

# 서울시 대기중 질소산화물과 휘발성유기화합물의 오존 생성 기여도 평가

대기환경팀

유승성 · 이광식 · 한선규 · 김흥주 · 윤호균 · 박후경  
신덕영 · 전은미 · 김영호 · 한정민 · 정 권 · 김주형 · 김민영

## **Estimation on the Contribution of NO<sub>x</sub> and VOCs to the Creation of Photochemical Ozone in Seoul**

*Atmospheric Environment Team*

**Seung-seong Yoo, Kwang-sik Lee, Sun-kyu Han, Heung-ju Kim,  
Ho-kyun Yoon, Who-kyung Park, Deok-young Shin, Eun-mi Jeon,  
Young-ho Kim, Jung-min Han, Kweon Jung,  
Joo-hyung Kim and Min-young Kim,**

### **Abstract**

The atmospheric concentrations of 56 hydrocarbons at an up wind site(Gangseo), urban site(Jongno) and downwind sites(Songpa and Jungrang) in the Seoul metropolitan area were continuously analyzed on an hourly basis during May to September 2007 to examine the contributions of NO<sub>x</sub> and VOCs to ozone formation. It was found that paraffin consisted of 36.8~65.6% total VOCs. The monthly average paraffin and aromatics concentrations at urban sites were highest during September and June, respectively, while at the up wind sites the highest concentrations for paraffin and aromatics were July and June, respectively. The hourly average ozone and NO<sub>x</sub> concentrations tended to increase after 10 A.M. and were highest during daytime. The contribution rate towards ozone formation, when considering photochemical ozone creating potentials(POCP), showed that toluene had the highest contribution rate, followed by m/p-xylene, n-butane, propane and ethylene, in that order. In addition, these 5 compounds accounted for 48.8~60.2% of the total contributions to ozone formation due to total VOCs. [VOCs]/[NO<sub>x</sub>] ratios of less than 4 and from 4 to 15 accounted for 17.2~43.0% and 56.7%~82.5% of the total ozone formation, which suggested that VOCs and NO<sub>x</sub> source controls are important in the reduction of ozone formation.

**Key words** : volatile organic compounds, ozone precursor, POCP, [VOCs]/[NO<sub>x</sub>]

## 서 론

휘발성 유기화합물(Volatile Organic Compounds ; VOCs)은 그 종류와 발생원이 복잡·다양할 뿐만 아니라 시료의 채취와 분석방법에 내재된 기술적 어려움으로 인하여 이산화황이나 입자상물질과 같은 다른 일반적인 대기오염물질에 비해 여러 가지 측면에서 적절한 관리가 힘든 항목으로 인식되어 왔다.

그러나 최근 연구의 흐름은 종래 총탄화수소 혹은 비메탄계 탄화수소의 개념에서 나아가 개별적인 VOCs에 대한 관리와 연구가 권장되고 있는 상황이다. 환경적인 관점에서 총탄화수소라는 분류의 의미가 퇴색되어가는 이유는 그 자체의 중요성이 감소해서라기보다는, 수십~수백종에 이르는 탄화수소의 개별적인 거동과 유해성에 대한 정확한 이해가 뒷받침되지 않는 상황에서 과학적이고 효과적으로 이를 규제하는 것이 사실상 무의미하다는 현실적인 배경에 기인한다고 볼 수 있다.

대기중 오염물질의 광화학적 반응으로 인해 야기되는 대기오염문제에 있어서 주된 물질들은 크게 나누어 오존과 오존 이외의 산화성물질을 총칭하는 옥시단트 그룹과 오존생성에 관여하는 전구물질(precursor)로서 탄화수소를 포함하는 휘발성유기화합물 그룹, 대기중 반응성 질소화합물 그룹, 그리고 2차 에어로졸 생성에 관여하는 기타 기체상물질 등 네 그룹으로 분류된다.

오늘날 전세계적으로 대도시 지역에서 지표면 오존농도가 환경기준을 초과하는 빈도가 증가함에 따라 오존의 생성과 관련 있는 전구물질(precursor)인 질소산화물과 휘발성유기화합물에 대한 제어과정이 지표 오존농도의 저감을 실현시키기 위한 가장 중요한 과제로 대두되고 있다.

오존오염은 국지규모에 국한되지 않고 광화학기작과 기상조건과의 복잡한 상호작용으로 인해 다양한 시·공간 규모로 발생하게 된다. 따라서 특정지역의 오존오염의 실태와 원인을 정확히 진단하기 위해서는 지역 내 오존전구물질 배출현황과 대기중 농도 분포를 정확히 파악하여야 하며, 아울러 국지 및 지역규모의 오존의 생성, 축적, 수송에 관련된 기상학적인 이해가 요구된다.

대도시의 경우 최근에 급속히 증가한 자동차로 인하여 특히 도시지역에서의 탄화수소와 질소산화물 등의 농도는 각종 연료전환정책에도 불구하고 여전히 증가하고 있다. 따라서 향후 대도시 지역에서 대두될 가장 심각한 대기오염현상으로서 서울을 포함 수도권 지역에서 이미 하절기 중 이러한 징후가 심각한 것으로 나타나고 있다.

이러한 관점에서 본 연구는 서울지역의 오존 전구물질(VOCs, NOx), 오존생성잠재능력(POCP)에 의한 오존생성 기여도를 분석, 평가하여 서울시 대기환경정책의 기초자료로 제공하고자 한다.

## 연구방법

조사지점은 종로구 효제동(종로5, 6가동사무소 4층 옥상), 강서구 화곡동(화곡 3동사무소 옥상), 중랑구 면목5동(면목빛물펌프장), 송파구 방이동(올림픽공원 내)에 설치되어 있는 광화학 측정망이다. 종로지역은 도로가 인접해 있어 이동오염원의 영향이 클 것으로 예상되며 불특정 다수의 오염원이 혼재되어 있는 지점이다. 또한 상업지역으로 포목점과 한약재를 사용하는 점포 등이 밀집되어 있다. 강서구 화곡동 지점은 서울의 서쪽에 위치 인천광역시와 경기도 김포시에 인접해 있는 지역으로 주거지역에 해당된다. 중랑구 면목동 지점은 주변에 도로변과 대형 할인마트의 주차장이 인접하고 있다. 송파구 방이동 지점은 녹지지역으로 올림픽공원 내에 위치하여 주거지역이나 교통 환경으로부터 비교적 떨어져 있어 이동오염원이나 특정오염원에 대한 영향이 적은 지점이라 볼 수 있다.

조사기간은 일년 중 비교적 오존농도가 높게 나타나는 기간인 2007년 5월부터 9월까지로 하였다. 측정방법은 온라인 측정망을 통해 휘발성유기화합물 56종을 매시간 측정하였으며 분자량이 작은 VOCs(C<sub>2</sub>~C<sub>6</sub>)는 Alumina plot column으로, 큰 VOCs(C<sub>6</sub>~C<sub>12</sub>)는 BP-1 column으로 분리하고 FID 검출기로 정성 및 정량하였다.

측정기기는 온라인 열탈착 장치에 연결된 GC를 이용하였으며 측정 장비의 분석조건은 표 1과 같다.

## 결과 및 고찰

### 1. 대기 중 휘발성유기화합물의 변동 특성

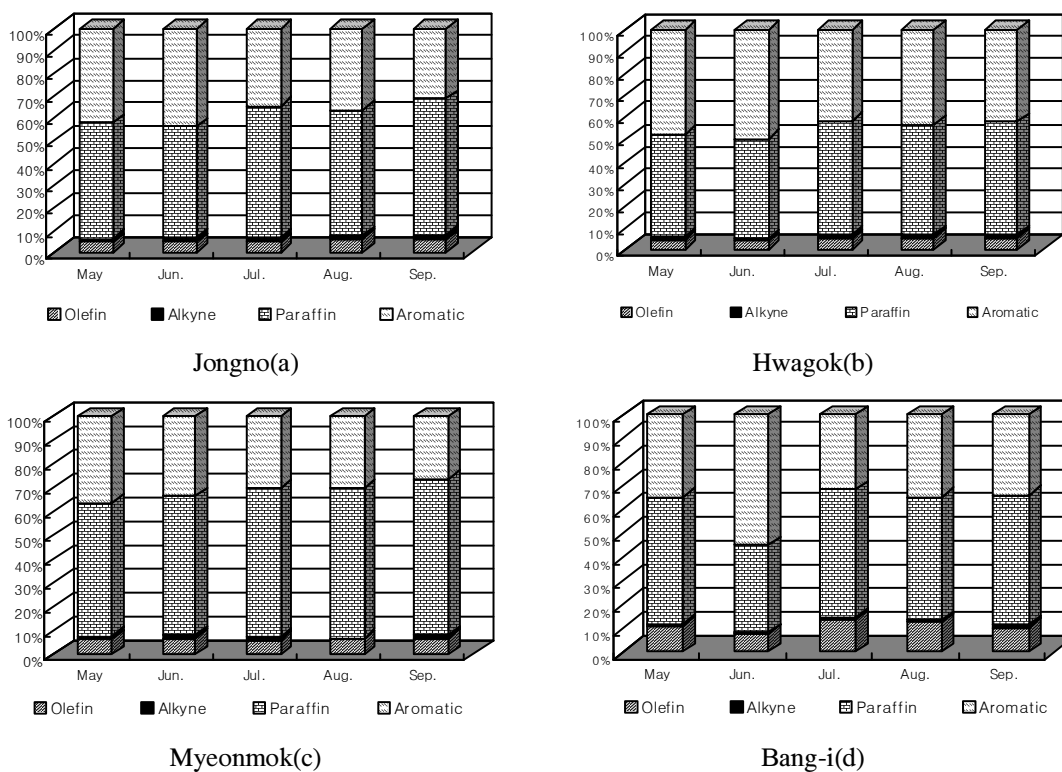
#### 1) 지역별, 월별 분포 특성

56종의 VOCs를 alkynes류(1종), olefin류(10

종), aromatic류(16종), paraffin류(29종)으로 구분하여 월 평균농도 변동을 보면 그림 1과 같이 종로는 paraffin류가 전체의 49.6~60.6%로 높았으며, 다음이 aromatic류(31.5~43.8%), olefin류(4.8~6.1%), alkyne류(1.2~1.8%)의 순으로 나타났다. 화곡은 paraffin류가 전체의 45.3~1.9%

**Table 1.** The analytical conditions of automatic thermal deserver(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	Nafion Drier Flow	250 mL/min
GC/FID			
Oven Temp.(intitial)	46°C(hold : 10 min)	Oven Temp.(final)	170°C
Detector Temp.(1)	250°C	Detector Temp.(2)	250°C
Midpoint Pressure	17 psi	Column flow	1.8 mL/min
Column Type	Alumina PLOT(0.32 mm × 50 m), BP-1(0.32 mm × 50 m × 1μm)		



**Fig. 1.** The monthly variation of VOCs concentration in ambient air on May~Sep., 2007.

로 높았으며, 다음이 aromatic류(41.5~49.2%), olefin류(3.9~5.5%), alkyne류(1.2~1.6%)의 순으로 나타났다. 면목은 paraffin류가 전체의 55.7~65.6%로 높았으며, 다음이 aromatic류(26.3~36.4%), olefin류(6.4~7.2%), alkyn류(0.5~1.2%)의 순으로 나타났다. 방이는 Paraffin류가 36.8~54.7%, aromatic류(31.6~55.0%), olefin류(7.7~13.5%), alkyne류(0.5~1.1%) 등의 분포 특성을 나타내었다. 전반적으로 VOCs를 구성하는 분포는 paraffin류가 높지만, 특히 녹지지역인 방이지점의 6월은 다른 지점에 비해 aromatic류의 분포가 높게 나타났다.

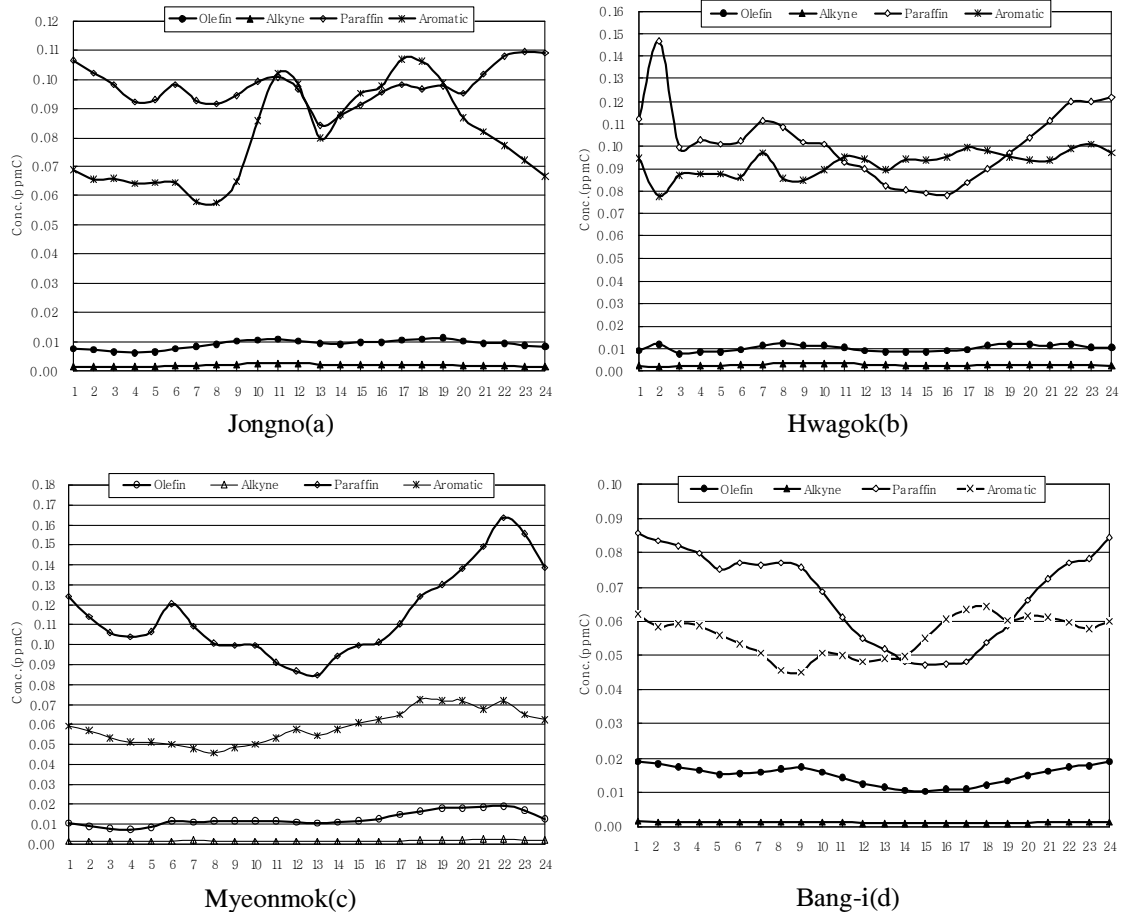
종로, 면목의 월별 변동은 paraffin류는 9월, aromatic류는 6월이 가장 높았고 화곡의 paraffin

류는 7월, aromatic류는 6월이 가장 높게 나타났다.

## 2) 시간별 변동 특성

시간대별 변동은 그림 2와 같이 면목지점은 모든 시간대에서 paraffin류 화합물이 다른 화합물에 비해 높은 농도를 나타내고 있으며 이는 자동차에서 배출되는 paraffin류가 가장 많다는 보고(1)와도 유사한 결과이다.

종로는 오전시간대에 paraffin류 화합물 고농도를 보이다가 11시~12시 사이, 17시~19시 사이에 aromatic류로 바뀌면서 두 번의 피크가 나타나 이지점은 자동차 도로변과 그 주변의 불특정 다수의 발생원에 의한 영향인 것으로 판단된다.

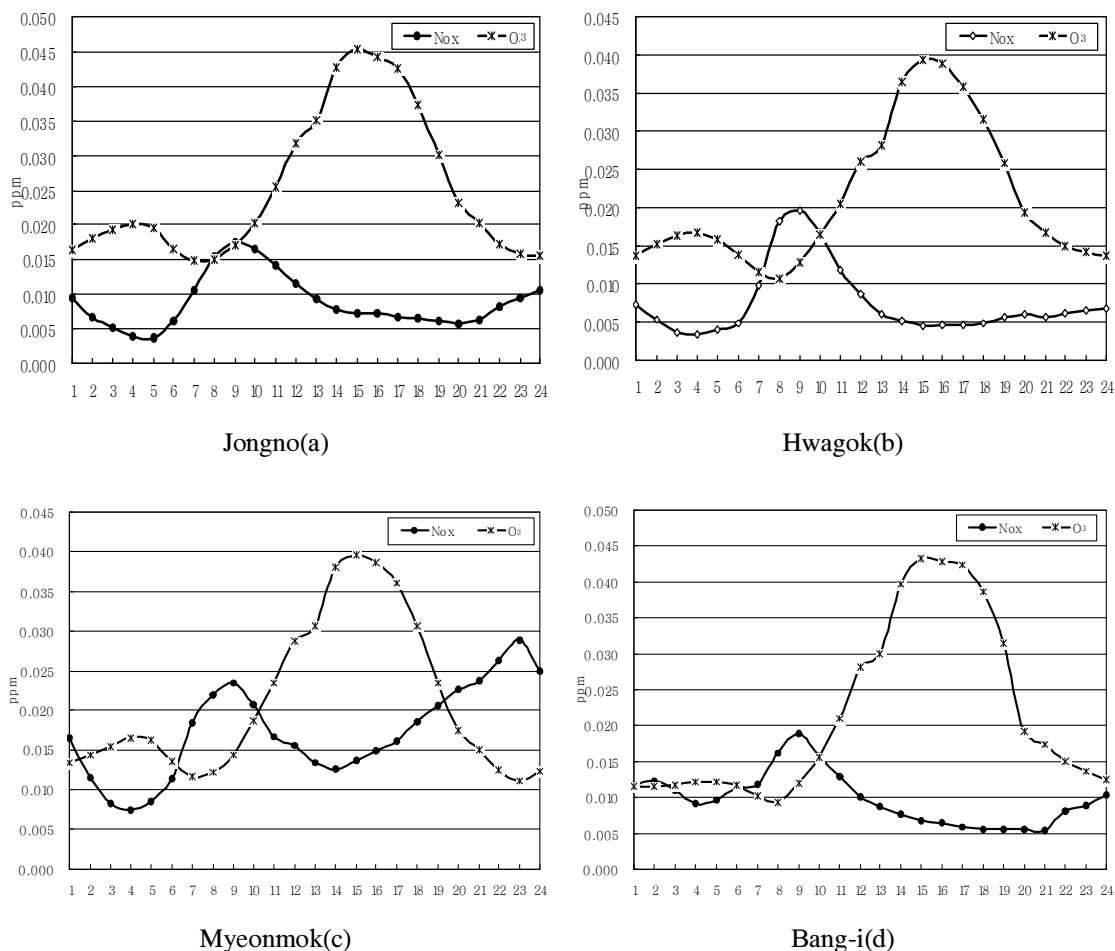


**Fig. 2.** The diurnal variation of VOCs concentration.

또한 화곡, 방이 지점은 약간 차이는 있지만 오전 시간대에는 paraffin류 화합물이 고농도를 나타내다가 오후에는 aromatic류로 바뀌면서 고농도를 나타내다가 19시를 기점으로 다시 paraffin류 화합물이 다시 증가하기 시작하여 22시~다음날 새벽 시간대까지 고농도를 나타내고 있는데 이는 이 등(2)의 조사와 비슷한 양상을 보였으며 김 등(3)의 도로변 조사, 조 등(4)의 면목동 조사, 김 등(5)의 방학동 조사에서 출근시간에 높았다는 보고와는 상이한 경향을 보였다. 이는 VOC 배출원은 다양하며 주간에 자외선의 영향으로 VOC가 2차 오염물질로 변환하여 농도가 낮아지며 또한 야간에는 풍속이 약해져 대기오염물질의 확산이 적어

농도가 높아졌을 것으로 판단된다.

오존 및 질소산화물의 시간변화는 그림 3에서와 같이 오존농도는 10시 이후 증가하기 시작하여 낮 시간대에 최고치를 나타냈고 질소산화물은 종로, 화곡, 방이 모두 출근시간대에 최고치를 나타냈으며, 면목은 출근시간대와 퇴근시간대 이후 야간에 최고치를 나타내었다. 또한 질소산화물은 오존과는 상반되는 경향을 보였으며 낮 시간대에 낮은 농도를 나타내었다. 이는 오전에 질소산화물과 휘발성유기화합물이 공존하여 낮 시간으로 가면서 광화학 반응이 활발해 지면서부터 질소산화물의 양은 감소하는 반면 오존은 낮 시간대에 최고치를 나타내었다.



**Fig. 3.** The diurnal variation of NOx and O<sub>3</sub> concentration.

**Table 2.** Photochemical ozone creation potentials(POCP) and atmospheric lifetime of target VOCs as ozone precursors listed in the USA and UK

VOCs	POCP <sup>a)</sup>	Life time <sup>b)</sup> (days)	VOCs	POCP <sup>a)</sup>	Life time <sup>b)</sup> (days)	VOCs	POCP <sup>a)</sup>	Life time <sup>b)</sup> (days)
Ethylene	100	3.6	2-Methylpentane	50	5.5	Ethylbenzene	60	4.4
Acetylene	15	34.5	3-Methylpentane	45	5.4	m-Xylene	95	1.3
Ethane	10	116	1-Hexened)	50	0.8	p-Xylene	95	2.2
Propylene	105	1.2	n-Hexane	40	5.5	Styrene	60	N.A.
Propane	40	27.0	Methylcyclopentane	50	N.A.	o-Xylene	65	2.3
Isobutane	30	N.A. <sup>c)</sup>	2,4-Dimethylpentane	55	6.1	n-Nonane	45	3.0
1-Butene	95	1.0	Benzene	20	25.3	Isopropylbenzene	55	4.8
n-Butane	40	12.2	Cyclohexane	25	4.1	n-Propylbenzene	50	5.2
trans-2-Butene	100	N.A.	2-Methylhexane	50	N.A.	m-Ethyltoluene	80	1.6
cis-2-Butene	100	N.A.	3-Methylhexane	50	N.A.	p-Ethyltoluene	75	2.6
Isopentnae	30	N.A.	2,3-Dimethylpentane	50	N.A.	1,3,5-Trimethylbenzene	115	0.5
1-Pentene	70	1.0	2,2,4-Trimethylpentane	60	8.4	o-Ethyltoluene	65	2.5
n-Pentane	40	7.9	n-Heptane	55	4.3	1,2,4-Trimethylbenzene	120	1.0
Isoprene	100	0.3	Methylcyclohexane	50	3.0	n-Decane	45	2.7
trans-2-Pentene	95	N.A.	2,3,4-Trimethylpentane	60	4.4	1,2,3-Trimethylbenzene	115	0.9
cis-2-Pentene	95	N.A.	Toluene	55	5.2	m-Diethylbenzene	65	N.A.
2,2-Dimethylbutane	25	13.4	2-Methylheptane	45	N.A.	p-Diethylbenzene	65	N.A.
Cyclopentane	50	6.0	3-Methylheptane	40	N.A.	n-Undecane	45	2.4
2,3-Dimethylbutane	40	4.9	n-Octane	50	3.6	n-Dodecaned)	40	2.2

<sup>a)</sup> POCP data were taken Derwent and Jenkin(1991).

<sup>b)</sup> Atmospheric life-times data were taken Derwent(1993).

<sup>c)</sup> N.A. : data not available.

<sup>d)</sup> These two compounds have been added as calibration and retention time standards for the verification of retention time.

※ Total NMOC : Total non-methane organic compounds.

※ PAM HC : The sum of 58 compounds reported from Photochemical Assessment Monitoring(PAM).

**Table 3.** Contribution rate to the photochemical ozone creation

(Unit : %)

No.	Jongno	Hwagok	Myeonmok	Bang-i
1	toluene (27.8)	toluene (20.3)	toluene (19.2)	toluene (31.5)
2	m,p-xylene (10.0)	m,p-xylene (14.4)	n-butane (11.4)	m,p-xylene (9.8)
3	propane (7.9)	ethylbenzene (9.4)	m,p-xylene (7.8)	n-butane (7.3)
4	n-butane (6.7)	n-butane (6.7)	propane (6.6)	propane (6.2)
5	ethylbenzene (3.8)	propane (5.5)	ethylene (4.8)	ethylene (5.4)
6	ethylene (3.1)	1,2,4-trimethyl benzene (3.7)	isobutane (4.5)	ethylbenzene (4.6)
7	isobutane (2.8)	ethylene (3.5)	1,2,4-trimethyl benzene (3.9)	isopentane (3.5)
8	isopentane (2.4)	o-xylene (3.2)	ethylbenzene (3.5)	propylene (2.9)
9	cis-2-butene (2.3)	isobutane (2.8)	isopentane (3.3)	isobutane (2.8)
10	1,2,4-trimethyl benzene (2.2)	isopentane (2.0)	propylene (2.8)	n-pentane (2.5)

## 2. 오존생성 기여도 평가

### 1) POCP를 고려한 VOCs 기여도 평가

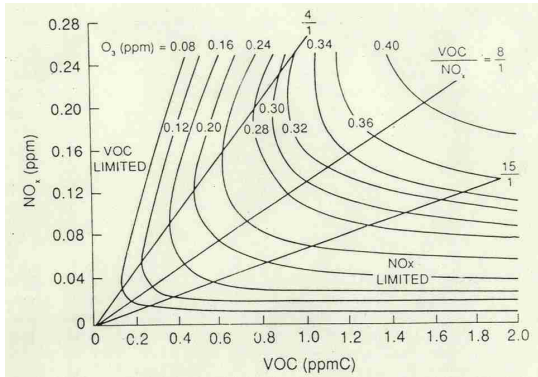
휘발성유기화합물은 각각의 물질에 따라 광화학 스모그를 유발시키는 정도가 다르므로 개별 VOC가 오존생성에 관여하는 정도를 평가하기 위해서 오존생성능력(Photochemical Ozone Creation Potential : POCP)(6)을 많이 이용한다. POCP는 개별 VOC에 대해 질량측면에서의 VOC 배출량 변화에 따른 대기 중 오존농도 변화율을 계산하여 에틸렌을 기준물질(POCP=100)로 한 상대적인 값으로 표현한 것으로 개별 VOC의 POCP는 표 2와 같다.

표 3에서와 같이 그 결과는 톨루엔이 19.2~31.5%, 다음으로 m/p-자일렌, n-부탄, 프로판, 에틸렌 등의 순으로 나타났다.

또한 이들 5개 항목 물질의 기여도를 보면 전체

적으로 49.8~60.2%로 여전히 이 부분에 대한 특정물질 기여도가 비교적 높게 평가된 것으로 나타났다. 그림 4는 지점별 전체 56항목의 POCP를 고려한 것으로 전체를 100으로 하였을 때 각 항목이 기여하는 비율을 평가하여 나타낸 것이다. 또한 대부분 영국에서 26개 항목을 규제하고 있는데 이들 지점도 상당 부분의 항목이 해당되었다. 기여도 평가에서 상위 25종의 VOCs가 전체 56종의 VOCs 중 87%로 백(7), 조(2) 등이 조사한 지역의 87~88%보다 비슷하거나 약간 높은 비율로 나타났다. 그 결과 전체 56종 VOCs 중 25종의 화합물이 차지하는 비율이 88.8~92.2%로 나타났다. 이는 특정 항목이 차지하는 비율이 큰 것으로 나타났으며 이들 물질의 발생원 및 제어대책, 관리가 이루어져야 할 것으로 판단된다.

2) 휘발성유기화합물(VOCs) 대 질소산화물(NOx)에 의한 평가

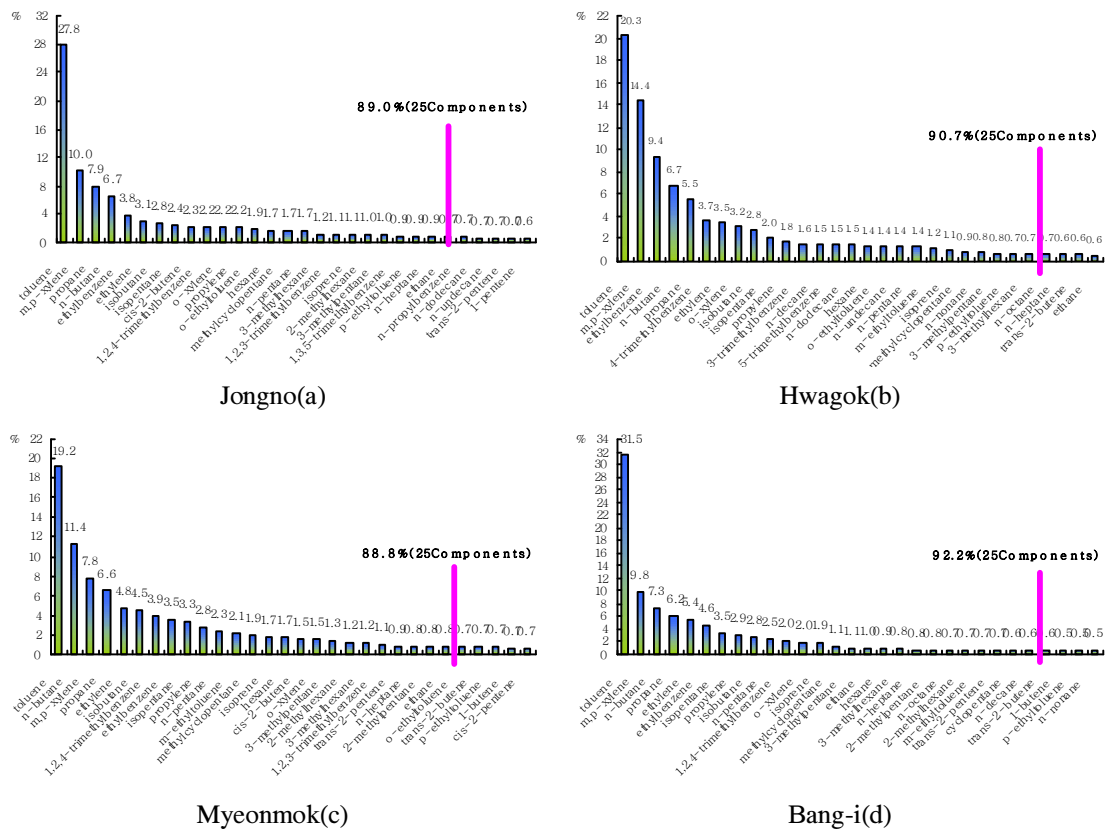


**Fig. 5.** Ozone concentration curve by the ratio of NOx to VOCs.

그림 5는 NOx 대비 VOCs 비율에 따른 오존농도 곡선을 나타낸 것으로 대기 중의 NOx와

VOCs의 농도가 높을수록 오존의 농도는 증가한다. 또한, NOx에 비해 VOCs가 희박한 경우는 NOx의 농도가 낮아지면 오존의 농도는 증가하고, 농후한 경우는 VOCs의 농도가 낮아지면 오히려 오존의 농도는 증가하는 경향을 보인다. 따라서 NOx 대비 VOCs의 비율이 4 이하인 경우는 VOCs의 농도를, 그 비율이 15 이상인 경우는 NOx의 농도를 감소시키는 것이 오존농도의 저감에 효과적임을 알 수 있다(9).

종로지역에 설치된 광화학측정망의 VOCs/NOx의 비는 그림 6(a)와 같이 4이하가 43.0%, 4~15사이가 56.7%, 15이상인 경우가 0.3%로 이 지점의 VOCs/NOx는 15이하가 대부분이며 이는 VOC-limited 환경에서 NOx-limited 환경쪽으로 진행됨을 알 수 있었다. 화곡 지점(b)는 4이하가 22.9%, 4~15사이가 76.8%, 15이상인 경우가 0.3%로 이 지점의 VOCs/NOx는 4~15사이가 76.8%로 중앙에



**Fig. 4.** Distribution using POCP of target VOCs.



분포 VOC-limited 환경과 NO<sub>x</sub>-limited 환경이 혼재하고 있음을 알 수 있었다. 면목, 방이지역의 일평균 VOCs/NO<sub>x</sub>의 비는 그림 6에 (c), (d)와 같이 4이하가 17.2%~19.1%, 4~15사이가 78.7~82.5%, 15이상인 0.3~2.2%로 이 지점의 VOCs/NO<sub>x</sub>는 4~15사이가 대부분이며 이는 VOC-limited 환경과 NO<sub>x</sub>-limited 환경이 혼재하고 있는 것으로 나타났다.

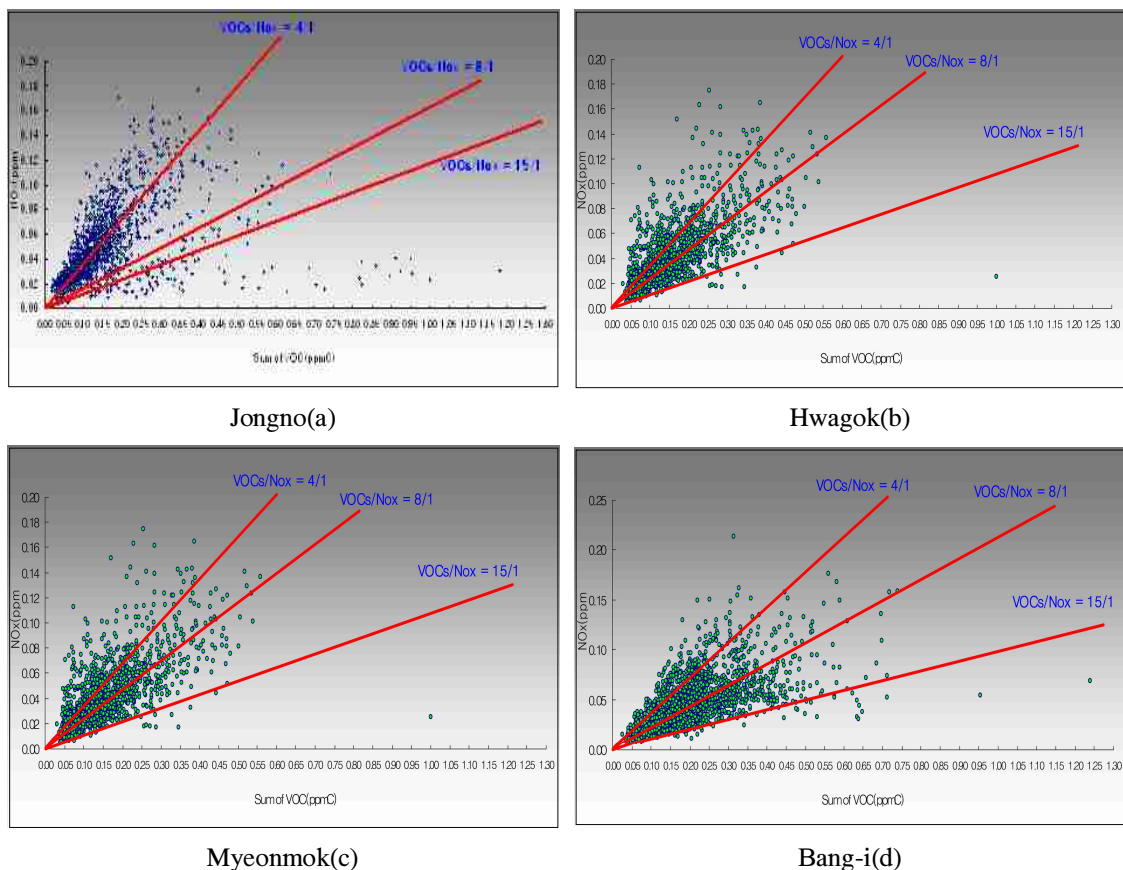
따라서 VOCs/NO<sub>x</sub> 비가 4 이하이면 VOC 농도를, 15이상이면 NO<sub>x</sub> 농도를 저감시키는 것이 오존저감에 효과적임을 알 수 있었다.(8, 9)

## 결론

2007년 5월부터 9월까지 서울의 풍상지역(강서),

도심(종로)과 풍하지역(중랑, 송파)인 광화학오염 물질측정망에서 매시간 연속으로 휘발성유기화합물 56종을 측정하여 농도 분포와 질소산화물과 휘발성유기화합물의 오존생성 기여도를 조사한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 대기질 휘발성유기화합물중 paraffin류 화합물이 전체의 36.8~65.6%로 가장 높은 농도를 나타내었고, 다음으로 aromatic류 26.3~55.0%, olefin류 3.9~13.5%, alkyne류 0.5~1.8%로 나타났다.
2. 종로, 면목의 월별 변동은 paraffin류는 9월, aromatic류는 6월이 가장 높았고, 화곡의 paraffin류는 7월, aromatic류는 6월이 가장 높았다. 녹지지역인 방이동은 aromatic류



**Fig. 6.** Distribution VOCs and NO<sub>x</sub> concentration of photochemical pollutant station.

모두 6월이 가장 높게 나타났다. olefin류, alkyne류는 모두 다른 기간에 비해 가장 낮은 비율을 나타내었다.

3. 시간대별 변동은 다소 차이는 있지만 오전 시간대에는 paraffin류 화합물이 고농도를 나타내다가 오후에는 aromatic류로 다시 19시를 기점으로 paraffin류 화합물로 증가하기 시작 하여 22시~다음날 새벽 시간대까지 고농도를 나타내고 있다.
4. 오존 및 질소산화물의 시간변화에서 오존농도는 10시 이후 증가하기 시작하여 낮 시간대에 최고치를 나타냈고 질소산화물은 종로, 화곡, 방이 모두 출근시간대에 최고치를 나타냈으며, 면목은 출근시간대와 퇴근시간대 이후 야간에 최고치를 나타내었다.
5. POCP를 고려한 오존 생성기여도는 톨루엔이 19.2~31.5%, 다음으로 m/p-자일렌, n-부탄, 프로판, 에틸렌 등의 순으로 나타났다. 또한 이들 5개 항목 물질의 기여도를 보면 전체적으로 49.8~60.2%로 여전히 이 부분에 대한 특정물질 기여도가 비교적 높게 평가된 것으로 나타났다.
6. 질소산화물과 휘발성유기화합물의 오존생성 기여도 평가에서 VOCs/NOx 비는 4~15사이가 56.7~82.5%로써 이는 VOC농도 및 NOx농도가 감소할수록 오존농도는 감소할 가능성이 높은 VOC 한계와 NOx 한계가 공존하는 한계의 영역에 해당하는 것으로 나타나 오존저감을 위해서는 VOC 배출원 및 NOx 배출원 관리가 중요하다고 판단된다.

## 참고문헌

1. 한국대기보전학회 측정분석분과위원회 : 대기 환경과 휘발성유기화합물질. 대기보전학회 p48~89, 1998.
2. 이영재, 신대윤, 이학성, 강병욱, 한중수 : 광주지역 여름철 대기 중 주야간 VOC 농도 특성. 한국대기환경학회지, 17(2):169~177, 2001.
3. 김미현, 박상근, 백성옥 : 대도시 교통밀집지역 도로변 대기 중 휘발성유기화합물의 농도 분포 특성. 한국대기환경학회지, 18(2):113~126, 2002.
4. 조석주, 이민환, 김민영 : 오존 Precursor Analyzer의 정도관리 및 VOC 거동에 관한 연구. 보건환경연구원보, 38:296~305, 2002.
5. 김민영, 윤중섭, 조석주 : 한국형 광화학 측정망의 초기운영 평가 및 VOC 측정기술, 한국대기환경학회 측정 및 분석분과회, p1~16, 2002.
6. Derwent RG and Jenkin ME : Atmos. Environ., 25A:1661~1678, 1991.
7. 백성옥 : 오존 및 오존 Precursors의 측정. 민관공동 오존오염대책 workshop, p49~70, 2000.
8. 홍유덕, 한진석, 공부주, 정다위, 이상욱, 이석조, 이덕길 : 고농도 오존발생과 광화학오염현상 규명을 위한 연구 (II). 국립환경연구원보, 24:209~225, 2002.
9. 정일록 : 지표 오존생성의 기작과 영향요소. 국립환경연구원, 2001.
10. US EPA : Photochemical Assessment Monitoring Station Implementation Manual. EPA-454/B-93-051, 1994.