다핵방향족탄화수소만을 포집할 수 있기 때문에 1984년에 테플론여과지에 XAD-2 흡착튜브를 부착하는 방법으로 그 공

정시험법을 바꾼 것으로 생각된다. 실제로 코크스 공장뿐만 아니라 다른 작업장이나 일반 대기 중에서도 가스상 다핵방향족탄화수소를 포집하기 위해서는 반드시 여과지 뒤에 흡착튜브를 부착하여야 함을 잘 보여준다. Andersson등(1983)은 크로마토그램상 chrysene까지는 유리섬유여과지에 잘 포집이 되고 그 이후의 성분은 충전물질인 XAD-2에서 잘 포집된다고 하였는데 본 연구에서는 benzo(a)anthracene과 chrysene은 정량분석에서 제외하였으므로 이를 고려하면 Andersson의 결과와 잘 일치한다. 따라서 분자량이 작은 성분을 포집하고자 할 때는 반드시 흡착튜브를 부착하여야 한다. 전체 다핵방향족탄화수소의 포집효율을 볼 때 유리섬유여과지+은막여과지는 약 20%이고 테플론필터는 50% 이상이다.

이를 그림으로 표시하면 그림 8-9와 같다. 우리나라에서도 점차로 다양한 발생원에서의 다핵방향족탄화수소의 분석에 관한 관심이 증대되고 있는데 시료채취시 반드시 위의 특성을 고려하여야 한다.

표 5에서 보듯이 유리섬유여과지+은막여과지+흡착튜브에서의 각 성분에 대한 포집효율과 테플론여과지+흡착튜브에서의 각성분 포집효율은

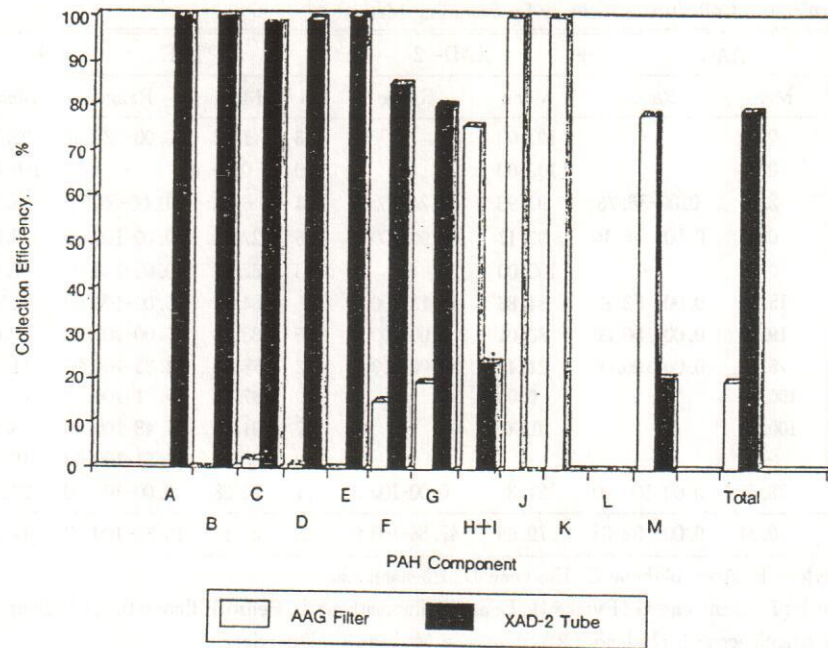


Fig. 8. Penetration of PAH Component at the Glass Fiber+Silver Membrane Filter.

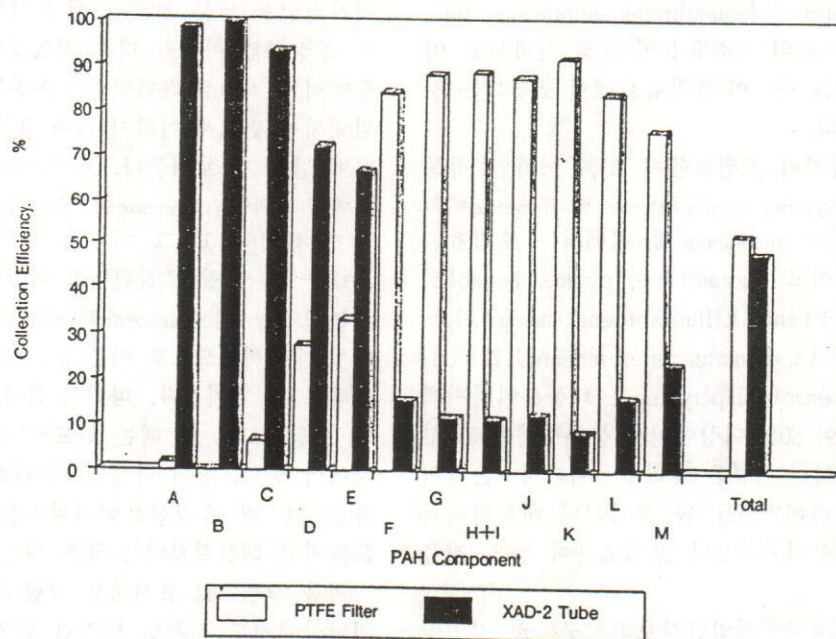


Fig. 9. Penetration of PAH Component at the PTFE Membrane Filter.

커다란 차이가 있다. 이는 그림 10-13의 크로마  
토그래프상에서도 잘 나타난다.

#### 6. 탄화시간에 따른 다핵방향족탄화수소 각 성 분의 변화

코크소븐에서 다핵방향족탄화수소의 주요 누  
출원은 1) 노상의 장입구와 양측면에서의 누출



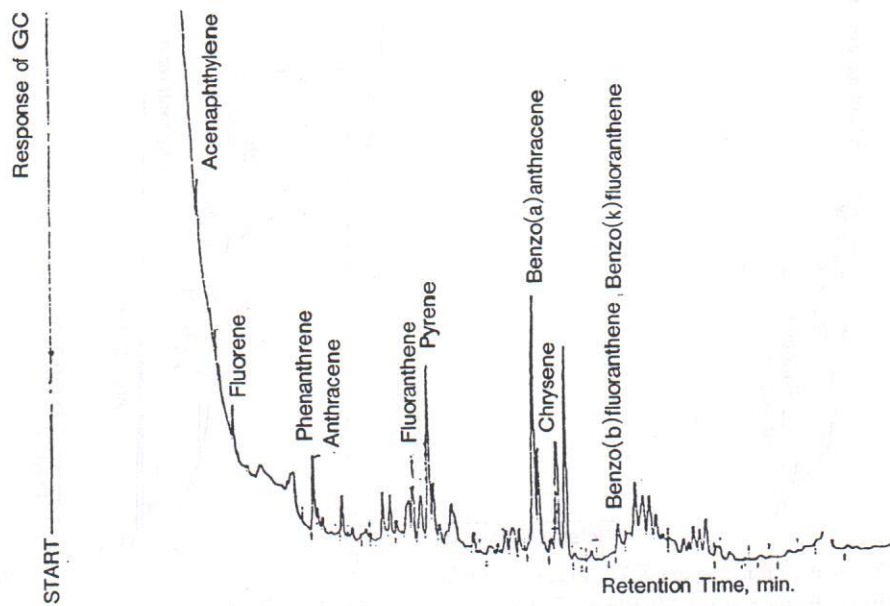


Fig. 10. Typical Chromatogram of Glass Fiber Filter+Silver Membrane Filter Extract.

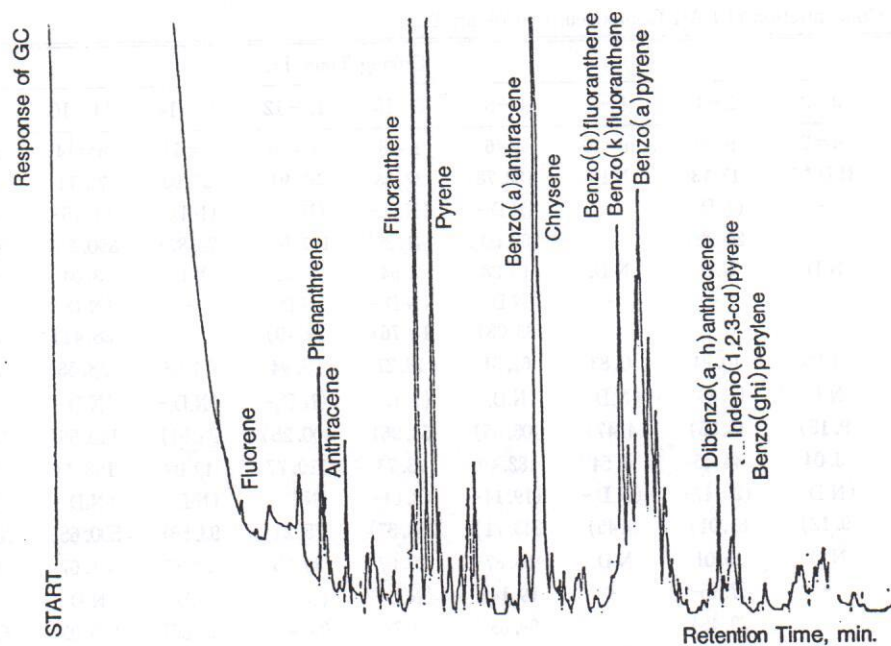


Fig. 11. Typical Chromatogram of PTFE Membrane Filter Extract.

2) 장입시 누출 3) 압출시 누출 4) 상승관 부위 청소시 누출 등으로 크게 나눌 수 있다(NIOSH, 1980). 이중 노상의 장입구와 양측면에서의 누출 및 상승관 부위 청소시 누출은 탄화시간 전 기간에 걸쳐 일어나고 장입시 누출은 탄화시간 초기

에, 압출시 누출은 말기에 일어난다. 그러나 지금까지 어느 시점에서 어떤 성분이 얼마만큼 발생되는지 보고되지 않아 어느 시기에 밀봉작업이 중점적으로 이루어져야 하고 어느 시기에 근로자의 폭로기간이 단축되어야 효율적인지 알지 못하

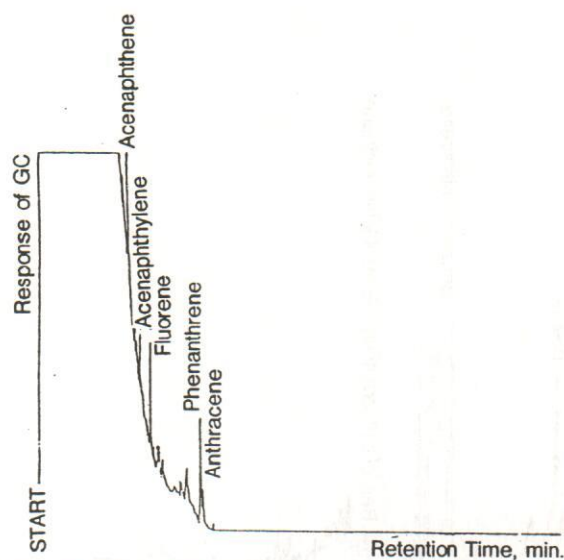


Fig. 12. Typical Chromatogram XAD-2 Extract of Glass Fiber Filter+Silver Membrane Filter.

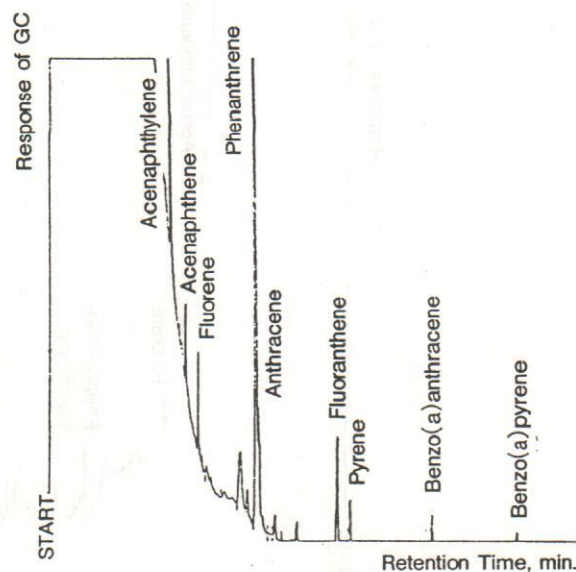


Fig. 13. Typical Chromatogram XAD-2 Extract of PTFE Membrane Filter.

Table 7. Concentration of PAH Component by Coking Time

Unit :  $\mu\text{g}/\text{m}^3$

PAH*	Coking Time, hr.									
	0-2	2-4	4-6	6-8	8-10	10-12	12-14	14-16	16-	Mean
A	n=3	n=6	n=10	n=6	n=8	n=10	n=11	n=14	n=12	n=80
	N.D.**	17.13	N.D.	122.78	37.38	51.91	36.90	72.71	52.58	46.40
	-	(N.D.- 26.92)	-	(N.D.- 258.00)	(N.D.- 141.35)	(N.D.- 177.50)	(N.D.- 73.87)	(4.15- 390.35)	(N.D.- 166.30)	(N.D.- 122.78)
B	N.D.	N.D.	N.D.	10.28	3.54	5.12	N.D.	3.04	2.70	2.70
	-	-	-	(N.D.- 33.08)	(N.D.- 14.76)	(N.D.- 19.49)	-	(N.D.- 28.41)	(N.D.- 32.45)	(N.D.- 10.28)
C	3.05	10.94	0.83	61.51	18.27	25.94	14.63	28.68	23.60	21.29
	(N.D.- 9.15)	(1.80- 18.55)	(N.D.- 4.47)	(N.D.- 105.85)	(N.D.- 63.96)	(N.D.- 100.25)	(N.D.- 28.54)	(N.D.- 140.55)	(N.D.- 69.92)	(0.83- 61.51)
D	3.04	44.45	4.54	182.49	73.73	110.77	49.08	153.11	62.67	81.86
	(N.D.- 9.12)	(20.47- 81.01)	(N.D.- 9.45)	(19.14- 343.71)	(3.64- 263.37)	(N.D.- 375.21)	(N.D.- 93.56)	(N.D.- 500.65)	(N.D.- 208.32)	(3.04- 182.49)
E	N.D.	15.01	N.D.	55.87	20.67	30.95	12.87	41.67	18.38	23.07
	-	(7.15- 29.45)	-	(9.14- 99.65)	(N.D.- 72.77)	(N.D.- 95.47)	(N.D.- 25.86)	(N.D.- 139.03)	(N.D.- 57.85)	(N.D.- 55.87)
F	62.46	76.11	7.40	108.84	94.47	131.18	31.38	165.18	67.68	86.36
	(19.44- 89.25)	(12.94- 201.19)	(N.D.- 15.51)	(62.74- 205.09)	(16.25- 222.10)	(5.63- 335.27)	(8.33- 66.25)	(N.D.- 784.39)	(3.80- 387.36)	(7.40- 165.18)
G	61.58	72.47	5.62	69.07	72.14	99.35	17.06	122.13	52.18	64.80
	(15.36- 86.53)	(9.02- 167.89)	(N.D.- 10.26)	(44.85- 143.70)	(7.43- 167.42)	(5.26- 238.67)	(6.63- 40.43)	(N.D.- 618.32)	(N.D.- 618.32)	(5.62- 122.13)
H+I	42.78	73.19	12.33	93.55	129.43	136.76	55.48	145.35	90.71	92.36
	(N.D.- 64.93)	(0.08- 131.38)	(N.D.- 38.08)	(14.74- 194.42)	(23.97- 380.38)	(12.87- 232.64)	(16.40- 107.67)	(N.D.- 541.25)	(N.D.- 317.50)	(12.33- 145.35)



였다. 따라서 본 연구의 목적중 하나는 각 탄화시간에 따라 다핵방향족탄화수소의 성분 변화를 고찰하는 것이었다. 시료채취시간 동안의 기상 조건, 작업량, 작업조건 등 여러 혼란변수가 작용하였지만 농도는 표 7과 같았다. 측정방법별로 탄화시간에 따라 통계학적으로 유의한 차이가 있었고 특히 XAD-2 흡착튜브를 부착하지 않은 방법은 다른 방법과 더 큰 차이를 보였다.

그러나 그림 14는 각 측정방법에 따른 차이를 무시하고 탄화시간별로 각 성분의 농도를 나타낸 것이다. 측정방법에 따른 차이를 무시한 이유는 각 측정방법으로 나누었을 경우 시료수가 너무 적어져 이로 인한 오차가 너무 커질 것으로 예상되었기 때문이다.

그림 14에서 보듯이 acenaphthene, indeno(1,2,

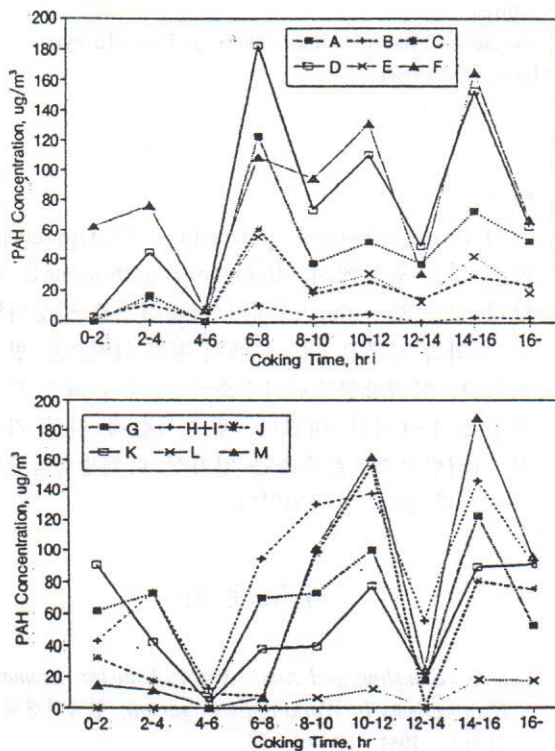


Fig. 14. Concentration of PAHs by Coking Time.

A: Acenaphthylene B: Acenaphthene C: Fluorene D: phenanthrene E: Anthracene F: Fluoranthene G: Pyrene H: Benzo(b) fluoranthene I: Benzo(k) fluoranthene J: Benzo(a) pyrene K: Dibenzo(a, h) anthracene L: Indeno(1,2,3-cd) pyrene M: Benzo(ghi) perylene

3-cd)pyrene은 아주 낮은 농도에서 지속적으로 발생하고 fluorene, anthracene은 이보다 높은 20-40 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 에서 지속적으로 발생하였다. 그외의 성분은 고농도에서 불규칙적으로 발생하였다. 탄화시간별로 보면 4-6시간에서는 그림 5에서 보듯이 코크스오븐배출물의 농도가 상당히 높음에도 불구하고 다핵방향족탄화수소의 각 성분은 그림 14처럼 매우 낮은 특이하다. 그 이후 각 성분의 발생이 점차로 증가하다 12-14시간대에 감소하고 14-16시간 대에 다시 증가한 후에 다시 감소하였다. 12-14시간대에 다핵방향족탄화수소 각 성분이 감소하는 것은 이미 언급한 것처럼 다핵방향족탄화수소가 코크스로부터 거의 모두 발생되었기 때문이고 14-16시간대에 다시 증가하는 것은 압출전에 탄화실로 공기를 재순환시키기 때문인 것으로 추측된다.

주목할 점은 acenaphthylene, acenaphthene, fluorene, phenanthrene 및 anthracene 등 작고 가벼운 가스상 다핵방향족탄화수소 성분은 다량 발생시간이 fluoranthene, pyrene, benzo(b)fluoranthene+benzo(k)fluoranthene benzo(a)pyrene, dibenzo(a, h)anthracene, indeno(1,2,3-cd)pyrene 및 benzo(ghi)perylene 등 크고 무거운 입자상 다핵방향족탄화수소 성분보다 빠르다는 점이다. 이는 탄화가 되면서 역청탄에서 가스상 다핵방향족탄화수소 성분이 입자상 다핵방향족탄화수소 성분보다 먼저 배출됨을 의미한다.

## IV. 결 론

코크스오븐배출물 중 다핵방향족탄화수소를 유리섬유여과지+은막여과지, 유리섬유여과지+은막여과지+흡착튜브, 테플론여과지+흡착튜브를 이용하여 시료를 채취한 후 불꽃이온화 검출기를 이용한 가스크로마토그래피로 분석하여 acenaphthylene, acenaphthene, fluorene, phenanthrene, anthracene, fluoranthene, pyrene, benzo(b)fluoranthene, benzo(k)fluoranthene, benzo(a)pyrene, dibenzo(a, h)anthracene, indeno(1,2,3-cd)pyrene 및 benzo(ghi)perylene의 13개 성분을 정량하였다. 본 연구의 목적은 코킹시간에 따른 코크스오븐배



Table 8. Continued

Unit:  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 

PAH*	Coking Time, hr.									
	0-2	2-4	4-6	6-8	8-10	10-12	12-14	14-16	16-	Mean
J	31.90 (22.67- 37.35)	16.79 (N.D.- 51.08)	8.66 (N.D.- 16.36)	7.59 (N.D.- 26.58)	97.43 (N.D.- 323.81)	155.73 (5.49- 292.35)	N.D. -	79.49 (N.D.- 315.33)	74.42 (N.D.- 298.40)	58.39 (N.D.- 155.73)
K	90.15 (3.46- 139.34)	42.28 (N.D.- 148.34)	2.55 (N.D.- 13.87)	37.59 (N.D.- 37.59)	39.23 (N.D.- 85.90)	76.61 (24.47- 156.16)	18.62 (N.D.- 57.54)	88.36 (N.D.- 427.66)	90.06 (N.D.- 592.20)	54.72 (2.55- 90.15)
L	N.D. -	N.D. -	N.D. -	N.D. -	5.96 (N.D.- 14.40)	11.57 (N.D.- 26.17)	N.D. -	17.81 (N.D.- 118.25)	17.02 (N.D.- 74.25)	7.71 (N.D.- 17.81)
M	14.46 (N.D.- 33.23)	11.09 (N.D.- 35.50)	0.06 (N.D.- 0.64)	6.34 (N.D.- 10.40)	100.41 (5.45- 236.37)	161.68 (N.D.- 327.85)	24.22 (N.D.- 78.73)	187.64 (N.D.- 1032.29)	95.42 (N.D.- 489.84)	82.59 (0.06- 187.64)
Total	309.42 (60.93- 454.57)	379.48 (13.95- 804.64)	42.00 (9.45- 86.10)	755.90 (394.21- 1277.88)	692.66 (104.36- 1767.94)	997.56 (61.27- 1226.90)	260.24 (88.60- 503.53)	1105.18 (N.D.- 4449.56)	647.44 (13.49- 2274.01)	622.27 (10.99- 1271.18)

\* A: Acenaphthylene B: Acenaphthene C: Fluorene D: Phenanthrene

E: Anthracene F: Fluoranthene G: Pyrene H: Benzo(b)fluoranthene I: Benzo(k)fluoranthene J: Benzo(a)pyrene

K: Dibenzo(a, h)anthracene L: Indeno(1,2,3-cd)pyrene M: benzo(ghi)perylene

\*\*: Non-Detectable

출물 중 다핵방향족탄화수소의 각 성분변화와 시료포집 방법에 따른 각 성분의 포집효율을 규명하는 데 있으며 결과는 다음과 같다.

1) 발생농도가 높은 장소시료이었기 때문에 농축없이 간편히 시료를 분석할 수 있었다. 탄화시간 초기엔 코크스오븐배출물은  $14.83-43.46\text{mg}/\text{m}^3$ 으로 고농도에서 발생하나 다핵방향족탄화수소는  $0.11-0.80\text{mg}/\text{m}^3$ 로 적게 발생하였다. 그 이후 다핵방향족탄화수소의 발생은 감소하였다가 압출시 다시 증가하였다.

2) 코크스오븐배출물 중 다핵방향족탄화수소의 함량은  $1.35-2.81\%$ 였다.

3) 다핵방향족탄화수소중 지표물질로 사용할 수 있는 것은 fluoranthene과 pyrene으로 이들 성분과 다핵방향족탄화수소와의 상관계수는 각각 0.96, 0.95였다.

4) 입자상 다핵방향족탄화수소는 여과지에서 잘 포집이 되고 가스상 다핵방향족탄화수소는 흡착튜브에서 잘 포집이 되었다. 전체 다핵방향족탄화수소의 포집효율 볼 때 유리섬유여과지+은막여과지는 약 20%이고 테플론필터는 50% 이상

이다.

5) acenaphthene과 indeno(1,2,3-cd)pyrene은 아주 낮은 농도에서, fluorene과 anthracene은 이보다 높은  $20-40\mu\text{g}/\text{m}^3$ 에서 지속적으로 발생하였고 그외의 성분은 고농도에서 불규칙적으로 발생하였다. 다핵방향족탄화수소의 발생이 가장 적은 시간은 4-6시간 대였다. 탄화시간에 따라 가스상 다핵방향족탄화수소는 입자상 다핵방향족탄화수소보다 빨리 발생되었다.

## 참 고 문 헌

- 백남원: *Sampling and Analysis of Polynuclear Aromatic Hydrocarbons in Working Environment*, 한국환경위생학회지, 1984, 10: 61-68
- Andersson K, Levin JO, Nilsson CA: *Sampling and Analysis of Particulate and Gaseous Polynuclear Aromatic Hydrocarbons from Coal Tar Sources in the Working Environment*, Chemosphere, 1983, 12: 197-207
- Baum EJ: *Occurrence and Surveillance of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons*, in Polycyclic Aromatic Hydroca-



- rbons and Cancer, Academic Press, Inc., 1978, 45-70
- Björseth A, Lunde G: *Analysis of the Polycyclic Aromatic Hydrocarbon Content of Airborne Particulate Pollutants in a Söderberg Paste Plant*, *Am Ind Hyg Assoc J*, 1977, 38: 224-229
- Davis CS, Fellin P, Otson R: *A Review of Sampling Method for Polyaromatic Hydrocarbons in Air*, *JAPCA*, 1987, 37: 1397-1408
- Davies GM, Hodgkinson A, Divetta P: *Measurement and Analysis of Occupational Exposure to Coke Oven Emissions*, *Ann Occup Hyg*, 1986, 30 (1), 51-62
- Fawell JK, Hunt S: *Environmental Toxicology-Organic Pollutants*, New York, John Wiley & Sons, 1988, 241-269
- Guerin MR: *Energy Sources of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons*, in *Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Cancer*, Academic Press, Inc., 1978
- Harvath PV: *Quantitative Analysis of Multiple PAH's in the Coal Conversion Atmosphere*, *Am Ind Hyg Assoc J*, 1984, 45: 260-268
- Matsushita H: *Analytical Methods for Monitoring Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in the Environment*, in *Polycyclic Hydrocarbon and Cancer*, Academic Press, Inc., 1978
- Kencht U, Bolm-Audorff U, Weitowitz HJ: *Atmospheric Concentration of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons During Chimney Sweeping*, *British Journal of Industrial Medicine*, 1989, 46: 479-482
- Lloyd JW: *Long-term Mortality Study of Steelworkers V. Respiratory Cancer in Coke Plant Workers*, *J Occup Med*, 1971, 13: 53-68
- National Institute for Occupational Safety and Health (NIOSH): *Criteria for a Recommended Standard Occupational Exposure to Coke Oven Emissions*, U.S. Department of Health, Education and Welfare, Public Health Services, 1973
- NIOSH: *Control Technology for Worker Exposure to Coke Oven Emissions*, U.S. Department of Health, Education and Welfare, Public Health Services, NIOSH, 1980, 5-29
- NIOSH: *Method No. 5506, Polynuclear Aromatic Hydrocarbons*, NIOSH Manual of Analytical Methods, 3rd ed., DHHS (NIOSH) Publication No. 84-100, Cincinnati, OH, 1984
- NIOSH: *Method No. 5515, Polynuclear Aromatic Hydrocarbons*, NIOSH Manual of Analytical Methods, 3rd ed., DHHS (NIOSH) Publication No. 84-100, Cincinnati, OH, 1984
- NIOSH: *Method No. 5523, Coal Tar Pitch Volatiles*, NIOSH Manual of Analytical Methods, 3rd ed., DHHS (NIOSH) Publication No. 84-100, Cincinnati, OH, 1984
- Occupational Safety and Health Administration (OSHA): *Method No. 58, Coal Tar Pitch Volatiles (CTPV), Coke Oven Emissions (COE), Selected Polynuclear Aromatic Hydrocarbons (PAHs)*, OSHA Analytical Methods Manual, 2nd ed., Salt Lake City, Utah, 1991
- Redmond CK, Ciocco A, Loyd JW, Rush HW: *Long-term Mortality Study of Steelworkers VI. Mortality from Malignant Neoplasma Among Coke Oven Workers*, 1972, *J Occup Med*, 14: 621-629
- Schriber EM: *The Development of Analytical Methodologies for Characterizing Coke Oven Emissions*, *Ann Arbor, Michigan*, 1988, 996-999
- USA Department of LABOR: 29 CFR Ch. XVII, §1910. 1029 *Coke Oven Emissions*, Code of Federal Regulations, The Office of the Federal Register National Archives and Records Administration, 1990
- U.S. Environmental Protection Agency (EPA): *Method T 013, The Determination of Benzo (a) pyrene and Other Polynuclear Aromatic Hydrocarbons in Ambient Air Using Gas Chromatographic and High Performance Liquid Chromatographic Method*, *Compendium of Methods for the Determination of Toxic Organic Compounds in Ambient Air*, U.S. Environmental Protection Agency Research Triangle Park, 1988
- Wise SA, Benner BA, Chesler SN, Hilpert LR, Vogt CR, May WE: *Characterization of the Polycyclic Aromatic Hydrocarbons from Two Standard Reference Material Air Particulate Samples*, *Anal Chem*, 1986, 58: 305-3077