

광화학측정망에서 측정한 휘발성유기화합물의 정도관리 방법

신혜정^{1,2)} · 김종춘²⁾ · 김용표^{1)*}

¹⁾이화여자대학교 환경공학과, ²⁾국립환경과학원 대기환경연구과

(2011년 3월 23일 투고; 2011년 4월 2일 게재확정)

Quality Assurance and Quality Control method for Volatile Organic Compounds measured in the Photochemical Assessment Monitoring Station

Hye-Jung Shin^{1,2)}, Jong-Choon Kim²⁾, Yong-Pyo Kim^{1)*}

¹⁾*Department of Environmental Science and Engineering, Ewha Womans University*

²⁾*Atmospheric Research Division, National Institute of Environmental Research*

(Received 23 March 2011; accepted 2 April 2011)

Abstract

The hourly volatile organic compounds(VOCs) concentrations between 2005 and 2008 at Bulgwang photochemical assessment monitoring station were investigated to establish a method for quality assurance and quality control(QA/QC) procedure. Systematic error, erratic error, and random error, which was manifested by outlier and highly fluctuated data, were checked and removed. About 17.3% of the raw data were excluded according to the proposed QA/QC procedure. After QA/QC, relative standard deviation for representing 15 species concentrations decreased from 94.7-548.0% to 63.4-125.8%, implying the QA/QC procedure is proper. For further evaluation about the adequacy of QA/QC procedure, principal components analysis(PCA) was carried out. When the data after QA/QC procedure was used for PCA, the extracted principal components were different from the result from the raw data and could logically explain the major emission sources(gasoline vapor, vehicle exhaust, and solvent usage). The QA/QC procedure based on the concept of errors is inferred to proper to be applied on VOCs. However, an additional QA/QC step considering the relationship between species in the atmosphere needs to be further considered.

Keywords : Volatile organic compounds, Quality assurance and quality control, Sampling and analysis error, Statistical error analysis

* Corresponding author.

Tel : +82-2-3277-2832, E-mail address: yong@ewha.ac.kr

1. 서 론

우리나라 대기 중 오존 농도는 지속적으로 증가하고 있으며, 오존 경보의 발령일수도 지속적으로 증가하는 추세에 있다(KMOE, 2010). 따라서 환경부에서는 오존의 생성원인을 규명하고 이에 대한 저감대책 수립을 지원하기 위한 기초자료 생성을 위해 2002년부터 광화학측정망(PAMS, Photochemical Assessment Monitoring Station)을 단계적으로 설치하여 오존 생성의 전구물질인 휘발성유기화합물(VOCs, Volatile Organic Compounds)과 질소산화물(NO_x , Nitrogen oxides)을 지속적으로 측정하고 있다(KMOE, 2010). 현재 광화학측정망의 수는 수도권, 부산권, 광양만권 등 3개 지역 15개소에 이른다. 광화학측정망에서는 휘발성유기화합물의 측정을 위해 실시간 가스크로마토그래피를 도입하여 매시간 55종의 휘발성유기화합물에 대한 농도자료를 생산하고 있다. 실시간 가스크로마토그래피를 이용한 휘발성유기화합물의 측정은 캐니스터나 흡착관을 이용한 측정에 비해서 시간 해상도가 높은 자료를 생산하여 보다 상세한 대기환경 추이를 파악할 수 있다. 그러나 가스크로마토그래피에서의 베이스라인 들뜸, 피크분리의 어려움, 검출시간에 대한 불확실성 등의 요인들로 인해(NIER, 2009) 자료의 정확도를 보장하기 위해 보다 정밀한 관리가 필요하다.

우리나라의 대도시 지역 특히, 서울과 같이 오존의 농도가 휘발성유기화합물에 의해 지배를 받는 지역의 경우 오존 농도의 제어를 위해서는 휘발성유기화합물에 대한 배출량 억제 정책을 수립할 필요가 있다(Park and Kim, 2002; Kim and Kim, 2003; Lee et al., 2006). 이를 위해서는 휘발성유기화합물의 배출원을 규명하여 주된 배출원을 중심으로 정책 수립의 우선순위를 결정하는 것이 필요하다. 기존의 연구들에서는 화학평형모델(CMB, Chemical Mass Balance), PMF(Positive Matrix Factorization) 모델, 주성분 분석(PCA, Principal Components Analysis) 등을 이용하여 휘발성유기화합물에 대한 배출원을 규명하였다(Guo et al., 2007; Na and Kim, 2007; Choi et al., 2010). 이러한 모델들은 수용지역(즉, 대상물질의 농도가 측정된 지점)의 농도 자료를 중심으로 통계적인 처리기법을 적용하여 상관성이 높은 화학종을 분류하고 이를 배출원의 특성과 비교하여 대

기 중의 대상 화학종의 배출에 기여하는 우선순위의 배출원 정보를 얻는데 사용되고 있다. 이러한 모델 모두 수용지역의 농도 자료를 입력 자료로 활용하기 때문에 정확한 농도자료의 입력이 정확도 높은 모델 결과를 보증할 수 있게 된다. 따라서 휘발성유기화합물의 주된 배출원을 규명하기 위해서는 광화학측정망에서 측정된 휘발성유기화합물 농도자료의 정도관리를 통해서 측정 및 분석시 발생할 수 있는 오차요인을 최소화하는 것이 선행되어야 한다.

1990년대 초 NARSTO-Northeast(North American Research Strategy for Tropospheric Ozone-Northeast) 연구의 일환으로 미국의 Sonoma Technology 사에서 휘발성유기화합물 자료의 정도관리 및 데이터 분석을 위해 VOCDat이라는 응용프로그램을 개발하였다(Hafner and Prouty, 2004). 이 프로그램은 1990년 중반부터 미국 환경보호국(US EPA)의 대기질 계획 및 기준부(OAQPS, Office of Air Quality Planning and Standards)의 지원으로 대기 중 독성물질, 입자상물질($\text{PM}_{2.5}$) 및 광화학측정망 자료를 정도관리 할 수 있도록 수정되었고, 이 응용프로그램을 활용하여 미국의 각 주정부에서는 대기측정망의 대기질 측정 자료를 쉽게 검증하고 제공할 수 있게 되었다(Hafner and Prouty, 2004).

따라서 본 연구에서는 대기 중 오존 농도를 제어하기 위한 최적의 배출 억제정책 수립을 지원하기 위해 선행되어야 하는 휘발성유기화합물 농도자료에 대한 정도관리 방법을 제시하고 제안된 방법의 적절성 여부를 평가하였다. 또한, 미국 환경보호국에서 적용하고 있는 VOCDat이라는 응용프로그램을 우리나라의 휘발성유기화합물의 정도관리에 적용할 수 있는지 여부를 검토하였다.

2. 연구방법

2.1 정도관리 절차 현황

현재 광화학 측정망 등 대기오염측정망에 대한 정도관리 절차는 환경부의 '대기오염측정망 설치 운영 지침'에 따라서 수행되고 있다(KMOE, 2009). 이 지침에는 대기오염측정망의 특성에 따라 각 대기오염측정망에 대한 정도관리 절차가 규정되어 있다.

광화학 측정망에 대한 정도관리 절차는 크게 측정소 환경에 대한 정도관리와 측정소 장비에 대한 정도관리로 구분되어 있으며, 측정소 환경에 대한 정도관리 부분에서는 측정소의 온도, 측정 장비 및 시료채취관의 유지 상태를 주기적으로 점검하도록 규정하고 있다. 측정소 장비에 대한 정도관리 부분에서는 측정소에 설치되어 운영 중인 자동차가스 크로마토그래프의 장비의 분석능력을 검증하기 위한 평가항목으로 정도관리를 수행하도록 규정하고 있다. 정도관리 내용은 먼저 바탕시험을 수행하여 장비의 오염도 정도를 평가하고, 표준물질을 사용한 기기의 직선성 검토, 기기의 분리능 검토 등을 수행하도록 되어 있으며, 분석결과의 정확도, 정밀도, 검출한계 등을 주기적으로 점검하게 된다. 이러한 정도관리 절차에 따라서 자료의 생산 과정에서 유발될 수 있는 오차 요인이 관리되고 있다. 그러나 생산된 자료에 대한 정도관리에 대해서는 상세한 정도관리 절차가 규정되어 있지 않고 이에 대해서는 자료에 대한 1차 확정기관인 수도권대기환경청 및 환경공단과 최종 확정기관인 국립환경과학원에서 수행하도록 규정하고 있다(KMOE, 2009).

2.2 자료

광화학측정망은 2002년부터 고농도 오존현상이 자주 발생하는 지역이나 휘발성유기화합물을 다량으로 배출하는 공업지역 인근에 우선적으로 설치되기 시작하여, 현재는 3개 권역(수도권 8개소, 부산권 5개소, 광양만권 2개소)에 15개의 측정소가 설치되었다. 광화학측정망의 각 측정소는 오존 및 오존 전구물질의 농도 특성 및 이들 배출원과의 위치 특성에 따라 4가지 유형(1형, 2형, 3형, 4형)의 측정소로 구분된다. 1형 측정소는 대상권역 내로 유입되는 오존 및 오존 전구물질의 농도를 측정하기 위한 목적으로 설치되고, 2형 측정소는 배출원으로부터 풍하방향에 위치하면서 오존 전구물질의 배출량이 최대인 지역에 설치된다. 3형 측정소는 대상권역 내 최고의 오존 농도를 나타내는 지점에 설치되며, 4형 측정소는 풍하방향으로 권역의 경계지역으로 권역 밖으로 유출되는 전구물질의 농도를 평가하기 위한 목적으로 설치된다(KMOE, 2010).

광화학측정망의 각 측정소에는 불꽃이온검출기가 장착된 자동차가스 크로마토그래프(GC-FID)가 설치되

어 있어 56종의 휘발성유기화합물을 측정하고 있다. 시료는 분당 15 리터(LPM, Liter Per Minute)의 유량으로 40분간 채취하여 저온에서 농축한 뒤에 300°C에서 열탈착하여 가스 크로마토그래피에 주입하여 정성 및 정량 분석한다(KMOE, 2009). 56종 중 노르말도데칸은 채취시간의 확인에만 사용하여 총 55종의 휘발성유기화합물의 농도를 정량분석한다.

본 연구를 위해 불광동에서 측정된 2004년에서 2008년의 5년간 휘발성유기화합물의 시간별 농도 자료를 검토하였다. 불광동 측정소는 수도권 내 최고의 오존 농도를 보이는 지점으로 3형의 측정소로 구분되어 있으며, 수도권의 8개 측정소 중 유일하게 서울에 위치한 측정소로 서울지역의 휘발성유기화합물의 농도를 대표하는 것으로 판단하였다. 불광동 측정소는 서울의 북서쪽에 위치하고 있으며 한국환경정책평가연구원의 옥상(위도 37° 36' 38", 경도 126° 55' 59")에 설치되어 있다. 불광동 측정소는 주거지역과 상업지역의 혼합지역에 위치하고 있으며 북동쪽으로는 북한산이 위치하고 있어 휘발성유기화합물의 대량 배출원은 없는 것으로 판단된다.

2.3 새로운 정도관리 절차

생산된 자료에 대한 정도관리는 오차를 가지는 자료에 대해 검토하는 과정으로 정의될 수 있다. 따라서 오차의 종류별 접근을 통해 단계적으로 자료에 대한 정도관리를 수행하였다. 오차는 크게 계통오차(systematic error), 과실오차(erratic error), 우연오차(random error)로 구분될 수 있다. 먼저, 계통오차를 가지는 자료를 구분하기 위해 55종의 휘발성유기화합물에 대한 5년간 자료에 대한 시계열을 검토하여 계통적으로 치우쳐있는 자료를 분류하였다. 계통오차는 월 단위로 자료를 검토하여 해당 월의 항목별 하위 25%에 해당되는 자료의 평균값이 5년간의 평균값보다 큰 경우로 정의하여 정량적인 기준으로 계통오차를 가지는 자료를 구분하고자 하였다. 55종의 휘발성유기화합물의 월별 하위 25%의 평균값을 구한 후 적어도 5종 이상의 화학종이 위와 같은 기준을 만족하지 못하는 경우를 정량적으로 계통오차를 가지는 자료로 구분하여 해당 월의 자료를 모두 삭제하였다.

대기오염측정망 자료의 경우 환경공단에서 수집하여 국립환경과학원으로 자료를 전송하는 과정을

거치게 되어있는데 ‘대기오염측정망 설치 운영 지침’의 대기측정망 데이터 통신 규약에 따르면 이 과정에서 무효자료 및 결측치(missing data)의 경우 자료관을 모두 9로 채워서 표기하도록 되어있다(KMOE, 2009). 그러나 데이터 통신 과정에서 자료의 기입 및 전송 오류 등으로 무효자료 및 결측치가 9로 채워지지 않은 상태에서 전송되는 과실오차가 발생할 경우가 있으므로, 이에 대해서는 과실오차를 가지는 자료로 분류하였다. 전체 자료 중 55종의 휘발성유기화합물의 농도가 모두 0의 값을 가지는 자료는 결측치 자료의 전송 오류로 판단하고 과실오차를 가지는 자료로 분류하였다.

우연오차를 가지는 자료는 이상값(outlier)과 순간 변동치의 개념을 적용하여 분류하였다. 이상값을 제거하기 위해서 아래 식(1)과 같이 쇼비네트 기준(Chauvenet's Criterion)을 적용하였다.

$$\frac{|X_m - \bar{X}|}{\sigma} > \text{Chauvenet's Criterion} \quad (1)$$

여기서, X_m 는 각 휘발성유기화합물에 대한 시간별 농도, \bar{X} 는 각 휘발성유기화합물에 대한 전체 기간의 평균 농도, σ 는 각 휘발성유기화합물에 대한 전체 기간의 표준편차이다. 본 연구에서는 대상 자료수가 일반적으로 사용되는 쇼비네트 기준 표에 제시된 1,000개보다 많으므로 아래 식(2)와 같이 제시된 자료수(N)로 계산한 신뢰수준(p)에 해당하는 Z-score값을 기준 값으로 적용하였다(Kennedy and Neville, 1964; Lin and Sherman, 2007).

$$p = 1 - \left(\frac{1}{2N}\right) \quad (2)$$

본 연구에서의 대상 자료수(N)는 계통오차와 과실오차를 제거한 후의 자료수인 32,377개이므로 신뢰수준은 0.99999이고, 이에 대한 적용 가능한 Z-score 값은 3.99이므로, 이를 이상치 판별의 기준 값으로 적용하였다.

측정자료 중 전·후 시간에 비해 농도 변동 폭이 큰 자료를 제거하기 위해 순간변동에 대한 이차도함수를 도입하여 변동의 폭이 표준편차의 2배 이상이 되는 자료를 제거하였다. 순간 변동치(V_i)는 식(3)과 같이 계산하였다.

$$V_i = \left| \frac{C_{n-1} - 2C_n + C_{n+1}}{t_{n+1} - t_n} \right| \quad (3)$$

여기서 C는 각 휘발성유기화합물의 농도, t는 측정시간, n은 n번째 시간을 의미한다.

자료의 제거에 앞서, 실제 휘발성유기화합물의 배출 변동으로 인해 유발된 측정 자료의 순간변동과 우연오차에 의해 유발된 순간변동을 구분하는 것이 선행되어야 한다. 이를 위해 배출원별 특성을 고려하여 유사한 배출특성을 가지는 휘발성유기화합물을 분류하고, 해당 집단별로 같은 순간변동특성을 보이는 경우는 정상자료로 분류하고 해당 집단별 개별 순간변동특성을 보이는 경우 우연오차에 의해 유발된 순간변동으로 구분하여 삭제하였다. 배출원별 해당 휘발성유기화합물의 분류를 위해 Na et al. (2004)이 제시한 서울지역의 주요 휘발성유기화합물의 배출원별 화학조성 자료를 참고하였다. Na and Kim(2007)의 화학평형모델 결과에 따르면, 자동차 배기가스(52%), 유기용제 사용(26%), 휘발유 증발(15%)이 서울지역 대기 휘발성유기화합물의 주요 오염원으로 추정되며, 서울지역 휘발성유기화합물의 농도에 주로 영향을 미치는 오염원은 상기 3개의 오염원으로 총 93%의 기여를 하는 것으로 보고되었다. 따라서 위 3종류의 배출원의 화학조성 자료를 검토하여 자동차 배기가스에서는 에틸렌(ethylene), 아세틸렌(acetylene), 벤젠(benzene), 유기용제 사용에서는 톨루엔(toluene), 에틸벤젠(ethylbenzene), 메타 및 파라자일렌(m/p-xylene), 오르쏘자일렌(o-xylene), 휘발유 증발에서는 이소부탄(i-butane), 노르말부탄(n-butane), 이소펜탄(i-pentane), 노르말펜탄(n-pentane)을 배출원별 주요 화학성분으로 분류하였다. 자동차 배기가스의 화학조성에는 휘발유 증발의 주요 성분인 부탄 및 펜탄류와 유기용제의 주요 성분인 방향족 화합물이 모두 포함되어 있으나, 휘발유 증발(이소부탄, 노르말부탄, 이소펜탄, 노르말펜탄) 및 유기용제(톨루엔, 에틸벤젠, 메타 및 파라자일렌, 오르쏘자일렌)의 경우 해당 성분이 전체의 65% 이상을 차지하는 주된 구성성분이므로 이는 자동차 배기가스의 화학조성의 특성을 설명하기에는 부적절한 것으로 판단되어 각 해당 배출원을 설명하는 주요 화학성분으로 분류하였다. 따라서 자동차 배기가스를 설명할 수 있는 주요 화학성분은 휘발유 증발 및 유기용제의 주된 구성성분을 제외한 나머지 성분 중 높은 화학조성을 지니는 성분(에틸렌, 아세틸렌, 벤젠)으로 분류하였다.

3. 결과 및 토의

3.1 오차를 포함하는 자료의 검토

계통오차를 포함하는 자료를 검토하기 위해 55종의 휘발성유기화합물에 대한 시계열 그래프를 작성하였다. 55종 화학종에 대한 평균농도를 확인한 결과 상위농도를 나타내는 15종의 화학종이 전체 농도의 약 84%를 차지하고 있다. 따라서 이 후의 분석 결과는 비교적 고농도를 보이는 15종을 중심으로 제시하였다. 15종의 휘발성유기화합물의 원자료에 대한 시계열 그래프를 Fig. 1에 나타내었다. Fig. 1에 나타난 바와 같이 작성된 시계열 그래프를 통해 일부 월 자료에서 모든 화학종에 대해서 공통적으로 베이스라인이 들뜨거나 전체 시계열의 농도 수준에 비해 비정상적인 고농도 수준을 보이는 계통오차를 가지는 자료를 확인하였다. 해당 월의 항목별 하위 25% 평균값이 전체 평균값보다 큰 경우를 정량적으로 계통오차를 가지는 자료로 구분하여 해당 월의 자료를 삭제하였다. 이 과정을 통해 2004월 3월, 2005월 10월과 11월, 2007년 2월의 자료를 삭제하였다.

다음으로 과실오차를 포함하는 자료가 있는지 여부를 검토하였다. 앞서 언급한 바와 같이 55종의 휘발성유기화합물의 농도가 모두 0의 값을 가지는 자료를 검색하여 삭제하였다. 이 과정에서 총 814건의 과실오차를 포함하는 자료가 삭제되었다. 계통오차 및 과실오차를 포함하는 자료의 처리 과정에서 원자료의 약 9.5% 정도가 제거되었다.

계통오차와 과실오차를 포함하는 자료를 제거한 후 우연오차를 포함하는 자료인 이상값과 과다순간 변동치를 검토하였다. 앞서 언급한 바와 같이 이상값을 판단하기 위한 기준 값은 전체 자료의 평균값 및 표준편차와 해당 시간 자료의 측정값으로 계산하였다. 이 기준 값이 쇼비네트 기준(3.99)보다 클 경우 해당 시간 자료를 삭제하였다. 이상값 자료의 제거 과정에서 원자료의 0.6%가 추가로 제거되었다. Fig. 2에 상위농도 15종에 대해 이상값을 포함하는 자료의 제거 전·후의 시계열 자료를 제시하였다.

이상값 자료를 제거한 후의 자료를 살펴본 결과 여전히 농도 값이 급격히 증가 혹은 감소하는 자료들이 존재하였다. 이러한 과다 변동치는 순간변동치에 대한 기준 값을 적용하여 정도관리를 수행하였

다. 앞에서 설명한 바와 같이 과다 변동치 중 동일한 배출원에서 배출되는 특성을 가지는 화학종 간에 동일한 과다 변동 특성을 보이는 자료는 오차에서 유발된 것이 아니라 주변의 배출량의 변동에 의해서 유발된 것이므로 이러한 자료는 정상자료로 간주하였다. 과다 변동치 자료 중 주변 배출량 변동에 의해 변동한 것으로 추정되는 자료는 63건이었다. 앞에서 언급한 바와 같이 서울지역의 대기 중 휘발성유기화합물의 주요 배출원으로 추정되는 3종류의 배출원 특성을 대표하는 주된 화학종들에 대한 순간 변동 특성을 Fig. 3에 나타내었다. 각 배출원별 대상 화학종의 농도 변동이 크게 나타나면서 해당 배출원의 다른 대표적인 화학종과 상이한 변동특성을 보이는 경우 자료가 삭제되는 것을 알 수 있다.

변동 폭이 큰 자료의 처리 과정으로 원자료에서 추가적으로 7.3% 정도가 제거되어, 전체 정도관리 과정에서 약 17.3%의 자료가 제거되었다. 상위농도 15종의 휘발성유기화합물의 농도 원자료 및 각 정도관리 과정별 농도자료를 Table 1에 제시하였다. 원자료에서 계통오차 및 우연오차를 제거한 이후에 각 화학종의 농도가 원자료에 비해 최소 7.9%(아세틸렌)에서 33.8%(메타 및 파라자일렌) 정도 감소하였다. 이상값의 제거 과정에서는 원자료에 비해 농도 수준이 1.7%(벤젠)에서 9.5%(오르쏘자일렌) 감소하였고, 과다 변동치 제거 과정에서는 약 1.6%(벤젠)에서 8.3%(2-메틸펜탄) 정도 농도가 감소하였다. 정도관리 단계별 농도 변동을 살펴본 결과 계통오차 및 우연오차를 제어하는 것이 휘발성유기화합물의 정도관리에 있어서 가장 중요한 과정인 것으로 판단된다. 정도관리 수행 과정별 휘발성유기화합물의 농도를 살펴본 결과 원자료에서 계통오차와 우연오차를 제거한 이후에는 각 화학종에 대한 농도 순위에는 변화가 거의 없는 것을 알 수 있어, 이 또한 계통오차 및 우연오차의 제거 과정을 중요성을 보여주고 있다. 또한, 단계별 정도관리 과정을 통해 오차를 가지는 자료들이 제거되면서 순차적으로 화학종별 표준편차가 감소하여, 원자료의 경우 상위농도 15종에 대해서 94.7-548.0%였던 상대표준편차(RSD, Relative Standard Deviation)가 63.4-125.8%로 감소하였다. 일반적으로 통계처리 과정에서 자료의 수가 많은 경우 이는 정규분포를 가지는 것으로 가

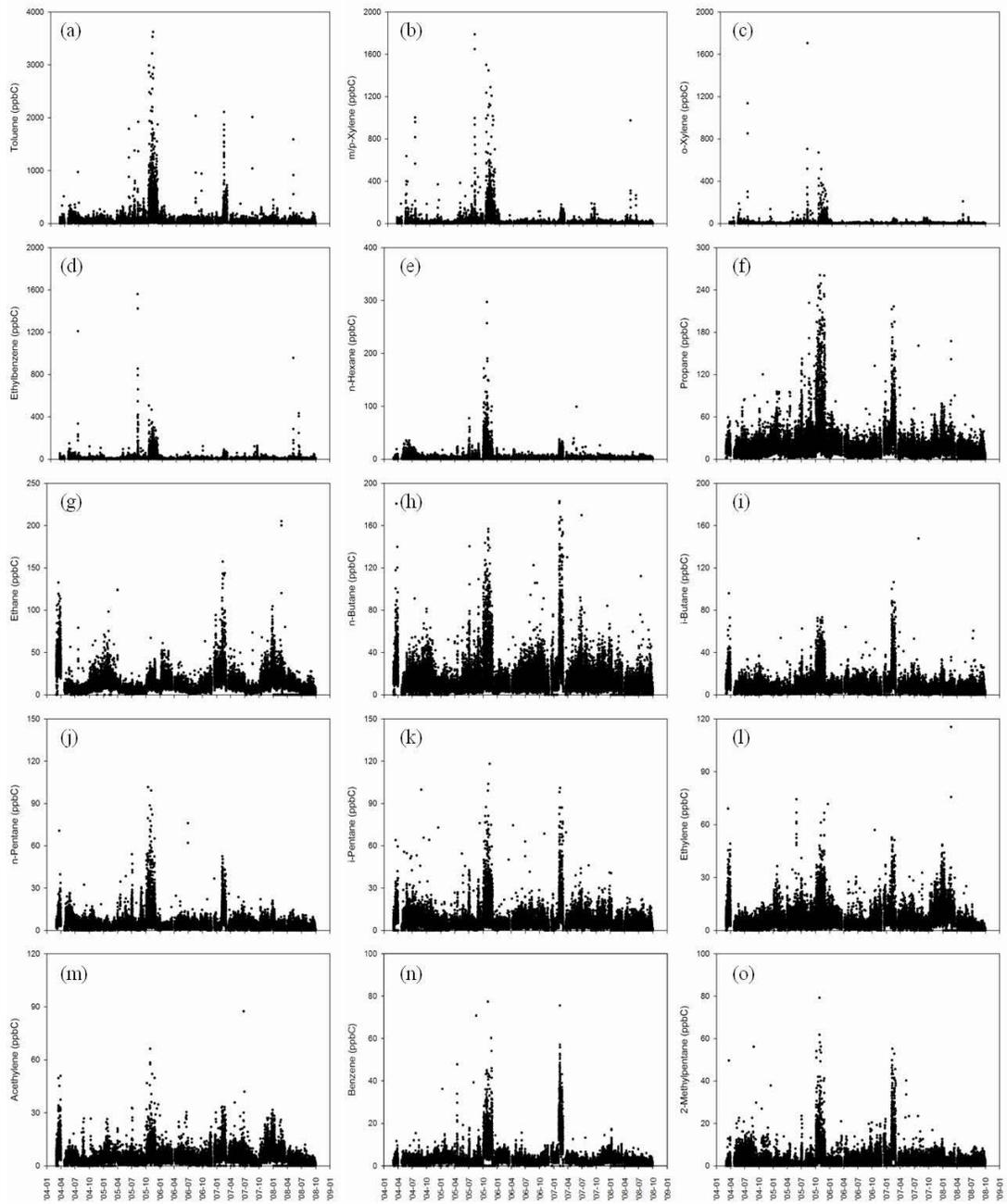


Fig. 1. Temporal variation of 15 highest VOCs concentration (raw data): (a) toluene, (b) m/p-xylene, (c) o-xylene, (d) ethylbenzene, (e) n-hexane, (f) propane, (g) ethane, (h) n-butane, (i) i-butane, (j) n-pentane, (k) i-pentane, (l) ethylene, (m) acetylene, (n) benzene, and (o) 2-methylpentane.

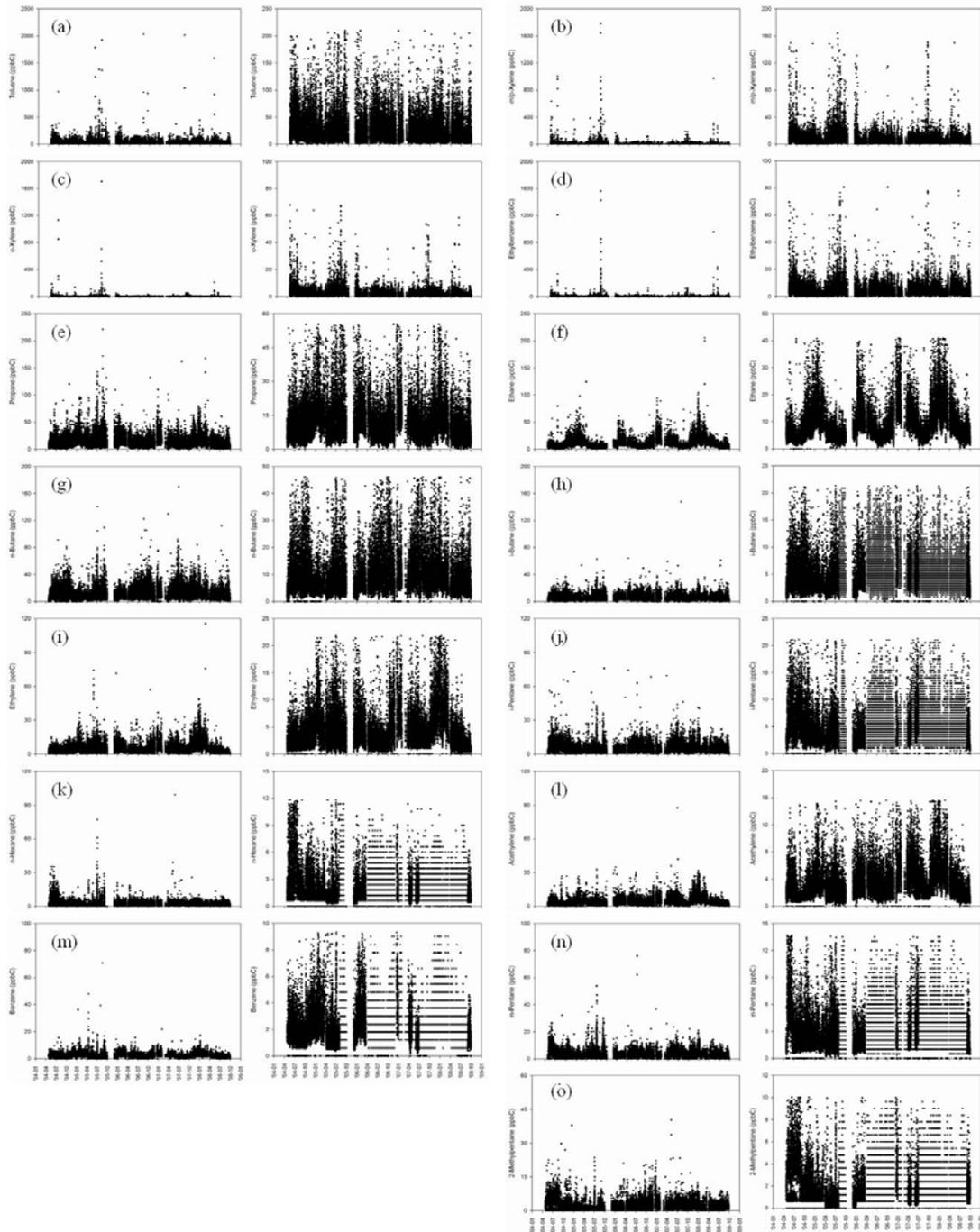


Fig. 2. Time series plots of the concentrations before (left) and after (right) removing outlier of 15 highest VOCs: (a) toluene, (b) m/p-xylene, (c) o-xylene, (d) ethylbenzene, (e) propane, (f) ethane, (g) n-butane, (h) i-butane, (i) ethylene, (j) i-pentane, (k) n-hexane, (l) acetylene, (m) benzene, (n) n-pentane, and (o) 2-methylpentane.

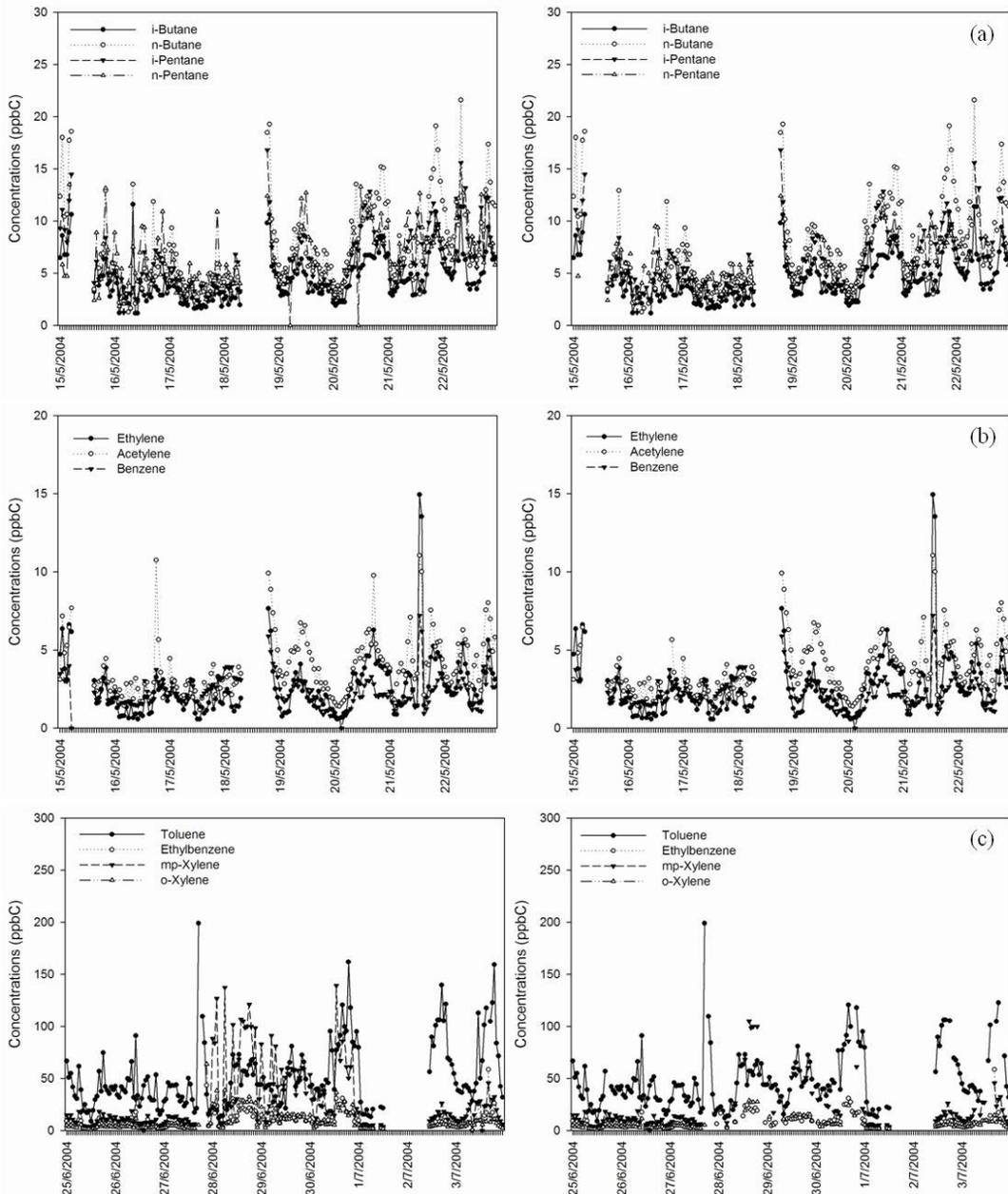


Fig. 3. Time series plots of the concentrations before (left) and after (right) removing the data with high instant variation of 11 VOCs representing major emission sources: (a) gasoline vapor, (b) vehicle exhaust, and (c) solvent usage.

정한다(Wilks, 2006). 그러나 환경 측정 자료의 경우 여러 가지 외부적인 요인의 영향을 받아 자료의 변동이 생기기 때문에 정규분포를 띄지 못하고 한쪽

으로 치우치는 분포 특성을 가진다(Wilks, 2006). 그럼에도 불구하고 대부분의 정상적인 자료는 평균으로부터 일정 정도의 범위 내에서 존재하게 되며, 이

Table 1. Statistical summary of the concentrations for 15 VOCs between 2004 and 2008 during stepwise QA/QC. (unit : ppbC)

Species	Raw data ¹⁾	QA/QC Step 1 ²⁾	QA/QC Step 2 ³⁾	QA/QC Step 3 ⁴⁾
Toluene	43.5 ± 127.1	29.8 ± 45.0 (68.6)	27.9 ± 27.4 (64.1)	25.7 ± 24.0 (59.2)
Propane	15.5 ± 17.9	13.3 ± 10.5 (85.8)	12.8 ± 8.7 (82.6)	11.9 ± 7.6 (77.0)
n-Butane	12.2 ± 13.1	10.6 ± 8.9 (86.9)	10.3 ± 7.6 (83.9)	9.6 ± 6.8 (78.8)
Ethane	10.6 ± 10.3	9.7 ± 7.8 (91.2)	9.3 ± 6.5 (87.8)	8.6 ± 5.6 (81.6)
m/p-Xylene	12.5 ± 55.1	8.3 ± 39.7 (66.2)	7.2 ± 10.1 (57.7)	6.5 ± 8.2 (52.2)
i-Butane	6.1 ± 6.6	5.2 ± 4.1 (84.9)	5.0 ± 3.5 (82.3)	4.8 ± 3.2 (77.6)
i-Pentane	5.7 ± 6.3	4.9 ± 4.1 (86.7)	4.8 ± 3.4 (83.8)	4.5 ± 3.2 (79.8)
Ethylene	5.1 ± 5.3	4.7 ± 4.3 (91.8)	4.4 ± 3.6 (87.8)	4.2 ± 3.3 (82.5)
Ethylbenzene	6.5 ± 22.6	4.8 ± 19.3 (73.7)	4.2 ± 5.0 (65.0)	3.9 ± 4.1 (59.7)
Acetylene	3.9 ± 3.7	3.6 ± 3.0 (92.1)	3.5 ± 2.5 (88.5)	3.3 ± 2.3 (84.1)
n-Pentane	3.7 ± 4.7	3.1 ± 2.7 (82.5)	2.9 ± 2.2 (79.0)	2.8 ± 2.0 (75.1)
Benzene	2.9 ± 3.8	2.3 ± 1.7 (80.8)	2.3 ± 1.5 (79.1)	2.2 ± 1.5 (77.5)
o-Xylene	3.7 ± 20.3	2.7 ± 18.4 (72.0)	2.3 ± 3.3 (62.5)	2.1 ± 2.7 (57.2)
n-Hexane	2.6 ± 6.3	2.0 ± 2.5 (74.3)	1.8 ± 1.8 (68.5)	1.6 ± 1.5 (61.9)
2-Methylpentane	2.2 ± 3.3	1.9 ± 2.0 (84.5)	1.8 ± 1.7 (80.2)	1.6 ± 1.5 (71.9)

- 1) Numbers are mean ± standard deviation
 - 2) Data after removing systematic error and erratic error
 - 3) Data after removing outlier
 - 4) Data after removing the data with high instant variation
- The data in parentheses is the fraction in percent compared to the number of raw data.

는 상대표준편차가 일정 범위를 가진다는 것을 의미한다. 물론 어느 정도의 범위가 정상적인 범위인가에 대한 절대적인 기준은 없지만, 본 연구에서 보인 상대표준편차의 감소는 정도관리 과정을 통해 오차를 포함하는 자료들이 대부분 처리되어 나타난 결과로 판단된다.

3.2 주성분 분석을 통한 정도관리 결과 평가

앞서 단계별 정도관리 과정과 정도관리 결과를 제시하고, 정도관리의 성공적인 수행 여부를 상대표준편차의 감소 정도로 판단하였다. 그러나 상대표준편차의 감소만으로 자료의 정도관리의 적절성 여부를 판단할 수 없다. 대기오염물질의 경우 대부분 배

출원에서의 오염물질 배출량에 따라 대기 중의 농도 수준이 결정되고 주된 배출원의 특성에 따라 대기 중의 농도 특성도 결정되어진다. 만약 정도관리 과정을 통해 오차를 가지는 자료가 만족할 만한 수준으로 처리되었다면, 정도관리를 통해 얻어진 최종 농도 자료는 대기 중의 휘발성유기화합물의 배출 특성을 잘 설명할 것이라 판단된다. 따라서 본 연구에서는 휘발성유기화합물에 대한 정도관리 결과를 평가하기 위해서 주성분 분석 결과를 비교하였다. 주성분 분석은 다변량으로 이루어진 자료에서 전체 자료의 특성을 설명하는 특징적인 변수를 찾아내는 분석기법이다(Kang, 2005). 주성분 분석으로 자료가 가지는 전체 변수를 자료 전체의 변동 중의 상당 부분을 설명할 수 있는 이 보다 더 적은 변수의 집단으로 축소하여 전체 자료에서 쉽게 찾을 수 없었던 자료 간의 관계들을 찾아낼 수 있다. 따라서 본 연구에서는 상위 농도 15종의 휘발성유기화합물의 농도를 대상으로 본 연구에서 제안한 정도관리 과정

을 거치기 전의 자료에 대해 주성분 분석을 수행하여 추출된 주성분, 정도관리를 거친 자료에 대한 주성분 분석 결과 (Shin et al., 2011)를 비교하여, 기존의 연구에서 제시하고 있는 휘발성유기화합물의 주된 배출원으로 분류되는지를 확인하여 자료의 정도관리 적정성 여부를 평가하였다.

주성분 분석을 수행하기 위해 SPSS 15.0 버전을 사용하였다. 먼저 주성분 분석을 수행하여 각각의 변수를 각각의 주성분으로 분류를 한 후 각각의 주성분으로 분류된 변수들이 해당 요인에 확실하게 귀속되는지를 확인하기 위해 신뢰성 분석(reliability analysis)을 추가적으로 수행하였다. 추출된 주성분 분석결과의 적절성을 검토하기 위해 KMO(Kaiser-Meyer-Olkin) 검정 및 바틀렛(Bartlett) 검정결과를 확인하였다. KMO 검정값은 전체 변수가 요인분석에 적합한지를 판별해주는 기준치로, 이 값이 0.6 이상이어야 변수들의 상관관계가 통계적으로 유의하다고 볼 수 있다. 또한 바틀렛 검정으로는 모집단의

Table 2. The result of principal components analysis.

Species	Raw data			QA/QC data ⁴⁾		
	PC1 ¹⁾	PC2 ²⁾	PC3 ³⁾	PC1	PC2	PC3
n-Hexane	0.85	0.10	0.28	0.70	0.13	0.33
2-Methylpentane	0.82	0.34	0.14	0.77	0.10	0.23
n-Pentane	0.79	0.46	0.18	0.72	0.33	0.33
Toluene	0.76	0.07	0.41	0.45	0.20	0.67
i-Pentane	0.74	0.50	0.10	0.87	0.18	0.25
Benzene	0.61	0.53	0.14	0.19	0.77	0.15
Ethane	0.03	0.88	0.00	0.06	0.90	-0.10
Ethylene	0.26	0.84	0.11	0.17	0.86	0.12
Acetylene	0.31	0.79	0.09	0.31	0.79	0.11
i-Butane	0.58	0.69	0.07	0.78	0.36	0.10
n-Butane	0.59	0.66	0.06	0.82	0.28	0.10
Propane	0.60	0.62	0.18	0.37	0.75	0.13
Ethylbenzene	0.08	0.07	0.96	0.31	0.07	0.87
m/p-Xylene	0.24	0.07	0.94	0.15	0.06	0.95
o-Xylene	0.27	0.09	0.90	0.19	0.06	0.93
% of Variance	56.4	17.0	7.8	48.9	17.9	9.8

1) First principal component
 2) Second principal component
 3) Third principal component
 4) Source: Shin et al. (2011)
 The data in bold is the significant for each principal component.

상관행렬을 검토하고 상관행렬에 요인의 공통성이 내포되어 있는지를 판단하여, 상관계수의 비율이 높은 경우에만 분석결과를 신뢰하였다(Kang, 2005). 정도관리를 거치기 전의 자료(원자료)와 정도관리를 한 최종 농도 자료를 이용하여 각각 주성분 분석을 수행한 결과를 Table 2에 나타내었다.

원자료에 대한 주성분 분석을 수행한 후 각 요인에 대한 고유치(Eigenvalue)를 확인하였다. 고유치가 크다는 것은 해당 요인이 변수들의 분산을 잘 설명하는 것을 의미하고, 일반적으로 고유치가 1 이상인 요인을 중요한 요인으로 간주한다(Kang, 2005). 원자료에 대한 주성분 분석에서는 고유치 1 이상인 요인이 3개 추출되었고 이를 15종의 상위농도 휘발성유기화합물에 대한 주성분으로 고려하였다. 주성분 분석에 대한 KMO 검정값은 0.9로 변수들 간의 상관관계가 통계적으로 유의한 것으로 나타났고, 바틀렛 검정 결과에서도 변수들 간의 상관관계가 있는 것으로 나타났다.

첫 번째 주성분(주성분 1)은 노르말펜탄, 이소펜탄, 2-메틸펜탄, 노르말헥산, 톨루엔, 벤젠의 6종으로 분류되었고, 이 성분이 전체 자료 변동의 56.4%를 설명하는 것으로 분석되었다. 그러나 주성분 1에 대한 신뢰성 분석을 수행한 결과 크론바하 알파값이 0.3으로 나타났다. 크론바하 알파값은 해당 요인내의 각 변수들의 일관성이나 동질성 정도를 측정하는 것으로 변수들 간의 상관관계를 통해 평가되는 값이다(Kang, 2005). 내적인 일관성을 보증할 수 있는 기준 값은 크론바하 알파값 0.5 이하이므로 주성분 1 내의 각 변수들이 해당 요인에 귀속되지 않는 것으로 나타났다. 두 번째 주성분(주성분 2)은 에탄, 프로판, 에틸렌, 아세틸렌, 노르말부탄, 이소부탄의 6종으로 분류되었고, 이 성분은 전체 자료 변동의 17.0%를 설명하고 있다. 세 번째 주성분(주성분 3)의 경우는 에틸벤젠, 메타 및 파라자일렌, 오르쏘자일렌의 3종으로 분류되었고, 전체 자료 변동의 7.8%를 설명하고 있다. 주성분 2와 주성분 3은 크론바하 알파값이 각각 0.9, 0.8로 변수들 간의 내적인 일관성이 보증되는 것으로 나타났다. 주성분 1은 변수들 간의 내적인 상관관계가 없으므로 제외하고, 주성분 2와 주성분 3의 결과를 Na et al.(2004)의 배출원별 화학조성과 비교하였다. 주성분 2의 에틸렌과 아세틸렌은 자동차 배기가스의 특징적인 성분으로 구분

할 수 있다. 그러나, 에탄과 프로판은 자동차 배기가스에도 포함되어 있으나 천연가스나 액화석유가스(LPG, Liquefied Petroleum Gas)의 주된 성분이고, 노르말부탄과 이소부탄은 자동차 배기가스뿐만 아니라 휘발유 증발의 주요 성분이기도 하므로, 주성분 2의 경우 여러 배출원의 배출특성이 혼합되어 있어 특정 배출원의 배출특성을 설명하는 것으로 보기 어렵다. 주성분 3의 에틸벤젠, 메타 및 파라자일렌, 오르쏘자일렌은 유기용제 사용 시 주로 배출되는 화학성분으로 구분될 수 있으나, 유기용제 사용 시 가장 높은 농도로 배출되는 톨루엔과 같은 성분으로 분류되지 않았기 때문에 이 또한 유기용제 사용의 특징적인 배출특성을 설명하는 것으로 볼 수 없다. 원자료에 대한 주성분 분석결과와 결과물인 주성분 1, 2, 3 모두 특정 배출원에 대한 배출특성을 설명하고 있지 못하다. 이는 원자료가 포함하고 있는 많은 오차 요인에 의한 결과로 판단된다.

다음으로는 정도관리를 수행한 자료를 이용한 주성분 분석의 결과를 살펴보고자 한다. 자세한 주성분 분석 방법과 결과는 Shin et al. (2011)에 제시하였다. 정도관리를 수행한 자료의 경우에도 3가지의 주성분으로 구분되었고, 주성분 1은 노르말펜탄, 이소펜탄, 2-메틸펜탄, 노르말헥산, 노르말부탄, 이소부탄(6종), 주성분 2는 에탄, 프로판, 에틸렌, 아세틸렌, 벤젠(5종), 주성분 3의 경우는 톨루엔, 에틸벤젠, 메타 및 파라자일렌, 오르쏘자일렌(4종)으로 분류되었다. 주성분 1에 나타난 부탄류, 펜탄류, 노르말헥산 모두 휘발유 증발의 화학조성 최상위를 차지하는 화학종들로 주성분 1은 휘발유 증발의 주요 성분들로 추출되었다. 주성분 2의 에틸렌, 아세틸렌, 벤젠은 자동차 배기가스의 특징적인 성분으로 구분할 수 있다. 주성분 2의 에탄과 프로판의 경우 앞서도 언급한 것과 같이 자동차 배기가스의 일부 성분이자 천연가스나 액화석유가스의 성분으로 구분될 수 있다. 그런데, 에탄과 프로판의 경우 원자료 및 정도관리를 수행한 자료 모두에서 에틸렌, 아세틸렌 등과 같이 추출되는 것으로 보아 대기 중에 존재하는 에탄이나 프로판의 경우 자동차 배기가스에 의한 배출에 더 크게 영향을 받거나, 혹은 난방 등에 의한 연소와 자동차 배기가스에 의한 배출이 주성분 분석으로 명확히 구분되지 않는 것으로 판단된다. 주성분 분석의 추출 결과에 일부 불확실성이 존재

하긴 하지만 주성분 2의 경우 자동차 배기가스의 특정 성분인 벤젠의 포함으로 자동차 배기가스로 구분되는 것으로 추정하였다. 주성분 3의 톨루엔, 에틸벤젠, 메타 및 파라자일렌, 오르쏘자일렌은 유기용제 사용 시 주로 배출되는 화학성분으로 구분될 수 있다. 원자료를 이용한 주성분 분석결과에서 추출된 주성분 3이 톨루엔을 포함하고 있지 않아 유기용제 사용으로 인한 배출로 구분할 수 없었으나, 정도관리를 수행한 자료의 주성분 분석결과에서 유기용제 사용 시 가장 높은 농도로 배출되는 톨루엔이 주성분 3의 변수로 포함되어 이는 명확하게 유기용제 사용의 특징적인 배출특성을 설명하는 것으로 판단할 수 있다.

원자료를 이용한 주성분 분석결과가 모두 특정 배출원에 대한 배출특성을 논리적으로 설명하고 있지 못한 반면, 정도관리를 수행한 자료의 경우 대기 중 휘발성유기화합물의 특성을 설명하는 요인으로 휘발유 증발, 자동차 배기가스, 유기용제 사용을 명확히 분류하고 있다. 정도관리를 수행한 자료를 사용하여 주성분 분석을 수행한 결과를 Na and Kim(2007)의 결과와 비교하면 휘발성유기화합물의 주요 배출원을 위 3종류의 배출원으로 분류하는 공통적인 결과를 보이고 있다. 이는 주성분 분석에 사용된 자료의 정확도가 원자료에 비해 상승하였음을 시사하는 결과이다. 따라서 본 연구에서 제시한 정도관리 절차는 서울시의 대기 중 휘발성유기화합물의 시간별 농도 자료에 대한 정도관리 절차로써 적절한 것으로 판단된다.

3.3 미국 환경보호국의 정도관리 절차 검토

미국 환경보호국에서는 광화학측정망에서 생산되는 휘발성유기화합물의 자료 정도관리를 위해 VOCdat이라는 응용프로그램을 사용하고 있다. 이 프로그램에서는 10종의 상위농도 화학종에 대한 최

소, 최고기준 적용 및 오차를 가지는 자료의 검출을 위해 성분들 간의 상호 관계성의 기준을 적용하고 있다(Hafner and Prouty, 2004). 성분들 간의 상호 관계성은 배출원의 특성과 각 화학종의 대기 중에서의 체류시간 등으로 인한 대기 중 존재 특성 등을 고려한 것으로 7가지의 기준이 있다. 또한 냉각트랩의 이상 여부를 판단하기 위한 기준을 고려하여 총 8가지 기준으로 오차를 가지는 자료를 검출하고 있다. 따라서 본 연구에서의 위의 8가지 기준을 서울의 휘발성유기화합물 자료에 적용할 수 있을지 검토하기 위해, 정도관리를 수행한 자료에 8가지 기준을 적용하여 기준 위배율을 검토하여 Table 3에 나타내었다.

Table 3에 보이는 바와 같이 에탄과 프로판, 2-메틸펜탄과 3-메틸펜탄, 에탄과 에틸렌의 농도 대소 관계 위배율이 각각 23.7%, 7.0%, 19.9%로 상당히 높게 나타났고, 전체 자료 중 8가지의 기준을 하나라도 위배하는 경우는 48.2%로 나타났다. 정도관리를 수행한 자료이지만 측정 자료가 가지는 허용되는 오차, 즉 측정 장비 및 분석 장비가 태생적으로 가지고 있는 오차는 가지고 있기 때문에 이를 고려해서 각 기준에 대해 25% 완화한 기준을 적용해서 다시 분석을 수행하였다. 완화한 기준을 적용한 결과 3종의 농도 대소 관계 위배율이 각각 23.7%에서 11.3%, 19.9%에서 16.3%, 7.0%에서 3.6%로 감소한 하였으나, 여전히 전체 자료의 31.5%가 해당 기준을 하나 이상 위배하는 것으로 나타났다. 에탄은 주로 천연가스에서 배출되고 프로판의 경우 주로 LPG에서 배출되는데, 대기 중 이 두 화학종의 농도 대소 관계는 각 연료의 사용량 및 이에 따른 배출량에 의존하게 된다. 또한 에틸렌의 경우 자동차 배기가스의 성분이므로 대기 중 휘발성유기화합물에 미치는 자동차의 기여도 등에 따라 에탄과의 농도 대소 관계가 결정될 것으로 보인다. 따라서 앞서도 연

Table 3. Rejection ratio of US EPA criteria.

	Ethylene >Ethane	Propylene >Propane	n-Pentane >i-Pentane	o-Xylene >m/p-Xylene	Benzene >Toluene	3-Methylpentane >2-Methylpentane	Ethane >Propane	Ethane<2ppbC& Benzene>2ppbC	Total
Case1 ¹⁾	7.0	0.0	4.6	0.2	0.6	19.9	23.7	0.2	48.2
Case2 ²⁾	3.6	-	1.9	-	-	16.3	11.3	-	31.5

1) Case for applying US EPA criteria
 2) Case for applying 25% relieved US EPA criteria

급한 바와 같이 미국 환경보호국에서 제시한 기준은 해당 국가의 배출원 특성이 고려된 기준이므로, 우리나라에 적용하기 위해서는 이들 사항에 대한 평가가 선행되어야 할 것이다.

4. 요약 및 결론

본 연구에서는 광화학측정망에서 측정된 휘발성 유기화합물 농도자료에 대한 정도관리 방법을 제시하고 제안된 방법의 적절성 여부를 평가하였다. 이를 위해 2005년부터 2008년까지 서울시 불광동 측정소에서 측정된 55종의 휘발성유기화합물에 대한 시간별 농도값을 사용하였다. 정도관리 방법으로 세종류의 오차 개념을 도입하여 계통오차(치우친 자료), 과실오차(결측치 자료), 우연오차(이상값 자료, 과다 변동치 자료)를 포함하는 자료를 삭제하였다. 이 중 과다 변동치 자료 구분 시에는 휘발유 증발, 자동차 배기가스, 유기용제의 사용 등 휘발성유기화합물의 주된 배출원의 배출량 변동에 의해 유발된 자료는 정상자료로 구분하였다. 전체 정도관리 과정에서 원자료로부터 약 17.4%의 자료가 제거되었고, 이 중 계통오차 및 과실오차를 포함하는 자료의 제거과정(9.5% 제거)에서 각 화학종의 농도가 원자료에 비해 최소 7.9%(아세틸렌)에서 최대 33.8%(메타 및 파라자일렌) 정도 감소하여 이 과정이 휘발성유기화합물의 정도관리에 있어서 가장 중요한 것으로 판단된다.

정도관리 방법의 적절성을 상대표준편차의 변동 및 주성분 분석 결과의 타당성으로 검토한 결과, 전체 정도관리 과정을 통해 상위농도 15종에 대한 상대표준편차가 63.4-125.8%로 감소하여 오차를 포함하는 자료들이 대부분 처리된 것으로 판단된다. 또한, 주성분 분석 결과 원자료를 이용한 주성분 분석 결과는 모두 특정 배출원에 대한 배출특성을 논리적으로 설명하고 있지 못한 반면 정도관리를 수행한 자료의 경우 3가지의 주성분이 각각 휘발유 증발, 자동차 배기가스, 유기용제 사용 시 주로 배출되는 화학성분으로 구분되어 기존 연구에서 제시한 휘발성유기화합물의 주요 배출원과 공통적인 결과를 보이고 있다. 이는 주성분 분석에 사용된 자료의 정확도가 원자료에 비해 상승하였기 때문에 배출원

별 배출특성을 잘 설명하고 있는 것으로 판단되며, 본 연구에서 제시한 정도관리 절차는 서울시의 대기 중 휘발성유기화합물의 시간별 농도 자료에 대한 정도관리 절차로서 적절한 것으로 판단된다.

또한, 미국 환경보호국에서 적용하고 있는 VOCDat이라는 응용프로그램을 우리나라의 휘발성 유기화합물의 정도관리에 적용할 수 있는지 여부를 검토한 결과 VOCDat에서 적용하는 정도관리 기준은 해당 국가의 배출원 특성이 고려된 기준이므로, 우리나라에 적용하기 위해서는 선행연구가 필요한 것으로 판단된다. 향후 우리나라에서도 휘발성유기화합물의 배출특성이 파악이 된 후에는 이와 같은 화학종별 농도 대소 관계를 이용한 정도관리 기준을 추가하여 수행하는 것을 검토할 필요가 있을 것이라 생각한다.

감사의 글

본 연구는 2010년도 기상연구 및 개발 과제 (RACS_2010-3006)의 지원을 받아 수행된 연구입니다.

참고 문헌

Choi, E., Heo, J.B., and Yi, S.M. (2010). Apportioning and locating nonmethane hydrocarbon sources to a background site in Korea, *Environmental Science and Technology*, 44, 5849-5854.

Guo, H., So, K.L., Simpson, I.J., Barletta, B., Meinardi, S., and Blake, D.R. (2007). C1-C8 VOC in the atmosphere of Hong Kong. *Atmospheric Environment*, 41, 1456-1457.

Hafner, H.R., and Prouty, J.D. (2004). *VOCdat user's guide*, STI-902620-2015-UG, Office of Air Quality Planning and Standards, U.S. Environmental Protection Agency, Research Triangle Park, NC.

Kang, B.S. (2005). *Multivariate Statistics using Statistical Package for Social Science (SPSS)*, Hankyung Press, pp. 369-421.

Kennedy, J.B., and Neville, A. (1964). *Basic Statistical*

- Methods for Engineering and Scientists*, International Textbook Co., Scranton, PA.
- Kim, J.H. and Kim, Y.P. (2003). The daily ozone concentrations at Gwanak and city hall: Measurement data between 1996 and 2000 (in Korean). *Journal of Korean Society for Atmospheric Environment*, 19, 611-619.
- KMOE (Ministry of Environment, Korea). (2009). Guideline for the Installation and the Operation of National Air Quality Monitoring Station (in Korean). (http://www.me.go.kr/kor/info/info_view.jsp?gubun=3&code=A30102&inpymd=20090427154942) (accessed March 2011)
- KMOE (Ministry of Environment, Korea). (2010). Annual report of air quality in Korea 2009 (in Korean), 11-1480000-000532-10, National Institute of Environmental Research, Environmental Research Complex, Incheon.
- Lee, S., Ghim, Y.S., Kim, Y.P., and Kim, J.Y. (2006). Estimation of the seasonal variation of particulate nitrate and sensitivity to the emission changes in the greater Seoul area, *Atmospheric Environment*, 40, 3724-3736.
- Lin, L., and Sherman, P.D. (2007). Cleaning data the Chauvenet way, *proc. SouthEast SAS Users Group 2007*, SA11. (<http://analytics.ncsu.edu/sesug/2007/SA11.pdf>) (accessed March 2011)
- Na, K., Kim, Y.P., Moon, I., and Moon, K.C. (2004). Chemical composition of major VOC emission sources in the Seoul atmosphere, *Chemosphere*, 55, 585-594.
- Na, K., and Kim, Y.P. (2007). Chemical mass balance receptor model applied to ambient C2-C9 VOC concentration in Seoul, Korea: Effect of chemical reaction losses, *Atmospheric Environment*, 41, 6715-6728.
- NIER (2009). Study on optimum operating strategy of super site for air monitoring and improvement of data utilizing method (in Korean). 2009-254, National Institute of Environmental Research, Environmental Research Complex, Incheon.
- Park, J.Y., and Kim, Y.P. (2002). On the optimum ozone control strategy in Seoul: Case studies using OZIPR (in Korean). *Journal of Korean Society for Atmospheric Environment*, 18, 427-433.
- Shin, H.J., Kim, J.C., and Kim, Y.P. (2011). Temporal variation of volatile organic compounds and their major emission source in Seoul, Korea. (in preparation).
- Wilks, D.S. (2006). *Statistical methods in the atmospheric science*, 2nd Ed., Elsevier Academic Press, pp. 88-95.