

## 탈착용매에 따른 PAHs 흡착매체의 탈착효율 평가 연구

홍좌령 · 이지은 · 정명구 · 최광민\*

삼성전자 건강연구소

## A Study on Desorption Efficiency of PAHs according to Desorption Solvents by HPLC with Sonication Extraction

Jwa-ryung Hong · Ji-eun Lee · Myung-Koo Jung · Kwang-min Choi\*

Samsung Health Research Institute, Samsung Electronics Co. Ltd.

### ABSTRACT

**Objectives:** In general, NIOSH method 5506 is most widely used for the occupational exposure measurement of PAHs, but 2-4 ring PAHs have poor desorption efficiency, especially for a filter. The purpose of this study was to determine a method to increase the desorption efficiency of 16-PAHs using an ultrasonic extraction procedure.

**Methods:** Test samples prepared spiked XAD-2 tubes and PTFE filters in the range of 0.01-1.0 µg/mL for desorption efficiency study. Four different extraction solvents, acetonitrile, acetone, tetrahydrofuran and dichloromethane, were tested in order to select the most suitable solvent for the extraction of the 16 PAHs. The addition of dimethyl sulfoxide and sonication time were considered in order to determine the method with the highest extraction efficiency. All samples were made in three sets and analysis was replicated seven times by HPLC.

**Results:** Acetonitrile and acetone were the optimized as an extraction solvent and desorption efficiency of 2-ring PAHs such as naphthalene, acenaphthylene were increased 3~19% with dimethyl sulfoxide for XAD-2. Acetone was the best extraction solvent for PTFE filter and the desorption efficiency was increased 3~13% for 2- to 4-ring PAHs. The optimum sonication time was 60 minutes and desorption efficiency increased with extraction time.

**Conclusions:** As a result, the best extraction solvent was acetone with dimethyl sulfoxide for ultrasonic extraction procedure and the desorption efficiency of this method was better than NIOSH 5506's. This study could be applied as a method for occupational exposure measurement of PAHs.

**Key words:** desorption efficiency, PAHs, PTFE, ultrasonic extraction, XAD-2

### I. 서 론

PAHs(Polycyclic Aromatic Hydrocarbons, 다환방향족탄화수소류)는 주로 불완전 연소나 유기물의 열분해로 발생되는(Lau et al., 2010) 반휘발성 물질로 실내 외 주변 대기 환경 어디에나 널리 분포되어 있을 수 있으며, 강한 발암성 또는 변이원성 물질이 많이 포함되어 있어 관심도가 높은 물질이다(IARC, 1983;

WHO, 1987). PAHs는 벤젠 고리로 연결되어 있으며, 소수성으로 옥탄올-물 분배계수가 높은 특징이 있으며, 대략  $10^{-8}$  kPa이상의 증기압을 갖고 대기 중에서 분자량과 주변 공기의 온도에 따라 가스상과 입자상으로 존재한다(Clements & Lewis, 1988).

공기 중 PAHs는 극미량으로 존재하고, 많은 이성질체의 형태로 취하고 있어(USNAS, 1983) 측정 및 분석이 까다로운 물질이며, 특히 많은 종류의 유기물

\*Corresponding author: Kwang-Min Choi, Tel: +82-31-209-1206, E-mail: k.m.choi@samsung.com  
Samsung Health Research Institute(SHRI), 95, Samsung 2-Ro, Giheung-Gu, Yongin-Si, Gyeonggi-Do, 17113, Korea  
Received: July 7, 2016, Revised: September 20, 2016, Accepted: September 25, 2016

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License(<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

들이 복합적으로 함유되어 있어 각 물질들을 분리하는데 어려움이 많다. 또한 PAHs와 같은 반휘발성 유기화합물들의 여러 인자에 의해 상분포가 왜곡되어 측정될 수 있고, 포집된 시료의 재휘발성이 오차율의 가장 큰 요인으로 언급하였다(Van et al., 1984).

작업장 내부 공기 중 PAHs의 노출평가 방법으로 NIOSH 5506 방법이 많이 사용되고 있는데, 이 방법은 여과지에 채취되는 몇 가지 물질들의 탈착효율이 50% 이하로 실제 노출평가에 NIOSH 5506 방법을 적용하는데 문제점이 있다. NIOSH에서는 여과지 포집의 경우 나프탈렌을 제외한 나머지 물질들의 탈착효율이 75% 이상이라고 보고하고 있지만(NIOSH 5506, 1998), 본 연구 예비 테스트 결과 여과지에 채취되는 증기상의 물질(벤젠고리 3~4개 이하)들은 효율이 20~30% 수준에 그치는 것을 확인하였다. 또한 PAHs는 시료 보관 중 휘발이나 흡착, 손실 또는 반응에 의해 탈착효율이 급격히 떨어진다고 보고하고 있어(NIOSH, OSHA 1981; Liu et al., 2007), 시료 손실을 최소화하는 전처리 방법에 대한 연구가 반드시 필요하다. 특히 PAHs는 물질 종류가 다양하고, 사용하는 매체에 따른 효율이 다르기 때문에 시료 채취 방법도 중요하고, 시료 손실 없이 흡착된 물질들을 탈착하는 방법을 찾는 것이 PAHs 노출 평가에 있어 신뢰도를 높일 수 있는 중요한 방법이다.

PAHs는 공기 중에서 입자상과 가스상으로 존재하기 때문에 여과지(glass fiber filter, quartz fiber filter, cellulose filter 등)와 흡착관(Tenax, XAD-2, XAD-4, PUF 등) 두 가지 매체를 동시에 사용하여 샘플링하며(Liu et al., 2007), 채취된 PAHs의 탈착 효율을 높이기 위한 다양한 방법들이 제시되고 있다. 각각의 탈착 방법은 장, 단점이 있어 샘플 특성, 농도 범위 등에 따라 적절한 방법의 선택이 필요하고, 지금까지 PAHs의 탈착 효율을 높이기 위한 여러 가지 방법에 대한 연구가 진행되고 있다.

현재 PAHs 추출방법으로 많이 사용되는 방법으로는 속슬렛법(S Soxhlet), 초음파법(Sonication), 초임계유체추출법(Supercritical Fluid Extraction) 및 고체추출장치(Solid Phase Extraction) 등이 있다. 속슬렛 추출장치는 고전적인 방법이지만 추출 효율이 뛰어나 현재까지 많이 사용되는 방법이며, 특히 분자량이 클

수록(벤젠 고리 4개 이상) 84~100%의 높은 탈착 효율을 나타낸다(Kilian et al., 2006). 하지만 속슬렛 장치 추출법은 추출 용매가 많이 필요할 뿐만 아니라 처리 절차가 복잡하고 시간이 소요되는(16시간 이상) 단점이 있다(Guerin, 1999).

초음파법은 속슬렛 장치보다 효율은 낮지만 저비용, 쉬운 조작법으로 많이 사용되고 있다. 일부 연구에서는 속슬렛 추출장치보다 높은 효율을 나타낸다고 보고하고 있으며(Sun et al., 1998; Guerin, 1999), 시료 손실이 적어 많이 사용되고 있는 방법 중의 하나이다(DEH, 1999). Guerin(1999)은 분자량이 작고 휘발성이 큰 naphthalene, acenaphthene, acenaphthylene의 전처리 방법으로 시료 손실을 최소화하기 위해 속슬렛 장비보다 초음파 장비의 효율이 더 높다고 보고하고 있다. 하지만 초음파법은 샘플 매트릭스와 방해물질에 따라 효율이 달라질 수 있으며, 분자량이 작을수록 효율이 44~76%로 낮아지는 단점이 있다(Daniel et al., 1994; Kilian et al., 2006). 초임계유체추출법은 속슬렛 장치법과 탈착효율은 비슷하지만, 편차가 적고 높은 선택성을 나타낸다(Miege et al., 1998). 하지만 초임계유체추출방법은 고온(>374℃), 고압(>218 atm)인 조건에서만 적용할 수 있으며, 이런 조건에서 부식성의 환경조건이 만들어지는 단점이 있다(Yang et al., 1997).

그 외에도 공기, 토양, 수질 등 환경 중 PAHs의 탈착 방법으로 여러 가지 방법들이 개발되고 있으며, 지속적인 연구가 진행되고 있다. 하지만 산업보건 관점에서 공기 중 PAHs 노출평가의 측정 및 전처리 방법에 대한 심층적인 연구는 진행되지 않고 있으며, PAHs의 분석 방법에 대해 연구는 Choi et al.(2003) 및 Hong & Choi(2015) 등 일부 진행된 바 있다. 또한 NIOSH method 5506 방법이 PAHs 노출평가 방법으로 가장 많이 참고 되고 있으나 16종 물질을 동시에 분석하는데 많은 단점들이 있어 이에 대한 검증이나 고찰과정이 반드시 필요하다.

따라서 본 연구에서는 NIOSH method 5506 방법의 제한점을 확인하고, 여러 가지 PAHs 탈착방법 중 시간 및 시약 사용에 대해 경제적이고 조작법이 간단한 초음파법을 이용하여 PAHs의 탈착효율을 높일 수 있는 방법을 확인하고자 하였다.

## II. 연구방법

### 1. 연구대상 및 표준물질

EPA TO-13A에서 지정한 우선관리대상물질 16종 naphthalene, acenaphthylene, acenaphthene, fluorene, phenanthrene, anthracene, fluoranthene, pyrene, benz(a)anthracene, chrysene, benzo(b)fluoranthene, benzo(k)fluoranthene, benzo(a)pyrene, dibenzo(a,h)anthracene, benzo(g,h,i)perylene, indeno(1,2,3-cd)pyrene을 대상으로 하였다(Table 1). PAHs 표준 시약은 Supelco (Sigma-Aldrich, USA)사의 16종 혼합 제품(EPA 610 Polynuclear aromatic hydrocarbon mixture)을 사용하였고, 용매를 이용하여 단계별로 희석하여 사용하였다. 용매로 사용된 희석 및 탈착액은 acetonitrile(ACN), dichloromethane(DCM), acetone, tetrahydrofuran(THF), dimethyl sulfoxide(DMSO)이고, 모두 Sigma-Aldrich사의 HPLC grade(99.9%) 등급 제품을 사용하였다.

Table 1. 16-PAH tested in this study

Compound	Abbreviation	Rings	Formula	IARC Classification
Naphthalene	Naph	2	C <sub>10</sub> H <sub>8</sub>	2B
Acenaphthylene	Ac	2	C <sub>12</sub> H <sub>8</sub>	-
Acenaphthene	Ace	3	C <sub>12</sub> H <sub>10</sub>	3
Fluorene	Flu	3	C <sub>13</sub> H <sub>10</sub>	3
Phenanthrene	Phe	3	C <sub>14</sub> H <sub>10</sub>	3
Anthracene	Anth	3	C <sub>14</sub> H <sub>10</sub>	3
Fluoranthene	Flt	4	C <sub>16</sub> H <sub>10</sub>	3
Pyrene	Pyr	4	C <sub>16</sub> H <sub>10</sub>	3
Benz(a)anthracene	BaA	4	C <sub>18</sub> H <sub>12</sub>	2B
Chrysene	Chr	4	C <sub>18</sub> H <sub>12</sub>	2B
Benzo(b)fluoranthene	BbF	5	C <sub>20</sub> H <sub>12</sub>	2B
Benzo(k)fluoranthene	BkF	5	C <sub>20</sub> H <sub>12</sub>	2B
Benzo(a)pyrene	BaP	5	C <sub>20</sub> H <sub>12</sub>	1
Dibenzo(a,h)anthracene	DahA	6	C <sub>22</sub> H <sub>12</sub>	2B
Benzo(g,h,i)perylene	BgP	6	C <sub>22</sub> H <sub>12</sub>	3
Indeno(1,2,3-cd)pyrene	IcdP	5	C <sub>22</sub> H <sub>14</sub>	2A

IARC classification stands for “carcinogenic to humans”(1), “probably carcinogenic to humans” (2A), “possibly carcinogenic to humans”(2B) and “not classifiable as to its carcinogenicity to humans”(3).

### 2. 분석 장비 및 조건

분석에 사용한 장비는 고성능액체크로마토그래피(High Performance Liquid Chromatography, Agilent 1260 infinity LC system, USA)로 자외/가시광선 흡광검출기(UV/VIS absorbance detector, UVD)와 형광검출기(Fluorescence detector, FLD)를 동시에 이용하였다.

PAHs 16종 물질 분리를 위해 자외/가시광선 흡광검출기는 분석 시작점부터 종료시까지 254 nm로 일정하게 유지하고, 형광검출기는 감도를 높이기 위해 물질별로 파장을 다르게 하였다. 각 물질의 여기(Excitation)파장과 방출(Emission)파장은  $\lambda_1=245$  nm/375 nm (naphthalene, acenaphthene, fluorene),  $\lambda_2=260$  nm/420 nm (anthracene, fluoranthene),  $\lambda_3=254$  nm/390 nm (pyrene, benzo[a]anthracene, chrysene),  $\lambda_4=260$  nm/420 nm (benzo [b]fluoranthene, benzo[k]fluoranthene, benzo [a]pyrene, dibenzo[a,h]anthracene, benzo[g,h,i]perylene),  $\lambda_5=293$  nm/498 nm(indeno[1,2,3-c,d] pyrene)로 설정하였다.

또한 PAHs 16종 물질의 분리도(Resolution)를 향상시키기 위해 Agilent사의 PAH 전용 컬럼(C18-PAH column, 5  $\mu$ m  $\times$  250 mm, 4.6  $\mu$ m)을 사용하였다. 이동상은 ACN과 증류수를 이용하여 시간에 따라 이동상의 비율을 조절하는 Gradient eluting system으로 하였으며, 유량은 1.0 mL/min으로 설정하였다. 오븐 온도는 30℃로 하여 이동상의 온도 변화에 따른 머무름 시간의 영향을 최소화 하였다. 자세한 분석 조건은 Table 2에 나타내었다(검출한계  $0.02 \times 10^{-3} \sim 2.39 \times 10^{-3}$  ug/mL,  $r^2 = 0.9985 \sim 0.9999$ ).

### 3. PAHs 샘플 제작 및 평가 방법

PAHs 샘플 제작을 위해 입자상 물질은 PTFE (Polytetrafluoroethylene) filter(SKC 225-1713, USA)에 가스상 물질은 XAD-2 tube(SKC 226-30-04, USA)를 이용하였다. 16종 물질이 혼합된 PAHs 표준물질을 0.001~0.1  $\mu$ g/mL 범위의 4개 농도를 각각의 매체에 spiking 하여 농도별로 3 set를 제작하여 반복 분석하였다. 물질 희석 및 전처리 방법은 EPA TO-13A와 NIOSH 5506 방법을 참고하였다.

PAHs 샘플 전처리 방법은 NIOSH 5506에서 제시한 탈착액 ACN 외 acetone, THF, DMC 3종을 추가하여 용매 종류에 따른 효율을 평가하였고, DMSO는

**Table 2.** Conditions of HPLC system

Variables	Conditions		
Instrument	HPLC (Agilent 1260)		
Detector	UVD	254 nm	
		13.5 min	$\lambda_1$ 245 nm/375 nm
		14.8 min	$\lambda_2$ 260 nm/420 nm
	FLD (excitation /emission)	18.0 min	$\lambda_3$ 254 nm/390 nm
		21.0 min	$\lambda_4$ 260 nm/420 nm
Column		28.0 min	$\lambda_5$ 293 nm/498 nm
	Eclipse 4.5 × 250 mm, 5 $\mu$ m PAHs C18 column		
	0 min : 50% ACN		
	0.05 min : 85% ACN		
	3 min : 50% ACN		
Mobile condition (Gradient mode)	13 min : 85% ACN		
	15 min : 100% ACN		
	40 min : 100% ACN (Post time : 3 min)		
Flow rate	1.0 mL/min		
Injection volume	15 $\mu$ l		

전처리 시 각 탈착액에 소량(5  $\mu$ l)씩 첨가하여 DMSO 첨가에 따른 효율 평가도 진행하였다. 또한 ACN을 탈착용매로 하여 초음파 처리 시간에 따른 효율을 평가하였는데, 시간은 30, 60, 120분으로 나누어 테스트하였다.

시료 전처리를 위해 흡착튜브는 글라스 울(glass wool)까지 포함하여 시료를 갈색 바이알에 담고 각각의 탈착용매를 5 mL 넣어 간헐적으로 흔들어 준 다음 60분간 초음파 처리를 하였다. 여과지는 시료 채취된 면이 안쪽으로 하여 전체 크기의 1/4 크기로 두 번 접어서 여과지가 충분히 젖을 만큼 탈착액을 넣어 주었고, 본 실험에서는 5~7 mL를 첨가하여 간헐적으로 흔든 다음 60분 동안 초음파 처리를 하였다. PAHs가 빛에 의한 광반응으로 물질 분해되는 것을 차단하기 위해 모든 실험은 갈색 바이알을 사용하였다.

### III. 결과 및 고찰

#### 1. 매체에 따른 탈착 효율 평가

##### 1) 흡착튜브(XAD-2)

XAD-2 튜브에 농도별로 PAHs를 spiking 하여 분석 결과 ACN은 79.9~96.8%, acetone은 83.3~103.0%, THF는 97.2~115.2%, DCM은 53.6~92.3%였고, 각각의 탈착효율은 Table 3에 나타내었다. ACN과 acetone

**Table 3.** Average desorption efficiency of XAD-2 by solvents

	Desorption Efficiency (%)			
	ACN*	Acetone	THF	DCM
Naph	88.5±19.6	90.6±19.3	100.6±21.5	-
Ac	90.3±11.2	94.5±9.6	97.2±8.6	-
Ace	89.7±9.5	88.8±6.9	106.4±14.6	-
Flu	82.4±7.3	87.0±6.6	112.5±8.7	73.6±19.0
Phe	96.0±7.2	95.4±8.4	106.1±8.9	58.7±15.7
Anth	95.3±9.2	92.8±7.4	111.1±15.6	68.0±17.5
Flt	93.0±5.8	91.1±7.5	111.8±10.9	78.4±10.9
Pyr	87.1±7.0	100.6±10.1	105.4±7.6	70.9±13.2
BaA	88.2±6.1	97.2±5.2	108.7±4.9	63.6±20.5
Chr	87.0±11.3	100.5±9.6	111.2±16.7	53.6±17.9
BbF	87.1±6.3	96.9±8.3	115.2±9.7	63.7±18.2
BkF	83.9±6.9	103.0±5.0	108.3±4.7	79.0±7.7
BaP	96.8±15.0	98.8±14.9	110.9±7.6	92.3±19.4
DahA	79.9±12.1	85.5±9.6	108.0±8.7	62.2±13.3
BaP	85.7±13.1	83.8±8.6	104.2±11.2	57.9±18.9
IcdP	87.0±12.8	88.0±6.7	110.0±6.7	66.2±16.2

\* ACN : NIOSH method 5506

을 탈착용매로 사용했을 때, 16종 물질 모두 농도와 상관없이 NIOSH에서 제시하는 탈착효율 기준 75~125%의 권장영역을 만족하였다. Sun et al.(1998)의

연구에서도 7종의 용매로 탈착 효율 실험을 했을 때, acetone이 가장 높은 효율을 나타낸다고 보고하여 본 연구 결과와 비슷한 결과를 나타내었다.

THF는 평균 탈착 효율이 100%를 넘고 특히 농도가 높은 샘플에서는 120~130%까지 나타내어 고농도로 갈수록 과대평가 되는 경향을 보였다. DCM은 농도 범위 상관없이 벤젠고리가 2~3개인 naphthalene, acenaphthylene, acenaphthene 세 가지 물질 확인이 되지 않았고, 피크에 앞끌림 현상이 나타났다. DCM은 236 nm보다 낮은 파장에서는 시료가 검출되지 않기 때문에 fluorene 이전 피크는 확인 할 수 없었다. 앞끌림 현상은 역상컬럼(reverse phase column)에 순상컬럼(normal phase column)의 이동상인 DCM을 사용하였기 때문에 역상컬럼에서 피크 테일링 현상이 나타나고, 물질 분리가 잘 되지 않았다. Norman (1978)의 연구에서도 역상컬럼에서 DCM을 이동상으로 사용할 때, strong solvent로 분석 속도는 증가되지만 그에 따른 분리도는 저하된다고 하였다.

Guerin(1999)은 GC/FID로 PAHs 분석시 DCM과 acetone을 1:1로 섞은 용매를 사용했을 때 PAHs의 탈착효율이 가장 높다고 보고하였고, Gyula et al. (1996)의 연구에서도 DCM과 THF의 효율이 가장 높았다고 하였다. 하지만 본 연구에서는 DCM과 ACN의 비율을 2:3까지 조절하여도 역상컬럼의 피크 모양이 개선되지 않아 역상컬럼 사용시에는 비극성 용매인 DCM을 탈착용매로 사용하는 것은 적합하지 않는다고 판단하여 DMSO 첨가 실험에서 DCM은 제외하였다.

## 2) 여과지(PTFE filter)

여과지에 따른 효율 평가 결과 벤젠고리 수에 따라 효율이 크게 달라졌는데 자세한 결과는 Table 4에 나타내었다. 탈착 용매와 상관없이 벤젠 고리수가 많아질수록 탈착효율이 높았고, 벤젠고리 2~3개인 물질들의 탈착효율은 30~40%로 낮게 평가 되었다. Baek et al.(1995)의 연구 결과에서도 벤젠고리 3개 이하의 naphthalene, acenaphthylene, acenaphthene의 회수율이 35.2% 이하였는데 이는 HPLC 분석시 용매 치환 과정에서 발생한 손실이라고 보고하였다. 일반적으로 naphthalene과 acenaphthene은 휘발성이 크기 때문에 시료 손실이 많이 일어나 탈착효율이 낮아지는 경향이

**Table 4.** Average desorption efficiency of PTFE by solvents

	Desorption Efficiency (%)			
	ACN*	Acetone	THF	DCM
Naph	34.5±18.7	36.3±15.3	37.9±17.9	-
Ac	35.4±14.7	35.9±12.8	42.6±19.6	-
Ace	41.0±16.8	37.0±11.4	43.0±5.4	-
Flu	48.2±10.7	57.1±19.9	57.1±10.8	24.6±5.6
Phe	44.1±12.3	51.4±12.2	57.2±19.0	31.8±13.5
Anth	53.0±6.9	74.1±14.5	79.0±17.6	50.9±16.9
Flt	68.5±7.3	80.4±18.1	90.9±14.6	53.3±22.9
Pyr	64.1±16.9	84.4±15.4	91.5±13.2	65.5±25.1
BaA	95.0±13.4	99.5±8.1	118.4±22.5	76.6±27.6
Chr	93.6±10.6	97.4±7.2	117.7±21.5	77.6±20.5
BbF	93.2±17.1	95.8±10.2	115.9±13.1	93.1±26.0
BkF	95.6±17.9	97.2±10.8	114.9±8.8	78.1±20.5
BaP	101.0±15.9	102.9±12.8	130.2±27.9	107.8±24.1
DahA	88.3±13.7	91.1±10.4	109.7±13.2	73.3±28.3
BaP	78.9±18.8	87.2±14.4	106.6±7.5	84.8±14.6
IcdP	91.6±11.1	92.8±12.4	116.9±9.4	79.9±27.9

\* ACN : NIOSH method 5506

있었다(Kayali et al., 2000; Oluseyi et al., 2011).

Acetone과 THF는 벤젠고리 4개 이상 물질에 대해 모두 80% 이상의 효율을 보이고, ACN은 분자량이 228이상의 벤젠고리 4개 이상 물질부터 탈착효율이 78.9~101.0%로 평가되었다. THF는 벤젠고리 4개 이상 물질에 대해 평균 탈착효율이 110%가 넘었으며, 특히 benzo(a)pyrene의 경우 130.2%까지 평가 되었다. DCM은 벤젠고리 2개인 naphthalene, acenaphthylene, acenaphthene의 피크는 확인이 되지 않았고, 효율도 다른 탈착용매 3종에 비해 낮고 물질별로 분석 편차도 커 여과지 탈착에도 DCM을 탈착용매로 사용하는 것은 적합하지 않았다. 하지만 Ryno et al. (2006)의 연구에서는 배기가스 중 입자상 물질을 초음파 탈착하여 HPLC로 분석했을 때 다른 용매들 보다 DCM이 가장 높은 효율을 나타냈다고 보고하여 본 연구와는 상이한 결과를 나타냈다.

분자량이 작은 PAHs가 분자량이 큰 PAHs 보다 시료 손실이 크게 나타났는데 이는 전처리 과정에서 분자량이 작은 물질들이 휘발되어 시료 손실이 나타났기 때문이다(Baek, 1991). Seo et al.(2009)의 연구에서

도 휘발성이 강해 증기상으로 분배되는 정도가 심한 저분자 PAHs의 경우 재현성이 약 20~30%로 나타난다고 보고하였다.

물질 중에서는 benzo(a)pyrene이 반복분석에 대한 편차가 상대적으로 컸는데(12.8~27.9%), 동일시료 반복 분석시 전처리 후 12시간 후에 분석했을 때 150% 까지 과대평가 되었다. 전처리 후 대기시간이 길어질수록 오차가 커졌으며, 시료 전처리 직후 바로 분석을 해야 정확한 데이터를 얻을 수 있었다. 벤젠고리가 2개인 naphthalene, acenaphthylene도 반복분석에 의한 편차가 큰 편이었는데 이는 휘발성에 의한 시료 손실인 것으로 판단된다. PTFE 여과지가 XAD-2

흡착 튜브보다 벤젠고리 2~3개 물질에 대해 시료 손실도 크고, 분석의 변이계수도 5.4~28.3%로 흡착튜브(4.7~21.5%) 보다 높았다.

## 2. Dimethyl sulfoxide 첨가에 따른 탈착효율

### 1) 흡착튜브(XAD-2)

흡착튜브에 DMSO를 첨가하여 전처리하였을 때 각 물질별 효율은 Figure 1과 같다. 흡착튜브에 DMSO를 첨가했을 때, 벤젠고리 수에 따른 효율 차이는 없었고, ACN은 5개 물질(acenaphthene, fluorene, phenanthrene, fluoranthene, benzo(g,h,i)perylene)을 제외하고 효율이 6~17%까지 높아졌으며, acetone은 3

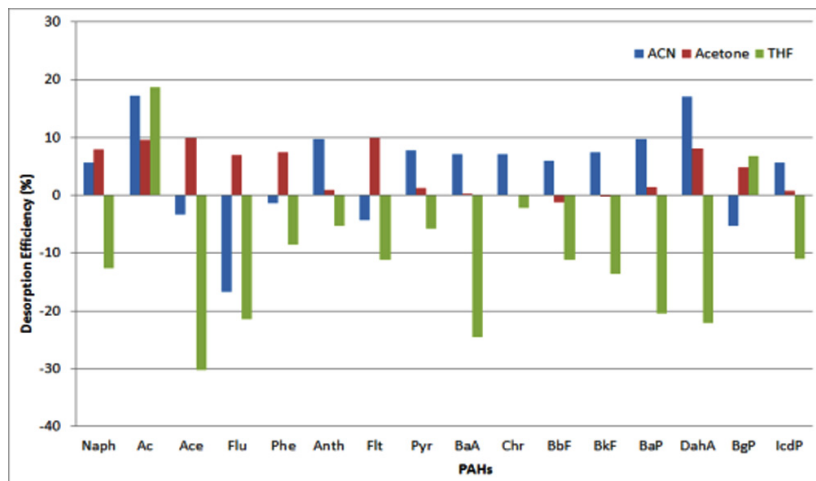


Figure 1. Variation of desorption efficiency of XAD-2 with DMSO

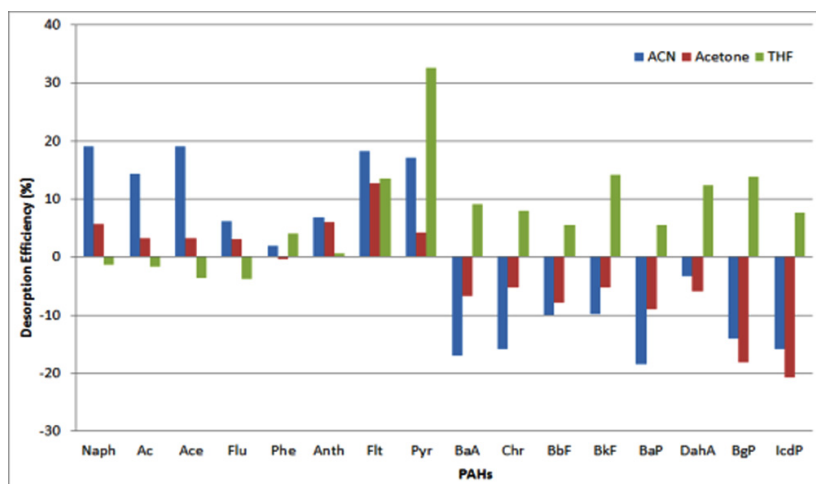


Figure 2. Variation of desorption efficiency of PTFE with DMSO

개 물질(benzo(b)fluoranthene, benzo(a) anthracene, chrysene)을 제외하고 1~10%로 증가하였다. THF는 ACN이나 acetone과는 반대 양상을 나타냈는데, 2개 물질(acenaphthylene, benzo(g,h,i) perylene)을 제외하고 대부분의 물질에서 효율이 2~30%까지 감소하였다.

Ohura et al.(2004)는 토양 중 PAHs 추출을 위해 DMSO를 첨가할 경우 PAHs가 증발되는 것을 방지하여 탈착효율을 높일 수 있으며, Kaufmann et al. (2005)의 연구에서는 DMSO를 탈착액에 첨가하여 사용할 경우 샘플의 용해도를 증가시키고 피크가 쪼개지거나 broad화 되는 것을 막을 수 있다고 보고하였다. 본 연구에서는 ACN, acetone, THF를 탈착용매로 사용할 경우 피크 쪼개짐이나 broad화는 발생되지 않았지만, 일부 물질에 대한 탈착효율이 증가하기 때문에 특히 휘발성이 높아 탈착효율이 낮은 벤젠고리 2개 물질 naphthalene과 acenaphthylene의 분석시 탈착 효율이 증가하였다. 한편 DMSO의 첨가에 따른 효율 평가에서 물질 분리가 잘 되지 않고 탈착 효율이 낮은 DCM는 제외하였다.

## 2) 여과지(PTFE filter)

여과지 전처리시 DMSO를 첨가했을 때 각 물질별 효율은 Figure 2에 나타내었다. DMSO 첨가에 따른 여

과지의 탈착효율은 흡착튜브와 달리 벤젠 고리 수에 따라 효율 차이가 뚜렷하게 나타났다. ACN과 acetone은 벤젠 고리 4개 이상인 물질에서 DMSO를 첨가했을 때, 탈착효율이 3~21%까지 효율이 감소하였으며, 벤젠 고리 2~3개인 물질에서는 2~19%까지 증가하였다. THF는 ACN이나 acetone과는 반대로, 벤젠고리 3개 이상인 물질에 대해서는 효율이 1~33%까지 증가하였고, 벤젠 고리 2개인 물질은 효율에 큰 차이가 나지 않았다.

Toriba et al.(2003)의 연구에서는 모발 중 PAHs 전처리시 DMSO를 첨가함에 따라 휘발성이 커서 시료 손실이 많은 naphthalene의 탈착효율이 25% 증가된다고 보고하였다. 본 연구에서도 ACN과 acetone으로 탈착했을 때, naphthalene의 탈착효율이 6~19% 증가해 비슷한 결과를 보였고, DMSO를 첨가하면 여과지에 naphthalene 및 acenaphthylene 등 벤젠고리 2~3개인 물질들의 탈착효율을 높일 수 있었다. 하지만 DMSO를 첨가하더라도 벤젠고리 2~3개인 저분자 물질들에 대해서는 NIOSH 탈착 권고 기준인 75~125% 범위를 만족시키지 못했다.

## 3. 초음파 처리 시간에 따른 탈착효율

초음파 처리 시간에 따른 효율 평가 실험은 예비테스트 결과 용매별로 큰 차이가 없이 비슷한 양상을 보

**Table 5.** Comparison of extraction efficiency by sonication time

Solvents	XAD-2 tube (%)			PTFE filter (%)		
	30 min	60 min	120 min	30 min	60 min	120 min
Naph	92.3(+3.6)	88.7	61.8(-26.9)	37.5(+3.8)	33.7	18.7(-15.0)
Ac	92.5(+1.9)	90.6	67.7(-22.9)	42.8(+4.2)	38.6	25.6(-13.0)
Ace	79.9(-19.5)	99.4	84.3(-15.1)	12.4(-31.4)	43.8	27.7(-16.1)
Flu	89.3(-3.5)	92.8	84.0(-8.8)	14.6(-30.5)	45.1	37.9(-7.2)
Phe	73.5(-26.4)	99.9	84.1(-15.8)	21.7(-15.8)	37.5	27.4(-10.1)
Anth	78.1(-12.4)	90.5	79.2(-11.3)	42.4(-31.2)	73.6	53.0(-20.6)
Flt	80.9(-10.7)	91.6	88.7(-2.9)	54.9(-24.2)	79.1	85.0(+5.9)
Pyr	71.9(-19.2)	91.1	85.2(-5.9)	64.4(-17.3)	81.7	72.7(-9.0)
BaA	67.0(-23.7)	90.7	88.2(-2.5)	71.2(-23.8)	95.0	84.6(-10.4)
Chr	66.1(-24.7)	90.8	87.6(-3.2)	78.8(-13.4)	92.2	80.9(-11.3)
BbF	59.7(-28.2)	87.9	84.0(-3.9)	70.8(-18.9)	89.7	89.5(-0.2)
BkF	59.7(-26.9)	86.6	90.8(+4.2)	68.3(-28.5)	96.8	83.8(-13.0)
BaP	58.4(-39.3)	97.7	94.1(-3.6)	78.7(-15.9)	94.6	86.5(-8.1)
DahA	54.1(-35.3)	89.4	92.7(+3.3)	69.5(-24.6)	94.1	81.3(-12.8)
BaP	45.1(-30.2)	75.3	72.6(-2.7)	56.6(-29.0)	85.6	83.2(-2.4)
IcdP	47.9(-37.4)	85.3	83.7(-1.6)	77.1(-14.7)	91.8	85.7(-6.1)

여 ACN 1종에 대해 수행하였다. 초음파 온도는 40℃로 고정하고 처리 시간을 30, 60, 120분으로 했을 때 매체에 따른 효율을 비교하였다. Table 5는 NIOSH method 5506 방법의 초음파 처리시간인 60분을 기준으로 효율 비교 결과를 나타낸 것이다. 여과지, 흡착튜브 모두 60분간 초음파 처리했을 때 효율이 가장 높았고, 분자량이 작고 휘발성이 강한 naphthalene은 초음파 처리 시간이 짧을수록(30분) 효율이 높았다. Barco et al.(2009)의 연구결과에서도 naphthalene은 휘발성이 강해서 초음파 처리 시간이 길어질수록 효율이 떨어진다고 하였으며, naphthalene, dibenzo(a,e) pyrene, dibenzo(a,i)pyrene을 제외하고는 초음파 처리 시간이 45~60분으로 길어질수록 탈착효율이 높아진다고 보고하였다. Mehmet et al.(2007)은 45분간 초음파 처리를 했을 때 가장 높은 효율을 보이고 초음파 시간이 45~60분 사이에는 약간의 효율 변동이 발생했다고 보고하였다.

벤젠고리 3개 이상인 물질들은 초음파 처리 시간이 30분일 때 60분 처리 했을 때보다 효율이 낮게 나타나 30분으로는 PAHs 16종 물질을 모두 탈착하는데 시간이 부족하였다 (흡착튜브 10.7~39.3%, 여과지 14.7~29.0 % 감소). 초음파 시간이 120분 일 때 매체 상관없이 벤젠고리 2~3개 물질들은 60분 처리 했을 때보다 효율이 크게 감소하였다 (흡착튜브 : 8.8~26.9%, 여과지 : 7.2~20.6%). 벤젠고리 4개 이상인 물질들은 120분 초음파 처리했을 때 60분과 비슷한 수준이거나 조금 낮은 것으로 확인하였다.

#### IV. 결 론

본 연구에서는 PAHs 16종 물질의 탈착효율을 높이기 위해 초음파 처리법을 이용하여 4종의 용매 ACN, acetone, THF, DCM로 탈착효율 비교 실험을 하였고, 결과는 다음과 같다.

1) 흡착튜브(XAD-2 tube)는 PAHs의 농도범위 상관없이 ACN과 acetone이 탈착용매로 적합하였다. DMSO 첨가에 따라 벤젠고리 2개인 naphthalene, acenaphthylene의 탈착효율은 6~17% 상승하였다.

2) 여과지(PTFE filter)는 acetone이 벤젠고리 4개 이상 물질에 대해 80% 이상의 높은 효율을 나타내어 여과지 탈착에 가장 적합하였다. DMSO 첨가 여부에 따라 벤젠고리 4개 이하인 물질들의 탈착효율이 3~13% 정도

증가는 하였으나, NIOSH 탈착 기준( $\pm 25\%$ )은 만족하지 못하는 24~57.7%의 낮은 효율을 나타내었다.

3) 초음파 처리 시간에 따른 탈착효율은 매체에 따라 큰 차이는 없었으며, 60분일 때 가장 효율이 높았고 휘발성이 강한 저분자 PAHs인 naphthalene, acenaphthylene은 초음파 시간이 길어질수록 시료 손실이 많아서 30분 처리했을 때 가장 효율이 높았다.

공기 중 PAHs의 노출평가 방법인 NIOSH 5506은 여과지에 채취되는 일부 물질들의 탈착효율이 급격히 낮아 노출평가 적용에 많은 문제점이 있다. 이런 문제점을 해결하기 위해 본 연구에서는 여과지의 전처리 방법으로 acetone을 탈착용매로 사용하고 dimethyl sulfoxide를 소량(5 $\mu$ l) 첨가하여 60분간 초음파 처리 하였을 때 NIOSH 5506 방법보다 효율이 높아지는 것을 확인하였다. 비록 벤젠 고리 2~3개인 물질들은 NIOSH 탈착 효율 권고기준( $\pm 25\%$ )을 만족하지 못했지만, NIOSH 5506 방법보다 효율이 2~19% 증가하였고, 벤젠고리 4개 이상인 물질들은 효율이 모두 80% 이상으로 여과지에 채취된 PAHs의 탈착방법으로 적합하다고 판단하였다.

PAHs는 물질의 수가 많을 뿐만 아니라 처리 방법에 따라 효율이 급격히 달라져 정확한 평가가 어려운 물질 중 하나이다. 현재 국내외에서 PAHs의 탈착방법에 대해 많은 연구가 진행되고 있으나 환경분야에 국한되고, 산업보건분야의 공기 중 노출평가에 대한 고찰은 부족한 실정이다. 본 연구에서는 여과지에 채취된 저분자 PAHs 물질들에 대한 탈착효율이 약간 상승하기는 했지만 완벽히 탈착하는데 제한점이 있었다. 따라서 공기 중 PAHs의 정확한 노출평가를 위해 여과지에 채취된 저분자 PAHs(벤젠고리 3개 이하)의 탈착효율 개선에 대한 지속적인 연구가 반드시 필요하다.

#### References

- Baek SO. Evaluation of sampling and analytical methods for the determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in the ambient atmosphere. J KAPRA 1991;7(1):1-16
- Baek SO, Kim KN, Choi JS. Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons associated with airborne particulate matter using HPLC and fluorescence detection. J Korean Soc Environ Eng 1995;17(1): 85-99
- Barco BN, Martinez JL, Garrido A, Romero G. Comparison



- of ultrasonic and pressurized liquid extraction for the analysis of polycyclic aromatic compounds in soil samples by gas chromatography coupled to tandem mass spectrometry. *Talanta* 2009;78(1):156 - 164
- Choi HC, Kim KY, Jung KC. Analysis of polynuclear aromatic hydrocarbons(PAHs) and their derivatives in metal working fluids using solid phase extraction and GC/MSD. *J Korean Soc Occup Environ Hyg.* 2003;13(1):23-34
- Clements JB, Lewis RG, Keith LH. Principles of environmental sampling, American chemical society, Washington D.C. 1988
- Daniel L, Stephens Jr., McFadden T, Health OD, Mauldin RF. The effect of sonication on the recovery of polycyclic aromatic hydrocarbons from coal stack ash surfaces. *Chemosphere* 1994;28(1):1741-1747
- Department of the Environment and Heritage (DEH). 1999. Technical Report No. 2: Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in Australia. Department of the Environment and Heritage, Australian Government, Canberra, Australia. ISBN 642547807 October 1999.
- Guerin TF. The extraction of aged polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) residues from a clay soil using sonication and a soxhlet procedure: a comparative study. *J Environ Monit* 1999;1:63 - 67
- Gyula K, Zita VP, Jozsef H. Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in precipitation using solid-phase extraction and column liquid chromatography. *J Chromatogra A* 1996;725:261- 272
- Hong JR & Choi KM. Analytical characteristics of GC/MS and HPLC according to the concentration distribution of PAHs. *J Korean Soc Occup Environ Hyg.* 2015; 25(3):312-321
- International Agency for Research on Cancer (IARC), IARC monograph on the evaluation of the carcinogenic risk of chemicals to human. Polynuclear aromatic compounds. Part I. chemical, environmental and experimental data, vol 32, IARC, Lyon. France, 1983
- Kaufmann A, Jegle U, Dreyer A, Ingelheim B, Ronald E. Using DMSO as an injection solvent to increase sample load in preparative LC. *Agilent technologies*, 2005
- Kayali MN, Rubio S, Diaz CA, Polo LM. Rapid determination of PAHs in soil samples by HPLC with fluorimetric detection following sonication extraction. *Fresenius J Anal Chem* 2000;368: 697-701
- Kilian EC, Grant LN, Kevin CJ. Influence of the extraction methodology on the analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons in pasture vegetation. *J Chromatogr A* 2006;1116(1-2):20-30
- Lau EV, Gan S, Ng HK. Extraction techniques for polycyclic aromatic hydrocarbons in soils. *International journal of analytical chemistry* 2010
- Liu LB, Liu Y, Lin JM, Tang N, Hayakawa K et al. Development of analytical methods for polycyclic aromatic hydrocarbons(PAHs) in airborne particulates: A review. *J Environ Sci* 2007;19:1-11
- Mehmet EA, Ozcan S, Tor A. Ultrasonic Solvent Extraction of Persistent Organic Pollutants from Airborne Particles. *Clean* 2007;35(6):660-668
- Miege C, Dugay J, Hennion MC. Optimization and validation of solvent and supercritical-fluid extractions for the trace determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in sewage sludge by liquid chromatography coupled to diode-array and fluorescence detection. *J Chromatogr A* 1998;823 (1-2):219-230
- NIOSH Institute of Occupational Safety and Health (NIOSH). Polycyclic aromatic hydrocarbons by HPLC: Method 5506. Guidelines for air sampling and analytical method development and evaluation, Cincinnati, OH:NIOSH; 1998
- Norman AP. Non-aqueous reversed-phase liquid chromatography a neglected approach to the analysis of low polarity samples. *J Chromatogr A* 1978;157:161-170
- Occupational health Guidelines for chemical hazards, NIOSH/OSHA, Jan. 1981, DHHS(NIOSH) publication No. 81-123.
- Ohura T, Amagai K, Fusaya M, Matsushita H. Polycyclic aromatic hydrocarbons in indoor and outdoor environments and factors affecting their concentration. *Environ Sci Technol* 2004;38:77-83
- Oluseyi T, Olayinka K, Alo B, Roger MS. Comparison of extraction and clean-up techniques for the determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in contaminated soil samples. *Afr. J Environ Sci Technol* 2011;5(7):482-493
- Ryno M, Rantanen L, Papaioannou E, Konstandopoulos G, Koskentalo T et al. Comparison of pressurized fluid extraction, soxhlet extraction and sonication for the determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in urban air and diesel exhaust particulate matter. *J Environ Monit* 2006;8:488-493
- Seo YK, Park DK, Baek SO. Evaluation of a method for the measurement of PAHs in the ambient atmosphere-Focusing on high volume sampling and GC/MS analysis. *J Env Hlth Sci* 2009;35(4):332-333
- Sun F, Littlejohn D, Gibson MD. Ultrasonication extraction and solid phase extraction clean-up for determination of US EPA 16 priority pollutant polycyclic aromatic

hydrocarbons in soils by reversed-phase liquid chromatography with ultraviolet absorption detection. *Analytica chimica Acta* 1998;364:1-11

Toriba A, Kuranmae Y, Chetiyankomkul T, Kizu R, Makino T et al., Quantification of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in human hair by HPLC with fluorescence detection: a biological monitoring method to evaluate the exposure to PAHs. *Biomed Chrom* 2003;17(2-3):126-132

U.S. National academy of Sciences. PAH-Evaluation of sources and effects 1983;477

Van V, Van C, Janssens J. The gas particle distribution of organic aerosol constituents: measurement of the volatilization artifact in hi-vol cascade impactor sampling. *Atmos Environ* 1984;417-430

WHO. Air Quality Guidelines for Europe, World Health Organization Regional Office for Europe, Copenhagen 1987:105-117

Yang Y, Hawthorne SB, Miller DJ. Class-selective extraction of polar, moderately polar, and nonpolar organics from hydrocarbon wastes using subcritical water. *Environ Sci Technol* 1997;31(2): 430-437

#### Appendix 1. Desorption efficiency of XAD-2 by solvents

		Desorption Efficiency according to concentration(%)															
		0.001 ug/mL				0.005 ug/mL				0.05 ug/mL				0.1 ug/mL			
		ACN	Acetone	THF	DCM	ACN	Acetone	THF	DCM	ACN	Acetone	THF	DCM	ACN	Acetone	THF	DCM
Naph	81.6±1.0	86.5±9.3	97.2±25.0	-	80.2±1.8	94.4±14.4	90.1±8.9	-	93.8±3.1	81.4±9.8	106.9±5.2	-	93.8±9.8	100.3±9.7	108.4±7.7	-	-
Ac	88.6±3.9	93.7±4.9	94.0±11.8	-	86.4±7.3	94.4±4.1	95.0±5.9	-	92.1±2.5	91.7±6.1	96.8±2.3	-	94.4±4.0	98.4±3.9	103.2±6.0	-	-
Ace	93.2±2.9	85.0±1.7	105.5±8.3	-	86.8±4.0	84.1±11.0	99.9±8.1	-	85.4±5.1	93.8±10.0	107.8±11.0	-	93.6±3.8	92.2±3.4	112.3±5.9	-	-
Flu	82.4±2.2	87.4±6.2	112.5±2.7	83.2±6.5	77.5±2.3	86.9±1.7	108.3±2.8	65.3±4.2	87.4±2.3	85.6±5.6	118.2±3.0	81.7±0.6	82.2±0.2	88.0±1.0	111.0±1.5	64.1±9.5	-
Phe	95.1±6.3	98.0±1.0	101.7±13.1	57.4±7.7	98.9±0.8	89.1±4.8	105.2±2.2	69.9±3.1	96.0±0.4	98.7±11.8	104.0±1.0	53.0±10.0	94.0±2.0	95.8±0.4	113.7±7.5	54.4±4.2	-
Anth	92.0±1.1	96.1±4.1	105.6±10.1	67.6±6.3	92.6±2.6	91.5±0.7	106.8±3.6	82.0±1.5	100.2±4.3	90.7±6.3	111.0±6.0	60.4±10.0	96.4±1.1	92.8±0.0	121.2±10.1	62.0±6.1	-
Flt	91.4±0.7	86.9±3.2	114.1±5.4	81.7±4.7	95.1±3.6	86.7±11.7	113.4±7.5	74.4±6.4	89.7±2.5	96.4±12.7	108.0±7.1	84.4±3.5	95.7±2.7	94.4±3.3	111.7±0.1	72.9±5.4	-
Pyr	90.0±4.1	98.4±5.6	106.6±8.8	68.4±10.6	89.3±2.0	97.6±3.2	104.1±0.5	74.9±0.3	82.9±1.1	105.8±12.9	108.7±4.1	64.7±0.1	86.1±1.0	100.6±0.0	102.1±3.3	75.8±4.9	-
BaA	88.5±2.6	96.2±3.2	108.9±0.4	72.1±2.9	88.5±1.7	95.6±1.9	105.9±1.7	77.1±0.6	86.6±4.5	97.6±5.7	108.5±0.8	45.4±2.3	89.2±1.0	99.5±2.3	111.5±2.8	59.9±3.7	-
Chr	92.7±5.7	102.9±2.0	109.7±18.3	56.9±14.6	85.7±0.2	96.4±4.3	104.0±1.3	54.1±1.1	83.4±5.0	100.5±9.6	111.6±6.3	49.2±3.9	86.3±0.7	102.2±1.7	119.7±8.5	54.2±0.5	-
BbF	89.8±1.7	94.4±5.1	111.7±13.1	71.0±3.0	85.3±1.9	93.6±6.8	115.9±0.4	72.5±3.0	89.5±3.6	102.7±9.2	115.2±0.3	49.9±4.4	83.9±3.2	96.7±0.2	117.9±2.7	61.6±2.1	-
BkF	86.7±2.9	98.5±0.5	108.3±0.9	84.2±2.5	80.4±3.4	106.2±4.1	105.8±0.4	78.8±3.4	85.7±1.0	104.5±3.5	108.9±3.5	74.6±0.8	82.9±1.0	102.9±0.1	110.2±1.9	78.6±0.5	-
BaP	98.9±3.8	95.6±11.7	114.7±1.1	103.3±1.5	93.0±11.3	91.2±12.5	108.6±2.4	79.6±6.7	95.5±2.2	107.2±23.4	106.0±0.2	95.0±11.3	99.8±3.0	101.0±2.2	114.2±3.3	91.3±1.1	-
DahA	88.9±3.2	80.7±4.9	108.1±8.6	54.6±5.6	75.3±2.4	85.3±2.1	104.1±1.4	68.3±2.8	74.0±1.7	89.0±3.2	108.6±3.1	65.1±10.4	81.4±1.5	86.9±1.4	111.3±3.3	60.9±1.3	-
BaP	84.4±3.2	76.3±1.1	104.3±5.1	53.5±14.5	90.5±8.3	87.4±0.9	97.6±1.8	68.8±3.0	84.2±3.3	86.9±0.5	102.6±6.8	52.6±3.2	83.7±2.0	84.7±0.9	112.4±8.2	56.9±1.1	-
IcdP	94.2±5.6	92.8±1.8	111.0±2.5	66.5±0.2	83.9±1.3	86.0±3.2	111.5±1.5	66.0±4.0	84.8±10.0	86.1±1.4	109.2±0.8	60.8±10.9	85.2±1.8	87.0±1.0	108.4±1.6	71.6±5.4	-

#### Appendix 2. Desorption efficiency of PTFE by solvents

		Desorption Efficiency according to concentration(%)															
		0.001 ug/mL				0.005 ug/mL				0.05 ug/mL				0.1 ug/mL			
		ACN	Acetone	THF	DCM	ACN	Acetone	THF	DCM	ACN	Acetone	THF	DCM	ACN	Acetone	THF	DCM
Naph	81.6±1.0	86.5±9.3	97.2±25.0	-	80.2±1.8	94.4±14.4	90.1±8.9	-	93.8±3.1	81.4±9.8	106.9±5.2	-	93.8±9.8	100.3±9.7	108.4±7.7	-	-
Ac	88.6±3.9	93.7±4.9	94.0±11.8	-	86.4±7.3	94.4±4.1	95.0±5.9	-	92.1±2.5	91.7±6.1	96.8±2.3	-	94.4±4.0	98.4±3.9	103.2±6.0	-	-
Ace	93.2±2.9	85.0±1.7	105.5±8.3	-	86.8±4.0	84.1±11.0	99.9±8.1	-	85.4±5.1	93.8±10.0	107.8±11.0	-	93.6±3.8	92.2±3.4	112.3±5.9	-	-
Flu	82.4±2.2	87.4±6.2	112.5±2.7	83.2±6.5	77.5±2.3	86.9±1.7	108.3±2.1	65.3±4.2	87.4±2.3	85.6±5.6	118.2±3.0	81.7±0.6	82.2±0.2	88.0±1.0	111.0±1.5	64.1±9.5	-
Phe	95.1±6.3	98.0±1.0	101.7±13.1	57.4±7.7	98.9±0.8	89.1±4.8	105.2±2.2	69.9±3.1	96.0±0.4	98.7±11.8	104.0±1.0	53.0±10.0	94.0±2.0	95.8±0.4	113.7±7.5	54.4±4.2	-
Anth	92.0±1.1	96.1±4.1	105.6±10.1	67.6±6.3	92.6±2.6	91.5±0.7	106.8±3.6	82.0±1.5	100.2±4.3	90.7±6.3	111.0±6.0	60.4±10.0	96.4±1.1	92.8±0.0	121.2±10.1	62.0±6.1	-
Flt	91.4±0.7	86.9±3.2	114.1±5.4	81.7±4.7	95.1±3.6	86.7±11.7	113.4±7.5	74.4±6.4	89.7±2.5	96.4±12.7	108.0±7.1	84.4±3.5	95.7±2.7	94.4±3.3	111.7±0.1	72.9±5.4	-
Pyr	90.0±4.1	98.4±5.6	106.6±8.8	68.4±10.6	89.3±2.0	97.6±3.2	104.1±0.5	74.9±0.3	82.9±1.1	105.8±12.9	108.7±4.1	64.7±0.1	86.1±1.0	100.6±0.0	102.1±3.3	75.8±4.9	-
BaA	88.5±2.6	96.2±3.2	108.9±0.4	72.1±2.9	88.5±1.7	95.6±1.9	105.9±1.7	77.1±0.6	86.6±4.5	97.6±5.7	108.5±0.8	45.4±2.3	89.2±1.0	99.5±2.3	111.5±2.8	59.9±3.7	-
Chr	92.7±5.7	102.9±2.0	109.7±18.3	56.9±14.6	85.7±0.2	96.4±4.3	104.0±1.3	54.1±1.1	83.4±5.0	100.5±9.6	111.6±6.3	49.2±3.9	86.3±0.7	102.2±1.7	119.7±8.5	54.2±0.5	-
BbF	89.8±1.7	94.4±5.1	111.7±13.1	71.0±3.0	85.3±1.9	93.6±6.8	115.9±0.4	72.5±3.0	89.5±3.6	102.7±9.2	115.2±0.3	49.9±4.4	83.9±3.2	96.7±0.2	117.9±2.7	61.6±2.1	-
BkF	86.7±2.9	98.5±0.5	108.3±0.9	84.2±2.5	80.4±3.4	106.2±4.1	105.8±0.4	78.8±3.4	85.7±1.0	104.5±3.5	108.9±3.5	74.6±0.8	82.9±1.0	102.9±0.1	110.2±1.9	78.6±0.5	-
BaP	98.9±3.8	95.6±11.7	114.7±1.1	103.3±1.5	93.0±11.3	91.2±12.5	108.6±2.4	79.6±6.7	95.5±2.2	107.2±23.4	106.0±0.2	95.0±11.3	99.8±3.0	101.0±2.2	114.2±3.3	91.3±1.1	-
DahA	88.9±3.2	80.7±4.9	108.1±8.6	54.6±5.6	75.3±2.4	85.3±2.1	104.1±1.4	68.3±2.8	74.0±1.7	89.0±3.2	108.6±3.1	65.1±10.4	81.4±1.5	86.9±1.4	111.3±3.3	60.9±1.3	-
BaP	84.4±3.2	76.3±1.1	104.3±5.1	53.5±14.5	90.5±8.3	87.4±0.9	97.6±1.8	68.8±3.0	84.2±3.3	86.9±0.5	102.6±6.8	52.6±3.2	83.7±2.0	84.7±0.9	112.4±8.2	56.9±1.1	-
IcdP	94.2±5.6	92.8±1.8	111.0±2.5	66.5±0.2	83.9±1.3	86.0±3.2	111.5±1.5	66.0±4.0	84.8±10.0	86.1±1.4	109.2±0.8	60.8±10.9	85.2±1.8	87.0±1.0	108.4±1.6	71.6±5.4	-