

## 서울지역 여름철 VOCs 일변동 특성에 관한 연구

박종성<sup>1</sup> · 송인호<sup>1</sup> · 김현웅<sup>1</sup> · 임형배<sup>1</sup> · 박승명<sup>1</sup> · 신선아<sup>1</sup> · 신혜정<sup>1</sup> · 이상보<sup>1</sup> · 김정수<sup>1</sup> · 김정호<sup>2,†</sup>

<sup>1</sup>국립환경과학원 기후대기연구부, <sup>2</sup>주에이피엔지니어링

## Characteristics of Diurnal Variation of Volatile Organic Compounds in Seoul, Korea during the Summer Season

Jong-sung Park<sup>1</sup>, In-ho Song<sup>1</sup>, Hyun-woong Kim<sup>1</sup>, Hyung-bae Lim<sup>1</sup>, Seung-myung Park<sup>1</sup>,  
Su-na Shin<sup>1</sup>, Hye-jung Shin<sup>1</sup>, Sang-bo Lee<sup>1</sup>, Jeong-su Kim<sup>1</sup>, and Jeong-ho Kim<sup>2,†</sup>

<sup>1</sup>Climate & Air Quality Research Department, National Institute of Environment Research, Seoul 122-706, Korea

<sup>2</sup>APM Engineering Co., Ltd, Bucheon 14449, Korea

Received October 19, 2018/Revised November 8, 2018/Accepted November 30, 2018

In this study, volatile organic compounds (VOCs) were measured using a proton transfer reaction-time of flight-mass spectrometer (PTR-ToF-MS) at the Seoul Metropolitan Area Intensive Monitoring Station (SIMS) in Korea during the summer season of 2018. The results revealed that oxygenated VOCs (OVOCs) contributed a large fraction (83.6%) of the total VOCs, with methanol being the most abundant constituent (38.6%). The VOCs measured at SIMS were strongly influenced by local conditions. Non-volatile organic compounds (NVOCs), such as pinene, increased due to northeasterly wind direction in the morning, and OVOCs and anthropogenic VOCs (AVOCs) increased with northwesterly wind direction during the daytime. This was the result of the eastward location of Bukhansan National Park and the westward location of urban area from the SIMS location. The VOCs included abundant oxidized forms of VOCs, which can affect the generation of fine dust through various response pathways in the atmosphere. The real-time measurement technique using PTR-ToF-MS suggested in this study is expected to contribute to an improved scientific understanding of high-concentration fine dust events because the high temporal resolution makes it possible to analyze the variations of VOCs reflected in dynamic events.

**Key words:** VOCs (Volatile Organic Compounds), PTR-ToF-MS (Proton Transfer Reaction-Time of Flight-Mass Spectrometer), Diurnal variation, OVOCs, AVOCs, NVOCs

### 1. 서 론

휘발성유기화합물질(VOCs, volatile organic compounds)은 대기질과 기후변화에 중요한 인자로 작용한다.<sup>1)</sup> 태양복사 조건에서 VOCs와 질소산화물의 반응 사이클은 O<sub>3</sub> 생성뿐 아니라 이차유기 에어로졸(SOA, secondary organic aerosol) 형성에 기여하는 것으로 알려져 있다.<sup>2)</sup>

대도시 지역은 인구밀도가 높고 교통량이 많아 다양한 VOCs 오염원이 분포한다. 이러한 오염원에서 발생하는 VOCs는 다양한 경로를 통해 입자상물질 중의 유기

성분 생성에 기여하므로 도시지역의 대기질을 효과적으로 관리하기 위해서는 대기 중의 VOCs 농도 분포와 기원을 파악하는 것이 매우 중요하다. VOCs는 그 종류가 다양하며, 자연 및 인위적인 기원에서 배출되는 메탄 및 비메탄계탄화수소(NMHC, non methane hydrocarbon)로 구성된다.<sup>3)</sup> 전 지구적으로 VOCs는 약 1200~1350 Tg C yr<sup>-1</sup>로 1150 Tg yr<sup>-1</sup> 가량이 자연적 기원을 통해 배출된다.<sup>4)</sup> 그리고 산화된 VOCs(OVOCs, oxygenated VOCs)는 자연 및 인위적 기원과 NMHCs의 광화학산화 반응을 통해 직접 배출된다.<sup>5)</sup> 대표적인 인위적 VOCs

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

(AVOCs, anthropogenic VOCs)인 toluene( $C_7H_8$ )은 대기 중 체류시간이 약 3시간이며, 대기 중에 풍부한 OH-라디칼과 산화반응을 통해 산화된 VOCs( $C_xH_yO_z$ )로 변화된다. 이러한 OVOCs는 낮 시간 동안 활발하게 생성되어 유기미세입자생성에 기여하며, 시간과 공간에 따른 동적 특성을 가진다. 최근에는 toluene과 같은 AVOCs보다 isoprene( $C_5H_8$ )과 같이 자연적으로 배출되는 VOCs(NVOCs)가 대기 중의 유기입자형성에 주로 기여하며, 청정한 지역에서는 수  $nL/m^3$ (ppt), 오염된 지역에서는 수십  $\mu L/m^3$ (ppb) 수준까지 나타난다고 보고되고 있다.<sup>3,6)</sup>

서울은 단위 면적당 인구밀도가 높고, 경제 및 산업 활동이 활발하여 다양한 VOCs 오염원을 가진다. 서울은 지리적으로 강남과 강북을 한강이 가로지르며 남과 북으로는 북한산과 관악산과 같은 산림지역이 분포함에 따라 isoprene, pinene과 같은 자연기원의 NVOCs(Natural VOCs) 물질이 배출되는데, isoprene은 낙엽수림, pinene은 침엽수림에서 주로 배출된다.<sup>7)</sup> 상업시설에서는 음식물의 조리과정에서 유기물이 분해되며 나타나는 탄화수소계열의 VOCs가 발생된다. 특히 연소물질의 열분해 및 불완전 연소로 인해 발생하는 다환방향족탄화수소(PAH)는 직화구이에서 삼겹살과 같은 육류가 1,073  $\mu g/m^3$ , 삼치와 같은 생선을 굽는 과정에서는 44  $\mu g/m^3$ 가 배출되는 것으로 알려져 있다.<sup>8)</sup> 서울에는 약 1,000만 대 이상의 자동차가 등록되어 있으며, CMB(chemical mass balance) 모델을 이용하여 VOCs에 대한 기여도를 평가한 결과 차량과 관련된 오염원이 약 65%로 가장 높은 비율을 차지하였다.<sup>9)</sup> 최근의 고농도 미세먼지 오염 현상은 이러한 도시지역의 다양한 VOCs 오염원과 장거리 이동에 따른 가중효과로 해석되고 있으나 이러한 오염현상의 원인을 정확히 구분하는 것은 매우 어려운 현실이다.<sup>10)</sup>

현재 우리나라 대기오염추정망의 유해대기물질추정망과 광화학대기오염물질추정망은 인체에 유해한 VOCs, PAHs 등의 오염상태와 오존생성에 기여하는 VOCs를 주로 측정하기 때문에 고농도 미세먼지와 밀접한 관련이 있는 OVOCs 성분은 측정대상에 포함되어 있지 않다.<sup>11)</sup> 또한 기존의 추정망은 GC 분석방법에 기반한 1일 또는 1시간 단위의 측정주기를 가지기 때문에 시간분해능이 낮아 반응물질과 생성물질에 대한 해석에 한계점이 있다.

최근 화학적 이온화 방법을 이용한 실시간 분석기법이 환경대기 중의 VOCs 정성 및 정량에 활용되어오고 있다. 국내에서 박현주 등(2014)은 PTR-MS를 이용하여 태화산에서 산림대기 간 자연기원의 VOCs 교환량을 파

악하였고,<sup>12)</sup> 김기준 등(2014)은 화학사고 원인물질을 확인하기 위하여 GC-MS와 PTR-ToF-MS의 질량스펙트럼 결과 비교를 통해 정성확인 연구를 수행하였다.<sup>13)</sup> 김정호 등(2014)은 담배연기의 주류 및 지류연기에 대한 실시간 질량스펙트럼 분석특성에 대한 연구를 수행한 바 있으며,<sup>14)</sup> 박승명 등(2015)은 PTR-ToF-MS 장비를 이용하여 수도권대기오염집중측정소에서 대기 중의 formaldehyde, acetaldehyde 및 acetone과 같은 OVOCs 물질과 유기입자에 대한 특성을 연구하였다.<sup>15)</sup>

본 연구에서는 도시지역에서 고농도 미세먼지에 기여하는 요인 중의 하나인 VOCs에 대한 실시간 고분해능 질량스펙트럼의 자료를 수집하여 그 특성을 분석할 목적으로, 양자전이 비행시간질량분석기(PTR-ToF-MS)를 이용하여 VOCs 측정기법에 대한 정도관리를 수행하고, 여름철 수도권 집중측정소에서 VOCs의 분포와 일 변동 특성을 고찰하였다.

## 2. 연구 방법

### 2.1. 측정위치 및 기상개황

본 연구는 서울시 은평구 불광동에 위치한 수도권대기오염집중측정소(SIMS: Seoul metropolitan area intensive monitoring station)에서 양자전이질량분석기(PTR-ToF-MS: Proton Transfer Reaction-Time of Flight-Mass Spectrometer)를 이용하여 VOCs 물질을 정성 및 정량하였다. 측정사이트는 서울 북동부에 위치하며, Fig. 1에 정확한 위치를 위성사진으로 나타내었다. SIMS의 지리적 입지(37.6105°N, 126.9336°E)는 동서로 확연히 구분되며, 동쪽은 북한산국립공원 그리고 서쪽으로는 도심지가 위치한다. 또한 측정소 반경 100 m에는 구기터널방면에서 남서쪽의 불광역 방면으로 왕복 6차선의 진흥로가 있으며, 북서쪽 연신내 방면에서 남동쪽 흥은사거리 방면으로 왕복 6차선의 통일로가 관통하고 있다.<sup>10,15)</sup>

측정기간의 기상조건을 Table 1에 정리하여 나타냈다. 측정기간의 평균온도는 30.7°C, 상대습도는 62.5%로 고온 다습한 조건을 보였으며, 8월 5일 오전과 8월 6일 오전에는 약한 강우를 기록하였다. 총 강수량은 약 18 mm이었다. 풍속은 평균 1.7 m/s, 주풍향은 서풍으로 나타났다. Fig. 2에는 측정소를 중심으로 바람장미와 풍향의 일변동 그래프를 도식하였다. 바람의 유입경로를 자세히 살펴보면, 서북서(WNW) 방면으로 유입되는 경우가 가장 많았고, 그 다음으로는 측정소보다 고도가 낮은

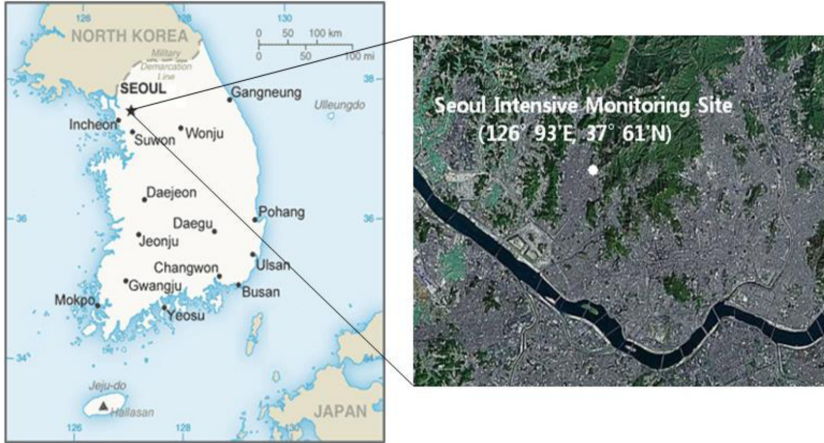


Fig. 1. Map showing the location of the Seoul Intensive Monitoring Site (SIMS) (Google Earth Pro, Ver. 7.3.2.5491, 2018).

Table 1. Daily weather conditions during the test period

Period (m/d/yyyy)	Temp. (°C)	R.H. (%)	W.S. (m/s)	W.D.	Precipitation
7/30/2018~8/6/2018	30.7±2.9	62.5±13.6	1.7±0.8	WNW	18 mm

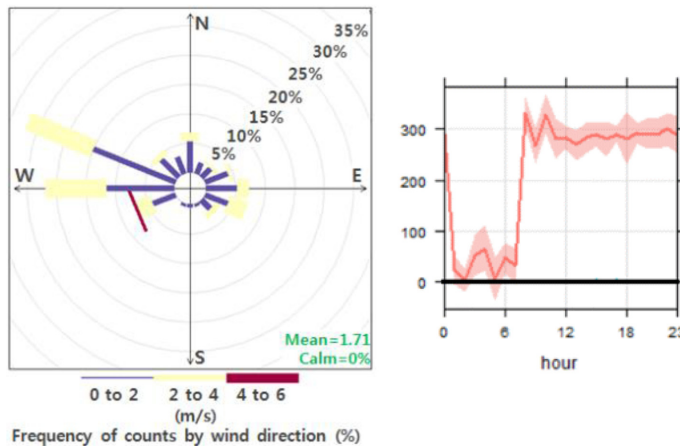


Fig. 2. Wind rose (left) and diurnal variation of wind direction (right) during the field test period.

상업 및 주거지에서 불어오는 서풍 계열 바람의 빈도가 높은 특징을 보였다. 풍향에 대한 일 변동은 오전 1시부터 7시까지의 측정소를 기점으로 동북방면으로 넓게 분포한 북한산 국립공원에서 불어 내려오는 기류로 10°~100° 범위의 바람이 불었으며, 오전 8시부터 오후 24시까지는 기류가 서북서 방면에서 유입되었다.

2.2. PTR-ToF-MS를 이용한 VOCs 측정 분석

PTR-ToF-MS (IONICON, Innsbruck, Austria)는 시료

의 전처리 없이 대기 중 VOCs를 실시간으로 측정할 수 있다. 김정호 등(2014)은 사중극자가 적용된 PTR-MS를 이용하여 담배연기를 실시간으로 측정 및 분석하였으며, 장비의 구조와 원리 및 VOCs 정량 방법에 대하여 자세히 기술하였다.<sup>14)</sup> 본 연구에서 사용한 PTR-ToF-MS는 PTR-MS와는 달리 비행시간챔버가 적용되어 질량분해능(m/Δm = 4,000~8,000)을 향상시켰다. 1 uL/m<sup>3</sup>(ppb) 표준가스 분석시의 benzene에 대한 질량분해능(m/Δm)은 약 5,500 수준으로 나타났다. 다음은 PTR-ToF-MS의 구

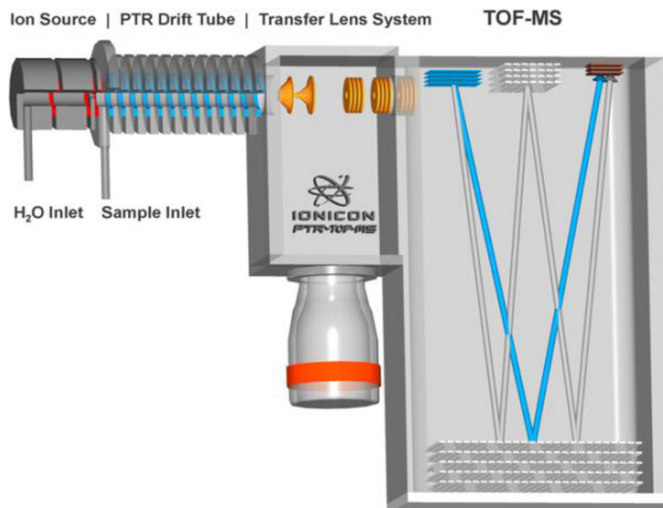


Fig. 3. Schematic drawing of the PTR-ToF-MS instrument (Jordan et al., 2009).

조와 기능에 대하여 간략히 설명하였다(Fig. 3).<sup>16)</sup>

PTR-ToF-MS는 1)  $H_3O^+$  이온을 생산하는 이온화원 (Ion Source), 2)  $H_3O^+$ 와 VOCs 사이에서 양자전이 반응을 하는 이온이동도관(PTR drift tube), 3) 반응이온을 고진공의 비행시간챔버로 정렬하여 유입시키기 위한 이동렌즈(Transfer Lens System) 그리고 4) 이온의 추출과 검출을 위한 비행시간챔버분석기(ToF-MS)로 구성되어 있다. 이온화원은  $H_2O$  증기가 유입되는 중공음극방전기(HC)로 구성되어 있으며,  $H_2O$  분자를  $H_3O^+$  이온으로 변화시키는 작용을 한다.  $H_2O$  분자의 일정한 흐름은 액상 물 보관용기의 상부로부터 나오는 유량을 제어하는 미차압 압력조절기를 이용하여 완벽하게 유지된다. 시료는 1/16 inch 직경의 PEEK 튜빙으로 1.2 m 길이의 유입관을 거쳐 이온이동도관으로 유입되며, 이때 시료 유입관은 수분의 응축을 방지하고 습도를 낮게 하기 위해서 60°C로 일정하게 유지된다. 이동도관에서는 시료와  $H_3O^+$  이온이 양자전이반응(proton transfer reaction)을 하면서 이동하며, 이동도관은 항상 60°C로 일정하게 유지된다. 이동도관은 각각 테프론 링으로 분리되어 있는 스테인레스 재질의 링으로 구성되어 있다. 이동도관은 진공으로 밀봉되어 있으며, 각각의 링은 전기적으로 절연된 상태로 저항소자가 연결되어 있어, 이동도관의 전압(V-drift)은 균일하게 증가한 전압으로 인가되고 그에 따라 이동도관 내부는 균일한 전장이 형성된다. 이동도관을 빠져 나온 이온들은 이동렌즈를 통과하여 비행시간질량분석기로 유입된다. 비행시간질량분석기로 유입

된 이온은 최대 80 kHz로 추출되며, 챔버내부에서 V 행적을 그리며 비행하여 검출기에 도달한다. Table 2에 PTR-ToF-MS 분석조건을 요약하여 나타내었다.

### 2.3. 양자전이반응과 분석대상 물질

VOCs 물질은 양자전이반응(proton transfer reaction)을 통해 분석된다. 양자전이반응은 화학적 이온화(chemical ionization) 방법의 하나로, GC-MS의 이온화 방법인 전자충격이온화(electron impact ionization)방법에 비하여 매우 낮은 에너지 반응으로 생성물의 형성과정에서 전자전달이 일어나지 않으며 반응물의 조각화 경향이 매우 적다. PTR-MS의 이온화원에서 발생된  $H_3O^+$ 는

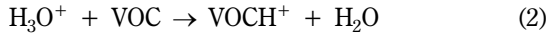
Table 2. Summary of the analytical conditions for PTR-ToF-MS

Item		Content
Model/Manufacturer		PTR-ToF-MS 8000/ IONICON
Sampling flow		100 mL/min
Primary ion		$H_3O^+$
$H_2O$ flow		5 mL/min
Ion source		5 mA
Drift tube	Temperature	60°C
	Voltage	600 V
	Pressure	2.2 mbar
Mass range		m/z 10~300
ToF analyzer	Mass resolution	m/Δm = 4,000-8,000
	Acquisition mode	Scan mode
	Pulse extraction	25 kHz

H<sub>2</sub>O 분자보다 낮은 양자친화력(PA, proton affinity)을 가지고 있는 시료공기 중의 O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> 등의 성분과는 잘 반응하지 않으며, VOCs의 대부분은 H<sub>2</sub>O (165 kcal/mol)보다 더 큰 양자 친화력을 가지고 있어 쉽게 반응하고, 이것은 이동도관에서 분자상태에서의 충돌확률에 비례하여 다음의 (1) 반응식으로 간략히 나타낼 수 있다.



이때 A<sup>+</sup>는 H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>이온으로 양자이동반응을 수행하며, 반응물(R)은 VOC 이므로 이것은 다음의 (2) 반응식으로 나타낼 수 있으며,



생성된 VOCH<sup>+</sup>이온은 질량필터에서 질량대전하비(m/z)에 따라 분류되고 증폭된 후 측정된 이온세기의 신호를 이용하여 VOC의 농도로 산출된다. VOC의 농도는 이온의 이동도관에서 이온분자반응에 따른 반응속도와 체류시간 그리고 검출기에서 통과율이 보정된 측정된 신호의 세기로 나타낼 수 있으며 다음의 (3) 식과 같다.

$$[VOC] = -\frac{1}{k \times t} \times \ln \frac{i(H_3O^+)}{i(H_3O^+) + i(VOCH^+)} \quad (3)$$

여기서, [VOC] = VOC mixing ratio

$k$  = VOC ion/molecule reaction rate coefficient, cm<sup>3</sup> molecule<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup>

$t$  = residence time of the ions in the drift tube, second

$i(H_3O^+)$  = H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> ion count rates corrected for transmission through the mass spectrometer

$i(VOCH^+)$  = VOCH<sup>+</sup> ion count rates correct for

transmission through the mass spectrometer

분석 조건에서 이동도관에서의 H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>이온과 VOC의 체류시간은 항상 일정하게 유지되고, 분석대상물질의 반응속도는 이온과 분자의 충돌속도에 의존하므로 반응속도상수를 이론적으로 계산할 수 있다.<sup>17)</sup> 대부분의 VOC의 반응속도상수는  $1.5 \times 10^{-9} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1} \leq k \leq 4 \times 10^{-9} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ 의 범위에 있다.<sup>18)</sup> 본 연구에서는 분석대상 물질로서 10가지 성분을 선정하였으며, 각각의 물질에 대한 CAS 정보, PA와  $k$ 값을 Table 3에 정리하여 나타냈다. 물질의 선정기준은 가스상 표준시료로서 상업적으로 구입이 가능하면서, 혼합시료에 대하여 1 mL/m<sup>3</sup>(ppm)으로 주문 제작이 가능한 제품을 고려하였다. 분석대상 VOCs 물질은 OVOCs의 methanol, acetaldehyde, acetone, methyl ethyl ketone, methyl vinyl ketone, NVOCs의 isoprene과 pinene 그리고 AVOCs의 acetonitrile, benzene, toluene으로 분류할 수 있다.

## 2.4. 표준시료를 이용한 교정

### 2.4.1. 교정방법

VOCs 10가지 물질에 대하여 캐니스터에 가압된 1 mL/m<sup>3</sup> 표준시료(VOCs, IONICON, AUT)와 고순도 zero air (Daedok, KOR)를 이용하여 교정작업을 수행하였다. 시료를 희석하기 위하여 교정장치를 이용하였으며, 교정장치(GCU, IONICON, AUT)는 고정밀 질량유량조절기(MFC, mass flow controller) 2대와 희석챔버가 장착되어 있다. 각각 표준시료를 제어하는 MFC는 1~20 mL/min 범위에서 0.1 mL/min 간격으로 조절할 수 있으며, 희석용 MFC는 1~1,000 mL/min 범위에서 1 mL/min 간격으로 조절할 수 있다. 교정장치는 PTR-ToF-MS 전용으로 이용하였으며, 교정 전과 후에 zero air를 30분 이상 500 mL/min으로 흘려주어 표준가스가

**Table 3.** Summary of the VOC target compounds analyzed by PTR-ToF-MS in this study

Substance	CAS	Formular	PA	k	Exact Mass	Protonated Mass
Methanol (MOH)	67-56-1	CH <sub>4</sub> O	180.3	2.33	32.0262	33.0340
Acetonitrile (AN)	75-05-8	C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> N	186.2	4.74	41.0265	42.0344
Acetaldehyde (AA)	75-07-0	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O	183.8	3.36	44.0262	45.034
Acetone (AT)	67-64-1	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O	194.1	3.00	58.0419	59.0497
Isoprene (ISP)	78-78-5	C <sub>5</sub> H <sub>8</sub>	198.9	1.94	68.0626	69.0704
Methyl Vinyl Ketone (MVK)	78-94-4	C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> O	199.5	3.83	70.0419	71.0497
Methyl Ethyl Ketone (MEK)	79-93-3	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O	197.8	3.48	72.0575	73.0653
Benzene (BZ)	71-43-2	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	179.3	1.97	78.0470	79.0548
Toluene (TOL)	108-88-3	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub>	187.4	2.12	92.0626	93.0704
Pinene (PN)	99-85-4	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	215	2.44	136.1252	137.133

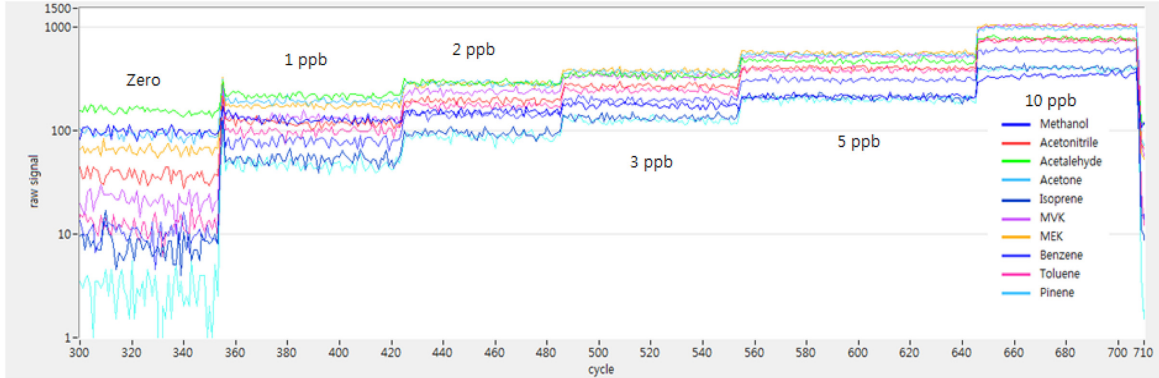


Fig. 4. Real-time VOC measurement using a PTR-ToF-MS equipped with gas calibration unit (GCU) at every 1 second.

흐르는 유로를 충분히 세척하였다. 교정시 PTR-ToF-MS의 시료 유량은 대기분석조건과 같이 100 mL/min으로 설정하여 운영하였으며, 교정시료는 희석용 zero air를 1,000 mL/min으로 고정하고, 표준시료의 주입량을 단계적으로 1~10 mL/min으로 변화시키면서 PTR-ToF-MS에 직접 주입하였다. 교정장치를 통해 표준시료는 1,000 mL/min 이상의 유량으로 나오기 때문에 PTR-ToF-MS 전단에는 T자형 관을 설치하여 과량의 표준시료는 자연스럽게 배출되도록 시료라인을 구성하였다.

2.4.2. 표준시료 측정 및 시계열 분석

Fig. 4에는 10가지 물질에 대한 측정값을 나타내었다. 그림에서 x축은 측정주기를 나타내며, y축은 물질에 대한 cps(count per second) 값을 보여준다. 각각의 단계별로 zero air, 1 uL/m<sup>3</sup>(ppb), 2 uL/m<sup>3</sup>, 3 uL/m<sup>3</sup>, 5 uL/m<sup>3</sup> 그리고 10 uL/m<sup>3</sup>에 대한 실시간 측정값을 나타낸다.

Fig. 4에서 초기 zero air를 주입한 baseline은 1~200 cps 범위로서, acetaldehyde가 가장 높았고 pinene이 가장 낮은 수준을 보였다. 최초 1 uL/m<sup>3</sup> 표준시료를 주입하였을 때 나타나는 급격한 농도 증가는 MFC에서 밸브를 개방하였을 때의 스위칭으로 인한 영향이다. 각 단계별로 측정주기는 60 cycle 이상으로 측정하였으며, Fig. 4에서와 같이 표준시료 농도를 단계적으로 증가시키기에 따라 측정신호세기도 함께 상승하고 있는 것을 알 수 있다. 마지막으로 10 uL/m<sup>3</sup>를 주입한 후에는 다시 처음과 같이 zero air를 주입하여 baseline을 측정하였는데, 초기에 측정한 baseline보다 낮은 측정값을 보이며 일정하게 유지되는 것을 확인하였다. 그러므로 PTR-ToF-

MS 장비를 이용하여 연속적인 측정을 고려하는 경우 초기 측정에 있어서 충분한 baseline의 확보가 필요할 것으로 판단된다. Table 4에 이와 관련된 통계 값을 정리하였으며, 물질에 따른 특성을 고찰하였다.

2.4.3. 표준시료의 비행시간질량스펙트럼 분포

표준시료에 대한 평균 비행시간질량스펙트럼을 Fig. 5에 나타냈다. 위에서부터 0, 1, 2, 3, 5, 10 uL/m<sup>3</sup> 농도에 대한 스펙트럼을 나타내고, 분석물질 10가지 항목에 대하여 음영으로 표시하였다. 비행시간 챔버에서 이온의 비행시간은 m/z에 비례하여 나타난다. PTR-ToF-MS의 비행시간 질량스펙트럼에서 m/z 18~21, m/z 35~37, m/z 55~57 영역에서 출현하는 peak는 이온화 물질로 이용하는 H<sub>2</sub>O 및 이와 관련된 cluster 이온들로서 H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>, H<sub>2</sub>OH<sub>3</sub>O<sup>+</sup>, (H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> 이온들로 확인된다.

PTR-ToF-MS는 이온화원으로 H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>, NO<sup>+</sup>, O<sub>2</sub><sup>+</sup> 이온을 사용할 수 있으며, H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> 이온을 사용할 경우에는 위에서 언급한 영역에서 출현하는 VOCs는 수분 및 이와 관련된 생성이온들로 정성이 어려울 것으로 판단된다. 본 연구에서 분석대상물질로 선정한 10가지 물질은 이 영역에 해당되지 않아, 정성과 정량에 미치는 영향을 최소화할 수 있었다.

2.4.4. 분석물질의 정성 및 교정곡선 작성

표준시료에 대한 비행시간질량스펙트럼에서 분석대상 물질에 대한 정성을 실시하였으며, Fig. 6에 각 물질별로 추출하여 나타내었다. 각각의 물질은 가우시안 분포에 수렴하였으며, 농도에 따라 분포의 크기가 증가하였다. methanol을 제외한 다른 물질들은 물질의 정성구간

**Table 4.** Summary of the VOC calibration

Conc	Mean	SD, $\sigma$	SE*	Max	Min	Kurt**	Skew***	Conc	Mean	SD, $\sigma$	SE	Max	Min	Kurt	Skew
uL/m <sup>3</sup>								uL/m <sup>3</sup>							
ncps								ncps							
Methanol								Acetonitrile							
0	33.3	2.8	0.3	40.1	26.5	-0.17	-0.12	0	14.8	1.9	0.2	18.1	10.8	-0.99	-0.14
1	46.8	3.7	0.5	57.3	40.9	0.38	0.78	1	47.1	2.7	0.4	52.0	40.4	0.09	-0.40
2	59.8	4.4	0.6	59.9	50.2	-0.26	-0.01	2	78.8	4.6	0.6	86.0	68.7	-0.99	-0.38
3	71.5	4.2	0.6	82.6	63.1	-0.17	-0.01	3	109.8	4.9	0.7	125.0	102.0	0.60	0.79
5	89.8	5.0	0.6	102.0	78.8	-0.29	-0.09	5	164.6	5.8	0.7	175.0	146.0	0.76	-0.78
10	156.3	6.9	1.1	173.0	142.0	-0.32	0.05	10	316.9	5.8	1.3	340.0	296.0	1.23	0.51
0	27.7	3.3	0.4	36.1	20.0	0.02	0.11	0	16.3	2.0	0.3	20.1	12.0	-0.56	0.07
Acetaldehyde								Acetone							
0	58.5	3.9	0.5	67.4	50.0	-0.35	0.16	0	27.1	2.5	0.3	32.8	21.3	-0.44	0.03
1	81.6	4.1	0.6	89.2	72.7	-0.90	-0.03	1	57.0	3.0	0.4	65.8	51.0	0.22	0.53
2	110.3	4.9	0.7	120.0	102.0	-0.89	0.22	2	84.9	4.0	0.6	93.0	75.0	-0.31	-0.13
3	130.4	6.0	0.8	144.0	117.0	-0.55	0.17	3	110.0	4.3	0.6	118.0	100.0	-0.72	0.17
5	179.7	6.8	0.8	199.0	167.0	0.18	0.61	5	162.9	5.1	0.6	176.0	150.0	-0.13	-0.03
10	303.5	9.3	1.5	326.0	285.0	-0.54	0.19	10	297.8	8.3	1.3	313.0	277.0	-0.29	-0.41
0	47.0	3.4	0.4	56.0	40.1	-0.26	0.19	0	21.3	2.5	0.3	29.9	17.0	2.42	1.32
Isoprene								MVK							
0	2.1	0.5	0.1	4.3	1.1	3.15	1.09	0	5.3	0.9	0.1	7.2	2.5	-0.21	-0.34
1	13.6	1.6	0.2	17.3	10.2	-0.31	0.06	1	32.5	2.2	0.3	39.1	28.1	0.23	0.47
2	24.2	1.9	0.3	29.2	20.2	-0.22	0.33	2	59.3	3.0	0.4	67.9	52.8	0.27	0.22
3	34.6	2.0	0.3	40.3	31.1	0.15	0.66	3	83.8	3.2	0.5	90.5	77.3	-0.81	0.17
5	54.6	2.8	0.3	61.1	46.6	0.16	-0.08	5	132.7	4.6	0.5	145.0	124.0	-0.24	0.23
10	105.6	4.5	0.7	115.0	96.5	-0.61	-0.11	10	262.0	6.6	1.0	282.0	252.0	0.88	0.90
0	1.9	0.9	0.1	5.5	0.5	4.79	1.92	0	5.5	1.5	0.2	10.8	3.4	3.34	1.59
MEK								Benzene							
0	5.1	1.5	0.2	8.9	1.3	-0.04	0.33	0	2.4	0.5	0.1	3.7	1.0	-0.05	0.15
1	31.2	2.2	0.3	36.0	25.9	-0.09	0.10	1	17.5	1.5	0.2	20.1	14.0	-0.98	-0.30
2	57.7	3.2	0.4	62.8	49.8	-0.28	-0.47	2	31.5	1.6	0.2	35.0	26.5	0.48	-0.25
3	81.2	4.9	0.7	96.4	71.4	0.60	0.57	3	44.3	2.3	0.3	49.3	40.3	-0.69	-0.02
5	127.0	6.0	0.7	139.0	111.0	0.07	-0.43	5	69.9	2.6	0.3	75.9	62.3	0.13	0.12
10	246.2	8.6	1.3	262.0	217.0	1.68	-0.79	10	134.4	4.1	0.6	143.0	124.0	-0.37	-0.21
0	3.9	1.7	0.2	10.2	1.1	2.67	1.41	0	2.1	0.8	0.1	5.8	0.9	7.36	2.24
Toluene								Pinene							
0	2.3	0.4	0.1	3.4	1.2	-0.40	0.17	0	0.4	0.2	0.0	0.8	0.0	-0.23	0.10
1	17.7	1.4	0.2	20.9	12.9	1.43	-0.59	1	6.2	0.6	0.1	7.8	5.2	-0.22	0.49
2	31.4	1.5	0.2	34.3	27.3	-0.26	-0.15	2	11.8	0.9	0.1	13.9	9.5	0.11	0.03
3	44.7	2.1	0.3	49.8	39.9	-0.08	0.18	3	17.1	1.0	0.1	19.7	15.2	-0.03	0.35
5	70.4	2.8	0.3	78.7	64.0	0.51	0.39	5	27.4	1.3	0.2	31.1	24.6	0.21	0.27
10	135.6	4.0	0.6	145.0	124.0	0.59	-0.11	10	54.9	2.4	0.4	59.2	48.6	-0.34	-0.41
0	2.1	0.9	0.1	5.6	0.9	5.65	2.17	0	0.5	0.4	0.0	2.4	0.1	10.47	2.88

$$*SE = \frac{\sigma}{\sqrt{n}}, \quad **Skewness = \frac{1}{n} \sum_{i=0}^{n-1} \left[ \frac{X_i - \bar{X}}{\sigma} \right]^3, \quad ***Kurtosis = \frac{1}{n} \sum_{i=0}^{n-1} \left[ \frac{X_i - \bar{X}}{\sigma} \right]^4 - 3$$

에 영향을 줄 수 있는 겹치는 물질이 없었으나, methanol은 왼쪽으로 겹치는 물질이 확인되었다. methanol의 왼쪽에 나타난 작은 peak는 O<sub>2</sub>H<sup>+</sup>(m/z 32.9971) 이온

으로 사료된다. 이것은 시료 중에 O<sub>2</sub>와 H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>가 반응하여 생성된 물질로서, methanol의 경우 단계적인 농도 증가에 따라 피크(peak)가 증가하지만, O<sub>2</sub>H<sup>+</sup>이온의 경우

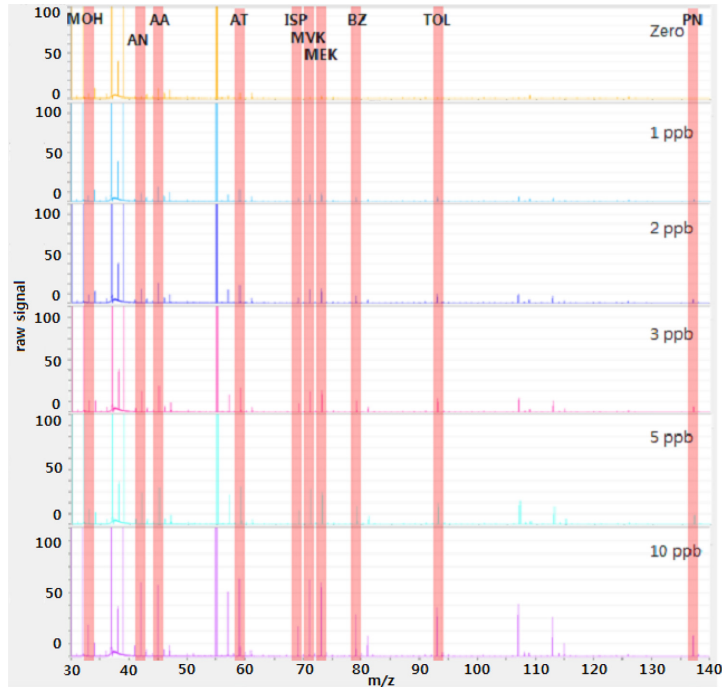


Fig. 5. Averaged mass spectrums of 0, 1, 2, 3, 5 and 10  $\mu\text{L}/\text{m}^3$  for the VOCs from the top.

는 항상 일정 수준을 나타내었다. 또한 두 물질은 피크의 시작과 끝을 보면 충분히 분리할 수 형태로 파악된다. 그러므로 본 연구에서는  $\text{O}_2\text{H}^+$  이온 피크가 감소하는 오른쪽 하한점, 즉 변곡점을 기준으로 두 물질을 구분하였다. PTR-ToF-MS는 이온의 비행시간에 따라 물질을 분리할 수 있으므로, 분석물질이 출현하는 해당 m/z 영역에서 methanol과 같이 인접한 물질의 유무를 확인하는 작업이 이루어져야 한다.

정성된 각각의 분석물질에 대한 신호세기 값을 산출하여 통계치(평균, 표준편차, 표준오차, 최대, 최소, 첨도, 왜도)를 Table 4에 나타냈고, 검량선을 작성하여 Fig. 7에 도식하였다. Zero air를 제외한 표준시료에 대해 측정된 평균 cps 값에 대한 표준편차는 10%, 표준오차는 1 cps 이내로 안정한 수준으로 평가되었다. VOCs 10가지 물질에 대한 검량선의 결정계수( $r^2$ )는 대부분 0.999 이상이었으며, methanol의 경우 0.995로 다른 물질보다 낮은 수준이었다.

Zero air를 보정한 표준시료 1  $\mu\text{L}/\text{m}^3$ 에서 물질별 감도(sensitivity)는 methanol 13.5 cps/ $\mu\text{L}/\text{m}^3$ , acetonitrile 32.3 cps/ $\mu\text{L}/\text{m}^3$ , acetaldehyde 23.1 cps/ $\mu\text{L}/\text{m}^3$ , acetone 29.9 cps/ $\mu\text{L}/\text{m}^3$ , isoprene 11.5 cps/ $\mu\text{L}/\text{m}^3$ ,

MVK 27.2 cps/ $\mu\text{L}/\text{m}^3$ , MEK 26.1 cps/ $\mu\text{L}/\text{m}^3$ , benzene 15.1 cps/ $\mu\text{L}/\text{m}^3$ , toluene 15.4 cps/ $\mu\text{L}/\text{m}^3$ , pinene 5.8 cps/ $\mu\text{L}/\text{m}^3$ 이었으며, acetonitrile이 가장 높은 감도를 보였고, pinene이 가장 낮은 수준으로 파악되었다. 바탕 시료에 대한 cps 값은 acetaldehyde  $58.5 \pm 3.9$  cps, methanol  $33.8 \pm 2.8$  cps, acetone  $27.1 \pm 2.5$  cps, acetonitrile  $14.8 \pm 1.9$  cps로 다른 물질들에 비해 높은 수준이었고, 나머지 물질들은 10 cps 이내로 나타났다. Zero air에 대한 바탕 값의 cps는 분석기기의 조건에 따라 그 값에 변화를 가져올 수 있으므로, 실시간 모니터링 방법에서는 주기적으로 바탕 값의 cps를 확인하고 이와 함께 표준시료의 spiking을 통해 물질별 감도 변화를 확인하는 작업이 주기적으로 수행될 필요가 있다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1. VOCs 시계열 농도분포

2018년 7월 30일부터 8월 6일까지 수도권대기오염집중측정소에서 관측한 VOCs 농도에 대한 시계열 분포를 Fig. 8에 나타내었다. 시계열 분포는 뚜렷한 일 변동을 나타내고 있으며, 동적인 특성을 보이는 것으로 확인된

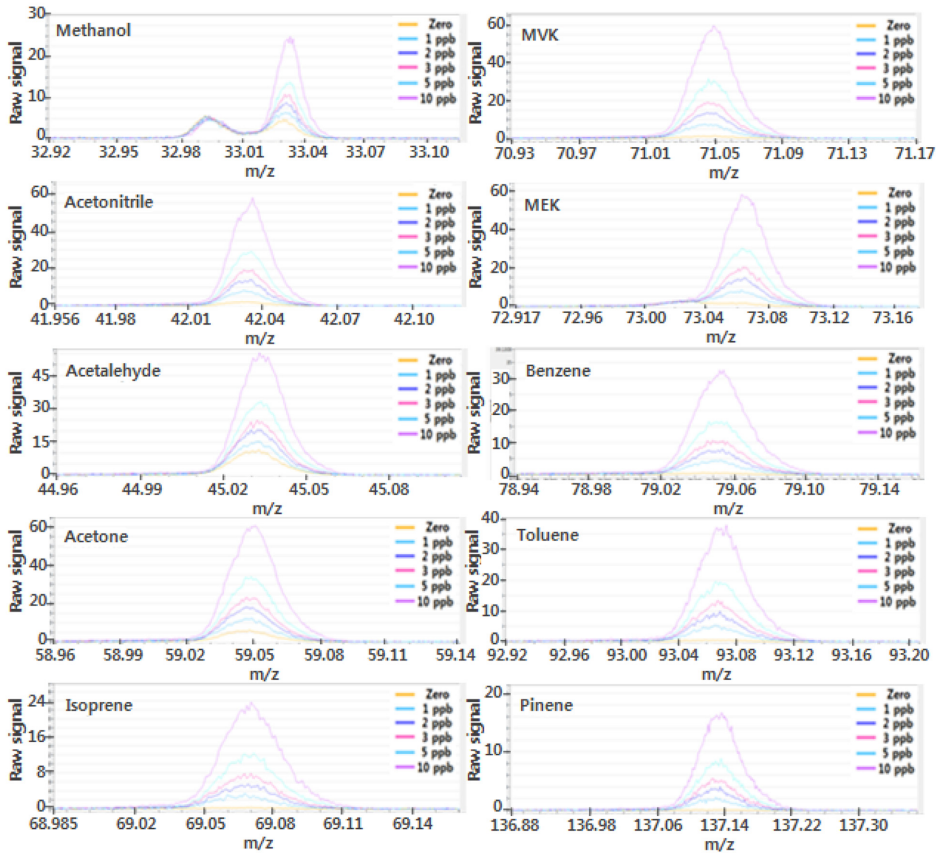


Fig. 6. High resolution mass spectrums of 0, 1, 2, 3, 5 and 10  $\mu\text{L}/\text{m}^3$  for the target VOCs (methanol, acetonitrile, acetaldehyde, acetone, isoprene, MVK, MEK, benzene, toluene, and pinene).

다. 측정물질의 농도분포에서 OVOCs의 methanol이 평균  $5.38 \pm 3.14 \mu\text{L}/\text{m}^3$ 로 가장 높았으며, 최대 농도 또한 methanol이  $16.44 \mu\text{L}/\text{m}^3$ 로 가장 높은 수준을 보였다. methanol은 OVOCs로서 전체 VOCs 농도를 견인하는 주요한 물질로 파악되었다. Acetone과 methanol은 대류권 내에서  $\text{HO}_x$  형성에 기인하는 OVOCs이며, 두 물질의 체류시간은 acetone이 약 33일 그리고 methanol이 10일 정도이다. Acetone은 대기 중에서 자외선에 의한 광분해를 통해 분해되며 반감기는 약 22일이며, 주로 메탄과 에탄으로 분해된다. Methanol은 VOCs 물질 중 methane ( $\text{CH}_4$ ) 다음으로 가장 풍부한 성분으로 여름철에는 종종  $10 \mu\text{L}/\text{m}^3$  이상으로 관측된 사례가 다수 확인된다.<sup>19)</sup> 두 물질의 시계열 농도분포를 비교하여 살펴보면 농도의 증가 및 감소가 비슷한 경향을 보이지만 methanol이 보다 빠르게 변화하는 특성을 나타내었다. 이는 acetone의 대기 중 체류시간이 methanol보다 길기

때문으로 사료된다.

OVOCs 계열의 물질과 AVOCs 물질들 대부분 질량농도의 농도수준이 가장 높은 8월 2일 오후에 가장 높은 농도분포를 나타냈다. NVOCs 물질에서 isoprene과 pinene은 주로 아침과 저녁에 농도가 증가하는 비슷한 경향을 보였는데 발생특성에 따라 isoprene은 주로 낮부터 저녁시간대에 pinene은 새벽부터 아침시간대에 증가폭이 더 큰 것으로 나타났다.

VOCs 농도는 광화학 반응과 전구물질의 발생량에 따라 새벽에서 오전에 감소하고 주간시간에는 증가하는 분포를 보였다. 또한 전체 VOCs 농도가 낮은 구간에서는 상대적으로 methanol의 비율이 증가하였으며, 농도가 증가하면 상대적으로 methanol의 비율이 감소하였다. 이는 methanol이 일정량 상시배출되는 고정 오염원이 존재하는 것으로 사료되며, 측정기간 동안에는 항상 20% 이상을 유지하였다.

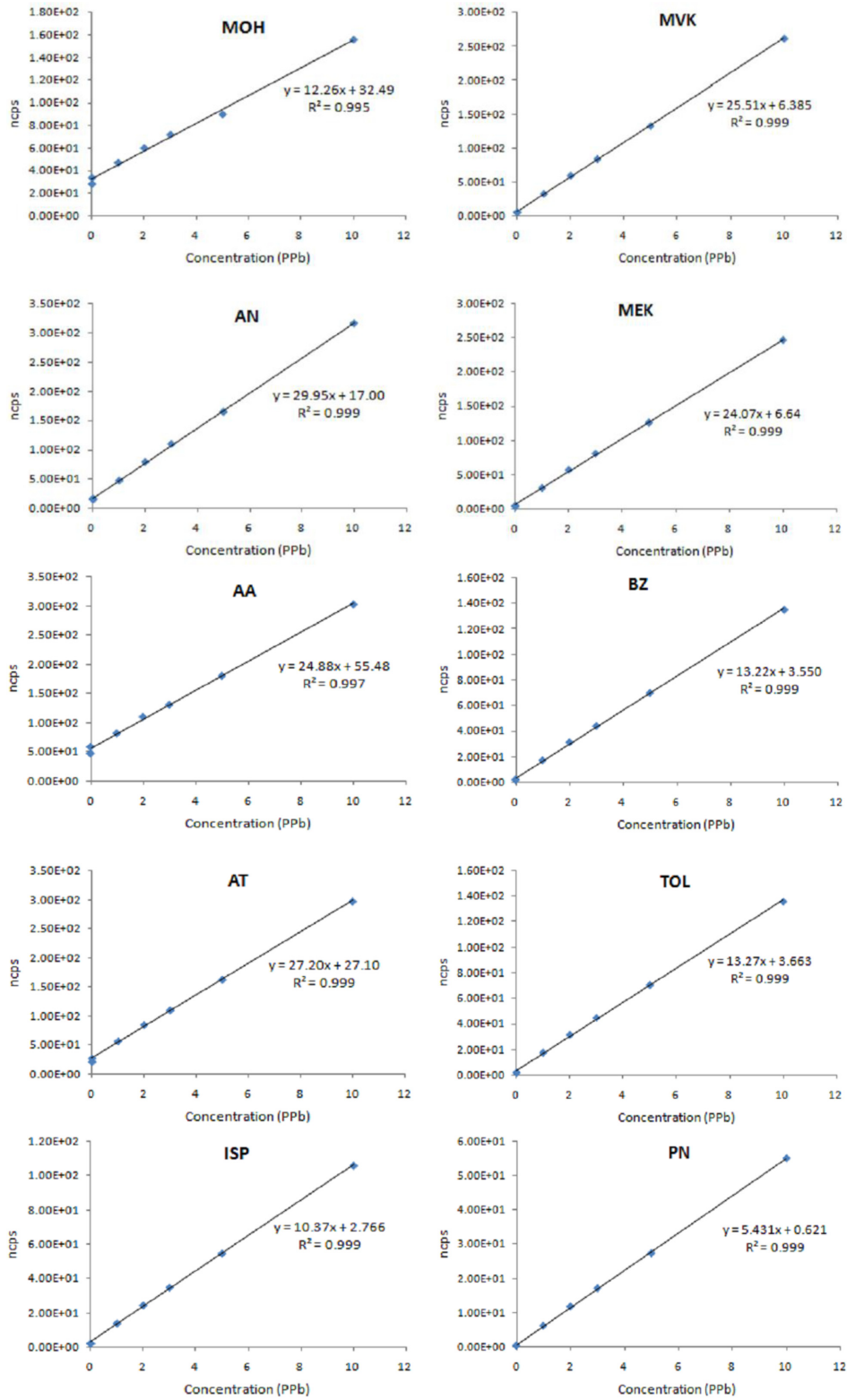


Fig. 7. Calibration curves of the target VOCs in this study.

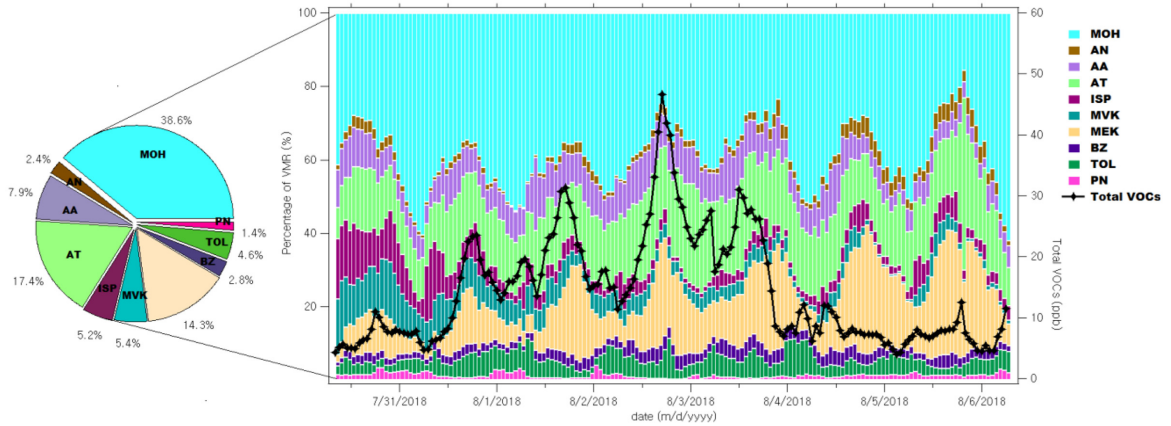


Fig. 8. The time series variation of the percentage contribution of VOCs to the total VOCs (ratios of VOCs to total VOCs [ $\mu\text{L}/\text{m}^3/\mu\text{L}/\text{m}^3$ ]).

전체 VOCs 중 methanol (38.6%), acetaldehyde (7.9%), acetone (17.4%), MVK (5.4%), MEK (14.3%) 를 포함한 OVOCs가 83.6%를 차지하였고, acetonitrile (2.4%), benzene (2.8%), Toluene (4.6%)을 포함한 AVOCs가 7.4%, 그리고 isoprene (5.2%), pinene (1.4%)의 NVOCs가 6.6%로 파악되었다. 이와 같이 OVOCs가 높은 비율을 차지하는 것은 여름철 도시대기 중 풍부한 오존(연평균 대비 약 60% 증가)이 광화학반응을 주도하면서 OVOCs 생성을 견인하기 때문이다.<sup>19)</sup> 본 연구에서는 VOCs에 대한 모든 물질들을 측정하지 않았으며, 10가지 물질만을 고려하였기 때문에 향후 측정분석에 있어서 정성 및 정량물질이 추가된다면 OVOCs, AVOCs 그리고 NVOCs의 비율은 변화될 수 있다.

측정값에 대한 평균, 표준편차, 표준오차, 최대, 최소, 왜도(skewness), 첨도(kurtosis)값을 Table 5에 정리하여 나타냈다. VOCs 평균 농도를 살펴보면 methanol (5.38  $\mu\text{L}/\text{m}^3$ )이 가장 높고, 그 다음으로는 acetone (2.63  $\mu\text{L}/\text{m}^3$ ), MEK (2.13  $\mu\text{L}/\text{m}^3$ ), acetaldehyde (1.23  $\mu\text{L}/\text{m}^3$ ), MVK (0.75  $\mu\text{L}/\text{m}^3$ ), toluene (0.72  $\mu\text{L}/\text{m}^3$ ), isoprene (0.64  $\mu\text{L}/\text{m}^3$ ), benzene (0.43  $\mu\text{L}/\text{m}^3$ ), acetonitrile (0.30  $\mu\text{L}/\text{m}^3$ ), pinene (0.17  $\mu\text{L}/\text{m}^3$ ) 순으로 나타났다. 측정물질 중에 benzene은 대기환경기준물질이며, 연평균기준(5  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ , 1.44  $\mu\text{L}/\text{m}^3$ )보다 낮은 수준이었다. 측정자료에 대한 왜도와 첨도는 VOCs 물질의 분포특성을 규정할 수 있다. 측정자료의 왜도는 모든 물질에 대해서 양(positive)의 값을 가지고 있으며 이는 평균값을 기준으로 오

Table 5. Statistics of VOC concentrations during the summer season at SIMS ( $\mu\text{L}/\text{m}^3$ )

VOCs	Compound	Mean	SD, $\sigma$	SE*	Max	Min	Kurt**	Skew***	SN****
OVOCs	Methanol	5.38	3.14	0.032	16.44	0.78	-0.65	0.52	9994
	Acetaldehyde	1.23	0.97	0.010	13.79	0.02	7.28	1.57	
	Acetone	2.63	2.01	0.021	11.36	0.23	0.78	1.25	
	MVK	0.75	0.52	0.005	2.52	0.01	0.15	0.66	
	MEK	2.13	2.09	0.021	13.35	0.03	5.75	2.16	
NVOCs	Isoprene	0.64	0.47	0.005	2.99	0.01	3.65	1.65	
	Pinene	0.17	0.11	0.001	0.90	0.01	7.35	2.30	
AVOCs	Acetonitrile	0.30	0.20	0.002	1.10	0.01	1.45	1.29	
	Benzene	0.43	0.35	0.004	1.94	0.02	1.84	1.48	
	Toluene	0.72	0.68	0.007	5.28	0.01	10.29	2.57	

\* $SE = \frac{\sigma}{\sqrt{n}}$ , \*\* $Skewness = \frac{1}{n} \sum_{i=0}^{n-1} \left[ \frac{X_i - \bar{X}}{\sigma} \right]^3$ , \*\*\* $Kurtosis = \frac{1}{n} \sum_{i=0}^{n-1} \left[ \frac{X_i - \bar{X}}{\sigma} \right]^4 - 3$  \*\*\*\*SN: samplenumber

큰쪽으로 꼬리가 있는 우측 비대칭(positive skew)인 분포를 의미한다. 첨도는 methanol을 제외하고 모두 양(positive)의 값으로 나타나 정규분포보다 높은 peak 값을 가지며 농도분포의 폭( $\pm\sigma$ )은 정규분포 곡선보다 작은 범위에 수렴하는 것으로 파악된다. 이와 같은 비대칭성과 첨도특성을 통해 서울지역 여름철 대기 중의 VOCs 농도는 대수정규분포(log normal distribution)를 취하는 것을 알 수 있다.

### 3.2. VOCs의 여름철 일변동 특성 고찰

여름철 풍부한 태양복사는 한낮에 VOCs의 광화학반응을 통해 오존이 생성되기 좋은 환경을 만든다. 또한 여름철은 다른 계절에 비해 습도가 높아 대기 중의 OH-라디칼도 풍부하게 존재함에 따라 OH-라디칼에 의한 산화반응은 휘발성이 낮아지는 특성을 유도한다. Methanol은 대기 중 풍부한 OVOCs로서 항상 다른 물질들보다 높은 농도수준에서 일 변동을 나타내었으며, 새벽부터 오전에는 증가하고, 일출에는 감소하다가 출근시간대

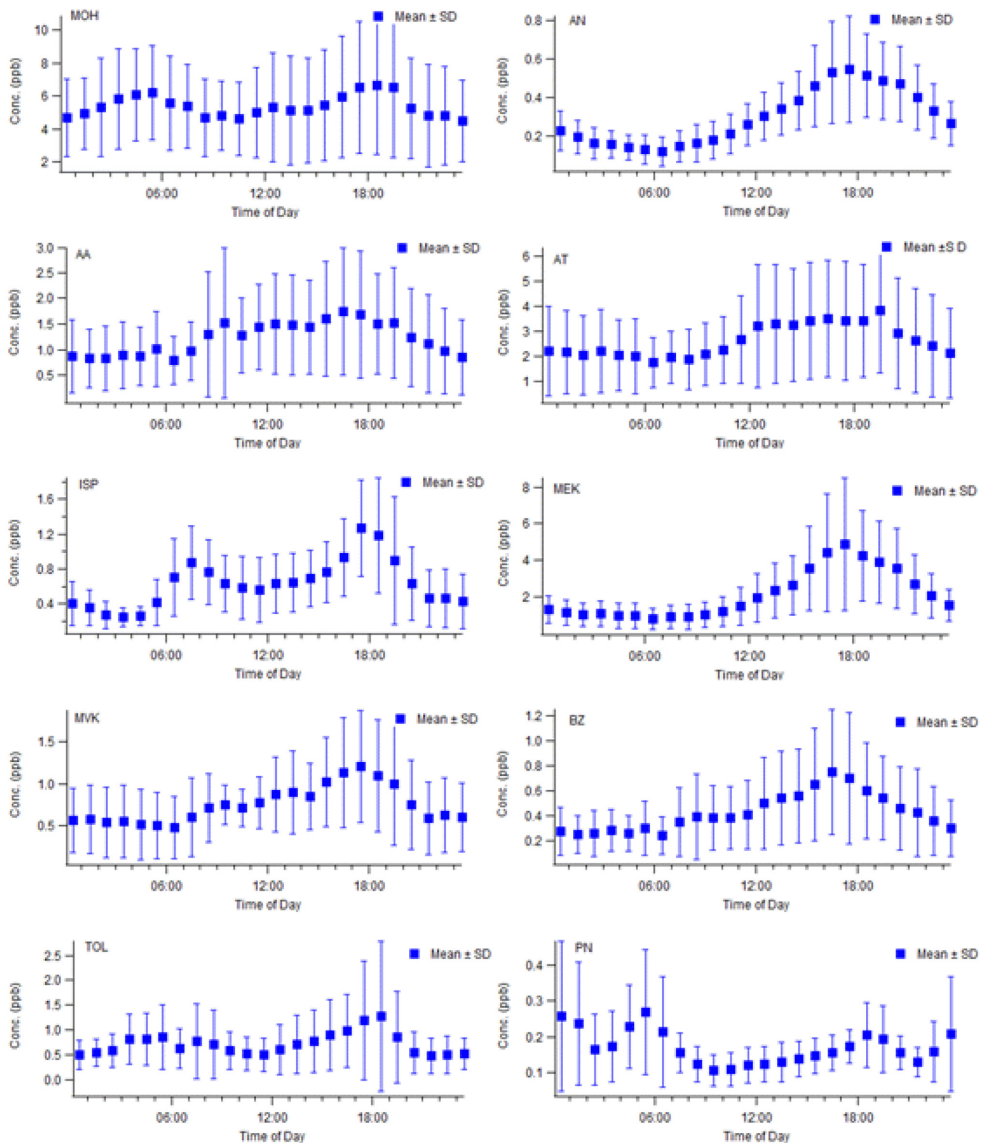


Fig. 9. Diurnal variations of VOCs. The rectangles indicate the mean mixing ratios in hourly bins, and the bars indicate the standard deviations of these hourly means.

부터 지속적으로 증가한 후 일몰인 18시부터 24시까지 감소하는 경향을 보였다. 이와 같은 일 변동 특성은 대기 중 VOCs 물질의 산화반응을 통한 methanol의 생성에 주로 기인하는 것으로 사료된다.<sup>19)</sup> OVOCs의 acetaldehyde와 acetone은 대기의 산화수준을 나타내는 척도로 고려되는 물질이다. Acetaldehyde는 자동차와 같은 인위적인 오염원으로부터 직접적으로 배출되는 물질로 고려되면서, VOCs의 광화학반응의 중간산물로도 발생한다.<sup>20)</sup> Acetaldehyde는 오전 6~7시를 기점으로 큰 폭으로 증가하였으며, 이후 안정한 수준을 유지하였고, 오후 3~4시에는 최대 농도 수준을 보이다가 저녁에는 감소하였다. 오전에 증가한 acetaldehyde는 측정소 부근의 이동오염원인 자동차에 의한 영향으로 고려할 수 있으며, 주간시간대에 일정한 농도를 유지하는 것은 대기혼합고의 최대치가 약 오후 2~3시 경인 것을 고려한다면, 주간시간대에 acetaldehyde의 생성량이 증가한 것으로 볼 수 있다. 인위적 오염원의 영향이 낮은 acetone의 경우 acetaldehyde와는 달리 직접적인 오염원이 없으므로 출퇴근 시간대의 농도분포경향은 보이지 않지만, 10~12시 사이에 급격히 증가하다가 정오를 기준으로 일정한 수준을 유지하였으며, 19~20시 이후에는 감소하였다. 이는 낮에 VOCs 산화가 증가하기 때문으로 사료된다.

Isoprene과 같이 NVOCs로 분류할 수 있는 monoterpene류의 pinene도 isoprene과 유사한 일변동을 보이고 있으나 그 농도수준은 비교적 낮은 편으로 관측되었다. isoprene은 일출과 일몰 부근에 피크를 보이면서, 낮 시간에는 감소하는 쌍봉형(bimodal) 분포를 나타내었다. Isoprene은 자연기원의 침엽수관림에서 광합성이 활발한 낮 시간 동안에 활발히 배출되는데 대기 중으로 배출된 isoprene은 OH-라디칼과 반응하여 빠르게 산화되어 MVK 또는 isoprenoid의 형태로 전환되기 때문이다. 이 반응을 통해 생성된 isoprenoid는 입상상 유기물질의 생성에 직접적인 관련이 있는 것으로 알려져 있다.<sup>6)</sup>

AVOCs의 benzene과 toluene은 유사한 일 변동 분포를 보이지만 toluene은 주간시간대의 농도분포가 점차 감소하는 약한 쌍봉형 분포 경향을 보이는 반면 benzene은 점진적으로 증가하는 분포를 나타내었다. 이것은 주간시간대에 toluene이 광화학 및 산화반응을 통해 제거되기 때문이다. toluene은 오후 6~7시에 농도가 가장 높고, benzene은 이보다 더 이른 시간인 오후 5~6시 사이에 일중 농도가 가장 높은 특징을 보이고 있어, 두 물질의 기원이 다를 수 있음을 추정케 한다. Acetonitrile과 MEK는 두 물질의 일변동 경향이 매우 유사한 특

징을 가지고 있다. 두 물질 모두 오전부터 점진적으로 증가하다가 오후 5~6시 사이에 최대 농도를 나타내고 있으며, 다시 저녁시간대에는 감소하는 형태를 보인다. 이는 주간시간대에 생성된 물질이 대기 중에 축적되면서 증가한 것으로 사료된다.

### 3.3. VOCs 물질별 상관성

VOCs 물질별 산포도에 대한 1차 회귀직선을 Fig. 10에 도식하였고, 여기서 얻어진 결정계수를 산출하여 Table 6에 정리하였다. VOCs 종간의 좋은 선형성과 결정계수는 기원이 유사하다는 것을 나타내지만 절대적이지는 않다. Table 6에는 두 물질간의 회귀직선에 대한 결정계수가 0.7 이상인 물질에 대하여 표시하였으며, 그 물질들은 methanol:acetaldehyde 0.76, acetone:acetaldehyde 0.83, MVK:methanol 0.72, MEK:acetonitrile 0.93, benzene:acetonitrile 0.71, benzene:acetaldehyde 0.87, benzene:acetone 0.84, benzene:MEK 0.78으로 확인되었고, 그 중에서도 acetonitrile과 MEK가 가장 높은 값을 나타냈다.

Acetonitrile은 화학적으로 안정한 물질 중의 하나로 성층권까지 도달하며, 주요 기원은 생체소각(biomass burning)으로 난방 및 조리 그리고 자동차등의 연소실을 통해 배출되는 물질로 알려져 있다.<sup>21)</sup> 측정지점에서 주요한 오염원은 측정소에 인접한 주요 도로인 통일로와 진흥로를 통과하는 자동차 및 측정소 주변에 위치한 상업시설의 조리시설들로 확인된다. 이것은 acetonitrile이 주간시간대에 지속적으로 증가하는데 영향을 준 것으로 사료된다. MEK는 석유화학산업에서 이용되는 유기용매 중의 하나로서 화학플랜트에서 배출되며, 산업지역에서 MEK는 3.19 uL/m<sup>3</sup>이었고, 비산업지역에서는 1.76 uL/m<sup>3</sup>로 산업지역이 비산업지역에 비해 1.8배 높은 것으로 조사된 바 있다.<sup>22)</sup> 도시지역의 경우 상업, 주거, 녹림지 그리고 교통수단과 같은 이동오염원까지 다양한 오염원들이 혼재되어 있어 산업지역보다 오염원의 구분이 모호하기 때문에 MEK가 직접적으로 어떤 기원을 통해 배출되었는지 구분하기 어렵다. 도시지역에서 MEK는 n-butane과 같은 VOCs의 가스상 산화를 통해 활발히 생성되는 것으로 알려져 있으며, MEK는 주로 OH(kOH=1.15×10<sup>-12</sup> cm<sup>3</sup>/s)와 반응하는 반면에 주간시간에 O<sub>3</sub>와 NO<sub>3</sub>와 반응은 매우 느려 무시할 만한 수준이다. 그러므로 서울과 같은 메가시티의 특성을 나타내는 멕시코시티의 연구사례에 비추어 보면 주간시간대에 1-butane, propane 및 C8-aromatics과 같은 VOCs 물질이 반응하

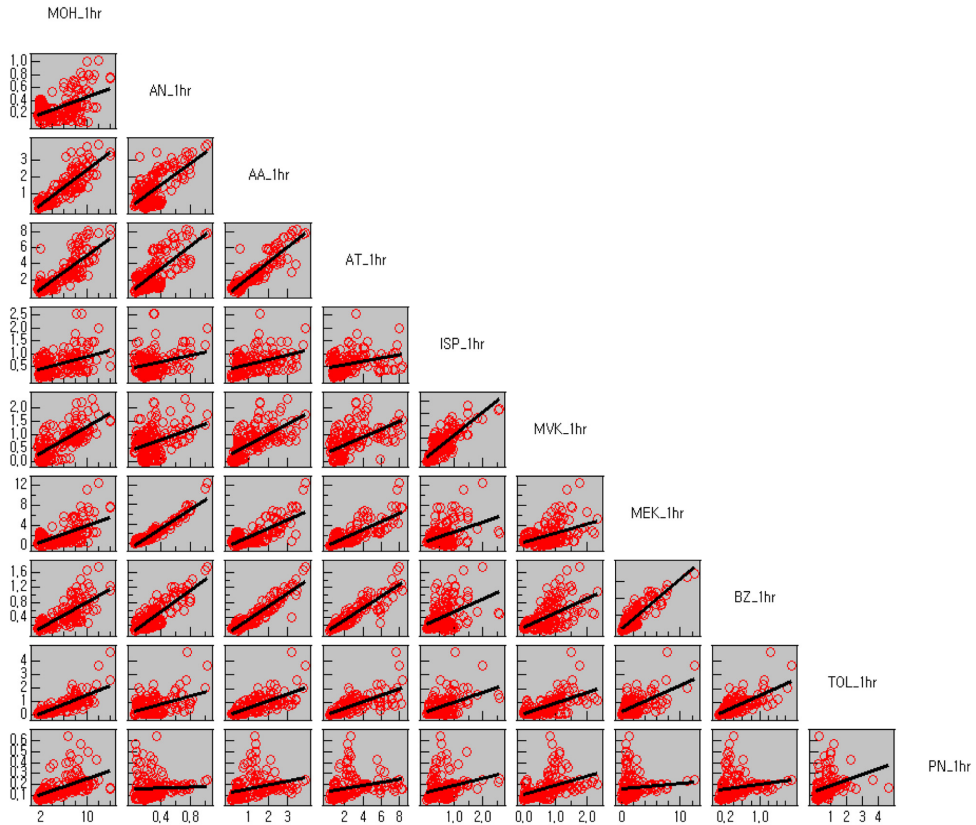


Fig. 10. Scatter plots for the target VOCs in the summer season at SIMS.

Table 6. Summary of the coefficient values ( $r^2$ ) for the 1st regression curve of the scatter plots of the VOCs

	MOH	AN	AA	AT	ISP	MVK	MEK	BZ	TOL	PN
AN	0.26									
AA	0.76	0.48								
AT	0.68	0.54	0.83							
ISP	0.52	0.10	0.18	0.10						
MVK	0.72	0.14	0.45	0.32	0.62					
MEK	0.38	0.93	0.57	0.63	0.15	0.20				
BZ	0.59	0.71	0.87	0.84	0.17	0.32	0.78			
TOL	0.64	0.22	0.52	0.53	0.22	0.37	0.38	0.51		
PN	0.30	<0.01	0.10	0.09	0.07	0.19	0.01	0.04	0.11	

여 제거되는 과정에서 2차적으로 aldehyde류와 ketone 류가 형성되어 증가하기 때문에 판단된다.<sup>23)</sup>

자연기원의 isoprene과 pinene은 두 물질 간의 결정 계수( $r^2$ )는 0.07로 낮았다. 그 이유는 두 물질이 대부분 산림과 같은 자연기원에서 배출되지만, isoprene는 광합성이 활발한 낮 시간대에 주로 배출되는 반면, 침엽수에 서의 pinene 농도는 감소하여 두 물질이 발생하는 시간

적인 차이가 존재하기 때문으로 사료된다.<sup>4,6,7)</sup> 측정소의 위치가 북쪽지역으로 넓게 북한산공원이 자리 잡고 있어, 해당 산림지역의 수종에 따라서도 isoprene과 pinene의 측정강도에 영향을 줄 수 있을 것으로 생각된다. acetaldehyde와 acetone의 결정계수는 0.83으로 높은 수준을 보였다. 이는 carbonyl 화합물은 자동차 연료 연소를 통해서 직접적으로 대기 중으로 배출되고, VOCs 물

질의 산화 및 분해에 따른 2차 반응에 의하여 주간시간대에 농도가 증가하는 경향이 있어, 두 물질이 유사한 기원을 통해 배출 또는 형성된 것으로 파악된다.

Hydrocarbon 계열의 benzene과 toluene은 대표적인 인위적기원 오염물질로서, 두 물질 간의 결정계수는 0.51이었고, 평균 toluene ( $0.72 \text{ uL/m}^3$ )/benzene ( $0.43 \text{ uL/m}^3$ ) 비는 1.7이다. 도시지역보다 산업지역으로 갈수록 toluene/benzene (T/B) 비는 낮아지는 것으로 보고되고 있다. 서울에 인접한 부천시의 테크노파크 단지에서 toluene ( $15.33 \text{ uL/m}^3$ )과 benzene ( $2.13 \text{ uL/m}^3$ ) T/B 값은 7.2이었고,<sup>24)</sup> 배경지역인 서해상에 위치한 덕적도의 경우에는 toluene ( $0.66 \text{ uL/m}^3$ )과 benzene ( $0.23 \text{ uL/m}^3$ )의 T/B는 2.83이었다.<sup>25)</sup> 본 연구에서는 benzene과 toluene의 농도는 배경지역인 덕적도보다는 다소 높았지만 toluene의 경우 큰 차이가 없었으며, 산업단지인 부천 테크노파크보다는 benzene과 toluene이 모두 낮은 수준으로 나타났다. 본 연구에서 benzene과 toluene의 산포도에 대한 1차 회귀직선의 결정계수는 보통수준

(0.51)이나 선형성이 좋은 이유는 여름철 대기오염도가 낮은 수준으로 일 변동특성을 같이 하기 때문인 것으로 파악된다. 전반적으로 OVOCs 물질과 AVOCs 물질의 상관성이 높았고, NVOCs 물질은 다른 물질과의 상관성은 낮게 나타났다.

### 3.4. VOCs 성분의 오염장미(pollution rose)

기상인자는 대기 중 오염물질의 확산, 수송 및 제거에 중요한 작용을 한다. SIMS에서 기상요인에 따른 VOCs 화학적 성분의 분포 특성을 살펴보기 위하여 기류의 유입 방향과 속도에 따른 농도 차이를 도시화한 오염장미(pollution rose) 분석을 수행하였다. 통계소프트웨어는 R v3.4.0을 이용하였으며, 분석 package로 openair를 활용하였다. 분석을 위한 입력자료는 VOCs 측정자료와 풍향 및 풍속에 대해 1시간 평균값을 사용하였다. 오염장미 분석결과를 Fig. 11에 나타내었다.

측정소를 중심으로 서북방면에서 기류가 유입될 때에 대부분의 VOCs 물질의 농도가 증가하는 것으로 나타났

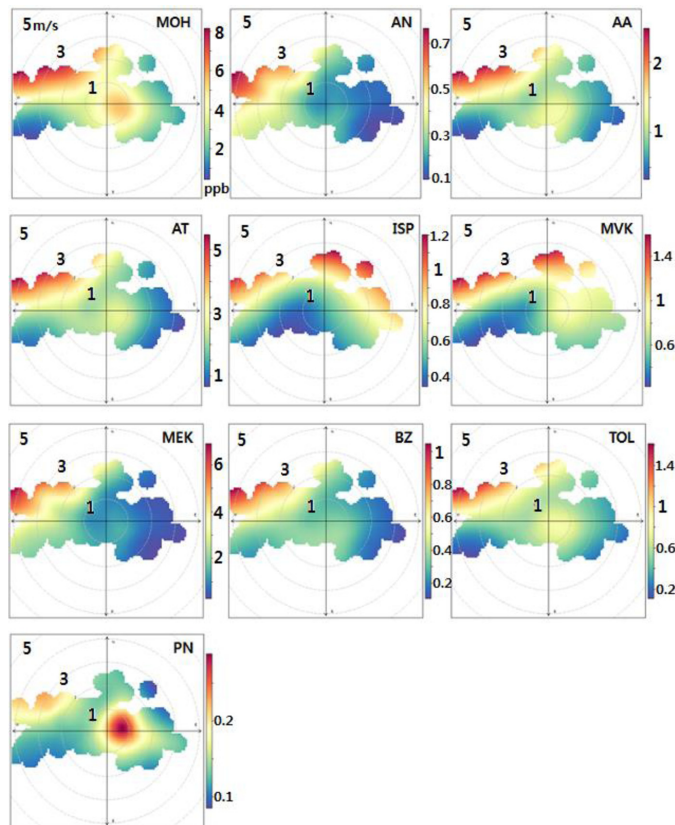


Fig. 11. Pollution roses of the target compounds in the summer season at SIMS

다. AVOCs 계열의 acetonitrile, benzene, toluene은 단연 서풍계열의 방면에서 높은 수준을 보였고 동풍계열의 영향을 받을 때에는 낮은 수준을 보였다. 이것은 Fig. 1의 측정소 입지특성상 측정소를 기준으로 서쪽으로 넓게 분포한 도심지역(상업, 주거지, 도로)에서 배출된 오염물질의 영향을 받고 있음을 의미한다. Methanol, acetaldehyde, acetone, MVK와 같은 OVOCs 물질은 사사분면을 기준으로 서쪽부터 북쪽 방면 사이에서 유입되는 기류일 때 농도가 높은 특성을 보여, 주로 서풍계열일 때 농도가 높아지는 AVOCs보다 넓은 방향의 기류 유입조건에서 영향을 받는 것으로 나타났다. 예외로 OVOCs의 MEK의 경우에는 다른 OVOCs보다 AVOCs와 유사한 경향을 보였다.

NVOCs 계열의 isoprene은 일부 서풍계열에서도 비교적 높은 수준을 나타냈지만, 북풍 및 동풍계열에서 높은 농도수준을 나타냈다. 이것은 측정소를 기준으로 동북방면에 위치한 북한산국립공원에서 배출된 isoprene의 영향으로 판단된다. Pinene의 경우 비교적 풍향이 낮은 북동풍일 때에 고농도가 나타났으며, 이는 오전 시간대에 풍속이 약한 특성과 북한산 방면에서 약하게 불어오는 바람과 함께 유입된 것으로 판단된다. SIMS에서 측정된 VOCs와 기상인자의 특성을 정리하면, AVOCs와 OVOCs는 서쪽으로 분포한 도심지의 영향을 받고 있으며, NVOCs는 동쪽으로 분포한 산림지역의 영향을 받고 있는 것으로 파악된다. 이와 같은 기상조건에 따른 VOCs 분포 특성은 도시지역에서 고농도 미세먼지 현상의 원인을 이해하는데 기여할 수 있을 것으로 사료된다.

#### 4. 결 론

본 연구에서는 서울 불광동에 소재한 수도권대기오염 집중측정소에서 PTR-ToF-MS를 이용하여 VOCs 물질을 실시간으로 측정 및 분석하였으며, 그 특징을 파악하였다. 본 연구의 결과를 요약하여 정리하면 다음과 같다.

1) VOCs 분석대상물질에 대한 바탕시험과 선형성 평가를 실시하여 교정곡선을 작성하였으며, 1~10  $\mu\text{L}/\text{m}^3$  범위에서 결정계수는 0.99 이상으로 유의한 수준으로 평가되었다. 바탕시험을 통해 zero air의 바탕값이 높은 물질들을 확인하였으며, 분석대상물질의 m/z가 증가할수록 낮아지는 특성을 나타냈다. 또한, 연속 측정시에는 주기적으로 바탕값을 확인하고 보정해야 할 필요가 있음을 시사하였다.

2) 측정기간 VOCs는 OVOCs가 가장 높은 비율을 차

지하였으며, AVOCs, 그리고 NVOCs 순으로 나타나, 여름철 풍부한 태양복사조건에서 높은 온도 및 습도에 따른 산화된 VOCs의 구성 비율이 압도적으로 높은 특징을 보였다.

3) 각각의 VOCs 물질은 뚜렷한 일 변동을 나타냈으며, 여름철 대기조건에 따른 영향을 반영하고 있었다. 이와 같은 일 변동은 VOCs의 생성과 반응과 같이 시공간에 따라 서로 다른 특성을 가지므로, 장기간에 걸친 자료축적을 통해 계절에 따른 특성을 파악할 필요가 있다.

4) SIMS에 측정된 VOCs는 입지적 조건에 따른 영향을 강하게 받고 있었으며, 오전에 나타나는 동-북풍으로 인해 pinene과 같은 NVOCs 계열이 증가하고, 주간시간대에 불어오는 서-북풍은 OVOCs와 AVOCs 물질이 증가하는 특징을 보였다. 이것은 측정소를 기준으로 동쪽으로 넓게 자리한 북한산국립공원과 서쪽으로 분포한 도심지역의 특성이 나타난 결과로 판단된다.

여름철 SIMS에서 측정된 VOCs는 산화된 형태의 VOCs가 풍부하게 관측되었으며, 이렇게 생성된 OVOCs는 대기 중 다양한 반응경로를 통해 미세먼지 생성에 영향을 줄 수 있다. 본 연구에서 제시한 PTR-ToF-MS를 이용한 실시간 측정기법은 시간분해능이 높아 대기 중 동적특성이 반영된 VOCs의 농도와 함께 고농도 미세먼지 현상을 보다 과학적으로 이해하는데 기여할 것으로 생각된다. 향후 수도권대기오염집중측정소에서 실시간으로 VOCs를 집중 및 상시관측하고, 정성 및 정량 물질을 지속적으로 확대해나갈 계획이다.

#### 감사의 글

본 연구는 국립환경과학원의 지원을 받아 “장거리이동오염물질 시험방법 및 대기환경가이드라인 마련 연구”의 일환으로 수행되었습니다.

#### 참고문헌

1. R. C. Schnell, S. J. Oltmans, R. R. Neely, M. S. Endres, J. V. Molenaar, and A. B. White, “Rapid photochemical production of ozone at high concentrations in a rural site during winter”, *Nature Geoscience*, **2009**, 2, 120-122, doi:10.1038/ngeo415.
2. Y. Liu, M. Shao, L. L. Fu, S. H. Lu, L. M. Zeng, and D. G. Tang, “Source profiles of volatile organic compounds (VOCs) measured in China: Part I”, *Atmospheric Environment*, **2008**, 42, 6247-6260.

3. A. H. Goldstein, and I. E. Galbally, "Known and unexplored organic constituents in the Earth's atmosphere", *Environmental Science & Technology*, **2007**, 41, 1514-1521.
4. A. Guenther, T. Karl, P. Harley, C. Wiedinmyer, P. I. Palmer, and C. Geron, "Estimates of global terrestrial isoprene emissions using MEGAN (model of emissions of gases and aerosols from nature)", *Atmospheric Chemistry and Physics*, **2006**, 6, 3181-3210.
5. G. Legreid, D. Folini, J. Staehelin, J. BalzaniLööv, M. Steinbacher, and S. Reimann, "Measurements of organic trace gases including oxygenated volatile organic compounds at the high alpine site Jungfraujoch (Switzerland): Seasonal variation and source allocations", *Journal of Geophysical Research*, **2008**, 113, D05307, doi:10.1029/2007JD008653.
6. J. Li, G. Wang, C. Wu, C. Cao, Y. Ren, J. Wang, J. Li, J. Cao, L. Zeng, and T. Zhu, "Characterization of isoprene-derived secondary organic aerosols at a rural site in North China Plain with implications for anthropogenic pollution effects", *Scientific Reports*, **2018**, 8, 1-10, DOI:10.1038/s41598-017-18983-7.
7. 김조천, "국내의 휘발성 유기화합물(VOC) 현황 및 관리 기술", *한국대기환경학회지*, **2006**, 22, 743-757.
8. 허선화, 김중현, 조명란, 홍지형, 강대일, "연탄직화구이의 유해대기오염물질 및 입자상물질 배출 특성 연구", *한국도시환경학회지*, **2016**, 16, 169-178.
9. 봉춘근, 윤중섭, 황인조, 김창녕, 김동술, "서울지역에서의 VOCs 오염원기여도 추정에 관한 연구", *한국대기환경학회지*, **2003**, 19, 387-396.
10. 신혜정, 임용재, 김정훈, 정혜진, 박승명, 박종성, 송인호, 서석준, 홍유덕, 한진석, "고농도미세먼지사례특성분석 - 2014년 2월 사례를 중심으로-", *한국도시환경학회지*, **2014**, 14, 223-224.
11. 국립환경과학원, "도시지역 유해대기오염물질(HAPs) 모니터링(I) 최종보고서", **2014**.
12. 박현주, 김소영, 홍유덕, 한진석, 김세웅, 안승만, "산림-대기간 자연적 휘발성유기화합물관측기법에 따른 교환량 비교", *한국환경분석학회지*, **2014**, 17, 10-20.
13. 김기준, 윤영삼, 이진선, 박현주, 서석준, 윤준현, 석광설, 최경희, "PTR-TOF-MS를 이용한 화학사고 원인물질 분석연구-예폭시와 아크릴산 이상반응에 의한 사고사례", *한국환경분석학회지*, **2014**, 17, 21-28.
14. 김정호, 윤관환, Lukas mark, 이정주, 박종성, 안준영, 한진석, 김신도, "주류 및 지류담배 연기의 실시간 질량 스펙트럼 비교에 관한 연구", *한국도시환경학회지*, **2013**, 13, 117-127.
15. 박승명, 박종성, 송인호, 신혜정, 홍유덕, 김정호, "서울 지역 2014년 6월 산화성 VOCs와 PM<sub>1.0</sub>유기성분의 산화특성", *한국도시환경학회지*, **2015**, 15, 207-218.
16. A. Jordan, S. Haidacher, G. Hanel, E. Hartungen, L. Mark, H. Seehauser, R. Schottkowsky, P. Sulzer, and T.D. Mark, "A high resolution and high sensitivity proton-transfer-reaction time-of-flight mass spectrometer(PTR-TOF-MS)", *Spectrometry*, **2009**, 286, 122-128.
17. W. Lindinger, A. Hansel, and A. Jordan, "On-line monitoring of volatile organic compounds at pptv levels by means of proton-transfer-reaction mass spectrometry (PTR-MS)-Medical applications, food control and environmental research", *International Journal of Mass Spectrometry*, **1998**, 173, 191-241.
18. J. Zhao, and R. Zhang., "Proton transfer reaction rate constants between hydronium ion (H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>) and volatile organic compounds", *Atmospheric Environment*, **2004**, 38, 2177-2185.
19. G. W. Schade, and A. H. Goldstein, "Seasonal measurement of acetone and methanol" Abundances and implications for atmospheric budgets", *Global Biogeochemical Cycles*, **2006**, 20, GB1011, doi:10.1029/2005GB002566.
20. X. Pang, and Y. Mu, "Seasonal and diurnal variations of carbonyl compounds in Beijing ambient air", *Atmospheric Environment*, **2006**, 40, 6313-6320.
21. J. A. de Gouw, C. warneke, D. D. Parrish, J.S. Holloway, M. Trainer, and F. C. Fehsenfeld, "Emission sources and ocean uptake of acetonitrile (CH<sub>3</sub>CN) in the atmosphere", *Journal of Geophysical Research*, **2003**, 108, 4329. doi:10.1029/2002JD002897.
22. Y. Seo, and S. Baek, "Characterization of carbonyl compounds in the ambient air of an industrial city in Korea", *Sensors*, **2011**, 11, 949-963. doi:10.3390/s110100949.
23. J. A. de Gouw, D. Welsh-Bon, C. Warneke, W. C. Kuster, L. Alexander, A. K. Baker, A. J. Beyersdorf, D. R. Blake, M. Canagaratna, A. T. Celada, L. G. Huey, W. Junkermann, T. B. Onasch, A. Salcido, S. J. Sjostedt, A. P. Sullivan, D. J. Tanner, O. Vargas, R. J. Weber, D. R. Worsnop, X. Y. Yu, and R. Zaveri, "Emission and chemistry of organic carbon in the gas and aerosol phase at a suburban site near Mexico City in March 2006 during the MILAGRO study", *Atmospheric Chemistry and Physics*, **2009**, 9, 3425-3442.
24. 김신도, 황의현, 윤관환, 김태오, 박정구, 서병량, 김정호, "On-line GC-PID를 이용한 부천시 대기 중 BTEX 농도분포 특성에 관한 연구", *한국도시환경학회지*, **2010**, 10, 325-334.
25. S. Park, J. Kim, G. Lee, Y. Jang, M. Lee, C. Kang, and Y. Sunwoo, "Characteristics of the major atmospheric aromatic hydrocarbons in the Yellow sea", *Asian Journal of Atmospheric Environment*, **2015**, 9-1, 57-65.