

## 휘발성유기화합물(VOCs)의 통계적 정도관리와 배출원 평가

대기측정관리팀

전은미 · 조현석 · 김영준 · 권은한 · 서광석 · 권명희 · 안미진 · 최용석 · 유승성 · 어수미

### **Statistical Quality Assurance and Quality Control Methods for Volatile Organic Compounds and their Major Emission Sources**

*Atmospheric Measurement and Management Team*

**Eun-mi Jeon, Hyun-seok Cho, Young-jun Kim,  
Eun-han Kwon, Kwang-suk Seo, Myung-hee Gwon, Mi-jin Ahn,  
Yong-suk Choi, Seung-sung Yoo and Soo-mi Eo**

#### **Abstract**

The purpose of this study is was to evaluate the applicability of statistical quality control to the ozone precursor monitoring data and to perform source evaluation using the quality control data. The statistical quality control was applied to step by step, random error, systematic error, outlier removal, and instantaneous change removal. Relative standard deviation was decreased in during the outlier removal step, and it was similar or even increased but was comparable or greater when the instantaneous change value was removed. As observed from the results of a principal component analysis (PCA), the raw data did not explain the emission characteristics. However, after removing the outlier data and the instantaneous fluctuation value, the data explained the emission characteristics well. Further, in case of managing to the instantaneous fluctuation value, when the average instantaneous fluctuation value is reduced by 8%, it is supposed that the quality control of the outlier removal is considered appropriate.

As a result of a PCA to estimate qualitative emission volatile organic compound sources of VOCs, four factors were obtained : 1) solvents usage 1(toluene, and ethylbenzene, etc.), 2) gasoline evaporation factor, 3) vehicle exhaust emissions, and 4) solvent usage 2(hexane, etc). Principal component analysis, however, is a qualitative source estimation method, quantitative contribution evaluation by statistical methods such as PMF(positive matrix factorization) and APCS(absolute principal component analysis) will contribute to the establishment of atmospheric policies for ozone reduction and ultrafine dust reduction in the Seoul area.

**Key words :** Volatile organic compounds, Principal component analysis, Quality assurance and quality control(QA/QC), Statistical error analysis

## 서 론

최근 서울 대기환경은 관리가 까다로운 오존, 미세먼지 등 이차대기오염물질이 문제가 되고 있다. 이차 대기오염물질은 생성과 소멸 과정이 다양하며 상호 밀접하게 연관되어 있어, 선진국은 개별오염물질 관리에서 통합관리하기로 방향을 전환하고 있다. 특히 서울의 미세먼지, 오존을 효과적으로 통합관리를 위해서는 VOCs(volatile organic compounds, 휘발성유기화합물)에 대한 관리가 강화될 필요가 있다고 한다(1).

VOCs는 광화학 반응을 통해 오존과 미세먼지 생성에 기여하며, 특정대기유해물질이자 악취의 원인물질로서, 상온, 상압에서 기체 상태로 존재하는 모든 유기물질을 총칭한다. 대기환경보전법상에는 VOCs 배출시설에서 배출되는 37종 규제물질과 그 외 배출시설에서 배출되는 1기압 250℃ 이하에서 최소 비등점을 가지는 유기화합물로 정의하고 있다(1).

VOCs는 초미세먼지 주성분인 이차유기물질을 생성한다. 초미세먼지는 대부분 이차생성물질이며, 이차생성유기물질과 이차생성유기물질로 나누어질 수 있다. 2016년 5월~6월 한미 협력 국내 대기질 공동조사(KORUS) 연구결과에 의하면, 미세먼지 오염의 4분의 3 이상이 2차생성에 의한 것이며, 특히 유기물이 가장 많은 것으로 나타났다. 그 중 포름알데히드는 VOCs 광분해 과정에서 발생한 물질이며, 톨루엔 및 방향족 화합물이 포름알데히드 화학적 형성에 주원인으로 보고되었다(2). 또한 삼차원 화학이동모델로 VOCs 50% 저감시 2차 미세먼지의 양을 시뮬레이션 한 결과, 대기 중 oxidant level이 감소하여 PM2.5는 5~10% 저감하는 것으로 나타났다(3).

오존생성도 VOCs의 영향을 받는다. 오존은 주요 대기오염물질 중 하나로, 그 농도가 높을 경우 호흡기 질환 및 심장 질환을 일으키는 등 인체에

악영향을 끼치고 사회·경제적으로도 많은 피해를 유발하는 것으로 알려져 있다. 전세계적으로 대기 오염물질의 조기사망의 90%는 PM2.5이고 나머지 10%는 오존으로 알려져 있다.(OECD 2016). 장기간 오존에 노출될 경우 호흡기 질환 및 심혈관 질환으로 사망할 가능성이 증가하며(4) 환경기준치 이하인 경우에도 조기사망 위험이 증가하는 것으로 보고되었다(5). 이러한 오존이 1995년도 오존주의보 시행이후 2015년도를 제외하고 꾸준히 증가되었다. 2012년만 해도 오존주의보가 6회 발령되었으나 2013년 18회, 2014년 23회, 2016년과 2017년은 33회로 발령되었다.

오존은 배출원에서 직접적으로 배출되는 것이 아니라 대기 중에서 복잡한 화학반응에 의해서 생성되고 소멸된다. 오존 생성에 가장 큰 영향을 주는 물질은 NOx, VOCs로 알려져 있으며, 오존 농도 저감 위해 질소산화물과 VOCs를 제어하는 것이 가장 중요한 과제이다(6). 또한 오존은 다른 물질과 달리 비선형적 효율성을 가지고 있기 때문에 오히려 NOx 저감이 오존을 단기적으로 악화시킬 수 있다(7). 대기 중 오존농도는 VOCs/NOx 비율 조건에 따라 변화되며, 일반적으로 VOCs/NOx ratio가 6이하이면 VOCs limited라고 하며 VOCs control하는 것이 효과적이고, 16 이상이 경우에는 VOCs limited로 NOx control이 효율적이라고 한다(7). 그러므로 오존농도가 높은 기간에(5월~9월) 효과적으로 오존을 관리하기 위해서는 VOCs/NOx ratio를 먼저 파악하여야 한다. 서울은 NOx 과잉으로 인해서 이미 NOx가 포화상태이므로 VOCs가 오존생성 제한인자로 작용한다고 보고되었다. 한미 KORUS-AQ에 의하면 오존생성에 톨루엔이 가장 큰 영향을 미치므로 방향족 화합물에 대한 정확한 배출원 추적과 평가를 우선순위로 두어야 한다(2). 이상과 같이 서울의 대기환경 주요 문제인 미세먼지와 오존을 해결하기 위해서는 VOCs 관리가 필요하다. VOCs를 관리하면

하절기는 오존을, 겨울철에는 초미세먼지농도를 저감시킬 수 있다(8).

하지만 대기관리 정책입안의 핵심자료인 VOCs 배출량자료는 대기모델을 이용한 기여도분석결과와 크게 차이가 있어 배출량자료에 대한 검증 및 보완 필요성이 제기되어 왔다. 따라서 배출량자료에만 기초한 VOCs 관리 정책은 비효과적인 결과를 초래할 수 있다(9).

효과적으로 VOCs 배출을 관리하기 위해서는 우선적으로 신뢰성 높은 측정자료를 확보할 필요가 있다(10). VOCs자료를 정도 관리하는 방법은 크게 두 가지로 제시되어 있다. 첫 번째는 미국의 EPA의 VOCdat을 적용하는 것이고 두 번째는 신 등(2011) 연구에서 제시한 것으로 세 종류의 오차개념을 도입한 것이다. 미국 환경보호국은 VOCdat라는 응용프로그램으로 VOCs 측정자료를 정도관리한 후에 사용한다(10) 이 프로그램을 우리나라에도 적용할 수 있는지 검토한 결과, VOCdat은 해당국가의 배출원 특성이 고려된 기준이기 때문에 우리나라에 적용하기 위해서는 선행연구가 필요하다고 판단하였다(10). 신 등(2011)을 정도관리 방법으로 세 종류의 오차개념을 도입하여 과실오차(결측치 자료), 계통오차(치우친 자료), 우연오차(이상값 자료, 과다 변동치 자료)를 포함하는 자료를 삭제하는 법을 적용하였다(9). 정도관리 방법의 적절성을 상대표준편차의 변동 및 주성분 분석 결과의 타당성으로 검토한 결과, 오차를 포함한 자료들이 대부분 처리된 것으로 판단하였다(10).

이번 연구에서는 서울시 광화학측정망에서 측정된 VOCs 자료를 통계적 정도관리를 네단계 1)과실오차 2) 계통오차 3) 이상값 4) 과다변동치 로 검토하여 제거한 후, 정도관리 적정성을 평가하였다. 상대표준편차와 주성분분석(Principal component analysis)을 통한 발생원 평가로 가장 적절한 정도관리 단계를 선정하여 향후 서울시 VOCs자료의 정도관리 필요성과 단계를 검토하였다. 이를 통하여 향후 VOCs 자료가 대기질과 발생원분석시 반드시 정도관리를 하여야 하는 근거를 제시하고자 하였다. 또한 주성분 분석을 통한 VOCs 발생원을 평가하여 서울시 주요 발생원을 파악하였으며 오

존 및 초미세먼지 효과적인 대응에 필요한 자료를 제시하고자 하였다.

## 재료 및 방법

### 1. 측정지점과 측정방법

본 연구에서 사용한 VOCs 자료는 강서구 화곡동에 설치되어 있는 광화학측정망에서 생성되는 자료이며, 강서구 화곡동 지점은 서울의 서쪽에 위치 인천광역시와 경기도 김포시에 인접해 있는 지역으로 주거지역에 해당된다. 대상기간은 2016년 1월~12월 자료이며 온라인 측정망을 통해 휘발성 유기화합물 56종을 매시간 측정하였다. 분자량이 작은 VOCs(C2~C6)는 Alumina plot column으로, 분자량이 큰 VOCs(C6~C12)는 BP-1 column으로 분리하여 FID 검출기로 정성 및 정량하였다. 측정기기는 온라인 열탈착 장치에 연결된 GC(Perkin Elmer, Clarus 500)를 이용하였으며 측정장비 분석조건은 표 1과 같다.

### 2. 측정자료 정도관리

#### 1) 정도관리방법

VOCs 자료는 최(2012) 및 신 등(2011)의 통계적 정도관리 방법을 따랐으며, 간단히 정리하면 표 2와 같다. 과실오차는 55종의 VOCs의 농도가 모두 0의 값을 가지는 자료이며 결측치 자료의 전송 오류로 판단하여 과실오차를 가지는 자료로 분류하여 제거하였다. 계통오차는 자료에 대해 시계열 분석을 수행하였을 때, 계통적으로 치우쳐 있는 자료를 말한다. 계통오차는 월단위로 자료를 검토하였으며 자료의 평균값이 강서측정소 15년(2002년~2016년) 평균값보다 큰 경우가 5종이상의 화학종에 해당하는 경우 해당 월 데이터를 제거하였다. 우연오차는 반복되는 자료의 측정에서 발생하는 예측 불가능한 오차로 이상값과 순간변동치의 개념을 적용한 것이다.

#### 2) 통계분석 방법

자료의 통계분석은 SPSS 24 및 R의 openair

package을 이용하였다. 정도관리 방법의 적절성을 상대표준편차의 변동 및 주성분 분석 결과의 타당성으로 검토하였다. 주성분 분석은 다변량으

로 이루어진 자료에서 전체 자료의 특성을 설명하는 특징적인 변수를 찾아내는 분석기법이며, 본 연구에서는 Varimax 직각회전방식을 사용하였다.

**Table 1.** The analytical conditions of automatic thermal desorber(ATD)/GC for VOCs

ATD-400			
Oven temp.	100°C	Split(inlet)	no(zero)
Cycle Time	60 min	Min psi	42 psi
Trap Low Temp	-15°C	STD Inj. Time	40 min
Trap High Temp	325°C	Nefion Drier Flow	250 mL/min
GC/FID			
Oven temp	46°C(hold : 10 min)	Oven temp	170°C
Detector Temp	250°C	Detector Temp	250°C
Mid Pressure	17 psi	Mid Pressure	1.8 mL/min
Column Type	Alumnia PLOT(0.32 mm × 50 m), BP-1 (0.32 mm × 50 m × 1 μm)		

**Table 2.** Statistical quality control method for real time VOCs data

구 분	내 용
과실오차(Q1)	전체자료 중 55종의 VOCs의 농도가 모두 0인 값
계통오차(Q2)	측정자료를 시계열 분석한 후 해당 월의 항목별 하위 25% 평균값이 전체 평균값보다 큰 경우, 계통오차를 가지는 자료 해당 월의 총 55종의 물질 중 5종 이상의 물질이 계통오차를 보일 때 해당월의 자료 제거
우연오차	<p>이상값 (Q3)</p> <p>쇼비네트 기준(Chauvenet's Criterion) 보다 큰 경우</p> $\frac{ X_m - \bar{X} }{\sigma} > \text{쇼비네트 기준}$ <p><math>X_m</math> : 각 VOCs에 대한 시간별 농도  <math>\bar{X}</math> : 각 VOCs에 대한 전체기간의 평균농도  <math>\sigma</math> : 각 휘발성유기합물에 대한 전체기간의 표준편차</p> <p>자료수가 1,000개 보다 많을 경우 3.99로 적용함</p>
우연오차	<p>순간변동치 (Q4)</p> <p>측정자료 전, 후 시간에 비해 농도변동 폭이 큰 자료를 위해 순간변동에 대한 이차도함수 도입</p> $V_i = \frac{ C_{n-1} - 2C_n + C_{n+1} }{ t_{n+1} - t_n } > 2\sigma$ <p>V : 순간변동치  C : 각 VOCs의 농도  t : 측정시간  n : n번째 시간</p> <p>변동폭이 표준편차의 2배 이상이 되는 자료 제거</p>

성분 분석을 수행한 후 결과의 적절성을 검토하기 위해 KMO(kaiser-Meyer-Olkin) 검정 및 Bartlett 검정결과를 확인하였다. 또한 요인분석시 상관계수 유의도 검정을 위해 Bartlett의 구형성 검정(Bartlett Test of Sphericity)과 KMO(kaiser-Meyer-Olkin) 검정을 수행하였다.

## 결과 및 고찰

### 1. 정도관리 적절성 평가

#### 1) 과실오차, 계통오차 및 우연오차 정도관리 결과

정도관리 결과 원자료 우연오차와 계통오차는 발견되지 않았으며, 이상값은 362개가 제거되었으

며, 이로 인해 상대표준편차는 3.7% 감소하였다(표 3). 순간변동치의 경우 665개의 자료가 제거되었으나 오히려 상대표준편차는 0.6% 증가하였다. 원자료 평균(산술)은 0.1398 ppmC며, 이상값을 제거한 후에는 0.1336 ppmC로 원자료 평균보다 4% 감소하였다. 순간변동치를 제거하였을 때는 0.1278 ppmC로 원자료 평균보다 8% 감소하였다. 신 등(2011) 연구결과에 따르면 순간변동치 제거시 상대표준편차가 감소하였으나 본 연구에서는 오히려 증가한 것으로 나타났다. 또한 상대표준편차가 신(2011)과 달리 크게 감소하지 않은 것은, 계통오차가 있었던 신 등(2011) 연구결과와 달리 강서 자료는 계통오차가 없기 때문인 것으로 판단된다.

**Table 3.** Statistical summary of the concentrations for 15 VOCs before and after QA/QC

	Raw data		Q1		Q2		Q3		Q4	
	Mean	RSD	Mean	RSD	Mean	RSD	Mean	RSD	Mean	RSD
tVOCs(ppmC)	0.1398	68.7	0.1398	68.7	0.1398	68.7	0.1336	65.0	0.1287	65.6
Toluene	0.0347	101.7	0.0347	101.7	0.0347	101.7	0.0327	95.3	0.0310	95.4
Propane	0.0112	70.5	0.0112	70.5	0.0112	70.5	0.0109	69.5	0.0106	69.8
n-Butane	0.0099	79.2	0.0099	79.2	0.0099	79.2	0.0096	76.1	0.0093	77.1
Ethane	0.0083	69.7	0.0083	69.7	0.0083	69.7	0.0082	69.2	0.0080	69.8
m/p-Xylene	0.0082	103.9	0.0082	103.9	0.0082	103.9	0.0079	99.1	0.0075	98.9
Ethylbenzene	0.0067	109.7	0.0067	109.7	0.0067	109.7	0.0064	96.9	0.0061	98.1
Hexane	0.0060	78.2	0.0060	78.2	0.0060	78.2	0.0057	72.3	0.0055	73.3
Isobutane	0.0058	76.5	0.0058	76.5	0.0058	76.5	0.0056	70.9	0.0054	72.2
Isopentane	0.0047	76.8	0.0047	76.8	0.0047	76.8	0.0045	73.7	0.0044	74.6
n-Pentane	0.0037	76.7	0.0037	76.7	0.0037	76.7	0.0035	74.9	0.0034	75.7
o-Xylene	0.0032	94.2	0.0032	94.2	0.0032	94.2	0.0031	90.7	0.0029	90.8
Ethylene	0.0030	73.6	0.0030	73.6	0.0030	73.6	0.0030	72.9	0.0029	72.9
Benzene	0.0030	62.6	0.0030	62.6	0.0030	62.6	0.0030	62.8	0.0029	63.1
Methylcyclopentane	0.0024	138.2	0.0024	138.2	0.0024	138.2	0.0021	108.0	0.0021	109.5
2-Methylpentane	0.0018	116.0	0.0018	116.0	0.0018	116.0	0.0016	83.1	0.0015	84.4
Propylene	0.0017	49.7	0.0017	49.7	0.0017	49.7	0.0017	48.9	0.0017	48.6
No. of valid data	7465		7465		7465		7203		6538	

## 2) 주성분 분석을 통한 정도관리 결과 평가

정도관리가 적절히 수행되었는지의 판단은 표준편차의 감소로만 할 수는 없다. 대기 중 오염물질 농도는 배출량의 특성에 따라 변동이 되므로, 정도관리가 잘 된 자료를 사용하면 배출특성을 잘 설명할 것이다. 자료의 적절성을 파악하기 위해, 2016년 연평균 농도가 상위농도 26개 compound를 자료로 원자료, 이상값 제거자료, 순간변동치까지 제거된 자료를 주성분 분석하였다(표 5).

Na and Kim(2007)의 결과에 따르면 서울지역 휘발성 유기 화합물의 농도에 주로 영향을 미치는 오염원은 자동차 배기가스, 유기용제 사용, 휘발유 증발이 총 93% 기여를 하는 것으로 보고되었다. 배출원별 주요 화학성분은 자동차 배기가스에서는 ethylene, acetylene, benzene 이며, 유기용제 사용은 toluene, ethylbenzene, m/p-xylene, o-xylene, 휘발유 증발에서는 I-butane, n-butane, I-pentane, n-pentane으로 분류된다(9). 이에 주성분 분석 결과서 이들 성분들이 요인으로 분리되는지를 중심으로 살펴보았다.

표 5에 의하면 원자료에 대한 주성분 분석에서는 고유치가 1 이상인 요인이 5개 추출되었다. 하지만 주성분 분석결과가 모두 특정 배출원에 대한 배출특성을 논리적으로 설명하고 있지 않고 있다. 유사한 배출특성을 가진 것으로 보고된 ethylene, acetylene, benzene은 각각 다른 성분으로 분리되었으며, 유기용제특성 배출물질과 휘발유 증발 배출원 compound는 동일 성분으로 포함되어 있다. 하지만 정도 관리를 수행한 자료의 경우 대기

중 휘발성 유기화합물의 배출특성을 설명하는 요인으로 유기용제 사용 1, 자동차 배기가스, 휘발유 증발, 유기용제 2로 분류하고 있다. 이는 주성분 분석에 사용된 자료의 정확도가 원자료에 비해 상승하였음을 보여주는 결과이다. 따라서 본 연구에서 제시한 정도관리 절차는 서울시의 대기 중 휘발성 유기화합물의 시간별 농도 자료에 대한 정도관리 절차로써 적절한 것으로 판단된다(표 4). 이상값 제거까지 한 자료와 순간변동치까지 제거한 자료의 순간변동치는 요인 변동에 큰 차이가 나지 않았으며 두 결과 모두 배출원별 특성을 나타내었다.

Bartlett의 구형성 검정(Bartlett Test of Sphericity)은 요인분석이 가능한지 여부는 “상관행렬표의 모든 상관계수는 동시에 0이다.”라고 하는 귀무가설(H0)을 기각할 수 있는가에 달려있다. 즉, 일부 상관계수라도 0이 아니고 이 계수가 유의하다는 증거가 있어야 요인분석이 의미를 가질 수 있다. 변수간의 공통요인을 찾는 것이 요인분석의 핵심이다. Bartlett 검정 결과 유의수준이 연구자가 미리 정한 수준(알파값=0.05 또는 0.01)보다 작으면 변수 간에 상관관계가 전혀 없다는 귀무가설은 기각되고, 요인분석을 진행할 수 있다. 16개의 성분으로 수행한 주성분 분석의 Bartlett 구형성 검정 모두  $p < 0.001$  이하이었으며 이는 변수간의 상관계수가 있으며 요인분석을 진행할 수 있음을 보여준다(9).

두 번째로 KMO 검정값은 전체 변수가 요인분석에 적합한지를 판별해주는 기준치로서, 이 값이 0.6 이상이어야 변수들의 상관관계가 통계적으로

**Table 4. Emission inventories of VOCs in Seoul**

Sources	Fraction(%)	Emission(kg)
Mobile sources <sup>1)</sup>	15.19	10,068,661
Solvent Usage <sup>2)</sup>	81.91	54,297,071
Energy transport and storage(gas station) <sup>3)</sup>	0.59	392,334
Other <sup>4)</sup>	3.61	1,531,434
Total		66,289,500

1) on-road and off-road emission.

2) Solvent usage : paint usage, printing, dry cleaning, pavement

3) Energy transport and storage

4) Area sources, non-industry sources, energy industry, manufactor combustion, waste treatment

**Table 5. Principal components analysis of VOCs before and after QA/QC**

	Raw data					QA/QC 3 data				QA/QC 4 data			
	PC1	PC2	PC3	PC4	PC5	PC1	PC2	PC3	PC4	PC1	PC2	PC3	PC4
Ethylene	0.167	0.778	-0.141	0.131	0.024	0.402	0.443	0.694	0.041	0.402	0.459	0.690	0.046
Acetylene	0.086	0.260	0.734	0.123	0.075	-0.554	0.266	0.552	0.121	-0.546	0.284	0.547	0.135
Benzene	-0.125	0.197	0.412	0.686	0.038	0.193	0.069	0.799	0.225	0.186	0.074	0.805	0.227
Isobutane	0.498	0.632	0.305	-0.106	0.193	0.354	0.807	0.285	0.186	0.356	0.812	0.285	0.192
n-Butane	0.483	0.562	0.382	-0.086	0.169	0.215	0.823	0.145	0.160	0.219	0.832	0.140	0.165
Isopentane	0.746	0.340	0.174	-0.195	0.140	0.194	0.742	0.215	0.286	0.205	0.734	0.222	0.308
n-Pentane	0.528	0.550	0.212	0.060	0.183	0.294	0.686	0.310	0.329	0.300	0.676	0.321	0.347
Toluene	0.537	0.196	-0.037	0.409	0.157	0.714	0.230	0.137	0.447	0.715	0.239	0.139	0.454
Ethylbenzene	0.742	0.197	0.028	0.292	0.112	0.801	0.275	0.033	0.266	0.797	0.278	0.022	0.278
m/p-Xylene	0.856	0.203	0.102	0.220	0.114	0.850	0.282	0.072	0.206	0.851	0.283	0.062	0.219
o-Xylene	0.901	0.089	0.140	0.056	0.093	0.859	0.274	0.063	0.216	0.859	0.274	0.053	0.228
Ethane	0.074	0.869	-0.080	0.123	0.056	0.205	0.546	0.703	0.065	0.198	0.555	0.701	0.069
Propane	0.273	0.799	0.164	0.115	0.251	0.275	0.690	0.554	0.167	0.271	0.699	0.556	0.174
Propylene	0.055	0.546	0.144	0.144	-0.012	0.374	0.511	0.620	0.066	0.381	0.521	0.609	0.066
2-Methylpentane	0.137	0.080	0.176	-0.040	0.831	0.259	0.517	-0.053	0.555	0.265	0.515	-0.053	0.555
Hexane	0.097	0.107	0.373	0.664	0.281	0.202	0.189	0.346	0.606	0.199	0.194	0.344	0.620
Methylcyclopentane	0.097	0.230	-0.100	0.380	0.627	0.214	0.167	0.096	0.814	0.219	0.165	0.106	0.809
Cyclohexane	0.079	0.066	0.061	0.211	0.870	0.315	0.231	0.095	0.807	0.310	0.227	0.091	0.808
Methylcyclohexane	0.273	0.113	-0.009	0.695	0.153	0.625	0.120	0.103	0.514	0.622	0.119	0.097	0.515
n-Nonane	0.630	0.310	-0.216	0.226	0.018	0.842	0.254	0.219	0.198	0.847	0.260	0.217	0.199
m-Ethyltoluene	0.500	0.224	-0.665	0.037	-0.067	0.777	0.277	0.090	0.115	0.777	0.275	0.082	0.114
1,3,5-Trimethylbenzene	0.379	0.006	0.300	0.229	-0.034	0.812	0.172	0.229	0.197	0.805	0.165	0.230	0.202
1,2,4-Trimethylbenzene	0.796	0.117	0.168	0.129	0.043	0.853	0.236	0.200	0.197	0.855	0.235	0.197	0.199
n-Decane	0.422	-0.018	0.669	0.224	0.109	0.786	0.043	0.225	0.181	0.785	0.040	0.230	0.173
1,2,3-Trimethylbenzene	0.413	0.151	0.533	0.174	0.009	0.774	0.361	0.194	0.143	0.775	0.364	0.190	0.146
n-Undecane	0.774	0.065	0.018	-0.172	0.046	0.835	0.151	0.170	0.150	0.838	0.152	0.166	0.140

유의하다고 볼 수 있다. 수행된 세 개의 주성분 분석 모두 0.6 이상으로서 변수들의 상관관계가 통계적으로 유의하였다. 또한 Bartlett 검정으로는 모집단의 상관행렬을 검토하고 상관행렬에 요인의 공통성이 내포되어 있는지를 판단하여 상관계수의 비율이 높은 경우에만 분석결과를 신뢰하였다(9).

신 등(2011) 연구에서는 순간변동치까지 정도관리까지 하는 것을 제안하였다. 하지만 본 연구 결과에 의하면 이상치 제거자료는 평균이 4% 저감되었으나, 순간변동치 제거자료는 8% 감소하였다. 상대표준편차는 차이가 나지 않거나 오히려 증가하였다. 또한 주성분 분석한 결과 두 자료의 분석 결과가 차이가 나지 않고, 이상치까지 제거한 자료로 주성분 분석하여도 충분히 발생원 배출 특성을 나타냈다. 그러므로 평균을 최대한 유지하고, 상대표준편차를 최소화하면서 배출원 특성을 나타내는 자료는 이상치까지만 제거하여도 충분한 것으로 판단된다. 향후의 평가에서는 VOCs의 분포 특성 및 발생원 평가는 이상치제거자료(QC 3) 자료를 사용하기로 하였다.

## 2. 배출원 평가

### 1) CAPSS 배출량 평가

서울 및 강서지역의 VOCs 배출량을 분석한 자료를 표 4와 같다. 서울시 총 VOCs의 81.9%는 유기용제 사용에 의해 발생한 것이며, 15.2%는 차량배출로 나타났다. 특히 강서구는 서울시 25개구 총 VOCs 배출량 중 8.45%를 차지하였다. 유기용제 배출량 54,297,071 kg 중 7.6%로서 중구(9.5%) 다음으로 유기용제 배출량이 높은 구이다. 강서구는 서울시 25개구 평균 유기용제 배출량 2,171,883 kg의 1.9배이며 특히 도장시설의 경우 2.6배이다.

### 2) 주성분분석에 의한 배출원 평가

강서측정소 광화학측정망의 VOCs 26개 compounds에 대하여 주성분 분석을 적용한 결과와, 각 성분의 POCP(오존생성잠재력, photochemical ozone creation potentials)는 그림 1과 같다. 표 5에 제시된 바와 같이 26개 화합물에 대해 최종적

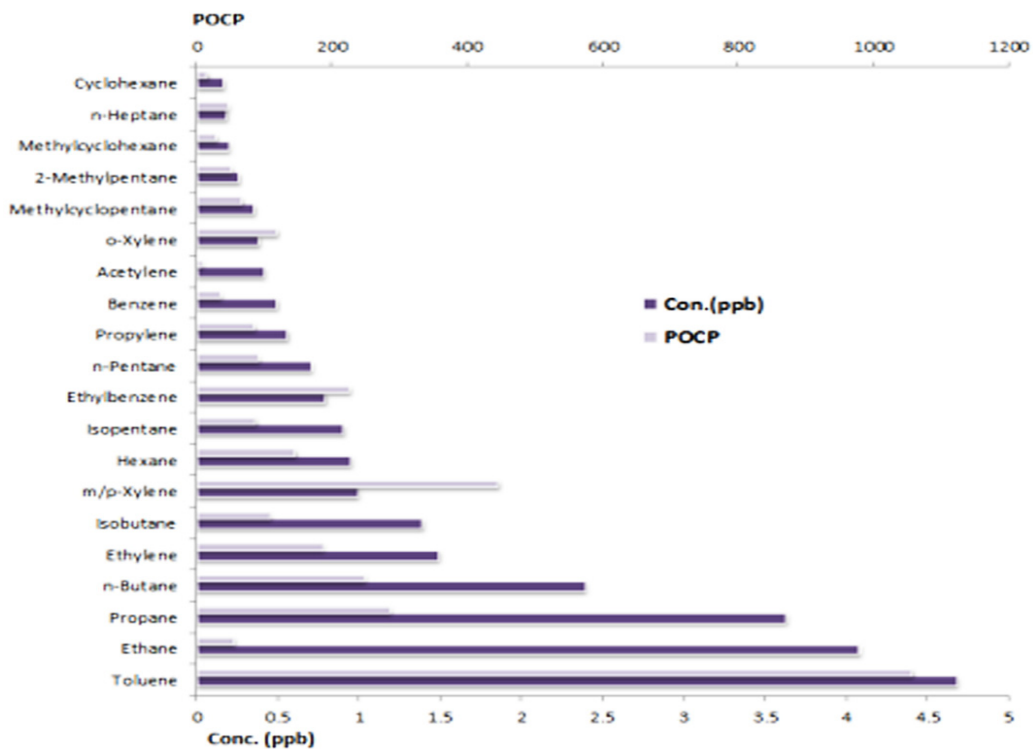


Fig. 1. POCP and Concentration of VOCs



으로 4개의 주성분(PC1~PC4)을 선택하였는데, 선택된 4개의 주성분이 전체 분산의 77.4% 기여하는 것으로 나타났다.

첫 번째 주성분은 전체 변동의 54.1%를 설명하는 것으로 toluene, ethylbenzene, m/p-xylene, o-xylene(TEX)와 높은 상관을 나타내고 있어 유기용제 사용과 관련된 변수로 파악하였다. 특히 유기용제 사용으로 잘 알려진 TEX외에 대기 중 상위 20개 compound 중에서 n-nonane, m-ethyltoluene, 1,3,5-trimethylbenzene, 1,2,4-triethylbenzene, n-decane, 1,2,3-triethylbenzene, u-undecane 발생원이 동일하다는 것을 알 수 있었다. 이들 화합물의 총 농도는 7.51 ppb로서 총 VOCs 농도 27.68 ppb의 27.1%, 총 POCP의 43.5%를 차지하였다.

두 번째 주성분은 전체 변동의 12.9% 설명하는 것으로 휘발유 성분 증발시 발생하는 isobutane, n-butane, isopentane, n-pentane 높은 상관을 나타내고 있다. 특히 propane도 높은 상관을 나타내는 것을 알 수 있다. 이들 화합물의 총 농도는 9.01 ppb로서 총 VOCs 농도의 32.5%, 총 POCP의 16.5%를 차지하고 있다. propane은 3번째, n-butane은 4번째, iso-butane은 6번째 농도로 검출되었다.

세 번째 주성분은 전체 변동의 6.3% 설명하는 것으로 차량배기가스에서 배출되는 ethylene, acetylene, benzene와 높은 상관을 나타내어 차량배출물질로 추정하였다. 특히 ethane, propylene과 높은 상관관계를 나타내어 이들 두 물질들이 차량배기가스에서 배출되는 것을 알 수 있다. 이들 화합물의 총 농도는 7.03 ppb로서 총 VOCs 농도의 25.4%, 총 POCP의 7.4%를 차지하고 있다.

네 번째 주성분은 전체 변동의 4.1% 설명하는 것으로 hexane, 2-methylpentane, methylcyclohexane, cyclohexane 과 높은 상관을 나타내어 유기용제사용 배출원 2로 추정하였다. 이들 화합물의 총 농도는 1.92 ppb로서 총 VOCs 농도의 6.9%를, 총 POCP 6.2%를 차지하고 있다. 시중에 판매하는 헥산은 52% n-hexane이고 그 외에는 methylpentane과 methylcyclopentane와 같은 이성질체와 관련 화학물질로 구성되어 있다. 이 용매는 종자의 기름추출용 용제, 섬유 및 가

구 제조시에 세척용제, 잉크의 용제에 사용된다.

Toluene은 높은 용해력과 증발속도를 지닌 대표적인 방향족 용제로서 정밀화학 반응원료 및 페인트, 접착제, 전자재료, 농약용 용매 및 잉크 등의 분야에 광범위하게 사용된다. Hexane은 C6 탄화수소 이성질체의 혼합물로 폴리올레핀 중합 교정의 용제, 페인트, 접착제, 실란트 등의 공업용 용제로 사용된다. 이처럼 사용처가 다른 두 유기용제는 기용매 요인이 1) Toluene, Xylene, Ethylbenzene 등 그룹과 2) Hexane류 그룹으로 분리되었다. 주성분요인 2와 3을 차량요인으로, 주성분 1, 4를 유기용제 사용 요인으로 보았을 때 (9) 차량으로 인한 요인이 총 VOCs 58%, 유기용제로 인한 요인은 총 VOCs 35%로 나타났다. 하지만 오존생성잠재력(POCP)의 경우 유기용제 사용요인인 경우는 50%, 차량으로 인한 요인은 24%이었다.

이는 오존 저감이 필요한 경우 우선적으로 유기용제로 인한 휘발성유기용매의 관리가 가장 긴급하다고 볼 수 있다.

## 결론

본 연구에서는 2016년 강서지역의 오존전구물질 측정망 자료를 이용하여 통계적 정도관리 적용 적정성을 평가하고, 정도관리된 자료를 이용하여 발생원 평가를 수행하였다. 통계적 정도관리는 우연오차, 계통오차, 이상치제거, 순간변동치를 단계별로 적용하였다. 상대표준편차는 이상치 제거 단계까지 감소하였으며, 순간변동치까지 제거할 경우 오히려 증가하기도 하였다. 주성분 분석결과, 원자료는 배출특성을 설명하지 못하였으며, 이상치 제거자료, 순간변동치까지 정도관리한 자료는 배출특성을 잘 설명하였다. 그러나 순간변동치까지 정도관리한 자료는 원자료 평균의 8%까지 감소하여, 원자료의 특성을 살려주면서 동시에 배출원특성을 나타내는 것은 이상치까지 정도관리하는 것이 적절한 것으로 판단된다.

VOCs 정성적인 배출원을 추정하기 위한 주성분 분석 결과, 4가지 요인으로 분리되었으며 1) Toluene,

ethylbenzene류의 유기용제 1 2) 휘발유증발 요인 3) 차량배기가스 3 4) hexane 류의 유기용제2로 나타났다.

그러나 주성분분석은 정성적인 배출원 추정방법이며 정량적인 기여도를 평가하기에는 제한적이다. 향후 정도관리를 한 VOCs 자료를 이용하여 PMF나 APCS와 같은 통계적 방법으로 정량적 기여도 평가를 하면 서울지역의 오존저감 및 초미세먼지 저감을 위하여 효과적인 VOCs 저감대책수립에 필요한 자료를 제공할 수 있을 것이다.

### 참고문헌

1. 최유진 : 서울시 휘발성유기화합물 주요배출원 분석 및 관리방안. 서울연구원, 2012.
2. 국립환경과학원 : 한-미 협력 국내 대기질 공동조사 KORUS-AQ 예비 종합보고서. 2017.
3. Michelle C Turner : Long term ozone exposure and mortality in a large prospective study. American Journal of Respiratory and Critical Care Medicine, 2015.
4. OECD : Economic consequences of air pollution. 2016.
5. QiaDi, L, Dai, Y, Wang, A, Zanobetti, C, Choirat, J. D. Schwartz, F, Dominici : Association of short-term exposure to air pollution with mortality in older adults. JAMA, 2017.
6. 유승성, 이광식, 한선규, 김홍주, 윤호균, 박후경, 신덕영, 전은미, 김영호, 한정민, 정권, 김주형, 김민영 : 서울시 대기중 질소산화물과 휘발성유기화합물의 오존 생성 기여도 평가. 서울특별시 보건환경연구원보, 43:327~336, 2007.
7. EPA : Chapter 4 observational based methods for determining VOC/NOx effectiveness. 1996.
8. Alexandra, PT and Karydis, VA : Response of fine particulate matter to emission changes oxides of nitrogen and anthropogenic volatile organic compounds in the Eastern United States. J. air & Waste Manage. Assoc., 58:1463~1473, 2008.
9. 김용표 : 서울의 휘발성유기화합물 배출량 자료 검증. 한국입자에어로졸학회, 3:139~148, 2009.
10. 신혜정, 김종춘, 김용표 : 광화학측정망에서 측정된 휘발성유기화합물의 정도관리방법. 한국입자에어로졸학회, 1:31~44, 2011.
11. Na, K and YP Kim : Chemical mass balance receptor model applied to ambient C2-C9 VOC concentration in Seoul, Korea: Effect of chemical reaction losses. Atmos. Environ., 41:6715~6728, 2007.