

PM10 채취와 PM10 조성물질의 실험실간 동시측정 비교 연구

Interlaboratory Comparison for the Sampling and Chemical Species Measurement of PM10

서영화 · 이병규¹⁾ · 정용삼²⁾ · 정영주²⁾ · 문종화²⁾
이길용³⁾ · 심상권³⁾ · 홍 완³⁾ · 최한우³⁾ · 김기현⁴⁾
수원과학기술대 환경공학과, ¹⁾울산대학교 토목환경공학부,
²⁾한국원자력연구소 중성자방사화분석연구실,
³⁾한국자원연구소 분석연구부, ⁴⁾세종대학교 지구과학과
(1999년 2월 10일 접수, 1999년 4월 12일 채택)

Young-Hwa Seo, Byung-Kyu Lee¹⁾, Yong-Sam Chung²⁾, Young-Ju Chung²⁾,
Jong-Hwa Moon²⁾, Kil-Yong Lee³⁾, Sang-Kwon Shim³⁾, Wan-Hong³⁾,
Han-Woo Choi³⁾ and Ki-Hyun Kim⁴⁾

*Dept. of Environmental Engineering, Suwon Science College, ¹⁾Dept. of Civil and
Environmental Engineering, University of Ulsan, ²⁾Korea Atomic Energy Research Institute,
³⁾Analytical Division, Korea Institute of Geology, Mining & Materials and
⁴⁾Dept. of Earth Science, Sejong University*

(Received 10 February 1999; accepted 12 April 1999)

Abstract

This paper presents the results of the first interlaboratory comparison of ambient particles measurement conducted by 5 laboratories under the framework of Korean Society for Atmospheric Environment (KOSAE) on the May of 1998 in Seoul. Collection of particles less than 10 μm (PM10) was carried out by two different types of PM10 sampler, and their concentration reported by three laboratories ranged from 36.2~56.05 $\mu\text{g}/\text{m}^3$. Analyses of chemical composition of particles collected by each lab were performed by the destructive and nondestructive instrumental methods. Statistical analysis of the measurement results could not be carried out because a comprehensive QA/QC had not been applied before experiments. The importance of QA/QC as well as the performance of QA/QC for the measurement of PM10 was discussed in detail

Key words : interlaboratory comparison, PM10, chemical analysis, QA/QC

1. 서 론

공기중의 입자를 채취하는 이유는 공기중 입자들

의 무게와 입자들의 크기, 또한 입자들의 크기에 따른 화학적 조성자료를 얻는 데에 있다. 이러한 자료는 사람의 건강에 미치는 영향이나, 입자들의 발생 원인을 규명하고, 대기에서의 시정 감소현상의 원인을

찾고, 입자들의 제거과정 등을 이해하는데 유효하게 이용된다(Boubel *et al.*, 1994). 국내에서는 대기공정 시험법(1998)에서 대기 중의 총부유분진을 채취하는 방법을 서술하고 있고, 미국에서는 수많은 동시 측정 실험과 현장 모니터링을 거친 후 PM10과 PM2.5의 채취 방법과 채취 기구에 관하여 Federal Register(1987, 1997)에서 자세히 언급되어 있으며, 입자 크기에 따른 채취방법과 채취기구의 구조 원리 등은 Lioy(1988)에서 이미 개발되어 시판되거나 연구중인 채취기의 비교 실험 연구결과에서 찾아볼 수 있다. 국내에서는 시판되는 입자 채취기를 사용하여 대기 입자를 채취한 후 입자의 조성 분석에 관한 연구 내용은 다양한 반면에 입자 크기별로 입자 채취 관련 연구 보고나 먼지 채취기의 기술적인 이론 연구, 신뢰도 및 QA/QC 관련 보고는 거의 없는 실정이다.

이러한 기초적인 연구의 시작과 동시에 대기오염 물질의 채취 및 측정의 객관성, 측정농도의 신뢰도 등을 논의하기 위하여 한국대기보전학회 측정분석 분과회에서 1998년 5월 서울 한양대학교에서 실시한 대기오염물질의 실험실간 현장 동시 측정사업을 실시하였다(김기현, 1999). 대기오염물질중 PM10 측정에는 네 연구팀이 참여하였는데 PM10의 화학적 조성 분석은 다섯 연구팀이 참여하여 결과를 제출하였으며, 참여한 연구진의 목록은 표 1에 제시하였다.

대기분진중 PM10의 측정은 Hi-Vol, β -gauge, Dichotomous, Harvard impactor, Denuder 타입의 입자 채취기를 사용하는데 β -gauge를 제외하고는 대부분 각 채취기 제조사가 인증하는 흡입속도로 일정한 시간동안 대기를 흡입한 후, 발생한 압력손실을 측정하여 총 유량을 보정하거나 채취 중에 유량 측정기(mass flow meter)를 사용하여 총 유량을 확인하여 PM10 농도를 환산하는 방법 이외에는 검증할 방법이 확실하지 못하다. PM10 측정에 관한 실험실간 동시측정 비교 연구는 Nejedly 등(1998), Hoek 등(1997), Lioy 등(1988)에서 찾아 볼 수 있는데 Hoek 등(1997)은 네 가지의 서로 다른 구조의 PM10 채취기를 가지고 PM10을 측정할 결과 -13 ~ 18%의 PM10 농도차이가 있었던 반면에, Chow(1995)는 채취기 작동에 있어서 큰 차이점이 없다면 Dichotomous채취기와 Harvard impactor를 사용

Table 1. A list of participating organizations.

측정 항목	참여기관 및 연구진
1. PM10	수원과학대학 (서영화) 울산대학교 (이병규) 한국자원연구소 (이길용, 심상권, 홍 환, 최한우)
2. PM10의 화학분석	수원과학대학 (서영화) 울산대학교 (이병규) 한국원자력연구소 (정용삼, 정영주, 문중화) 한국자원연구소 (이길용, 심상권, 홍 환, 최한우)

한 PM10 농도의 차이가 없었다고 보고하였고, Wedding(1993)도 Wedding Hi-Vol과 β -gauge 채취기로 측정하였을 때 PM10 농도에 거의 차이가 없음을 보고하였다.

국내에서 분진 입자의 화학적 조성에 관한 연구로서는 총 부유분진을 비롯하여, PM10, PM2.5 및 초미세입자들의 채취와 미세입자의 화학적 구성원소들에 관한 측정 연구와 그 입자들의 배출원 규명 연구가 보고되고 있다. 이러한 대기분진 입자의 화학적 조성분석방법은 Ion Chromatography (한진석과 김신도, 1996), 원자흡광광도법 (황인조와 김동술, 1998), ICP (Broekaert 등, 1983), X선 형광분석법 (이태정과 김동술, 1992), INAA (Sweet 등, 1993), PIXE (강병욱 등, 1997, 최금찬, 1996; 김덕경 등, 1994) 방법을 이용하였는데 시료의 전처리 방법과 표준화하여 정량하는 방법에서 각각 장단점을 내포하고 있다. 입자 측정 결과는 어떤 분석장비를 사용하더라도 채취한 분진의 조성분석결과는 서로 신뢰성 범위 안에서 존재하여야 하는데 다양한 조성 분석법을 사용하여 얻어진 정량 결과를 상호 비교 연구하는 것도 오염물질의 측정결과와 신뢰도 향상을 위한 동시 측정 분석연구의 목적으로 사료된다. 이에 본 논문에서는 1998년에 처음으로 실시한 대기오염물질의 동시 측정연구 중 PM10 측정과 PM10의 화학적 조성 분석 결과를 보고한다.

2. 실험 및 방법

2.1 PM10 동시 채취

PM10 채취는 동시측정사업이 이루어진 한양대학교 자연과학관 옥상에서 5월 29일 12에 시작하여 5

월 31일 12시까지 네 팀이 참가하였으며 채취기는 Wedding Hi-vol PM10 (Fort Collins, CO, USA)을 사용한 한 팀과 Kimoto PM10 (model-121)을 사용한 두 팀과 자체 제작한 2단 채취기를 사용한 한 팀이 옥상에서 서로 2m 정도 떨어진 반경 내에 채취기를 설치하였으며 여과지는 유리섬유여과지, 석영섬유여과지, 폴리카보네이트 뉴클레오포아여과지를 사용하였다. 흡인유량과 채취시간 등을 표 2에 정리하였다.

2.2 PM10의 화학적 조성 분석

채취된 PM10의 화학적 조성 분석은 다섯 팀이 실시하였는데 표 2의 P3팀이 채취한 PM10 시료를

두 팀(P3, P4)이 분석을 하여 자료를 제출하였다. 각 연구팀이 사용한 전처리 방법과 분석방법을 표 3에 정리하였다.

3. 결과 및 토론

3.1 PM10 채취

이번에 실시한 PM10 동시측정연구에서는 시료 채취가 짧은 기간에 이루어지고, 참여한 각 연구진이 실험 전에 PM10 측정에 있어서 정도관리에 관하여 서로 토의를 하고 완벽한 준비를 한 후에 진행되었어야 하는 데 처음으로 시도된 연구의 미숙한 점으로 인하여 훌륭한 결과를 유출하지 못하였

Table 2. Interlaboratory experimental conditions for PM10 sampling.

Lab. Code	Sampler	Filter	Flow rate	PM10 Conc.	Analytical Method
P1	Hi-vol PM10 Sampler (Kimoto-121, Japan)	Glass fiber (GF-2000)	0.85 m ³ /min	44.27 µg/m ³	Gravimetric
P2	Hi-vol PM10 Sampler (Wedding, USA)	Quartz (Whatman QM-A)	1.13 m ³ /min	56.05 µg/m ³	Gravimetric
P3	Hi-vol PM10 Sampler (Kimoto-121, Japan)	Silica fiber (Advantec TOYO QR100)	1200 l/min	36.2 µg/m ³	Gravimetric
P4	None ²⁾				
P5	Home-made 2 stage cascade-Sampler	Nucleopore 8 µm pore for ≥ 2.5 µm particles 0.4 µm pore for ≤ 2.5 µm particles	2 l/min	NR ¹⁾	NR ¹⁾

1) NR not reported
2) None not sampled, but a part of P3 filter sample was used for further chemical analysis

Table 3. Pretreatment and instrumental methods for the analysis of elemental constituents of PM10.

Lab Code	Instruments Used	Pretreatment	Extraction Solution	Calibration/Standard Material
P1	ICP	Extraction by ultra-sonication	Mixed Acid 1M-HNO ₃ + 2M-HCl (1:1)	within calib curve self-made STD sol.
P2	ICP/AA	Acid digestion in water bath then ultrasonication	Mixed Acid c HNO ₃ : c HCl (3:1)	within calib curve commercial STD sol
P3	INAA	unnecessary		NIST 1648
P4	INAA ICP	unnecessary/ Ext. in mixed acid	HCl+HNO ₃ +HClO ₄ +HF	Urban dust 3395, IAEA
P5	PIXE	unnecessary		NR ¹⁾

1) NR not reported

다. 그러나 참여한 모든 연구진이 PM10을 비롯한 대기오염물질 측정에 있어서 철저하게 검증된 사전 준비가 측정농도의 신뢰도를 확보하고 객관성을 유지하게 됨을 새롭게 인식하였다는 점에서 매우 의미 있는 연구 결과라고 사료되어 동시측정연구 중에 미숙하였던 점과 개선점 등을 자세히 풀어내고자 한다.

PM10 농도의 정확도와 정밀도에 영향을 주는 인자는 첫째 PM10 채취기의 성능이다. PM10 채취기의 성능, 구조, 제한 조건 등에 관하여 자세히 규정된 미국 Federal Register(1987)에서 PM10의 정밀도는 PM10 농도를 기준으로 $80 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 미만에서는 $5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 이고, $80 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 이상에서는 7%내에 들어야한다고 규정한다. PM10 채취기의 정확도에 관하여는 대기 분진 입자들의 입경이 다양하고 또한 입자들의 농도가 입경에 따라 다양하여 분명하게 정의하기는 어렵지만 채취된 입자의 무게는 채취 효율이 명확하게 규명된 이상적인 채취기와 비교하여 $\pm 10\%$ 범위 내에 들어야하며 또한 50% 입자의 채취 효율에 해당되는 입자의 크기를 $10 \pm 0.5 \mu\text{m}$ 이 되도록 규정한다. 참여한 연구진이 사용한 채취기는 한대의 Wedding Hi-vol PM10, 두 대의 Kimoto Hi-vol PM10과 자체 제작한 저용량 2단 채취기이었다. 자체 제작된 채취기는 제외하고 세대의 Hi-vol PM10 채취기는 제작 회사의 엄격한 제품관리가 된 제품이라고 가정하더라도 Federal Register 규정에 따르면 6~10%의 오차범위는 존재한다.

둘째, PM10 농도는 참여한 모든 연구진이 채취된 입자의 무게를 재는 방식을 채택하였기 때문에 PM10 농도를 좌우하는 인자로는 채취한 입자들 무게의 정확도이다. PM10 시료의 무게를 측정할 때 저울의 정확도는 유효숫자로 소수점 셋째 자리 이상 즉 소수점 넷째 자리까지 읽을 수 있는 분석저울이 요구된다. 근래의 전자 분석저울은 대부분 내장된 프로그램으로 자동으로 무게를 보정하는 시스템이 갖추어져 있어서 온도와 습도가 관리되는 실험실에서 측정하는 사람으로부터 야기되는 오차를 제외한다면 절대적인 무게를 측정하는 데에서 발생하는 오차는 거의 존재하지 않는다고 볼 수 있다. 다음은 여과지를 다루는 과정에서 습도와 온도영향으로 일어나는 여과지의 무게 변동인데 이것을 최소화하기 위하여 공정시험법(1998)에서는 여과지를

온도 20°C , 상대습도 50%에서 항량이 될 때까지 보 관하였다가 0.01 mg 의 감도를 갖는 분석저울로 0.01 mg 까지 정확히 다는데 단, 항은 항습 장치가 없을 때에는 상온에서 50% (W/V) 염화칼슘액을 제 습제로 한 메시케이터 내에서 항량이 될 때까지 보 관한 후 무게를 다는 것으로 규정한다. 여과지 선택에 있어서는 실험 목적에 맞는 이상적인 여과지를 선택하기는 어렵지만 $0.3 \mu\text{m}$ 디옥틸프탈레이트 입자가 99% 이상 채취가 되는 여과지로 대개 섬유와 멤브레인 재질의 여과지 중에서 여과지를 다루는데 있어서 용이한 점과 가격, 입자의 누적으로 인한 압력손실의 변화, 재질의 물리화학적 특성을 고려하여 선택한다. 섬유여과지로는 유리섬유, 석영섬유, 셀룰로스와 멤브레인 여과지로는 PTFE (Polytetrafluoroethylene, 일명 테프론), 폴리카보네이트 재질의 뉴클레오포아 등을 사용하는 데 PM10 농도에 그치지 않고 PM10 입자의 화학적 조성을 측정하기 위하여는 측정하고자하는 입자의 특성에 따라 여과지를 선택하여야 한다. Federal Register (1987)에서는 PM10 여과지 단위 그램 당 염기도가 $25 \mu\text{equivalent}$ 이하의 것을 사용하도록 하는데 금속성, 비금속성의 원소와 이온성 입자의 농도를 측정하기 위하여는 유리섬유가 갖고 있는 원소들의 바탕 농도값이 커서 석영섬유나 셀룰로즈, 테프론 여과지가 적당하다. 입자들의 유기성 물질의 종류와 함량을 측정하기 위하여는 유리섬유와 석영섬유가 오히려 적당하고, 황산 및 질산성 이온성 물질은 염기도가 높은 유리섬유와 반응 가능성이 있어서 이온성 물질의 측정에는 유리섬유는 피하여야만 하고 불소수지 계통의 PTFE 여과지가 적당하다. 또한 입자의 조성 분석을 하는 데에는 사용하려는 측정기에 맞추어 코팅과 같은 사후 처리도 필요하고, 여과지의 두께도 고려해야 한다. ICP나 AA와 같은 파괴적인 분석법을 사용하는 경우는 석영, 셀룰로즈, 테프론 여과지가 사용되는 데 석영여과지를 사용한 경우는 Si농도는 측정하기 불가능하며, 반면에 셀룰로즈, 테프론 여과지는 원소성 탄소의 농도를 측정하는 것은 불가능하다. 이와 같이 여러 가지 재질의 여과지 중에서 실험의 목적에 따라 특별한 선택이 필요하여 여과지의 특성을 표 4에 정리하였다.

동시 측정에 참여한 연구진이 사용한 여과지는 표 2에서의 같이 유리섬유와 석영여과지를 사용하

였으며 측정장소에 오기 전에 미리 연구진의 연구 기관에서 무게를 재어 왔으며, 채취 후에는 채취한 입자를 안쪽으로 여과지를 접어서 폴리에틸렌필름으로 싸거나 지퍼백 등에 넣어 각각의 연구기관으로 돌아가서 여과지의 무게를 재었다. 도중에 휘발성 있는 물질들로 인하여 미량의 무게 감소도 있을 수 있으나 참여한 연구진이 비슷한 상황이라고 가정하여 무시하였지만 여과지의 온 습도 관리가 좀 더 확실히 요구되었다.

새 번째로 PM10 농도에 영향을 주는 인자로는 채취한 공기의 총 유량인데 PM10 채취기의 공기 흡인 속도는 일정한 기간마다 보정이 필요하고, 또 입자 채취 후 일어나는 압력손실 감소로 인한 유량의 보정이나 확실히 실행되어야만 부정확한 유량으로 야기되는 오차를 최소화할 수 있다. 일반적으로 흡인 속도의 보정은 채취기 제조회사의 오리피스 유량 보정기를 사용하여 흡인 속도를 보정하고, 이 보정기는 일정한 기간마다 인증하는 기관에서 검증된 1차 유량 보정기에 의하여 관리를 받아야 한다. 미국에서는 일정한 기간마다 NIST (미표준국)에서 검증된 1차 유량 보정기를 사용하여 채취기의 오리피스 유량 보정기를 보정하도록 Federal Register (1987)에 규정되어 있는 반면에, 국내의 공정시험법에서는 채취기 제조회사의 오리피스 유량 보정기를 사용하여 유량을 보정하고, 이 유량 보정기는 기준

유량계를 사용하여 눈금을 보정하는 정도만 언급되어 있다. 이 하이볼 공기 채취용 오리피스 유량 보정기의 기준유량계 보정은 국내 어느 공인된 기관에서도 현재 실시하고 있지 않은 상황이며, 국내에 채취기 대리점에서도 현재까지 실시되고 있지 않다. 1998년 5월에 첫 동시 측정 연구 사업을 실시한 경우에 오리피스 유량보정기만이라도 사용하여 현장에서 유량 보정을 동시에 실시한 후에 PM10 채취를 시작하여야 하는데 사전 준비의 부족으로 인하여 유량 보정에 관한 채취기의 현장 관리가 이루어지지 않은 채 실시되어 참여한 모든 연구팀이 같은 문제를 갖고 있었다.

동시 측정 날의 PM10 농도는 표 1에서와 같이 36.2~56.05 µg/m³이었으며 하루만 측정한 결과로 오차범위를 제시할 수 없었으며, 다만 모두 대기환경 PM10 권고치를 만족하고 있음을 알 수 있었다. 그러나 3대의 채취기 중 두 대는 같은 제작사의 같은 모델임에도 불구하고 10% 이상의 차이를 보였는데, 채취기의 정밀, 정확도, 부정확한 유량, 여과지 관리등 몇 가지 가능한 원인이 내포되어 있었으며, 다른 한 대의 채취기로는 가장 높은 PM10 농도를 산출하여 원인 규명이 필요하였지만 짧은 기간의 실험으로 인하여 원인 규명이 불가능하여 아쉬운 점으로 남았다. 이와 같이 Nejedly (1998) 등이 언급한 대로 한 종류의 채취기로 PM10을 모니터링 하

Table 4. Attributes of filter medium used for air sampling.

Filter Type	Limitation	Sampling Efficiency	Disadvantage	Advantage
Cellulose fiber	Not for carbon analysis	<50% in submicron region	Hydroscopic nitrate artifact ¹⁾	low element blank
Glass fiber	Not for element analysis	Very high for all particle size	High element blank, high alkalinity, volatilizable carbon, nitrate artifact ¹⁾ sulfate artifact ²⁾	
Teflon coated glass fiber	Not for carbon analysis	Fairly high	Carbon based	Tolerable
Quartz fiber		Very high	Fragility low element blank, nitrate artifact ¹⁾	No carbon blank
Teflon membrane	Not for carbon analysis	good	Carbon based Weak flow resistance	Low element, ion blank
Nucleopore membrane	Not for carbon analysis	Low	Carbon based	Low element, ion blank

1) indicates nitrate artifacts can be formed
 2) indicates sulfate artifacts can be formed

여 대기질 관리를 하는데 사용된다면 큰 위험성이 내포되어 바람직하지 않음이 입증되었다.

3.2 PM10의 화학적 조성분석

PM10 입자를 구성하고 있는 성분들의 화학적 조성분석은 표 3에 분류한 것과 같이 채취된 입자를 강산으로 처리하여 용액화하여 구성 성분 원소를 분석하는 파괴적인 방법과 채취된 입자형태를 그대로 관측하여 조성분석을 하는 비파괴적인 방법이 사용된다. PM10의 화학적 조성분석은 다섯 연구진이 참여하였는데 표 3에 각 연구진의 시료 처리 방법과 분석방법을 정리하였다. 표 6은 PM10의 조성분석 결과로 강산에 의한 전처리를 한 후 ICP로 측정된 P1, ICP와 AA를 동시에 사용한 P2, 비파괴 측정 방법인 INAA로 분석한 P3, P3의 여과지 시료를 다른 기관 실험실에서 INAA와 ICP로 동시 분석한 P4, PIXE로 분석한 P5의 분석 결과이다.

파괴, 비파괴방법의 서로 다른 세 가지 다른 분석방법을 사용하여 유출한 결과를 종합해보면 서울 한양대에서 채취한 PM10은 알칼리 금속, 알칼리토

류 금속을 비롯하여 As, Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Ti, Cl, Br, Sb 등과 극미량의 Th, Hf, La 등의 희토류 금속을 함유하고 있었다 같은 날 같은 시간에 동시에 채취한 PM10의 조성분석 결과가 ICP 분석결과만 비교하여 보면(P1, P2, P4의 두 번째 결과) 어떤 원소의 경우는 10배 이상 실험실간 차이가 나서 수치적인 농도 비교분석은 거의 불가능하였다. 이러한 상이한 조성분석결과는 다음과 같은 여러 원인에서 비롯되었다고 볼 수 있다. ICP의 반복측정과 검량선 교정에서 오는 오차의 범위는 세 팀이 모두 비슷하다고 보아 제외한다면, 첫째, 공기 채취기의 제조사에 따른 구조적인 차이점에서 오는 입자 채취효율의 오차 유발 가능성이며, 둘째, 증명이 될 수 없는 점이기는 하나 PM10 채취장소인 8층 옥상에서 안전벽의 높이가 120 cm 정도로 P1과 P3팀의 채취기 높이와 비슷한 반면, P2팀의 채취기는 높이가 230 cm로, 바람의 흐름방향, 풍속의 정도가 각 채취기에 주는 영향이 다르지 않을까 하는 점이다. 실제 동시 측정 날의 풍속은 2.4 m/s (서울 중앙 관상대의 평균 풍속)로 강한 바람이 불었었다. 좀더 연

Table 5. Attribute of instruments used for the chemical analysis of air particulates.

	ICP	PIXE	NAA	XRF	SEM/EDX	IC
Filter	Cellulose Quartz Teflon	Nucleopore	Quartz	Teflon	Teflon	Teflon
Method	Destructive Pretreatment	Nondestructive	Nondestructive	Nondestructive Need coating	Nondestructive Pretreatment	Destructive
Amount of Sample for analysis	Tens of mg	10~100 µg	mg	mg	mg	mg
Elements can be analyzed	More than 40	15~20	30~40	~15	~20	Cations & anions
Accuracy	Excellent with STD Sol	Fairly good with SRM	Fairly good with SRM	Not very good	Good for Relative Concentration	Excellent
Precision	Excellent	Need homogeneity test	Need homogeneity test	Need homogeneity test	Need homogeneity test	Excellent
Advantage	Quantitative for all elements	No sample pretreatment	No sample pretreatment	No sample pretreatment	Quantitative for high conc. obtain particle image, size	Quantitative for all ions
Disadvantage	Destructive	Not easily available Difficulty in trace	Not easily available, Difficulty in trace	Difficulty in trace	Not easily available, Difficulty in trace	Destructive need Separation technic

Table 6. Concentration of elements in PM10 samples.

Lab Code	P1	P2	P3	P4	P5 ≤ PM2.5 / ≥ PM2.5	
Analysis	ICP	ICP&AA	INAA	INAA/ICP	PIXE	
Unit	ng/m ³	ng/m ³ ± 1SD	ng/m ³ ± 1SD	ng/m ³	μg/m ³	
Na		349 ± 3.5	147 ± 2	160	/280	
K		314 ± 3.0			/420	0.48 /0.77
Mg					/88	
Ca		698 ± 7.0	591 ± 43		/330	0.20 /1.72
Ba			7.47 ± 0.2	9.1	/7.0	
Al		314 ± 3.0	294 ± 9		/870	/2.4
P		175 ± 2.6				
Ag			0.27 ± 0.01			
As	4.967	17.1 ± 0.26	4.8 ± 0.06	4.2	/8.1	
Cd	1.22	36.7 ± 2.4			/2.7	
Cr	12.549	10.5 ± 0.16	0.99 ± 0.01	1.7	/1.4	
Cu	11.59		30.5 ± 10		/18	0.028 /0.018
Fe	104.924	1257 ± 8.6	254 ± 60	220	/260	0.27 /1.40
Hg	0.395					
Mn	7.233		15.4 ± 0.4	16	/16	/0.035
Ni	6.536	105 ± 6.5			/1.1	
Pb	35.207	435 ± 17.8			/75	0.077 /0.028
Sn	ND				/3.9	
Si					/0.69	
Ti		17.1 ± 0.26			/10	/0.098
V		3.14 ± 0.05		2.7	/1.9	
Zn	57.691	279 ± 3.5	119 ± 1	240	/110	0.126 /0.061
Th				0.09		
Co				0.2		
Hf				0.1		
La				0.3		
Sb				6.1		
Ce			0.58 ± 0.01	0.9		
Eu				0.03		
Sc				0.04		
Zr				0.9		
Br			11.8 ± 0.4			
Cs			0.3 ± 0.01			
Cl			127			0.14 /0.37
Si						0.16 /5.3
S						3.3 /0.53

구가 시행되었다면 구조적으로 큰 차이점을 갖는 Wedding사 제품과 Kimoto PM10 채취기에 따른 정확도의 비교 결과를 산출할 수 있었는데 이 점도 아쉬운 점으로 남았다. 셋째는 PM10 여과지의 전처리 방법에서 기인되는 실험실간의 서로 다른 추출효율에서 최종 농도가 좌우되었을 것이라 예측된다. 그런데 첫째로 지적인 채취기의 구조로 인한 오차 유발 가능성은 이미 Hoek (1997), Nejedly (1998)에서 보고된 사항으로서 우리의 동시측정에서도 비슷

하게 PM10 농도의 차이를 가져왔으며, 두 번째 지적된 사항은 채취기를 설치하기 전에 신중히 위치 선택을 한다면 채취장소로 인하여 일어나는 오차는 충분히 감소시킬 수 있다고 본다. 세 번째 사항도 연구진들이 사전에 토론하여 최선의 전처리 방법으로 통일하였다면 여기에서 오는 오차 유발 가능성은 최소화되었으리라 본다. P1 연구진의 결과는 다른 연구진보다 원소의 농도가 전반적으로 낮는데 전처리 과정에서 사용한 산의 농도가 낮아서 기

인되지 않으나 사료된다. 또한 P3와 P4 연구진의 INAA결과는 같은 PM10 시료를 갖고 동일한 측정 방법으로 분석을 한 결과이어서 원소들의 농도가 가장 근사하게 측정이 되었으며, P4 연구진의 또 다른 ICP 분석 결과는 INAA분석결과와 비교하여 높게는 2.3배 정도까지 농도의 차이를 보여주었는데 시료의 불균일성에서 기인되는지, 서로 다른 측정방법에서 오는 오차인지 불확실하였다. INAA, PIXE, SEM 등의 분석방법은 PM10 여과지에서 일정한 넓이를 잘라서 분석한 후 전체 농도를 환산하는 방법이므로 화학 분석을 위하여 선택된 시료의 균일성 검증 결과가 동시에 필히 산출되어야 한다. 입자분석을 연구하는 연구자들을 위하여 입자들의 화학분석방법을 표 5에 정리하였다.

2.5 μm 미만의 입자와 2.5 μm 이상의 입자를 분리 채취하여 화학적 조성을 분석한 P5 실험실의 결과는 단일 결과이어서 PM10 결과와 비교는 불가능하지만 같은 날, 같은 장소의 대기 중 2.5 μm 이하의 미세입자의 채취와 조성 분석의 결과가 산출되었다는 점에서 의미를 갖고 있다. $\text{PM} \leq 2.5$, $\text{PM} \geq 2.5$ 의 원소들의 조성 분석 결과를 PM10의 조성분석 결과와 상대적으로 비교하기는 제한되는 점이 있지만, $\text{PM} \leq 2.5$, $\text{PM} \geq 2.5$ 의 K, Ca, Al, Fe, Mn, Ti 원소들의 농도 합이 매우 높게 관측되어 정밀한 원인 규명도 필요하였으며, 정확도면에서 상호비교가 이루어 질 수 있도록 많은 노력이 요구되었다. 표 6에 표시된 각 원소 농도의 오차의 범위는 PM10 여과지 시료 한 개로 분석한 결과이므로 분석기기에서 오는 반복 측정의 오차의 범위로만 간주된다.

4. 결 론

실험실간 동시측정사업에서 실시한 PM10 측정은 다섯 팀이 참여하여 다음과 같은 결과를 산출하였다. PM10의 농도는 36.2~56.05 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 의 범위에서 측정되었으며, 참여한 팀의 수가 적어 제출된 농도의 통계적 분석은 시행하지 않았다. 입자를 구성하는 물질은 알칼리금속, 알칼리토류 금속을 비롯하여 As, Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Ti, Cl, Br, Sb 등과 극미량의 Th, Hf, La 등의 희토류 금속도 함유되어 있었다. PM10 농도의 정확도 향상을 위하여 채취기 흡인 유량의 주기적 보정, 여과지의 무게변동을 최

소화하기 위하여 여과지의 철저한 관리가 지적되었다. 입자의 조성 분석의 정확도 향상을 위해서는 최선의 전처리 방법, 측정 방법에 따른 정확도, 정밀도 분석결과가 병행되어야 하며, 향후의 동시측정연구 결과의 향상을 위하여 참여 연구팀들의 충분한 사전 토의가 진행되어야하는 점에 모두 동의하였다.

참 고 문 헌

- 강병욱, 이학성, 김희강 (1997) PIXE를 이용한 청주지역 미세먼지 중 원소의 계절변동 특성, 한국대기보전학회지, 13(4), 307-317.
- 김덕경, 최한우, 우형주, 김영석, 홍완, 김낙배, 이진홍 (1994) PIXE 분석법을 이용한 대기분진 중 함유원소 분석, 한국대기보전학회지, 10(2), 90-97.
- 대기오염공정시험법 (1998), 환경부고시 제 98-49호, 동화기술, 421-434 pp.
- 이태경, 김동술 (1992) X-선 형광분석법을 이용한 대기부유분진 중 중금속의 농도 분포에 관한 연구, 한국대기보전학회지, 8(1), 20-28.
- 최금찬, 임경택, 조정규, 김태형 (1996) PIXE 분석법에 의한 도로변 분진의 원소 분석, 한국대기보전학회지, 12(5), 523-528.
- 한진석, 김신도 (1996) 서울시 대기 중 인자상 오염물질의 조성에 관한 연구, 한국대기보전학회지, 12(4), 389-398.
- 황인조, 김동술 (1998) Submicron 부유분진의 화학적 조성 및 분포에 관한 연구, 한국대기보전학회지, 14(1), 11-24.
- Boubel, R.W., D.L. Fox, D.B. Turner, and A.C. Stern (1994) Fundamentals of Air Pollution, 3rd Ed., Academic Press, U.S.A., 179-194pp.
- Broekacit, J.A., B. Wopenka, and H. Puxbaum (1983) Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry for the Analysis of Aerosol Samples Collected by Cascade Impactors, Anal. Chem., 54, 2147-2179.
- Chow, J. (1995) Measurement Methods to Determine Compliance with Ambient Air quality Standards for Suspended Particles, J. Air Waste Manage. Assoc., 45, 320-382
- Federal Register (1987) Reference Method for the Determination of Particulate Matter as PM10 in the Atmosphere, 40 CFR Part 50 (126), 24664-24667.
- Federal Register (1997) National Ambient Air Quality Standards for Particulate Matter; Final Rule, 40 CFR

- Part 50, July 18, 1997.
- Hoek, G., H. Welinder, E. Vaskovi, G. Ciaccini, N. Manalis, O. Royset, A. Reponen, I. Cyrus, and B. Brunekreef (1997) Interlaboratory Comparison of PM10 and Black Smoke Measurement In the Peace Study, *Atmospheric Environment*, 31(20), 3341-3349.
- Lioy, P.J., T. Wainman, W. Turner, and V.A. Marole (1988) An intercomparison of the Indoor Air Sampling Impactor and the Dichotomous Sampler for a 10 μm cut size, *J. Air Pollu. Control Assoc.*, 36(5), 668-670.
- Nejedly, Z., J.L. Campbell, W.J. Teesdale, J.F. Diouhy, T.F. Dann, R.M. Hoff, J.R. Brook, and H.A. Wiebe (1998) Inter-Laboratory comparison of Air Particulate Monitoring Data, *J. Air & Waste Manage Assoc.*, 48, 386-397.
- Sweet, C.W. and S.J. Vermette (1993) Sources of Toxic Trace Elements in Urban Air in Illinois, *Environ Sci Technol.* 27, 2502-2510
- Wedding, J.B. and M.A. Weigand (1993) An Automatic Particle Sampler with Beta Gauge, *J. Air & Waste Manage. Assoc.* 43, 475-479.