

대기환경측정과 정도관리(II)-국내 현황과 향후 과제 Air Quality Measurements and QC/QA (II) -Current Status and Future Requirements

백성옥* · 허귀석¹⁾ · 김기현²⁾

영남대학교 토목도시환경공학부, ¹⁾한국표준과학연구원 유기분석연구실
²⁾세종대학교 지구환경과학과

(2003년 11월 17일 접수, 2004년 1월 12일 채택)

Sung-Ok Baek*, Gwi-Suk Heo¹⁾ and Ki-Hyun Kim²⁾

Department of Environmental Engineering, Yeungnam University,

¹⁾*Korea Research Institute of Standards and Science,*

²⁾*Department of Earth and Environmental Sciences, Sejong University*

(Received 17 November 2003, accepted 12 January 2004)

Abstract

In this article, an in-depth review is presented to explain the present status of QC and QA for air quality monitoring, especially with respect to a few pollutants of which measurement requires high standard such as VOC and heavy metals. Upon reviewing the reported results of various studies conducted previously, we attempted to suggest a future direction of QC and QA for the acquisition of the high quality data in the air quality monitoring.

Key words : QC, QA, Air quality, VOC, Heavy metals, PM₁₀

1. 서 론

대기오염물질의 농도 측정은 단순히 환경관리 측면에서 뿐만 아니라, 이들 물질에 노출되는 일반대중의 보건학적 영향 평가와 같은 관점에서도 매우 중요한 정보를 제공해 준다. 따라서 시료의 채취와 분석이 단계적으로 이루어지는 다수의 오염물질들(예를 들어, 휘발성 유기화합물질(VOCs) 또는 중금속)에 대한 정확한 농도계측이나 자료의 불확실성 해소

라는 목적의 달성을 위해, 정도관리의 중요성을 강조하지 않을 수 없다. 이런 관점에서 대기오염도의 상시관측은 대기질 관리의 필수적인 과정이다. 관측된 자료들은 대기질의 현상파악과 환경기준과의 비교, 대기질 예측모델의 보정 및 배출원의 변동에 따른 대기질의 영향평가 등에 이용되고 있다.

상시관측의 중요성에도 불구하고, 많은 선행 연구들의 분석결과에서 신뢰성이 확보된 경우를 발견하는 것이 쉽지 않다. 이러한 일들은 환경분석과 관련된 여러 분야의 연구에서 흔히 발견되고 있다. 특히 다양한 환경시료에서 극미량으로 검출되는 일부 중금속 혹은 유기물성분의 경우 분석과정과 관련된 정

* Corresponding author

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

확성의 결여는 매우 심각한 문제를 야기될 수도 있다. 만약 분석결과가 실제와 아주 다르게 나타날 때는, 그 자료는 신뢰성이 없을 뿐만 아니라 적절하지 못한 분석결과로 인한 경제적 손실을 초래할 수도 있다. 더욱이 기존의 분석결과에서 양호한 재현성에도 불구하고, 정확성이 결여된 부분이 있었다면, 오염물질의 환경학적 변환 과정이나 거동과 소멸 과정을 오도할 수 있다. 이러한 문제점들에 대한 인식의 바탕으로 환경학적 측면에서 분석방법에 대한 정도관리(quality control, QC) 및 정도보증(quality assurance, QA)의 중요성과 필요성에 관한 인식이 점차 증가하는 추세에 있다. 최근 들어 국제적으로 QA 지침이나 기준 설정, ISO의 인증시스템의 도입 등은 이러한 관심의 직간접적인 표출이라고 할 수 있을 것이다.

대기질 측정에 있어서 필수적, 공통적으로 고려되어야 하는 정도관리와 정도보증의 원리와 절차에 대한 방법론은 이미 본 글의 전편에서 제시한 바 있다(백성욱 등, 2004). 본 연구는 선행연구에 대한 후속 연구의 일환으로, 환경대기 중 자동 측정이 용이하지 않은 휘발성 유기화합물(VOCs), 부유먼지 및 부유먼지에 함유된 중금속 등을 중심으로 국내에서 발표된 각종 연구사례를 대상으로, 이들 항목의 측정과 관련된 정도관리의 현황과 문제점을 분석하였다. 그리고 더 나아가 이를 개선하기 위한 향후의 과제를 제시하고자 하였다.

2. 정도관리 분야의 국내외 기술개발 현황

2.1 대기환경분야의 정도관리 현황

환경오염물질의 농도측정은 오염현상을 해석하기 위한 가장 기초적인 과정이라고 할 수 있다. 따라서 이러한 과정은 각종 환경정책의 수행 계획을 수립하는데 있어서, 기본적인 바탕으로서 매우 중요한 역할을 한다. 국내의 경우, 환경부에서 환경오염물질의 측정 결과들에 대한 호환성과 신뢰성을 부여하기 위하여, 과학적으로 검증된 측정분석방법을 측정 대상 오염물질별 및 환경오염 매체(수질, 대기, 폐기물 등)별로 각각 별도의 환경오염 공정시험방법을 설정하여 법적으로 규정하고 있다.

이와 같은 환경오염 공정시험법은 측정기술의 개발과 새로운 오염물질의 등장에 따라 시의 적절하게 개정되어야 한다. 따라서 현실적인 적용 가능성의 유무에 대한 평가를 실험적 검증절차를 통하여 항상 개선 및 보완해 주어야 한다. 그럼에도 불구하고, 동일한 사안에 대하여 측정분석기관들 혹은 분석자들 간에 측정된 결과가 상이하게 제시되는 경우도 발생하여, 관련 기관들의 분석능력에 대한 문제점 또는 자료의 신뢰성 유무에 대한 문제점들이 전반적으로 제기되기도 하였다. 이러한 중요성을 인식하여 환경부에서는 수질분야의 경우 아직도 부분적인 항목에 국한되어 있기는 하나, 국립환경연구원이 주관하여 전국의 주요 측정분석 기관들을 대상으로 정기적으로 정도관리를 수행하고 있다.

대기분야의 경우 국내에서는 1984년 전국적인 대기오염 관측망이 가동되기 시작한 후, 지난 15년 동안 각종 대기오염자료를 환경부 혹은 지방 자치단체에서 정기적으로 수집하고 연구소나 대학과 같은 연구단체에서도 자체적으로 특정한 목적 하에 대기오염자료를 수집하여 왔다. 이와 아울러 대기질 측정자료의 신뢰성과 서로 다른 기관에서 얻어진 자료의 상호 비교를 위한 호환성 부여라는 측면에서 시험 및 측정 방법을 통일하여 대기환경 공정시험방법을 환경대기와 배출원 측정으로 구분하여 공시하고 있다. 이러한 문제점을 인식하고 90년대 후반에는 한국대기환경학회의 측정분석분과회를 중심으로 기준성 대기오염물질과 VOC 및 먼지에 함유된 이온성분과 미량원소성분 등을 대상으로(몇몇 대학실험실과 정부출연 연구소가 참여하는) 실험실간 측정정확도 평가를 위한 연구가 수행되기도 하였다. 그러나 이 같은 일련의 연구들은 그 자체로 체계적인 계획과 예산을 갖추고 시도된 연구가 아니고, 참여 기관의 자발적인 협조에 의한 것이어서, 여러 가지 제약점도 동시에 내재하고 있다. 따라서 이러한 문제의 개선에 대한 필요성은 점진적으로 개선되고 보완되어야 할 것이다.

미국에서는 1978년에 이미 미국화학회의 환경개선위원회(American Chemical Society's Committee on Environmental Improvement)의 조사결과, 그 당시 환경분석화학에서 사용된 여러 분석방법으로 확보한 자료들이(실험실마다 상이한 조건으로 인하여 일정한 기준을 적용하지 않고는) 상호 비교할 수 없다고 밝힌 바 있다. 더욱이 이 위원회는 자료를 산출하는

데 사용된 일부 분석 방법에 대해서는 방법론적 타당성에 대해 의문을 제기한 바 있다. 결국 미국화학회는 환경분석자료의 질을 향상시키기 위해, 환경분석화학 분과위원회를 통해 신뢰할만한 환경시료의 화학분석법에 대한 지침 개발 및 실험실 상호간의 호환성을 향상시킬 수 있는 방법의 개발을 도모하였다. 이러한 노력의 결과로 “Guidelines for Data Acquisition and Data Quality Evaluation in Environmental Chemistry”이 작성된 바 있다(ACS, 1980).

1990년대에 들어서는 VOC 및 미량유해성 오염물질과 연계된 환경오염문제에 대해 관심이 고조되면서, 미국 EPA는 극미량 수준의 환경오염물질 측정에 대한 자료의 QC/QA를 매우 강조하고 있다. 일례로 EPA는 1994년에는 “EPA Requirements for Quality Assurance Project Plans for Environmental Data Operations”를 발간하였다. 이를 통해, 환경자료에 대한 정도관리(QC) 및 정도보증(QA)에 관한 선결조건을 규정하고 후속연구를 촉진한 바 있다(USEPA, 1994). 그리고 그 다음 해에는 “Guidance for the Preparation of Standard Operating procedures (SOPs) for Quality Related Documents”, 즉 “환경오염물질의 측정에 대한 표준공정시험법 작성의 지침서”를 작성한 바 있다(USEPA, 1995). 또한 1996년에는 1994년에 작성된 초기보고서의 후속증보작업으로 “EPA Guidance for Quality Assurance Project Plans”를 발간한 바 있다(USEPA, 1996). 그리고 자료의 정도관리에 있어서 핵심적인 부분인 동시에 환경측정자료의 해석에 중요한 도구로 사용되는 각종 통계적 기법들을 비전문가들도 쉽게 이용할 수 있도록 각종 예시와 함께 일목요연하게 정리한 “Guidance for Data Quality Assessment”를 배포하기도 하였다(USEPA, 1998).

캐나다의 경우에도 미국에 뒤지지 않을 정도로 환경자료(특히 미량유기오염물질 농도) 취급에 정도관리의 중요성을 강조하고 각종 지침서를 발간하고 있다. 특히 1994년에 미국 EPA와 공동 연구로 발간된 “Integrated Atmospheric Deposition Network-Quality Assurance Program Plan”은 오대호에 유입되는 각종 유해성 대기오염물질(PCB, PAH 등)의 거동 평가라는 대규모 Project에 참여하는 여러 실험실간의 분석측정 및 그에 따른 정도관리를 확립한 보고서로서 유명하다(Environment Canada, 1994). 본 보고서에서는 시료의 채취와 수집, 운반, 저장 및 분석의 전반에

걸쳐 체계적으로 방법론을 제시하였다. 일본의 경우 1997년에 유해성 대기오염물질에 대한 관리대책을 포함하는 개정 대기오염방지법이 시행된 이래 그 후속조치로 VOC, 다이옥신, 분진에 함유된 중금속 등을 대상으로 하는 유해 대기오염물질 측정지침서를 마련하였다. 그리고 각 항목별로 QC/QA를 강조한 표준조작수순(Standard Operating Procedure, SOP)을 제시하였다(일본환경청, 1997).

현재 VOC분석의 정확도 관리를 위한 국제적인 상호비교활동은 국제도량형국(BIPM)에서 주관하는 각 국가의 표준기관 간의 국제비교 등을 중심으로 이루어지고 있다. 현재까지 2회에 걸쳐 국제적 비교사업이 수행되었으며, 할로카본VOC에 대한 국제비교가 현재 진행 중이다. 1차 국제비교에서는 50~100 ng/g 수준의 BTEX 에 대해서 국제적 비교분석이 수행되었으며, 2차에는 5~10 ng/g 수준의 BTX 에 대한 비교가 실시되었다. 표준과학연구원은 이러한 표준 기관들간의 국제비교사업에 참여하여 선진국 최고 수준의 측정 능력과 동일한 측정능력을 확인하였다. 이외에도, 지금까지 표준과학연구원에서는 가스 분석의 국제적 소급성을 유지하기 위하여, 국제기구인 국제도량형국(BIPM) 프로그램에 참가하였다. 이를 통해, G7국가들의 표준기관과의 비교분석을 통하여, 1%의 정확도를 유지하고 있다. 또한 지난 3년간 CO, CO₂, NO, SO₂, 탄화수소에 대한 국제비교에 참가하여, 선진국 수준의 분석 정확도를 공인 받은 바 있다(허귀석, 1998).

2.2 작업환경분야의 정도관리 현황

대기환경분야와는 대조적으로 국내의 작업환경분야에서는 이미 1992년부터 작업환경측정기관에 대한 정도관리를 산업보건연구원이 주관하여 수행해 오고 있다. 매년 각종 세미나와 홍보 및 법정교육을 통하여 노력해온 결과 그 수준이 거의 정착단계에 도달했다고 평가되고 있다. 산업위생분야에서는 근로자 폭로와 잠재적 건강유해를 측정하기 위해 실험실의 믿음만하고도 정확한 작업의 중요성이 오래 전부터 인식되어 왔다. 미국에서 작업환경 혹은 산업위생 실험실의 분석능력을 평가하는 작업은 1972년 미국 산업안전보건청(Occupational Safety and Health Administration : 이하 OSHA라 함)내에 석면, 면분진, 유리규산, 납(lead), 일산화탄소(CO)로부터 야기되는

건강장해를 규명하기 위한 과정으로부터 시작되었다. 일명 PAT Program (Proficiency Analytical Testing program)으로 알려진 이 정도관리계획은 미국 국립 산업안전보건연구원 (National Institute for Occupational Safety and Health, NIOSH)과 미국 산업위생협회 (American Industrial Hygiene Association, AIHA)가 공동으로 주관하고 있으며 현재는 15개국에 걸쳐 약 1,400여개의 산업위생 및 환경실험실에 정도관리 기준시료를 제공하고 있다.

한편, AIHA의 PAT program에서는 산업위생실험실의 질의 개선과 모니터를 위하여 실험실 공인제도 (Laboratory Accreditation Program, 이하 LAP)를 1972년에 도입하였다. 1974년 32개 실험실이 처음으로 이러한 공인을 받았고, 현재는 300개가 넘는 실험실이 계획에 참가하고 있으며, 매년 10% 씩 증가하는 추세에 있다. 이 제도의 공인을 받기 위해서는 5가지 부문의 기준을 유지하고 자격요건을 갖추어야 한다. (i) 인력, (ii) 정도관리제도, (iii) 시설, (iv) 기록보관, (v) 방법 등이다. 이 중 가장 핵심적인 내용은 실험실의 정도관리 제도이다. 잘 규정되고 실용적인 정도관리제도가 없다면, 실험실이 신뢰성 있고 정확한 결과를 제시하고 있다는 것을 외부적으로나 내부적으로 입증하기 어렵다.

미국 이외의 다른 선진국에서의 산업위생과 관련된 외부정도관리 계획도 그 사례가 매우 많다. 영국에서는 WASP (Workplace Analysis Scheme for Proficiency, WASP)라는 정도관리 프로그램이 있으며 산업위생분석을 수행하기 위해 8개의 HSE (British Health and Safety Executive)을 관리하기 위한 AQUA (Analytical Quality Assurance)제도가 그 근간을 이루고 있다. WASP는 1988년에 시작하여 매년 4회씩 운영되고 있는데, 정도관리시료는 3종류의 금속(카드뮴, 납, 크롬)과 방향족 유기용제 (benzene, toluene, xylene) 및 염화수소계 유기용제 (1, 1, 1-trichloroethane, trichloroethylene, tetrachloroethane)를 대상으로 하고 있다. 정도관리 횟수가 거듭될수록 참여율과 분석능력 향상을 가져왔다고 보고되고 있다. 또한 앞으로도 계속 새로운 물질을 추가하여 정도관리를 실시할 계획을 세우고 있다.

이와 같은 선진국의 외부정도관리 (external quality control)의 근본적인 목적들은 정도관리프로그램을 통해서 분석능력을 확인하고 오차의 원인을 찾는 한

편 이것을 교정하여 신뢰성 높은 분석자료를 제공토록 하는데 있다. AIHA/NIOSH PAT program이나 영국의 WASP 그리고 국내에서의 정도관리의 연속적인 실시과정을 고찰하여 보면, 참여기관의 분석능력 향상, 기준실험실의 기준값의 변이 감소 그리고 합격률 향상 등이 꾸준히 증가하고 있다고 보고되고 있다. 이러한 사실은 외부정도관리 (external quality control)의 근본적인 목적들이 점차적으로 달성되고 있다는 것을 의미한다. 또한 정도관리에 참여하는 대상 기관들이 자율적으로 성실하게 참여함으로써 자체분석능력을 점진하고 향상시키는 데 큰 기여를 하고 있다고 보아진다. 일반적으로 작업환경 측정의 정확도는 시료채취부터 분석결과를 보고할 때까지 전체 오차를 의미하는데, 미국국립 산업안전보건연구원이나 미국 산업안전보건청에서는 25% 이하를, 유럽에서는 30% 미만을 기준으로 설정하고 있다.

3. 국내 VOC 측정연구에서의 QC/QA 현황과 문제점

3.1 국내 VOC 측정 연구현황 조사

국내에서의 대기환경을 대상으로 한 VOC 측정사례 연구를 위하여 1980년대 후반 이후에 수행된 주요 연구 중 한국대기보전학회지, 대한환경공학회지 및 분석과학회지 등 환경분야의 국내 유명 학술지에 보고된 일부 논문들을 대상으로 조사하였다. 문헌 조사 결과 연구의 목적 및 방법론에서 어느 정도 학술적 비교가 용이한 20편의 논문들을 사례연구대상으로 선정하였다. 국내의 VOC에 관한 연구는 아직도 다른 기준성 대기오염물질에 비하여 상대적으로 미약한 편이며, 분석장비와 인력이 확보된 일부 실험실에서만 수행되고 있는 실정이다. 이상과 같은 연구 논문들을 대상으로 QC/QA 관련 평가 현황을 조사하기 위하여 표 1에 나타난 여러 항목들을 선정하여 각 연구논문 내용 중 이들 QC/QA 항목에 대한 언급이 있는지 여부를 조사하였다. QC/QA 관련 부분의 평가에서 나타난 문제점은 크게 나누어 시료의 채취과정과 분석과정으로 나누어 문제점을 평가하였다.

3.2 VOC 시료채취과정에 나타난 문제점

시료채취 방법에 나타난 문제점은 canister를 사용

Table 1. VOC 측정 연구의 QC/QA관련 평가 항목

QC/QA 관련 평가 항목	해당자료/전체자료
1. 시료채취방법	Canister 7/23
	흡착튜브 15/23
	Passive badge 1/23
2. 입자상 물질 제거용 필터 사용	Canister 2/7
	흡착튜브 2/15
3. 시료관리 부분	운반 7/23
	저장 9/23
4. 분석기기	GC/MS 8/23
	GC/FID 15/23
5. 용기 및 흡착튜브의 Leak Test 여부	7/23
6. 기기교정 및 정량과정 (Calibration)	15/23
7. 분석 재현성 (Relative Standard Deviation) 평가	12/23
8. 회수율 (Recovery) 평가	7/23
9. 시료채취 및 분석과정 중 Artifact 검토	1/23
10. 현장공시료(Field Blank Sample) 사용 여부	7/23
11. 실험실 제어용 시료 (Laboratory Control Sample) 사용 여부	2/23
12. 표준물질사용	CRM 9/23
	SRM 4/23
13. 채취 시간 점점	7/23
14. 방법검출한계 (Method Detection Limit) 평가	7/23
15. 반복정밀도 (Duplicate or Replicate Precision) 평가	7/23
16. 서로다른 유량에 대한 정밀도 평가 (Distribute Volume Precision)	2/23
17. 검중정확도 (Audit Accuracy) 평가	1/23

한 경우와 흡착튜브를 사용한 경우로 구분하여 비교 검토하였다.

3.2.1 Canister의 경우

본 연구에서 수집한 자료를 검토한 결과 canister를 사용한 2편의 논문은 용기채취법의 가장 중요한 관리기준으로 간주되는 시료채취에 사용된 canister의 새척도와 leak를 평가한 결과에 대한 언급이 없다. 따라서 논문에 수록된 자료만으로는 측정된 결과의 신뢰성을 점검할 수가 없는 것으로 나타났다. 이에 대한 언급이 결여된 주된 이유는 연구당사자가 직접 시료를 분석한 것이 아니며, 시료 채취 후 미국

의 민간회사에 분석을 의뢰한 관계로 자료의 수집과 분석 및 처리과정이 상호간에 불연속적이었다는 점을 들 수 있다.

3.2.2 흡착튜브의 경우

흡착튜브를 이용하여 시료채취 시, 가장 신중하게 고려해야 하는 채취유량을 결정하기 위해서 SSV 혹은 breakthrough를 고려하여 결정한 것으로 언급된 논문은 4편으로 나타났다. 따라서 나머지 논문의 경우에는 VOC시료의 완전 흡착 및 탈착 과정에 대한 언급이 없어 실제 이 부분에 대한 평가를 하였는지에 대한 판단이 어렵다. SSV 혹은 과과 용량에 대한 평가는 시료채취 효율을 결정하는 중요한 문제이며, 이 점에 대한 명시는 반드시 이루어져야 할 것으로 사료된다. 또한 흡착튜브를 사용한 논문 15편 중 4편은 흡착튜브의 conditioning 조건을 아예 언급하지 않고 있다. 따라서 시료 채취 전에 사용한 튜브의 청결도를 확인할 수가 없다. 이외에도 흡착튜브의 수송과 저장과정에서의 artifact 생성 여부 및 그에 대한 적절한 관리대책을 명시하지 않은 논문도 많이 발견된다. 따라서 시료채취 못지 않게 중요한 튜브시료 관리에 대한 중요성이 강조되어야 할 것으로 사료된다. 이러한 면에서 VOC 시료채취 시 혹은 실험실에서 흡착튜브를 취급할 경우에는 튜브의 오염의 소지를 최소화하기 위하여 위생장갑의 사용이 필요한 것으로 생각되며, 이에 대한 언급도 중요한 사안이라고 볼 수 있다.

3.3 VOC 시료분석과정에 나타난 문제점

VOC 시료 분석과정에 나타난 문제점들은 주로 기기 보정 관계 및 검량 과정과 공시료 분석 여부 등에서 미비된 연구들이 많은 것으로 나타났다.

3.3.1 기기보정

VOC 시료 분석중 daily calibration을 실시하여 기기의 정상운영을 지속적으로 관찰한 경우는 4편의 논문에서만 확인되었다. VOC 분석 순서(tuning/leak test → calibration → blank → Lab. control sample → field sample) 중에서 모든 분석기기는 자체적인 tuning/leak test를 거쳐 정상적인 조건에서 가동되었다고 일단 가정할 수는 있다. 따라서 나머지 분석결과에 대해서는 모든 자료가 완벽한 조건에서 분석되었다는 신뢰성을 인정할 개연성이 있지만, daily cali-

bration의 실행여부에 대한 언급이 없는 상태에서는 그 신뢰성을 완벽히 확인할 수는 없다.

3.3.2 공시료 분석

기기의 오염여부를 확인한 후에는 lab. blank와 field blank를 분석하여 실험실의 청결도 및 시료의 인위적 오염여부를 반드시 확인해야 한다. 본 조사에서는 실제 VOC 측정에 관련된 논문 23편중 7편이 field blank를 채취하였고 3편이 lab. blank를 테스트한 것으로 조사되었다. 흔히 간과하기 쉬운 lab. blank의 분석을 통하여 시료 저장 중의 안전성을 점검해야 할 것으로 생각된다.

3.3.3 분석과정의 재현성에 대한 평가

표준물질을 분석한 후 각 분석대상물질의 농도 산출용 감응계수(response factor) 및 체류시간에 대한 점검은 주기적으로 해주어야 하며 시료 회수율의 허용한계(대략 70~130%)를 엄격하게 적용하여야 한다. 그리고 분석의 정밀도를 평가하기 위해서 RSD를 계산하고자 할 때는 자료의 수는 적어도 7개 이상 준비하여야 하나 자료 수에 대한 언급이 없는 경우도 있는 것으로 조사되었다.

3.3.4 먼지제거 필터의 사용

VOC 시료 채취 시 입자상 오염물질의 유입으로 인한 error를 방지하기 위해 입자상 오염물질 제거용 필터를 시료 채취 장치의 앞부분에 부착하고 샘플링을 마친 canister나 흡착관은 이동이나 저장과정에 각별한 주의를 기울여야 한다. 그러나 시료채취 당시의 먼지농도가 높지 않고 시료채취 유량이 비교적 소량(5l 이하 정도)일 경우에는 반드시 먼지 제거용 필터를 설치할 필요는 없을 수도 있다.

3.3.5 실험실내 온도관리

대부분의 연구에서 실험실내 온도관리가 좀 더 엄격히 수행되어야 할 것으로 나타났다. 즉 본 연구에서는 MDL이나 중복재현성 및 서로 다른 유량에 대한 측정재현성을 평가한 경우가 5~7편에 지나지 않는 것으로 나타났다. 특히 검출한계와 재현성 및 검증 정확도에 대한 평가는 거의 필수적인 요소임에도 불구하고 일부 연구를 제외하고는 이 점에 대한 명시가 아예 없는 논문들이 많았다. 따라서 각 실험실은 전술한 항목을 평가함으로써 실험실내의 온도관리를 우선적으로 실시해야 할 것이다.

3.3.6 실험실간 정도관리

국내에서는 VOC 측정과 관련하여 실험실간의 비교평가가 수행된 예는 아주 미미하며 최근에서야 몇몇 사례가 보고되고 있는 정도이다. 실험실간의 분석정확도의 차이로 인한 문제는 간혹 사회적인 문제로 대두되기도 하여 논란의 대상이 되기도 하므로 그 중요성은 매우 크다고 할 수 있다. 실험실간 정도관리 평가 없이는 각 실험실이 개별적으로 준비한 표준물질을 분석한 결과에 대하여 측정자료의 신뢰성을 객관적으로 평가한다는 것은 사실상 불가능하다. 따라서 동일한 표준물질을 사용하여 실험실간의 분석능력을 자발적으로 평가함으로써 산출한 자료에 대한 신뢰성을 증가시키고 실험실간의 자료가 호환될 수 있도록 하기 위해서는 이러한 실험실간의 정도평가가 조속히 수행되어야 한다고 생각되며(허귀석, 1998), 이러한 비교 연구를 통하여 향후 국내 VOC분석의 정확도 향상에 매우 중요한 기반을 구축할 수 있을 것으로 기대된다.

4. 국내 부유먼지 측정관련 연구에서의 QC/QA 현황과 문제점

4.1 국내의 부유먼지 관련 연구논문 현황

부유먼지 관련 국내 연구논문의 현황을 1986년 이후 15년간의 기간을 조사대상기간으로 설정하였다. 본 조사에 포함된 논문들은 환경대기를 대상으로 측정방법을 이용하여, 먼지농도를 산출한 논문을 선정하였다. 또한 대한환경공학회지 및 한국대기보전학회지 등 환경관련 주요 학술지를 위주로 연구의 방법론과 타당성이 인정되는 논문들을 위주로 선정하였다. 그 결과 총 58편의 논문이 파악되었으며, 조사에 포함된 논문의 전반적인 현황과 정도관리 유무를 평가하기 위한 평가척도별 분포현황은 표 2에 요약하였다.

4.2 부유먼지 관련 연구에서 나타난 QC/QA의 문제점 분석

본 연구에서는 자료의 정도관리 측면에서 국내서 수집한 부유먼지 관련 논문들의 QC/QA 관련항목에 대한 현황을 검토해 본 결과 아래와 같은 문제점을 파악할 수 있었다.

Table 2. 부유먼지 측정 연구의 정도관리 평가 항목

항 목		해당자료/전체자료
측 정 항목	TSP	52/58
	PM ₁₀	8/58
	PM _{2.5}	1/58
채 취 유 량	High Volume	38/58
	Low Volume	24/58
	Midium Volume	1/58
	샘플링 중 유량 점검	9/58
필 터	Fiber	41/58
	Membrane	21/58
	Artifact 고려	7/58
수 분 조 절	TEMP (°C)	6/58
	RH (%)	10/58
	시간 (hrs)	39/58
저 율	감도 언급	11/58
	표준분동사용	0/58
정 도 관 리	Precision 검증	0/58
	Accuracy 검증	0/58

4. 2. 1 공기채취유량 평가

본 연구에서 조사한 부유먼지 관련 58편의 논문 중 측정항목별로 TSP가 52편, PM₁₀이 8편, PM_{2.5}가 1편인 것으로 나타났다. 하지만 부유먼지의 농도산출 과정에서 중요한 인자로 사용되는 공기채취 유량에 대한 내용을 전혀 언급하지 않은 논문도 의외로 15 편이나 되는 것으로 조사되었다. 특히 샘플링이 진행됨에 따라 채취된 먼지시료로 인한 압력손실의 증가로 인한 영향을 고려하여 시료채취 중간에 유량을 점검한 경우는 전체의 15.5%인 9편에 불과한 것으로 조사되었다.

4. 2. 2 무게측정과정에 대한 평가

현행 대기오염 공정시험방법 상에 표기된 채취된 여과지의 칭량 조건 및 중량법에 의해서 부유먼지의 농도가 산출된다는 측면에서 볼 때, 저울의 기기적인 감도를 언급하고 있는 논문이 전체 58편 중에서 11 편(전체의 18.9%)에 지나지 않는 것으로 나타났다. 이러한 사실로 미루어 볼 때 시료의 무게측정과정에 내재된 불확실성이 정량화 되지 못하고 있는 것으로 보아야 할 것이다. 특히 부유먼지의 경우 오랜 기간 측정대상 항목이 되어 오고 있음에도 불구하고 자료의 정도관리가 부분적으로만 행해지고 있다는 측면에서 문제의 심각성을 인식하고 여지의 선정, 유량조

전, 정기적인 유량점검 및 여지의 평량 조건 등에 세심한 주의를 기울여 원 자료 산출과정에서 신뢰성을 입증하는데 만전을 기해야 할 것으로 사료된다.

4. 2. 3 표준 분동 사용여부

부유먼지의 경우 다른 오염물질과는 달리 표준시료를 비교할 수 없다는 점이 큰 장애 요인이다. 따라서 정확도를 간접적으로 확인하기 위하여 반드시 표준 분동 사용을 통한 무게 측정과정의 정확도를 검증하여야만 한다. 이 때 측정된 무게는 검증된 무게에 대해서 ±0.5 mg의 범위 내에 있어야 한다고 권장되고 있으나(Lodge, 1988), 국내의 경우 표준 분동을 이용한 질량분석을 언급한 자료는 없는 것으로 조사되었다. 여지의 무게를 측정할 경우 특히 주의할 사항은 전압 부하에 따른 변동, 진동 및 측정당시 주변환경 등이 고려되어야 한다. 따라서 balance를 이용하는 각 실험실에서는 balance의 유지상태와 교정상태를 항상 점검하여야 하며 특히 balance의 교정은 반드시 제작사의 기술자를 통해 정기적으로 점검을 받아야 한다.

4. 2. 4 수분 함량에 관한 평가

현행 대기오염 공정시험방법의 수분 조절에 관한 내용을 살펴보면 “여과지를 미리 온도 20°C, 상대습도 50%에서 항량이 될 때까지 보관하였다가 0.01 mg의 감도를 가지는 분석용 저울로서 0.1 mg까지 정확히 단다” 라고 명시하고 있다. 하지만 본 연구의 조사에 따르면 이러한 항량 조건에 대해서 구체적인 내용을 명시하고 있는 논문은 7편에 불과하며, 대체적으로 습도만을 명시하거나 항량 시간에 대해서만 언급하고 있는 수준이었다. 일례로 47 mm cellulose ester 여지의 경우, 28°C, 상대습도가 50~75%인 상태에서 1%의 상대습도 변화에서도 40µg의 무게 변화를 일으킨다고 알려져 있다(Lodge, 1988). 따라서 무게측정 시 높은 정확성 및 정밀성을 얻기 위해서는 수분조절이 무엇보다 중요한 사안이다.

4. 2. 5 여지무게 측정 시 정전기의 영향 평가 유무

먼지시료를 함유하였거나 함유하지 않은 여지는 무게측정 시 여지와 balance 표면과의 정전기 발생으로 인한 영향이 있을 수 있으므로 이에 대한 방지책을 수립해 두어야 한다. 특히 이러한 영향은 시료 채취량이 적은 low-vol sampling시 사용되는 PTFE필

터와 같은 멤브레인 필터의 경우 두드러지게 나타나는 현상으로서 매우 중요한 사안이다. 그러나 본 연구조사에 적용된 24편의 low-vol sampling을 사용한 연구에서 정전기의 영향에 대해 고려한 논문은 없는 것으로 조사되었다.

4.2.6 유량 측정과정 및 배기구 설치 관련

보다 양질의 부유먼지 농도자료를 산출하기 위해서는 유량계의 이상유무, 샘플러의 leak유무, 전원 전압의 변동유무 및 샘플러로 유입된 공기의 배기문제 등과 같은 기본적 사항에 대한 점검은 필수적인 요건이다.

4.2.7 측정방법에 따른 자료의 호환성 문제

각 샘플러간의 채취효율 혹은 채취방법의 차이에서 발생하는 농도차는 PM₁₀과 TSP의 상관성 분석에 변동요인으로 작용할 뿐만 아니라, TSP에 대한 PM₁₀의 농도 분율에도 영향을 미치는 인자로 볼 수 있다. 측정된 먼지의 농도가 100 µg/m³ 이상의 고농도 수준으로 갈수록 각 측정자료는 상관성이 저하되는 경향이 있다고 보고된 바 있다(최진수와 백성욱, 1998). 이러한 이유는 PM₁₀ 샘플러와 TSP 샘플러간의 구조적인 차이와 미세먼지 농도의 변동 등으로 인하여 먼지 농도가 높아질수록 양자간의 상관성이 상대적으로 떨어지기 때문인 것으로 판단되었다. 따라서 TSP에 대한 PM₁₀의 농도분율 및 PM₁₀ 농도의 변동에 미치는 여러 가지 요인들에 의해 서로 다른 중량법으로 측정된 자료와 광학적 방법으로 측정된 자료들간에 상호 비교하고자 할 때는, 자료해석에 신중을 기할 필요가 있다고 판단된다(Chow, 1995).

4.2.8 광학적 측정법에 내재된 문제점

다른 기체상 오염물질의 경우와는 달리 먼지에 관한 한 현재 환경부 관리하의 대부분의 자동 측정소에서 가동하고 있는 베타선을 이용한 일종의 광학적 측정방법에 의한 먼지농도 자료는 기존 중량법에 의한 총부유분진(TSP) 자료와의 호환성 및 data-base 관리에 있어서 어려움이 따르게 된다. 또한 광학적 방법만을 이용할 경우 필터에 채취된 분진 중에 함유된 중금속이나 황산염, 혹은 유해 유기물 등의 농도를 분석할 수 없으므로 비산먼지나 황사현상 등과 같은 특정된 발생원의 영향을 파악하기 위해서는 high-volume sampling과 같은 중량법에 의한 먼지시

료가 별도로 채취되어야 하는 문제점도 지적될 수 있다.

4.2.9 정도관리의 절차미비와 인식부족

부유먼지는 환경기준이 설정된 중요한 오염인자로서 아마도 가장 오래 전부터 가장 많은 측정이 이루어진 항목이다. 측정방법 역시 다른 기체상 오염물질에 비해서는 비교적 간단하고 비용도 저렴하여 자료획득에 큰 어려움이 없는 항목으로 인식되고 있다. 그러나 측정이 가장 간단하다는 측면 이면에는 많은 연구자들이 자료의 신뢰성 제고를 위한 정도관리 측면을 간과하고 있는 경향이 파악되었다. 그 주된 이유는 무엇보다도 국내 환경공정시험법 상 부유먼지 측정 절차에 대한 표준공정시험법이 상당히 개념적으로 서술되어 있을 뿐만 아니라 정도관리 부분에 대한 적절한 절차가 표준화되지 못하고 있다는 점을 들 수 있다(백성욱 등, 2002). 이와 함께 QC/QA 수행에 대한 연구 수행당사자의 경험과 인식부족도 정도관리가 제대로 수행되지 못한 큰 요인으로 파악된다.

5. 중금속 측정 연구에서의 QC/QA 현황과 문제점

5.1 국내 중금속 측정 연구 현황 조사

국내에서의 대기환경을 대상으로 중금속 측정에 대한 사례 연구를 위하여 1986년 이후 최근까지 수행된 연구 중 한국대기보전학회지, 대한환경공학회지 및 분석과학회지 등 환경분야의 국내 유명 학술지에 보고된 논문을 대상으로 조사하였다. 문헌 조사결과 연구의 목적 및 방법론에서 어느 정도 학술적 가치가 인정되는 논문들만을 선정한 결과 총 40편의 논문이 채택되었다. 이들 연구 논문들을 시료의 채취방법과 분석방법 및 측정결과의 QC/QA수행여부에 따라 분류한 내용은 표 3에 요약하였다. 국내에서의 VOC측정관련 연구에서 QC/QA관련 부분의 평가는 크게 나누어 다음과 같은 세 부분으로 구분하여 평가하였다. 즉, (i) 시료채취방법, (ii) 사용한 여지의 종류, 그리고 (iii) 시료분석방법으로 구분하고 각 단계에서의 정도관리 여부를 앞에서 설명한 QC/QA 관련 주요 항목들을 대상으로 평가하였다. 표 3에 나타난

Table 3. 중금속 연구의 QC/QA관련 평가항목

항 목		해당자료/전체자료
측 정 항목	TSP	39/40
	PM ₁₀	3/40
채 취 유 량	High Volume	24/40
	Low Volume	18/40
	샘플링 중 유량점검	10/40
필 터	Fiber	25/40
	Membrane	18/40
	Artifact 유무	0/40
수 분 조 절	TEMP(°C)	4/40
	RH(%)	8/40
	시간(hrs)	19/40
추 출 방 법	습식(산처리)	26/40
	건식(비과피분석)	15/40
분 석 방 법	AAS	15/40
	XRFA	11/40
	ICP	14/40
	PIXE	4/40
정 도 관 리	Blank Test	12/40
	표준물질	14/40
	재현성 평가	8/40
	Recovery	9/40
	검출한계	8/40
	반복 분석	4/40
	Audit Accuracy	2/40

바와 같이 대부분의 국내 중금속 관련 연구들은 측정결과와 신뢰성 평가를 위한 QC/QA수행 여부는 매우 미약한 것을 알 수 있다. 특히 검출한계와 여지의 artifact 생성 여부 및 회수율 평가 부분 등은 단지 소수의 논문에서만 언급되고 있으며 대부분의 논문에서 언급조차 되고 있지 않은 실정임을 알 수 있다. 이상과 같은 조사를 통하여 파악된 문제점을 요약하면 아래와 같다.

5.2 중금속 측정에 따른 QC/QA과정에 나타난 문제점

본 연구에서는 자료의 정도관리를 위해서 국내에서 수집한 중금속 관련 자료들의 QC/QA항목에 대한 현황을 조사한 결과 아래와 같은 문제점을 파악할 수 있었다.

5.2.1 표준참조물질의 사용을 통한 정확도 검증

환경분석에서는 matrix가 다양한 시료를 취급하게 되므로 분석기술이나 경험을 필요로 할 뿐만 아니라

분석치의 신뢰성에 대한 문제점이 제기될 수도 있다. 따라서 분석 결과에 대한 신뢰성을 확보하기 위해서는 미국 NIST의 표준참조물질(Standard Reference Material)과 같은 농도 보증 시료를 이용하여 실험 분석치의 정확성에 대한 객관적인 판정을 도출해 내어야 한다. 그러나 본 연구에서 수집한 40편의 중금속 관련자료 중에서 표준참조물질과 같은 보증값과 비교 평가한 논문은 전체 조사자료의 1/3인 수준인 14편인 것으로 조사되었다.

5.2.2 여지의 불순물 및 Artifact 평가

분석대상성분에 따른 여지선정에 있어서도 다소 문제점이 있는 것으로 판단된다. 대기 중 부유먼지를 채취하여 중금속 성분을 분석할 경우 유리섬유여지의 사용은 여지에 함유된 방해성분과 같은 여지 자체의 불확실성으로 인해 Blank실험을 통한 대상성분의 보정 없이는 이들 자료를 활용하기가 어렵다. 조사에 의하면 유리섬유여지를 사용한 19편의 논문 중 여지의 Blank 실험을 수행한 논문은 단지 2편에 불과한 것으로 나타났다. 기본적으로 채취용 여과지는 압력손실과 흡습성이 적고 가스상 물질의 흡착이 적은 것이어야 하며 또한 분석에 방해되는 물질을 함유하지 않은 것을 선택하는 것이 무엇보다 중요하다.

5.2.3 시료의 회수율 평가

일반적으로 중금속 성분을 분석하기 위한 전처리 방법으로는 습식방법과 건식(비과피)방법으로 분류할 수 있다. 습식방법은 시료를 용액화 시키는 산분해 과정이 요구되며 이 과정에서 오염의 위험과 시간의 손실이 뒤따르게 되는 반면에 건식방법은 편리하고 정확한 방법으로 알려져 있지만 특수한 장치와 몇몇 금속 성분들에 대해서는 감도가 낮아서 많은 시료량을 필요로 한다는 단점도 있다. 또한 이러한 비과피 분석은 초기 설치비와 분석비용이 많이 소요된다는 측면에서 비현실적인 요소들이 많이 내재되어 있으므로 보다 현실적이고 실정에 맞는 정도관리 방법의 개발이 더욱 시급한 사안으로 생각되어진다. 본 연구의 조사에 따르면 산처리에 의한 방법이 28편, 비과피 분석에 의한 방법이 14편인 것으로 조사되었으며, 특히 산처리에 의한 습식방법에서는 추출과정 중의 오염원의 최소화 및 대상성분의 추출효율의 극대화 등이 아주 중요한 현안이다. 그럼에도 불구하고 일부 논문에서는 시료의 추출효율을 언급하

지 않고 있어 측정 결과의 절대적 수준을 평가하기 어려운 경우도 있었다.

5.2.4 자료의 정도관리 미비

자료의 정도관리를 위해 검출한계 및 반복실험에 대해서 언급하고 있는 논문은 각각 8편과 4편으로 조사되었다. 이러한 항목들을 평가함으로써 분석방법에 대한 정밀성 및 분석 전반에 걸친 불확실성에 대한 정보를 준다는 측면에서 반드시 수행되어야 할 과제로 인식되며, 또한 대상성분의 분석방법에 대한 적합성 여부, 일례로 전성회화법을 이용한 전처리 과정에서는 알킬납과 같은 유기금속이나 휘발성이 강한 금속 성분들이 손실될 수 있다는 점을 고려하여 적절한 전처리 방법을 선정하여야 할 것이다. 이러한 측면에서 볼 때 중금속 전처리 방법에서부터 존재되어 있는 여러 가지 문제점들을 상호 보완하는 작업이 우선적으로 선행되어야 할 것으로 판단된다.

6. 결론 및 향후의 과제

본 글에서는 VOC, 부유먼지 및 중금속 등을 대상으로 대기환경 측정에 있어서 필수적인 요소로 작용하는 측정자료의 정도관리에 대한 국내의 현황과 문제점 등을 고찰하였다. 이와 같은 현황 분석을 근거로 향후 국내의 특정유해물질에 대한 자료의 신뢰성을 높이기 위하여 시급한 몇몇 과제들을 제안하고자 하며 이를 요약하면 아래와 같다.

첫째, 국가환경측정 등과 같은 주요 과제의 수행에 있어서 정도관리를 체계적으로 확립하기 위해서는 우선적으로 법률적인 근거 마련과 함께 제도적인 보완이 필요하다. 특히 환경오염분야의 국가적인 정도관리를 위해서는 정도관리기관을 단계별로 지정하여 효율성을 극대화 시켜야 할 필요성이 있다. 정도관리 조직 및 인력확보와 함께 기술적인 면에서는 정도보증(Quality Assurance)제도의 도입이 필요하다. 일반적으로 정도보증은 정도관리(Quality Control)와 정도평가(Quality Assessment)로 구성된다. 또한 정도관리 계획에 따라 체계적인 내부정도관리와 종합적인 외부정도관리에 의한 정도평가로 이루어져야 한다. 이를 바탕으로 정도평가를 위한 교육실시와 기관별 인증제도의 도입이 가능할 수 있다. 정도보증제도의 도입에 있어서는 무엇보다도 측정분석기관 혹은

측정분석결과의 정도를 향상시키고 동시에 측정자료의 불확도를 정량적으로 기술할 수 있는 방법론이 마련되어 있어야만 한다. 따라서 무엇보다도 이러한 정도관리와 정도평가에 의한 정도보증을 체계적으로 그리고 표준화된 방법으로 수행하기 위해서는 이들 각각에 대한 세부적인 운영지침서(Guidelines)가 먼저 마련되어야 할 것이다.

둘째, 환경오염물질에 대한 정확하고 신뢰성이 있는 측정분석은 환경오염현상을 올바르게 이해하고 파악하는데 있어서 가장 기본적으로 수행되는 행위이며, 환경정책을 수행하는데 있어서 필수적인 자료로서 결정적인 역할을 한다. 산업이 발달해짐에 따라 환경오염현상이 매우 복잡해지고 다양해져 이들을 측정할 수 있는 다양하고 용이한 측정분석 기술이 요구되고 있다. 환경부에서는 통일되고 일관성 있는 측정분석방법을 시험항목별로 환경오염공정시험 방법에 고시화하고 있다. 그런데 환경오염공정시험방법은 사회적, 법적 구속력을 내포하기 때문에, 각 항목별로 개선 및 보완과 새로운 오염물질에 대한 항목 채택 등을 위해서는 그 방법 및 세부절차 등이 적합한지 확인하여야 할 것이다. 이와 함께 측정분석 결과의 신뢰성을 일정수준의 신뢰도를 확립하고, 향상시키기 위해서는 측정분석에 필요한 초자기구 및 표준물질의 완전한 준비, 측정분석방법 검토, 분석장비의 최적화 등 측정분석 전에 치밀한 계획을 수립하는 효율적인 정도관리 체계의 확립이 무엇보다도 절실히 요구된다고 할 수 있다.

셋째, 국내 대기공정시험법에는 VOC와 중금속 등 특정 유해물질의 측정에 있어서 자료의 정도관리와 정도보증(QC/QA)에 관련된 부분이 미약한 편이다. 또한 그 수행절차에 대한 표준화도 언급되어 있지 않은 실정이다. 따라서 VOC와 같은 대기 중 미량이면서 시료채취와 분석 절차가 매우 까다로운 유해물질의 농도 측정에 있어서는 연구수행당사자의 임의적 방법의 적용은 최대한 억제하여야 할 것이다. 또한 자료의 신뢰성 및 비교교환성을 부여하기 위하여, 표준조작수순 혹은 표준공정시험법(standard operating procedures, SOP)이 마련되어야만 한다. 이와 아울러 향후의 연구과제로는 무엇보다도 VOC, 중금속과 같은 유해성 대기오염물질에 대한 측정자료의 신뢰성을 높이기 위하여, 고가의 외국의 표준시료를 대체할 수 있는 저렴하고도 정확한 표준물질 제작방법

이 개발되어야 할 것이다. 또한 이와 함께 국내 공인 기관에서의 인증표준물질의 개발과 공급 및 실험실 간 정도관리계획의 수립 등이 학술적/국가적 차원에 서도 강구되어야 할 것으로 사료된다.

사 사

본 연구의 일부는 한국표준과학연구원의 기관고유 사업 위탁연구개발과제인 “대기측정분석의 정확도관 리의 문제점 조사연구”의 결과를 개편 보완하는 방 식으로 수행되었습니다.

참 고 문 헌

백성욱, 허귀석, 김기현 (2004) 대기환경측정과 정도관리(I)- 원리와 방법론, 한국대기환경학회지, 인쇄중.
 백성욱, 박지혜, 서영교 (2002) 실내의 공기중 부유먼지 측정 방법 상호간의 비교평가-중량법을 대상으로, 한 국대기환경학회지, 18(4), 285-295.
 최진수, 백성욱 (1998) 대기중 TSP와 PM₁₀농도의 관련성, 한 국대기보전학회지, 14(1), 1-10,
 허귀석 (1998) 휘발성유기화합물의 측정기술에 관한 기술강 습회 자료집, 한국대기보전학회, 24-35.
 日本環境廳 (1997) 有害大氣汚染物質測定方法マニュアル

ル, 日本環境廳大氣保全局, 140 pp.
 ACS Committee on Environmental Improvement (1980) Anal. Chem., 52, 2242-2249.
 Chow, J.C. (1995) measurement methods to determine compliance with ambient air quality standards for suspended particles, J. Air & Waste Manage. Assoc., 45(5), 320-382.
 Environment Canada (1994) Integrated Atmospheric Deposition Network: QA Program Plan.
 Lodge, J.P. Jr. (1988) Methods of Air Sampling and Analysis., Lewis Pub., pp. 156-171.
 USEPA (1994) EPA Requirements for Quality Assurance Project Plans for Environmental Data Operations. USEPA Quality Assurance Division, EPA QA/R-5.
 USEPA (1995) Guidance for the Preparation of Standard Operating procedures (SOPs) for Quality Related Documents. USEPA Office of Research and Development, EPA/600/R-96/027.
 USEPA (1996) EPA Guidance for Quality Assurance Project Plans. USEPA Quality Assurance Division, EPA QA/G-5.
 USEPA (1997) Compendium Method TO-17, 2nd ed., EPA/625/R-96/010b.
 USEPA (1998) Guidance for Data Quality Assessment. USEPA Office of Research and Development, EPA/600/R-96/084.