

## 산림지역 VOC 플럭스 관측을 위한 측정방법 정도관리

박현주<sup>1</sup> · 김소영<sup>1,†</sup> · 홍유덕<sup>1</sup> · 한진석<sup>2</sup> · 김기준<sup>3</sup>

<sup>1</sup>국립환경과학원 기후대기연구부 대기환경연구과, <sup>2</sup>국립환경과학원 기후대기연구부,  
<sup>3</sup>국립환경과학원 환경건강연구부 화학물질연구과

## QA/QC of Measurement Method for Observation VOC Flux in the Tree

Hyun-ju Park<sup>1</sup>, So-young Kim<sup>1,†</sup>, You-deog Hong<sup>1</sup>, Jin-seok Han<sup>1</sup>, and Ki-joon Kim<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Air Quality Research Division, National Institute of Environmental Research, Incheon 404-708, Korea

<sup>2</sup>Climate and Air Quality Research Department, National Institute of Environmental Research, Incheon 404-708, Korea

<sup>3</sup>Chemicals Research Division, National Institute of Environmental Research, Incheon 404-708, Korea

Received August 8, 2013/Revised September 12, 2013/Accepted September 24, 2013

Biogenic volatile organic compounds (BVOC) are emitted from various plant species into atmospheric environment and playing an important role in the formation of photochemical oxidant. We established the enclosure chamber system for measuring BVOC flux in the field. In order to get the quality assurance and quality control data for the enclosure chamber system, some of VOC were tested by PTR-MS (Proton Transfer Reaction Mass Spectrometer). The enclosure chamber system was successfully evaluated in the field. Especially, PTR-MS allows real-time measurements of VOCs in the air with a high sensitivity and fast response time. The response factors and precisions were estimated and the time to reach equilibrium concentration in the chamber was examined. The measured response factor of VOCs was in the range of 2.40~18.31 and the elapsed time in the chamber was examined after approximately 70 min. The recovery of chamber system was higher than 80%.

**Key words:** BVOC, Enclosure chamber, PTR-MS, QA/QC

### 1. 서 론

휘발성유기화합물(volatile organic compounds, VOC)은 대기 중의 존재하는 질소산화물과 함께 반응하여 오존 등의 옥시단트(oxidant)를 생성하는데 중요한 역할을 하는 물질로 알려져 있다.<sup>1-3)</sup> 일반적인 VOC의 배출경로는 자동차, 공장 등 인위적 배출원 뿐만 아니라 산림 등 자연생태계에서도 발생된다.

특히 산림 등에서 배출되는 자연적 휘발성유기화합물(biogenic volatile organic compounds, BVOC)의 배출량은 전 세계적으로 자동차, 공장 등의 인위적으로 배출되는 VOC 양의 약 10배 이상 높고 오존 생성 반응성도 인위적 VOC보다 일반적으로 높은 것으로 알려져 있기 때문에 이에 대한 연구가 반드시 필요하다.<sup>4-8)</sup> 이

러한 문제점이 대두되면서 산림에 둘러싸인 미국 대도시 Georgia주 Atlanta의 심각한 오존문제 해결을 위해 자연적 휘발성유기화합물의 광화학에 대한 연구를 진행하였으며 그 결과, 미국 및 유럽, 일본 등에서도 BVOC의 배출과 이에 대한 연구가 활발히 추진하고 있다.

우리나라의 경우에도 국토전체면적의 약 64%가 산림지역이므로,<sup>9)</sup> 광화학에 의한 오존 문제 해결을 위해서는 인위적 VOC뿐만 아니라 자연적 VOC에 대한 연구도 함께 이뤄져야 하지만 BVOC에 대한 연구는 일부 학자들에 의해서 챔버(chamber)를 이용한 배출특성 연구가 대부분이다.<sup>10,11)</sup> 이와 같은 이유로 국립환경과학원은 2011년부터 경기도 광주시 태화산에 주요 분포되고 있는 수종에서 배출되는 BVOC를 평가하기 위해

<sup>†</sup>To whom correspondence should be addressed.

enclosure chamber 방법과 relaxed eddy accumulation (REA) 방법 등을 이용하여 BVOC 플럭스(flux)를 체계적으로 산출하고 있으며 그 외에도 다양하게 연구가 진행되고 있다. 그러나 나무에서 배출되는 BVOC를 측정하는데는 다양한 변수가 작용하고 있으며 이를 고려하여 제작된 시스템은 반드시 정밀평가가 필요하다.

따라서 본 연구에서는 BVOC 플럭스 산출 시 신뢰성 있는 데이터를 확보하기 위하여 enclosure chamber system을 구축하고 PTR-MS를 이용하여 Enclosure chamber에 대한 정도관리 평가를 수행하였다.

## 2. 실험방법

### 2.1. 측정방법

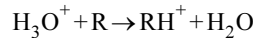
산림 대기간의 BVOC 플럭스 특성을 정확하게 산출하기 위해서는 사전에 전체 시스템의 정도관리와 분석 장비 교정이 반드시 필요하다. 따라서 본 연구에서는 Proton Transfer Reaction Mass Spectrometer (PTR-MS)를 이용하여 enclosure chamber 시스템 배경농도 확인하였고 챔버 내 평형농도 도달시간을 확인하였다. 특히 enclosure chamber 내 평형농도는 나무에서 배출되는 VOC 물질들의 혼합현상과 일정농도에 도달시간을 파악하고, 이를 통해 시료채취의 시기를 결정하는 중요한 요인으로 작용하기 때문에 반드시 확인해야 하는 실험 중에 하나이다. 또한 챔버 내로 유입되는 유량을 2 L/min과 3 L/min으로 구분하여 평형농도 도달이 효율적

으로 이루어지는 유량을 선정하였고 PTR-MS 교정을 통하여 신뢰성 있는 데이터를 확보하였다.

정도관리시스템 구성은 Fig. 1에서 보는 바와 같이 enclosure chamber 장착 여부에 따라 구분하였으며 장착 시 순수공기(zero air)만 주입하여 배경농도실험을 하였다. 또한 배경농도 실험 후에는 회수율 실험을 위해 National Center for Atmospheric Research (NCAR)에서 제작된 1 ppm 표준가스를 순수 공기와 희석하여 10 ppb로 제작 후 주입하였다.

### 2.2. PTR-MS (Proton Transfer Reaction Mass Spectrometer)

본 연구에서는 챔버 시스템의 배경농도와 평형농도를 실시간으로 확인하기 위해 PTR-MS를 이용하였다. PTR-MS는 실시간으로 모니터링이 가능하여 일반적으로 대기화학 특히, 대기 중 BVOC 측정에 광범위하게 활용되어 오고 있다. PTR-MS는 장비 내부의 반응 챔버(reaction chamber)로 일정량의 공기가 연속적으로 주입되면 공기 중 반응이온(reagent ion)인  $H_3O^+$ 보다 양자 친화도(proton affinity)가 높은 미량 휘발성 유기물(즉, 메탄, 에탄 등의 알칸족 물질을 제외한 모든 유기물)은 양자 이동(proton transfer)을 통해 이온화를 거치게 된다.



이렇게 이온화가 된 분자는 이온 렌즈 시스템과 사중

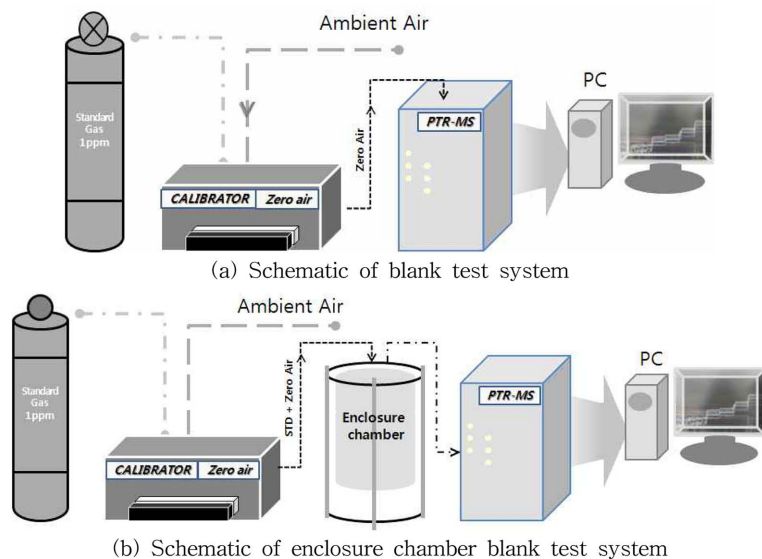


Fig. 1. Schematic of blank test system.

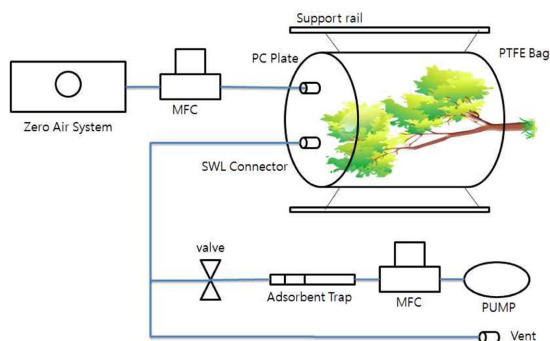
**Table 1.** PTR-MS conditions for VOC analysis

PTR-MS	IONICON, Austria
Drift	2.08
Detect	1.3E <sup>-5</sup>
PC(mbar)	410
U SO (V)	80
U S (V)	110
U Drift (V)	607
U QL (V)	50.0
U NC (V)	6.0
Source (mA)	3.0
H <sub>3</sub> O <sup>+</sup>	5.0
Temperature chamber (°C)	60
Temperature inlet (°C)	60

극자 질량분석기를 거쳐 정량화되게 된다.<sup>12)</sup> PTR-MS의 분석 조건은 Table 1과 같다.

### 2.3. Enclosure chamber system

본 연구에서 소개된 enclosure chamber법은 semi-static enclosure chamber나 dynamic flow-through chamber와 같은 기존 방법의 문제점을 보완하여 개발된 것으로 장치가 경제적이고 효율적이다.<sup>13-15)</sup> 이 장치의 경우, 챔버 내부에 브로어(blower), 진공펌프(vacuum pump), 또는 팬(fan) 등이 사용되지 않으므로 챔버 내부에 설치된 기계에 의한 내부적인 오염의 가능성이나 시료의 손실이 최소화 될 수 있다. 또한 짧은 시간 안에 시료가지를 챔버 내로 넣을 수 있기 때문에 챔버 내벽과 나무 잎의 접촉에 의해 발생하는 순간 배출량 증가 가능성을 줄일 수 있는 등 여러 가지의 장점을 가지고 있다. Fig. 2에서 볼 수 있듯이 챔버는 최대 PTFE Bag 50 L를 장착할 수 있는 원형 플레이트(Dia 353.6 mm)와 Bag을 지지하는 6개의 지지대로 설계되었으며,



**Fig. 2.** BVOC sampling for determination in emission rate.

순수 공기 시스템(zero air system)에서 생성된 순수공기를 Mass Flow Controller (MFC)를 이용하여 챔버 내로 일정하게 공급하고 동시에 유출부에서 overflow되는 시료를 채취하는 시스템이다.

### 3. 연구결과

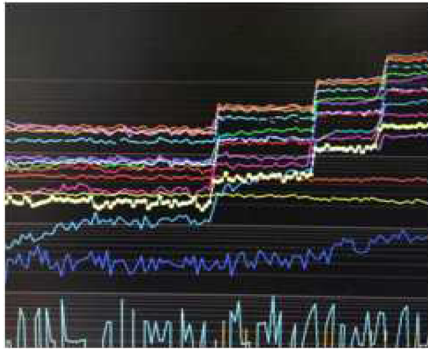
본 연구에서는 PTR-MS를 이용하여 enclosure chamber 시스템의 정도관리를 수행하였다. 이는 산림지역에서 배출되는 BVOC 플럭스 관측 시 사전에 반드시 수행되어야 하는 연구로 이를 통해 정확한 BVOC 플럭스가 산출될 것으로 판단된다.

#### 3.1. PTR-MS(Proton Transfer Reaction Mass Spectrometer) 교정

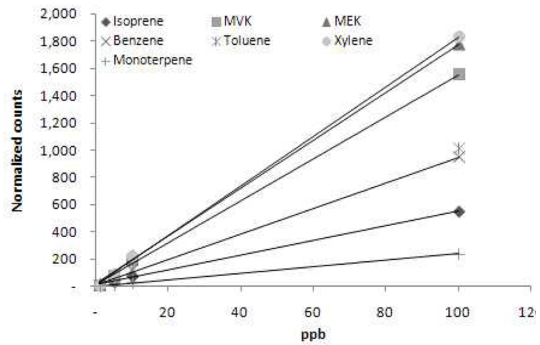
PTR-MS의 경우 실시간으로 VOC를 모니터링하기 때문에 주기적인 교정이 필요하기 때문에 본 연구에서도 PTR-MS 교정 후 실험을 진행하였다. 교정은 희석장치에서 제작된 순수 공기와 1 ppm 표준가스를 이용하여 1 ppb, 5 ppb, 10 ppb, 100 ppb 4단계로 구분지어 수행하였으며 그 결과, Fig. 3와 같은 결과를 얻었다. Fig. 3(a)는 PTR-MS 교정 시 실제 얻어지는 그래프로 농도가 변화될 때마다 계단형식으로 변화되는 것을 확인할 수 있었으며 Fig. 3(b)는 산림지역에서 주로 발생될 수 있는 BVOC와 AVOC (Anthropogenic Volatile Organic Compounds) 7종에 대한 검량선을 작성한 것이다. 이러한 과정을 통해 Table 2와 같이 각각 물질의 대한 감응계수(Response Factor)를 산출하였으며 향후 PTR-MS에서 모니터링되는 자료에 대해 감응계수를 적용하여 농도를 환산하였다.

**Table 2.** Measured values of the Response Factor and Precision using the PTR-MS

VOC	RF (Response Factor)	Precision (%)
Isoprene	5.52	4.5
Methylvinylketone (MVK)	15.57	5.3
Methyl Ethyl Ketone (MEK)	17.81	5.2
Benzene	9.46	4.4
Toluene	10.09	4.7
Xylene	18.31	4.8
Monoterpene	2.40	4.6



(a) PTR-MS 교정 사진



(b) PTR-MS Calibration

Fig. 3. The results of PTR-MS calibration.

3.2. 시스템 배경농도

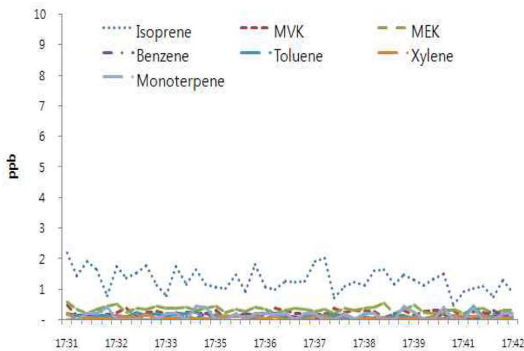
Enclosure chamber 시스템의 배경농도 측정을 위해 서 시스템의 구성을 크게 두 가지로 구분하여 실험하였다. 첫 번째는 enclosure chamber를 제외한 시스템으로 표준가스가 주입되지 않은 상태에서 순수 공기만 PTR-MS로 주입하여 시스템 배경농도를 분석하였고 두 번째는 챔버를 장착하여 챔버를 포함한 전체 시스템 대한 배경농도를 확인하였다. 이는 순수공기시스템을 통해 생성된 공기질의 농도와 enclosure chamber 내부의 오염도를 확인하는 실험으로 이 결과는 실제 BVOC 플럭스 값에서 제외시켜 준다.

두 방법을 통해 배경농도 측정 결과, 시스템 배경농도의 경우 isoprene을 제외한 6종 VOC가 1 ppb 이하로 나타났으며 enclosure chamber의 경우 7종 모두 5 ppb 이하로 나타났다 (Fig. 4). 그러나 산림-대기 간에 주로 배출되는 톨루엔이나 이소프렌의 경우 다른 물질에 비해 다소 높게 측정이 되었으며 향후 지속적인 모니터

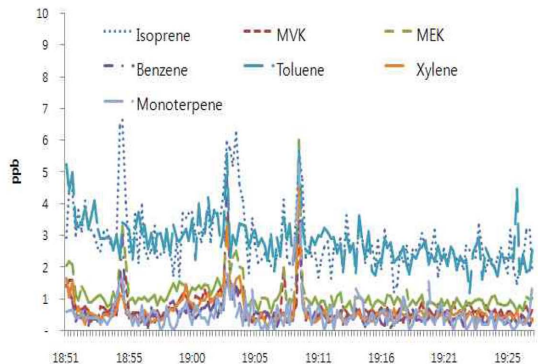
링이 이루어져야 할 것으로 판단된다. 또한 실제 나무에서 배출되는 isoprene의 경우, 45.6~302 ppb로 분포되어 있어 BVOC 플럭스 측정 전에는 enclosure chamber의 세척과 확인 작업을 하여 결과 값에 영향을 주지 않아야 한다.<sup>16)</sup> 특히 톨루엔의 경우 농작물이나 침엽수 같은 수목에서 배출되는 것으로 확인되고 있으므로,<sup>17)</sup> enclosure chamber의 사전 관리가 더욱더 중요할 것으로 사료된다.

3.3. 평형농도 도달 시간

평형농도 도달 시간의 확인은 챔버에 장착된 나무에서 VOC가 배출된 후 초기농도에서 평형에 도달하는 시점을 파악하는 것으로 VOC 물질의 농도가 안정화된 후 시료채취가 이루어질 수 있도록 하기 위함이다. 따라서 표준농도 10 ppb로 제작하여 일정하게 주입 후 평형농도 도달 시간을 확인하였다. 또한 챔버 내에 유입유량을 2 L/min, 3 L/min로 구분하여 효율적인 유량을 산정



(a) System blank



(b) Enclosure chamber blank

Fig. 4. VOC concentration for system and enclosure chamber blank using the PTR-MS.

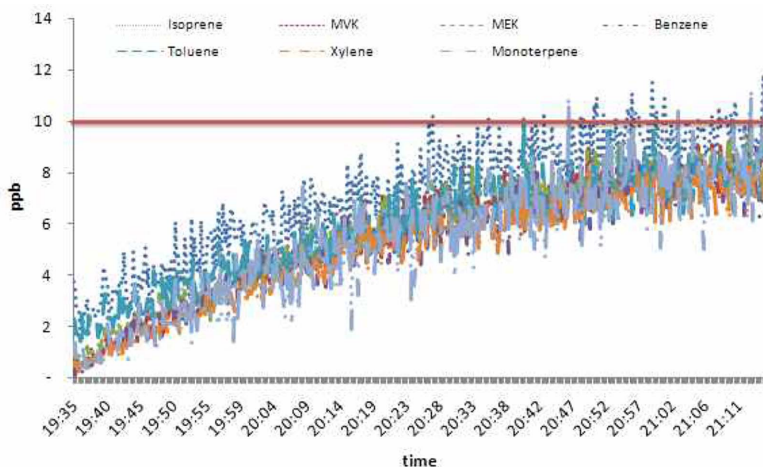


Fig. 5. Equilibrium time in chamber using standard gas.

하였다. 그 결과, Fig. 5에 나타난 바와 같이 2 L/min으로 유입시켰을 경우, 7종의 VOC 물질이 챔버 내에서 안정적으로 혼합되는 시간은 챔버 내 공기가 4회 교환되는 시점인 약 100분 후인 것으로 조사되었다.

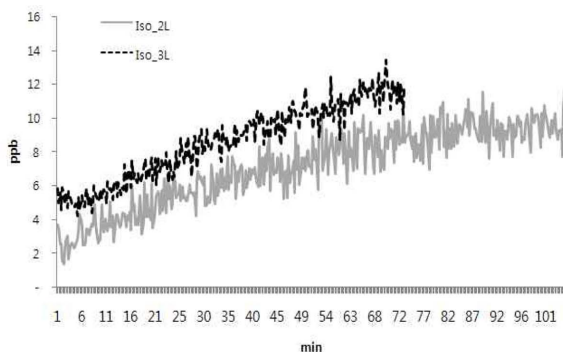
또한 챔버 내 유입 유량 2 L/min, 3 L/min으로 구분하여 물질별 평형농도 도달시간을 살펴본 결과(Fig. 6), 3 L/min일 때 isoprene과 monoterpene이 약 70분 후 평형농도에 도달하는 것으로 확인되었으며 이는 2 L/min로 주입할 때보다 약 30분이 감소된 것으로 나타났다. 특히 isoprene의 경우 monoterpene보다 70분 이내 평형농도에 도달하는 것을 확인할 수 있었으나 나무에서 배출되는 물질은 매우 다양하므로 이를 고려하여 시료 채취 시점을 정해야 하므로 70분 후 시료 채취를하기로 결정하였다.

일반적으로 BVOC 배출 특성은 온도나 광량에 의해

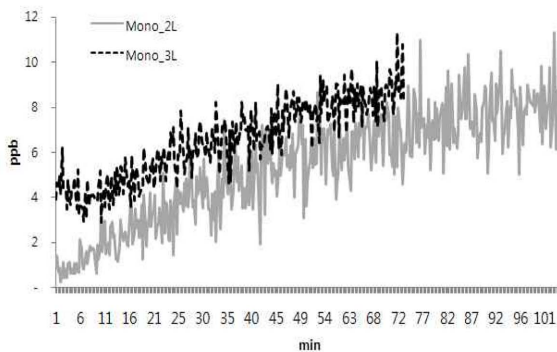
크게 변화되기 때문에 시료채취 시기가 늦어질 경우, 배출특성과 온도, 광량과의 상관관계를 놓칠 가능성이 높다. 반면 시간을 단축하기 위해 3 L/min 이상 주입 시 PTFE Bag에 무리가 가해져 손상될 수 있으므로 충분한 실험 후 정적 주입 유량과 시료채취 시간을 산출하여 신뢰성 있는 데이터를 확보해야 한다.

### 3.4. Enclosure chamber 회수율 평가

Enclosure chamber은 오염물질의 최소화하기 위해 시스템을 구성하였으나 정확한 회수율을 평가하여 실제 산출되는 BVOC 플럭스에 적용하여 정확도 높은 데이터를 산출해야 한다. 따라서 본 연구에서는 주입 시 농도 (inlet concentration)와 유출 시 농도(outlet concentration)를 모니터링하여 Table 3에 회수율 결과를 나타내었다.



(a) Isoprene



(b) monoterpene

Fig. 6. Comparison of equilibrium time for isoprene and monoterpene in chamber

**Table 3.** Recovery test of enclosure chamber system using PTR-MS

	Isoprene	MVK	MEK	Benzene	Toluene	Xylene	Monoterpene
Inlet (ppb)	11.18	9.71	9.51	9.50	9.16	8.94	8.64
Outlet (ppb)	9.59	8.22	8.42	7.82	7.87	7.44	8.35
Recovery (%)	85.8	84.6	88.5	82.3	85.9	83.3	96.6

이때 유입 농도는 10 ppb로 일정하게 주입하였으며 모니터링되는 값은 물질마다 다소 차이를 보이고 있으나 82~97%의 회수율을 보이는 것으로 나타났다.

특히 침엽수에서 주로 배출되는 monoterpene의 경우,<sup>18-19)</sup> 대상 물질 중 높은 회수율이 나타났으며 isoprene의 경우에도 85% 이상의 회수율을 보이고 있어 챔버 시스템에서의 물질별 손실이 크게 없는 것으로 나타났다.

#### 4. 결 론

본 연구에서는 자연적 휘발성유기화합물의 배출량을 산정하기 위해 enclosure chamber system을 구축하였으며 PTR-MS를 이용하여 이 시스템에 대한 정도관리 평가를 하였다.

본 연구에서 분석장비로 활용된 PTR-MS 교정 결과, isoprene과 monoterpene의 감응계수는 5.52, 2.40으로 나타났으며 Toluene과 Benzene의 경우 10.09, 9.46으로 확인되었다. 또한 PTR-MS의 물질별 감응계수를 이용하여 순수 공기 시스템의 배경농도를 확인 결과, 7종 물질 모두 2 ppb 이하로 나타났으며 enclosure chamber 배경농도는 5 ppb 이하로 확인되었다. 이러한 결과 값은 향후 BVOC 플럭스 값이 확인되면 제외시켜서 정확한 데이터 확보가 가능하다.

챔버 내 평형농도 도달 시점은 시스템에 과부하되지 않은 범위 유량인 2~3 L/min로 주입하였으며 2 L/min일 때 약 100분 후 유입농도인 10 ppb로 안정화되는 것을 확인하였다. 반면 3 L/min일 경우에는 70분으로 30분 단축되는 것으로 나타나 설치 후 70분 후에 시료채취가 이뤄져야 할 것으로 판단된다. 본 연구 결과는 정확한 BVOC 플럭스 산정을 위해 반드시 수행되어야 하는 정도관리 자료로 지속적인 모니터링을 통해 향후 우리나라 BVOC 배출량에 기초적인 자료로 활용될 것이다.

#### 참고문헌

1. 김조천, *한국대기환경학회*, **2006**, 22(6), 743-757.
2. 전준민, 허당, 김동술, *한국대기환경학회*, **2003**, 19(6), 663-677.
3. Schwehr, B. **2004**, Definitions of VOC and ROG. California Air Resources Board.
4. C.M. Benkovitz, S.E. Schwartz, M.P. Jensen, M.A. Miller, R.C. Easter, and T.S. Bates, *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, **2004**, 109(34), 1984-2012.
5. C. Wiedinmyer, A. Guenther, P. Harley, N. Hewitt, C. Geron, P. Artaxo, R. Steinbrecher, and R. Rasmussen, **2004**. Emissions of atmospheric trace compounds. Springer Netherlands.
6. J.D. Fuentes, M. Lerdau, R. Atkinson, D. Baldocchi, J.W. Bottenheim, P. Ciccioli, B. Lamb, C. Geron, L. Gu, A. Guenther, T.D. Sharkey, and W. Stockwell, *Bulletin of the American Meteorological Society*, **2000**, 81(7), 1537-1575.
7. M.O. Andreae and P.J. Crutzen, *Science*, **1997**, 276(5315), 1052-1058.
8. A. Guenther, C.N. Hewitt, D.E. Erickson, R. Fall, C. Geron, T. Graedel, P. Harley, L. Klinger, M. Lerdau, M. McKay, T. Pierce, B. Scholes, R. Steinbrecher, R. Tallamraju, J. Taylor, and P.R. Zimmerman, *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, **1995**, 100(D5), 8873-8892.
9. 산림청, **2011**. 입업통계연보
10. D.Y. Ji, S.Y. Kim and J.S. Han, *Journal of Korea Society for Atmospheric Environment*, **2002**, 18(2), 515-525.
11. J.C. Kim, J.H. Hong, C.H. Gang, S. Young, K.J. Kim and J.H. Lim, *Journal of Korea Society for Atmospheric Environment*, **2004**, 20(2), 175-183.
12. J. De Gouw, and C. Warneke, *Mass Spectrometry Reviews*, **2007**, 26(2), 223-257.
13. L. Brian, W. Hal, A. Gene, and Q. Tim, *Journal of Geophysical Research Atmospheres*, **2012**, 90(D1), 2380-2390.
14. A. Winer, J. Arey, R. Atkinson, S. Aschmann, W. Long, L. Morrison, and D. Olszyk, *Atmospheric Environment*, **1992**, 26(14), 2647-2659.
15. J.C. Kim, *J. Korean Society for Atmospheric Environment*, **2001**, 17(E2), 61-70.
16. S.Y. Kim, M.D. Lee, J. C. Kim, S.J. Lee, S.Y. Kim, and S.H. Choi, **2012**. The study on the flux of carbon and biogenic volatile organic compounds in a forest, National Institute of Environmental Research, Korea.

17. M.L. White, R.S. Russo, Y. Zhou, J.L. Ambrose, K. Haase, E.K. Frinak, R.K. Varner, O.W. Wingenter, H. Mao, R. Talbot, and B.C. Sive, *Atmopsheric Chemistry and Physics*, **2009**, 9(1), 81-92.
18. D. Sabillon, and L.V. Cremades, *Atmospheric Environment*, **2001**, 35(26), 4419-4431.
19. C. Holzke, T. Hoffmann, L. Jaeger, R. Koppmann, W. Zimmer, *Atmospheric Environment*, **2006**, 40(17), 3174-3185.